Etudes des relations magnéto-structurales dans les composés à base moléculaire par diffusion des neutrons : des molécules individuelles aux nanoparticules

Karl Ridier

▶ **To cite this version:**

Karl Ridier. Etudes des relations magnéto-structurales dans les composés à base moléculaire par diffusion des neutrons : des molécules individuelles aux nanoparticules. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112312 . tel-01126987

HAL Id: tel-01126987
https://theses.hal.science/tel-01126987

Submitted on 6 Mar 2015

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE 564 :
PHYSIQUE EN ÎLE-DE-FRANCE

Laboratoire Léon Brillouin (UMR12)

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Karl RIDIER

Etudes des relations magnéto-structurales dans les composés à base moléculaire par diffusion des neutrons : des molécules individuelles aux nanoparticules

---

Date de soutenance : 17 Novembre 2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Grégory CHABOUSSANT	Chargé de Recherche, Laboratoire Léon Brillouin
Co-directeur de thèse :	Béatrice GILLON	Directrice de Recherche, Laboratoire Léon Brillouin
Rapporteurs :	Andreas HAUSER	Professeur, Université de Genève
	Virginie SIMONET	Chargée de Recherche, Institut Néel
Examinateurs :	Eugenio CORONADO	Professeur, Université de Valence
	Talal MALLAH	Professeur, Université Paris-Sud 11
	Yann GARCIA	Professeur, Université Catholique de Louvain
	Dominique LUNEAU	Professeur, Université Claude-Bernard Lyon 1

“The Pleasure of Finding Things Out”

Richard Feynman

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à la direction du Laboratoire Léon Brillouin, en particulier à Christiane Alba-Simionesco et Jean-Paul Visticot, pour leur confiance en me donnant l'opportunité d'effectuer cette thèse au sein du LLB.

Je tiens à remercier ensuite l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer et de superviser mon travail : le Professeur Eugenio Coronado – qui m'a fait l'honneur de présider le jury – et les Professeurs Talal Mallah, Yann Garcia et Dominique Luneau. Je remercie aussi très chaleureusement Andreas Hauser et Virginie Simonet qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs et qui ont certainement eu le rôle le plus ingrat de devoir lire en détail ce (long) manuscrit.

Mes remerciements vont également à tous les membres du LLB – aussi bien les chercheurs que les techniciens – avec qui j'ai pu interagir fortement durant ces trois années. Je peux citer notamment : Arsen Goukasov, Gilles André, Sylvain Petit, Julien Robert, Françoise Damay, Alain Lapp, Thomas Robillard, Jean-Louis Meuriot, Alain Cousson, Sébastien Gautrot, Patrick Baroni, Philippe Boutrouille, … et tous ceux que j'oublie et qui ont contribué au bon fonctionnement des manips ou à qui j'ai pu demander de l'aide et qui se sont toujours montrés disposés à me l'apporter. Merci également à tous ceux avec qui j'ai pu échanger régulièrement (que ce soit pour quelques discussions scientifiques ou – le plus souvent d'ailleurs – pas du tout scientifiques) : Yvan Sidis, Laurence Noirez, Vincent Klosek, Alexandre Bataille, Isabelle Mirebeau, Florence Porcher, Fabrice Cousin, Philippe Bourges, Jean-Michel Mignot, Gaston Exil, Bernard Mailleret, Olivier Sineau… Ça a toujours été un plaisir de venir travailler au LLB pendant ces trois années. Il me sera difficile de quitter le laboratoire sans une petite mais réelle nostalgie.

J'adresse aussi un clin d'œil tout particulier à mes deux compères successifs qui ont eu la « chance » ou le « malheur » (question de point de vue) de partager mon bureau ; tout d'abord Marie-Alix (alias « Dragonette ») qui a montré la voie en soutenant brillamment sa thèse il y a un an, puis Marc qui a pris le relai dans la fameuse pièce 116.

Je n'oublie pas également tous les thésards et post-docs du LLB avec qui j'ai pu partager quelques bons moments : Maxime, Xavier, Solène, Lucile, Philipp, Marc-Antoine, Manila, Nicolas. À tous : bon courage pour la suite !

Evidemment, la science (et le magnétisme moléculaire) ne s'arrête pas aux portes du LLB et si ce travail a pu être mené à bien, c'est avant tout grâce à de nombreuses collaborations que j'ai pu entretenir tout au long de ma thèse ; que ce soit pour la synthèse de composés ou la réalisation de mesures complémentaires aux neutrons. J'adresse ainsi un grand merci au Professeur Sakiyama de l'Université Yamagata au Japon, avec qui j'ai beaucoup échangé, ou encore à nos amis chimistes de

l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire : Valérie Marvaud, Nathalie Bridonneau et Rodrigue Lescouëzec, qui nous ont synthétisé un très grand nombre de composés. Mes remerciements vont également à Laure Catala, Sandra Mazérat et Eric Rivière de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay pour la synthèse des nanoparticules, les mesures SQUID et les nombreuses discussions.

Pour finir, j'adresse évidemment mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, Grégory et Béatrice, pour tout ce qu'ils m'ont apporté pendant ces trois années. Merci à vous deux pour votre disponibilité sans faille afin d'accompagner et de suivre mon travail au quotidien, votre aide toujours précieuse et vos conseils avisés. J'ai conscience de l'investissement que cela représente et j'ai apprécié travailler avec vous.

Béatrice : Merci de m'avoir inculqué les quelques rudiments indispensables dans les domaines de la cristallographie (sans doute le domaine où j'étais le moins à l'aise) et des neutrons polarisés. Aussi, j'ai toujours été impressionné par la rapidité avec laquelle tu arrives à repérer les raies de Bragg dans les fameuses listes de rapports de flipping ! Impressionnant !

Grégory : Merci pour toutes les manips que l'on a pu faire ensemble (il y en a un certain nombre !), et puis pour tout le reste, notamment ces quelques parties de tennis sur le Center Court du Moulon (bon d'accord, promis, il faudra que je travaille ma volée !).

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE 1 - INTRODUCTION, CONCEPTS FONDAMENTAUX ET ASPECTS THEORIQUES 5

Chapitre 1 - Introduction au magnétisme moléculaire 7

1.1 – INTRODUCTION ET CONTEXTE 7
1.2 – ETAT DE L'ART 9
1.2.1 – Les analogues du bleu de Prusse 11
1.2.2 – Les molécules-aimants (SMM) 12
1.3 – PROBLEMATIQUE ACTUELLE 14

Chapitre 2 - Hamiltonien électronique dans les complexes moléculaires 19

2.1 – TERMES DU HAMILTONIEN ELECTRONIQUE 20
2.1.1 – L'atome isolé 20
2.1.2 – Atome engagé dans un solide (une molécule) 26
2.1.3 – Importance relative du champ cristallin et du couplage spin-orbite par rapport aux autres interactions 27
2.2 – LE CHAMP ELECTRIQUE CRISTALLIN – EFFET SUR LES ETATS ORBITAUX d 29
2.2.1 – La théorie du champ cristallin 30
2.2.2 – Electron d dans un réseau de symétrie cubique : états du champ cristallin 31
2.2.3 – Termes spin-orbitaux du champ cristallin 34
2.2.4 – Diagrammes de Tanabe-Sugano (T-S) 35
2.2.5 – Réduction et extinction du moment orbital dans les complexes des ions de transition 36
2.2.6 – L'isomorphisme T-p 37
2.2.7 – Abaissement de la symétrie – distorsions uniaxiales 38
2.3 – LE PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN 41
2.3.1 – Origines microscopiques 41
2.3.2 – Aspect macroscopique : thermodynamique de la transition de spin 43
2.3.3 – Transition de spin induite par la lumière : effet LIESST 45
2.4 – L'INTERACTION D'ECHANGE 46
2.4.1 – Origine de cette interaction : échange inter-atomique entre deux électrons 46
2.4.2 – Généralisation 47
2.4.3 – Le super-échange 48
2.5 – APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE 49
2.5.1 – Diamagnétisme et paramagnétisme 49
2.5.2 – Equations fondamentales 51
2.5.3 – Limite en champ faible – formule de Van Vleck 52

Chapitre 3 - Propriétés magnétiques des complexes des ions de transition 55

3.1 – PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES MONO-NUCLEAIRES DES IONS DE TRANSITION 55
3.1.1 – Molécule contenant un seul centre magnétique sans moment orbital au premier ordre 56
3.1.2 – Molécule contenant un seul centre magnétique avec un moment orbital non-nul au premier ordre 60
3.2 – PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPLEXES POLY-NUCLEAIRES DES IONS DE TRANSITION 62
3.2.1 – Complexes formés d'ions sans moment orbital au premier ordre (clusters de spins) 62
3.2.2 – Echange entre des ions avec un moment orbital non-nul au premier ordre 64

PARTIE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES : LA DIFFUSION DES NEUTRONS 67

Chapitre 4 - La diffusion des neutrons 69

4.1 – LES PROPRIETES DU NEUTRON 69
4.1.1 – Une charge électrique nulle 70
4.1.2 – Une masse adaptée pour l'étude de la matière condensée 70
4.1.3 – Un moment magnétique de spin qui interagit avec les moments électroniques 71
4.2 – PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES NEUTRONS 72
4.3 – EQUATION DE LA DIFFUSION 75
4.3.1 – Diffusion élastique négligeant le spin du neutron 75
4.3.2 – Equation maîtresse de la diffusion des neutrons 79
4.3.3 – Diffusion cohérente et incohérente 80
4.4 – DIFFUSION NUCLEAIRE 81
4.4.1 – L'interaction neutron-noyau 81
4.4.2 – Amplitude de diffusion nucléaire 82
4.4.3 – Facteur de structure nucléaire 82
4.4.4 – La dépendance de la longueur de diffusion avec le spin nucléaire 83
4.5 – DIFFUSION MAGNETIQUE 84
4.5.1 – L'interaction magnétique neutron-électron 84
4.5.2 – Amplitude de diffusion magnétique 86
4.5.3 – Facteur de structure magnétique 87

Chapitre 5 - Les techniques de diffusion de neutrons 89

5.1 - DIFFRACTION DE NEUTRONS POLARISES (PND) 89
5.1.1 – Polarisation d'un faisceau de neutrons 90
5.1.2 – Calcul de la section efficace différentielle de diffraction 91
5.1.3 – La méthode du rapport de Flipping 93
5.1.4 – Instrumentation 97
5.2 – LA DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS (INS) 98
5.2.1 – Section efficace différentielle partielle magnétique dans les clusters moléculaires de spin 100
5.2.2 – Intensité des transitions inélastiques 101
5.2.3 – Diffusion inélastique par les phonons 102
5.2.4 – Les spectromètres de diffusion inélastique 103
5.3 – LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (SANS) 106
5.3.1 – Section efficace différentielle de diffusion 106
5.3.2 – Facteur de forme géométrique 109
5.3.3 – Facteur de structure 111
5.3.4 – Instrumentation 112

PARTIE 3 - ANISOTROPIE MAGNETIQUE DANS LES MOLECULES 117

Chapitre 6 - Méthodes de caractérisation de l'anisotropie magnéto-cristalline..... 119

6.1 – DEFINITION ET RAPPELS 119
6.2 – DESCRIPTION DE L'ANISOTROPIE « SINGLE-ION » DANS LES COMPLEXES DES IONS DE TRANSITION 120
6.2.1 – Anisotropie dans les molécules sans moment orbital au premier ordre 121
6.2.2 – Anisotropie « single-ion » dans les molécules avec un moment orbital au premier ordre 122
6.2.3 – Résumé 124
6.3 – LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE 125
6.3.1 – Les techniques macroscopiques de mesure d'aimantation 125
6.3.2 – Les techniques spectroscopiques 126
6.3.3 – Anisotropie moléculaire et cristalline – limites de ces techniques 128
6.3.4 – La diffraction de neutrons polarisés (PND) et l'approche du tenseur de susceptibilité locale 129

Chapitre 7 - Etude de l'anisotropie magnétique dans un complexe de Fe^{3+} Bas-Spin . 133

7.1 – INTRODUCTION ET OBJECTIFS 134
7.2 – MODELISATION THEORIQUE DES IONS Fe^{3+} BAS-SPIN EN SYMETRIE OCTAEDRIQUE 134
7.3 – PRESENTATION DU COMPOSE ET MESURES STRUCTURALES 138
7.4 – MESURES EXPERIMENTALES 140
7.4.1 – Mesures de magnétométrie SQUID 140
7.4.2 – Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) 143
7.4.3 – Mesures de RPE 148
7.5 – CONCLUSION 149

Chapitre 8 - Etude de l'anisotropie magnétique dans deux complexes de Co^{2+} Haut-Spin 153

8.1 – INTRODUCTION, CONTEXTE ET OBJECTIFS 154
8.2 – MODELISATION THEORIQUE DES IONS Co^{2+} HAUT-SPIN EN COORDINATION OCTAEDRIQUE 154
8.2.1 – Complexe mononucléaire de Co^{2+} Haut-Spin 154
8.2.2 – Complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin 159
8.3 – ETUDE D'UN COMPLEXE MONONUCLEAIRE DE Co^{2+} HAUT-SPIN 161
8.3.1 – Présentation du composé et mesures structurales 161
8.3.2 – Mesures de magnétométrie SQUID 163
8.3.3 – Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) 164
8.3.4 – Comparaison à la simulation théorique et conclusions 168
8.4 – ETUDE D'UN COMPLEXE DINUCLEAIRE DE Co^{2+} HAUT-SPIN 169
8.4.1 – Présentation du composé et mesures structurales 170
8.4.2 – Mesures de magnétométrie SQUID 172
8.4.3 – Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) 177
8.4.4 – Comparaison à la simulation théorique et conclusions 183
8.5 – CONCLUSION 185

Chapitre 9 - Etude du complexe moléculaire à transition de spin $Mn^{3+}(pyrol)_3tren$ ... 189

9.1 – INTRODUCTION ET OBJECTIFS 190
9.1.1 – Présentation du composé : structure et propriétés 190
9.1.2 – Objectif de l'étude et motivations 192
9.2 – ASPECTS THEORIQUES SUR LA TRANSITION DE SPIN POUR UN ION d^4 193

9.2.1 – Transition de spin pour un ion d^4 193
9.2.2 – Modélisation des états Haut-Spin et Bas-Spin pour un ion de transition d^4 195
9.3 – MESURES EXPERIMENTALES 198
9.3.1 – Diffraction de neutrons sur poudres 198
9.3.2 – Mesures de magnétométrie SQUID 200
9.3.3 – Diffusion inélastique des neutrons 202
9.4 – CONCLUSION 214

PARTIE 4 - NANOPARTICULES MAGNETIQUES A BASE MOLECULAIRE 217

Chapitre 10 - Etude de nanoparticules de CsNiCr par diffusion de neutrons aux petits angles 219

10.1 – INTRODUCTION 220
10.1.1 – Contexte et état de l'art 220
10.1.2 – Problématiques 220
10.1.3 – Notre étude 221
10.2 – ETUDE STRUCTURALE (300K) 225
10.2.1 – Diffraction de neutrons sur poudre 225
10.2.2 – Diffusion de neutrons aux petits angles 226
10.2.3 – Conclusions 236
10.3 – ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES 237
10.3.1 – Introduction et superparamagnétisme 237
10.3.2 – Mesures de magnétométrie SQUID 239
10.3.3 – Diffusion de neutrons aux petits angles à basse température 241
10.3.4 – Conclusions 250
10.4 – CONCLUSION 250

CONCLUSION GENERALE 255

ANNEXE A - Dérivation du hamiltonien phénoménologique de spin 261

ANNEXE B - Onde diffractée par un cristal 267

ANNEXE C - Equation de la diffusion – Relation entre le potentiel d'interaction et l'amplitude de diffusion 270

ANNEXE D - Diffusion cohérente et incohérente – Définition et origines 274

ANNEXE E - Diffusion cohérente et incohérente due aux spins nucléaires 276

Introduction générale

Depuis une trentaine d'années, l'augmentation des performances des appareils électroniques et des densités de stockage de l'information, qui explique pour une bonne part l'essor exceptionnel des technologies de l'information et de la communication, est liée en tout premier lieu, à la miniaturisation croissante des composants électroniques. Jusqu'à présent, les technologies du silicium ont continuellement pu répondre à cette course vers un rendement capacité de stockage/taille toujours plus grand, en suivant de manière remarquable la loi empirique énoncée en 1965 par Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, prédisant de doubler le nombre de transistors dans un microprocesseur tous les deux ans [1]. Les dernières analyses semblent néanmoins annoncer que cette loi deviendra caduque aux environs de 2020, puisque les composants électroniques ultimes, de quelques dizaines de nanomètres, sont confrontés à certaines limitations physiques liées à leur réduction de taille (problèmes de conception liés aux traits de gravure, problèmes de dissipation de la chaleur, fluctuations quantiques, …) [2].

Dans cette course à la miniaturisation, de nouvelles approches et stratégies se sont développées pour concevoir et maitriser les propriétés d'objets de la taille du nanomètre ou de la dizaine de nanomètres. Parmi elles, le développement de l'électronique moléculaire, qui se définit comme « la manipulation de signaux électroniques, optiques et magnétiques à l'aide de dispositifs actifs ou passifs constitués de molécules » [3], semble extrêmement prometteur [4-7]. En particulier, l'étude des propriétés magnétiques de ces systèmes moléculaires se regroupe dans un domaine de recherche appelé magnétisme moléculaire. Le développement de cette nouvelle classe de matériaux magnétiques, construits à partir de l'assemblage de précurseurs moléculaires selon une approche de type « bottom-up », permet d'accéder à une grande variété de phénomènes et de propriétés magnétiques tout à fait singulières. Il offre la possibilité de concevoir des dispositifs avec des propriétés modulables et aux fonctionnalités nouvelles. Parmi les propriétés les plus spectaculaires, on note la possibilité unique de concevoir des systèmes présentant une bistabilité magnétique à l'échelle de la molécule individuelle, ce qui pourrait alors permettre le stockage et la manipulation de l'information à l'échelle moléculaire.

Dans cette optique, les composés moléculaires à transition de spin présentent des potentialités extrêmement intéressantes puisqu'ils peuvent transiter entre deux états magnétiques (dits Haut-Spin et Bas-Spin) sous l'action d'un stimulus extérieur (variation de température, de pression, application d'un champ magnétique ou encore, dans certains cas, sous l'effet d'une irradiation lumineuse) [8]. Ces composés pourraient trouver des applications dans les interrupteurs moléculaires, les dispositifs d'affichage ou encore les capteurs [9]. Les molécules-aimants (SMM's) offrent également des perspectives très intéressantes pour la manipulation de l'information à l'échelle moléculaire. On désigne par ce terme une molécule qui présente toutes les caractéristiques d'un aimant (absence de relaxation de l'aimantation) à l'échelle même de la molécule individuelle, sous une certaine température dite de blocage T_B [10]. Les températures de blocage atteintes actuellement sont néanmoins bien trop petites ($T_{B,max} = 13{,}9K$ [11]) pour

envisager des applications concrètes. L'augmentation de ces températures repose principalement sur une forte anisotropie locale des propriétés magnétiques, qu'il nous faut donc mieux maîtriser. Ainsi, un des principaux enjeux actuels consiste à mieux comprendre, prévoir et maîtriser les causes de l'anisotropie magnétique dans ces systèmes, ce qui implique notamment la nécessité d'établir des corrélations entre les propriétés structurales et magnétiques.

Parmi les systèmes pouvant présenter une bistabilité magnétique figurent également les nanoparticules synthétisées à partir de réseaux de coordination tridimensionnels tels que les composés analogues du bleu de Prusse (PBA) [12]. Leur étude présente un grand intérêt puisque ces nanoparticules ouvrent la possibilité d'utiliser et de contrôler la grande variété de propriétés magnétiques rencontrées dans les PBA (ferromagnétisme et ferrimagnétisme, bistabilité magnétique, photomagnétisme, transfert de charge, électrochromisme) sur des objets de taille nanométrique, qui pourraient être intégrés et fonctionnalisés dans des dispositifs électroniques ou de spintronique. Une des problématiques qui se pose néanmoins dans ces systèmes consiste à déterminer l'influence de la réduction de taille et de leur organisation sur les propriétés magnétiques (superparamagnétisme, interactions dipolaires, ordre à longue distance, sensibilité à un stimulus extérieur, …).

Au cours de ce travail de thèse, réalisé au sein du Laboratoire Léon Brillouin, nous avons utilisé différentes techniques de diffusion de neutrons, qui se trouvent être parfaitement adaptées et efficaces pour répondre à certaines de ces problématiques, actuellement rencontrées dans le domaine du magnétisme moléculaire.

La diffraction de neutrons polarisés (PND) constitue en effet une technique unique pour sonder les processus magnétiques à l'échelle atomique. Elle s'est par exemple révélée extrêmement précieuse pour la détermination de la densité de spin dans des complexes moléculaires (des ions de transition) [13], ainsi que dans des composés photomagnétiques [14]. De plus, cette technique fournit une approche nouvelle et unique (en utilisant la méthode du tenseur de susceptibilité locale) pour caractériser l'anisotropie magnétique à l'échelle locale dans des complexes moléculaires d'ions de transition que nous avons étudiés au cours de ce travail de thèse, dans le but d'établir des corrélations magnéto-structurales claires et directes dans ces composés.

La diffusion inélastique de neutrons (INS) a également fourni des résultats importants pour déterminer les paramètres d'anisotropie magnétique dans l'état fondamental de certains complexes moléculaires et plus spécialement de molécules-aimants (Mn_{12}, Fe_8) [15, 16] ou encore pour caractériser les interactions d'échange anisotropes [17]. Cette technique est appliquée pour la première fois, au cours de cette thèse, dans un complexe à transition de spin dans le but de déterminer les paramètres d'anisotropie dans les deux états (HS et BS), et ainsi obtenir une vue complète des propriétés magnétiques qui pourront être reliées aux distorsions locales de l'octaèdre de coordination du métal.

Enfin, la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) constitue également une technique particulièrement efficace pour caractériser à la fois les propriétés structurales et magnétiques de nano-objets intégrés dans un milieu, tels que les nanoparticules de coordination. Bien qu'il n'y ait pas, à notre connaissance, d'étude de SANS rapportée sur des composés à base moléculaire, cette technique est, entre autres, assez largement utilisée pour caractériser les propriétés de nanoparticules magnétiques [18, 19].

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se focalise ainsi autour de deux grands axes : (1) la détermination et la caractérisation de l'anisotropie magnétique locale, et l'établissement de relations magnéto-structurales dans des complexes moléculaires de faible nucléarité (complexes mononucléaires et dinucléaire d'ions de transition) ; (2) la caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de coordination de PBA. Pour cela, le manuscrit est organisé autour de quatre grandes parties.

Les deux premières parties ont pour objectif de développer, de manière aussi précise que possible, l'ensemble des concepts théoriques, dont nous aurons besoin, et sur lesquels nous pourrons nous référer tout au long du manuscrit. La première partie introduit les concepts fondamentaux du magnétisme moléculaire (chapitres 1 et 2) et porte principalement sur la description des propriétés magnétiques dans les complexes des ions de transition (chapitre 3). La deuxième partie a pour rôle d'introduire et de présenter les notions de base de la diffusion des neutrons (chapitre 4) puis de décrire les différentes techniques utilisées au cours de ce travail (chapitre 5). Ces deux premières parties se veulent être suffisamment fournies et précises pour développer (avec le moins de raccourcis possible) l'ensemble des notions théoriques nécessaires. Ces deux parties sont construites de telle sorte que le lecteur averti pourra se focaliser spécialement sur les notions qu'il juge nécessaire à approfondir.

La troisième partie est dédiée à l'étude de l'anisotropie magnétique (chapitre 6), que nous avons menée par diffraction de neutrons polarisés et diffusion inélastique de neutrons dans quatre complexes moléculaires de transition. Nous avons ainsi utilisé la méthode du tenseur de susceptibilité magnétique locale pour caractériser, par PND, l'anisotropie magnétique locale à basse température ($2K$) et en champ faible, dans un complexe de Fe^{3+} Bas-Spin (chapitre 7) et dans deux complexes mononucléaire et dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin (chapitre 8). Nous verrons que cette méthode du tenseur local constitue une approche nouvelle, unique et directe pour établir des corrélations magnéto-structurales dans les composés moléculaires paramagnétiques. Une autre étude utilise la diffusion inélastique de neutrons pour caractériser, pour la première fois, les propriétés magnétiques locales d'un complexe à transition de spin de Mn^{3+} dans les deux phases HS et BS (chapitre 9). Dans cette dernière étude, les relations entre les paramètres d'anisotropie de l'état fondamental et l'environnement local du Mn^{3+} sont également discutées pour les deux phases.

Enfin, la quatrième et dernière partie de cette thèse se veut plus exploratoire et assez déconnectée du reste. Elle est dédiée à l'étude, que nous avons menée par diffusion de neutrons aux petits angles, des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules (ferromagnétiques) synthétisées à partir de l'analogue du bleu de Prusse $CsNiCr$ (chapitre 10). Ce travail vise notamment à mettre en évidence, à la fois les effets de taille, d'organisation et de concentration qui influent sur les propriétés superparamagnétiques de ces nanoparticules.

Références bibliographiques

[1] G. E. Moore, *Electronics* 38 (1965)

[2] I. L. Markov, *Nature* 512, 147 (2014)

[3] ARAGO 7, *Electronique moléculaire*, Masson, Paris, Milan, Barcelone, Mexico (1988)

[4] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Materials* 7, 179 (2008)

[5] W. Wernsdorfer, *International Journal of Nanotechnology* 7, 497 (2010)

[6] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3336 (2011)

[7] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, *Chem. Soc. Rev.* 41, 7464 (2012)

[8] P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 581 (2013)

[9] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* 279, 44 (1998)

[10] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 268 (2003)

[11] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 14236 (2011)

[12] L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 48, 3360 (2009)

[13] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelièvre-Berna, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5342 (1999)

[14] A. Goujon, B. Gillon, A. Gukasov, J. Jeftic, Q. Nau, E. Codjovi, F. Varret, *Phys. Rev. B* 67, 220401 (2003)

[15] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* 81, 4744 (1998)

[16] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova, A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* 83, 628 (1999)

[17] J. M. Clemente-Juan, H. Andres, M. Aebersold, J. J. Borras-Almenar, E. Coronado, H. U. Güdel, H. Büttner, G. Kearly, *Inorg. Chem.* 36, 2244 (1997)

[18] A. Wiedenmann, *Physica B* 356, 246 (2005)

[19] S. Disch, E. Wetterskog, R. P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström, T. Brückel, *New Journal of Physics* 14, 013025 (2012)

1ère PARTIE :

Introduction, concepts fondamentaux et aspects théoriques

Chapitre 1

Introduction au magnétisme moléculaire

1.1 – Introduction et contexte

Les premiers phénomènes magnétiques se sont révélés à l'Homme il y a plus de 2000 ans, avec la découverte, en Grèce, dans la région de Magnésie, de roches présentant des propriétés tout à fait particulières, capables de s'attirer ou de se repousser mutuellement. Plus tard, d'autres manifestations magnétiques ont été découvertes comme le fait que l'aiguille aimantée d'une boussole est capable de s'orienter spontanément pour pointer vers une direction déterminée. Depuis, les phénomènes magnétiques ont toujours suscité la fascination des humains.

Ce n'est cependant qu'à partir du 19ème siècle (avec les expériences d'Oersted suivies de l'unification des propriétés électromagnétiques par Maxwell), puis au 20ème siècle avec l'avènement de la mécanique quantique, que la compréhension des phénomènes magnétiques dans la matière s'est considérablement accrue. Le magnétisme prend aujourd'hui une part de plus en plus importante dans la vie quotidienne, spécialement pour le stockage de l'information (disques durs, distributeurs automatiques, tickets à piste magnétique, …), pour l'imagerie médicale (IRM, MEG), ou encore les transports (trains à sustentation magnétique, …).

Habituellement, la fabrication d'aimants permanents est réalisée à base d'alliages intermétalliques (AlNiCo, NdFeB, alliages de Heusler) ou d'oxydes métalliques (ferrites, …) faisant intervenir soit des ions de transition (d) soit des ions de terre rare (f). Ces matériaux sont généralement synthétisés à partir de méthodes de métallurgie à haute température. Ces aimants traditionnels présentent une aimantation permanente (jusqu'à de relativement hautes températures) qui résulte de phénomènes collectifs entre les ions magnétiques par l'intermédiaire de liaisons directes métal-métal, par lesquelles les interactions d'échange sont particulièrement fortes.

Depuis plusieurs décennies, l'augmentation des performances des appareils électroniques et des densités de stockage de l'information est liée en tout premier lieu à la miniaturisation croissante des composants électroniques. Ainsi, les recherches sur les nanostructures magnétiques sont aujourd'hui extrêmement actives car il s'agit d'un domaine hautement stratégique, à très fort enjeu économique et au potentiel de développement très important [1, 2].

Dans ce contexte de miniaturisation des dispositifs magnétiques, une nouvelle approche s'est développée depuis plus de 30 ans pour concevoir et développer une nouvelle classe de matériaux magnétiques (à l'échelle nanométrique) présentant des propriétés tout à fait singulières. Cette nouvelle approche, de type « bottom-up », consiste à assembler des précurseurs moléculaires selon des méthodes de synthèse issues de la chimie de coordination et de la chimie supramoléculaire (chimie en solution, à basse température). Dans ces structures, le magnétisme peut être apporté soit par l'intermédiaire d'ions métalliques (entourés de ligands organiques diamagnétiques) tels que les ions de transition ou de terre rare, mais également par des radicaux organiques [3]. Nous précisons immédiatement que seuls les composés moléculaires à base d'ions de transition (d) seront considérés au cours de ce travail de thèse.

L'étude de ces matériaux magnétiques à base moléculaire se concentre dans un domaine appelé « magnétisme moléculaire » [4]. Il s'agit par conséquent d'un domaine interdisciplinaire situé à l'interface de la chimie (méthodes de synthèse issues de la chimie de coordination), de la physique du solide (analyse et caractérisation des propriétés magnétiques) et de la science des matériaux. Un de ses principaux défis consiste à concevoir des édifices moléculaires, de taille aussi réduite que possible (idéalement une seule molécule), qui se comportent comme des aimants à température ambiante.

Comme nous le verrons par la suite, l'avantage de cette nouvelle approche est qu'il est possible d'assembler ces « briques moléculaires » à volonté et de manière tout à fait modulable, ce qui conduit à une grande variété de phénomènes et de propriétés magnétiques, sur lesquels il est possible d'avoir un certain contrôle. Cette approche ouvre en effet la perspective à beaucoup de diversité. Il est possible par exemple d'utiliser une grande variété d'ions magnétiques possédant des valences différentes (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, ions de terre rare), différents types de ligands (monodentate, bidentate, …) et, par suite, différentes géométries de coordination qui détermineront l'anisotropie magnétique locale ainsi que la nature des chemins d'échange éventuels entre les ions magnétiques. Enfin, dans les complexes polynucléaires, il est également possible de jouer sur la topologie (dimère, trimère, …) des complexes moléculaires (voir Figure 1-1). Avec toutes ces possibilités, les aimants à base moléculaire constituent donc une famille de matériaux magnétiques offrant une très large variété de propriétés magnétiques [4].

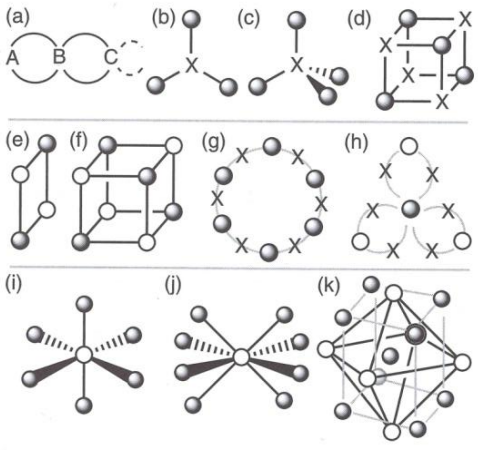


Figure 1-1 – Structures et topologies rencontrées dans les complexes à base moléculaire : (a) linéaire, (b) triangulaire, (c) tétraédrique, (d) tétraédrique, cubique, (e) carré, (f) cubique, (g) en anneau, (h) en hélice, (i) octaédrique, (j) dodécaédrique ou antiprisme carré, (k) étoile, … (tiré de [5]).

Parmi les propriétés les plus spectaculaires, on note la possibilité unique de concevoir des systèmes offrant une bistabilité magnétique à l'échelle des molécules individuelles, ce qui pourrait alors permettre le stockage et la manipulation de l'information à l'échelle moléculaire. Ceci est

notamment le cas dans des systèmes tels que les SMM's (Single-Molecule Magnets) ou les SIM's (Single-Ion Magnets) qui présentent toutes les caractéristiques d'un aimant à l'échelle même des molécules individuelles, au-dessous d'une certaine température de blocage. Ce phénomène tient son origine, comme nous l'expliquerons par ailleurs, dans une forte anisotropie locale des propriétés magnétiques.

Un autre phénomène principalement rencontré dans les complexes des ions de transition en coordination octaédrique, est celui de transition de spin par lequel la molécule peut transiter entre deux états magnétiques (dits Haut-Spin et Bas-Spin) sous l'action d'un stimulus extérieur (variation de température, de pression, application d'un champ magnétique ou encore, dans certains cas, sous l'action d'une irradiation lumineuse) [6, 7]. Les matériaux à transition de spin se révèlent être très prometteurs pour d'éventuelles applications dans la conception de capteurs, d'éléments actifs pour différents types de dispositifs d'affichage ou encore dans le stockage de l'information [8]. Nous développerons ce phénomène plus en détail dans la section 2.3 du chapitre 2.

Un autre phénomène original du magnétisme moléculaire est le photomagnétisme, qui désigne la possibilité d'influencer les propriétés magnétiques d'un matériau sous l'effet d'une irradiation lumineuse. De manière générale, cet effet consiste à faire transiter, à basse température et sous l'action d'une irradiation avec la longueur d'onde adéquate, la molécule vers un état Haut-Spin métastable, dont la durée de vie peut être extrêmement longue à suffisamment basse température. Ce processus peut également être réversible, c'est-à-dire que le système peut revenir dans son état fondamental en franchissant une barrière d'énergie, par relaxation thermique ou dans certains cas par une irradiation avec une longueur d'onde différente [9].

A noter enfin qu'un autre champ d'étude, assez récent et prometteur dans ce domaine, consiste à concevoir des systèmes à base moléculaire dans lesquels les propriétés de conduction électrique se retrouvent combinées et couplées avec certaines propriétés magnétiques telles que le ferromagnétisme, la chiralité ou encore le phénomène de bistabilité magnétique [10]. Cette approche vise notamment à créer des systèmes moléculaires multifonctionnels que l'on pourrait intégrer dans des dispositifs électroniques ou de spintronique.

1.2 – Etat de l'art

Comme nous le verrons dans les chapitres 2 et 3, deux principaux ingrédients doivent être considérés, à l'échelle microscopique, pour comprendre et contrôler les propriétés magnétiques dans les composés à base moléculaire des ions de transition (ou de terre rare).

Le premier est l'anisotropie locale, dite aussi « single-ion », des propriétés magnétiques qui a pour origine, pour un centre magnétique donné, les effets combinés du champ de ligands et du couplage spin-orbite. Le deuxième ingrédient à prendre en considération est la possible interaction (le plus souvent sous la forme d'un couplage d'échange ou de super-échange) entre ces centres magnétiques, par l'intermédiaire des ligands diamagnétiques qui les lient entre eux. La maîtrise de ces deux ingrédients, dont les effets sont résumés dans la Figure 1-2, doit idéalement permettre d'atteindre un contrôle total des propriétés magnétiques dans ces systèmes.

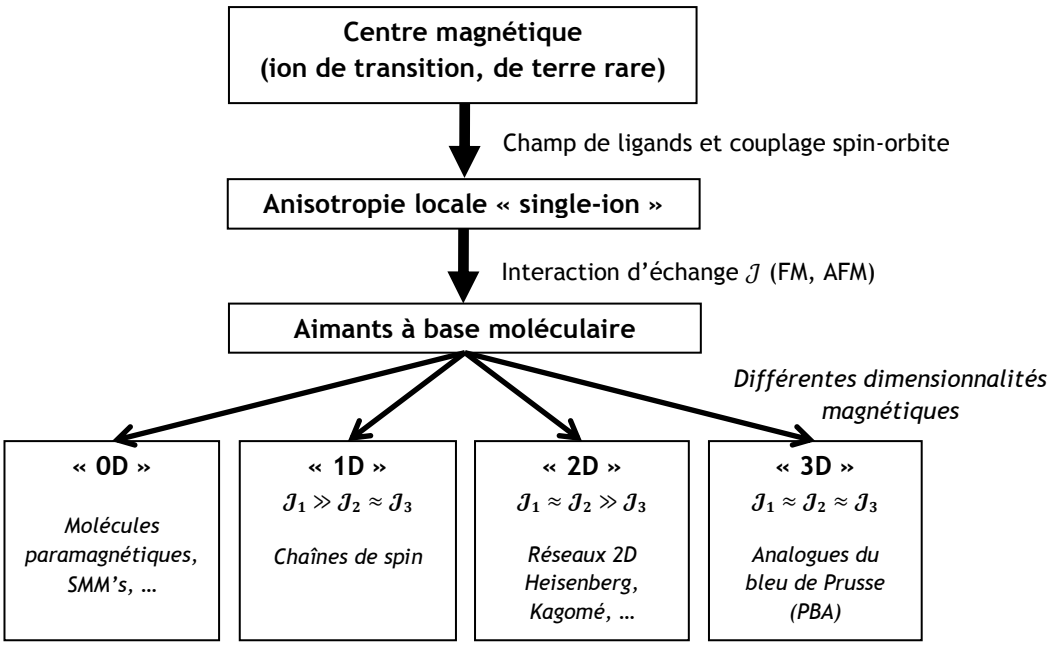


Figure 1-2 – Vue des différents ingrédients à considérer pour appréhender les propriétés magnétiques dans les composés à base moléculaire.

Suivant la force du couplage d'échange entre les spins atomiques dans les différentes directions de l'espace (couplage à plus ou moins longue portée), nous pouvons avoir affaire à des systèmes de différentes dimensionnalités : 3D (ordre à longue portée dans les trois directions du réseau), 2D, 1D ou même 0D. Nous désignons par système à zéro-dimension (0D) les molécules constituées d'un nombre fini d'ions magnétiques (plusieurs dizaines tout au plus) en interaction les uns avec les autres, mais isolées de leur environnement. Il n'existe alors aucun ordre magnétique à longue distance. Dans certains cas, ces molécules peuvent présenter individuellement un comportement superparamagnétique, et l'aimantation se retrouve bloquée au-dessous d'une certaine température de blocage. On parle alors de molécule-aimant (SMM).

Les composés moléculaires à une dimension (1D) sont des systèmes pour lesquels les porteurs de spin interagissent suivant la seule direction formée par la chaine. Un exemple typique est le composé $N(CH_3)_4MnCl_3$ (TMMC) [11] qui présente les propriétés d'une chaîne 1D infinie antiferromagnétique au-dessus de $1K$. Au-dessous de $0{,}84K$, les interactions inter-chaines deviennent non-négligeables et le système transite vers un état ordonné antiferromagnétique dans les trois dimensions. De manière similaire, d'autres systèmes existent pour lesquels les centres de spin interagissent suivant des plans, isolés les uns par rapport aux autres. Ceci est par exemple le cas pour les réseaux de Heisenberg 2D de type carré ou triangulaire ou encore pour les réseaux de type Kagomé [12]. Enfin, il est également possible d'obtenir des réseaux étendus de coordination dans lesquels les ions magnétiques interagissent fortement entre eux suivant les trois directions de l'espace. Leur magnétisme n'est alors fondamentalement pas très différent des aimants « traditionnels » bien que la densité d'ions magnétiques y soit très inférieure. L'exemple typique de système à base moléculaire tridimensionnel (3D) est celui des analogues du bleu de Prusse (PBA).

1.2.1 – Les analogues du bleu de Prusse

Les analogues du bleu de Prusse (PBA) constituent une famille de composés à base moléculaire tridimensionnels, très connue et largement étudiée. Ces composés sont synthétisés en solution aqueuse à partir de briques moléculaires hexacyanométallates $[M(CN)_6]$. A l'origine, le bleu de Prusse, découvert à Berlin vers 1704, est un composé de coordination de formule chimique $Fe^{3+}{}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot 14-16H_2O$ et est principalement utilisé comme pigment bleu. Il est souvent considéré comme le premier composé de coordination synthétisé. Il a été montré bien des années plus tard (1980) que ce composé présente un ordre ferromagnétique au-dessous d'une température de Curie estimée à $5{,}6K$ [13]. Depuis, un grand nombre de composés analogues de formule générale $A_x M'_y[M(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ ont été synthétisés où A est un cation alcalin et M et M' sont des ions de transition qui se trouvent respectivement au centre d'un octaèdre C_6 et N_6 et qui sont liés entre eux par des ponts cyanures. Les ions alcalins sont, quant à eux, insérés au niveau des sites interstitiels tétraédriques. Comme montré dans la Figure 1-3, ces composés cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées.

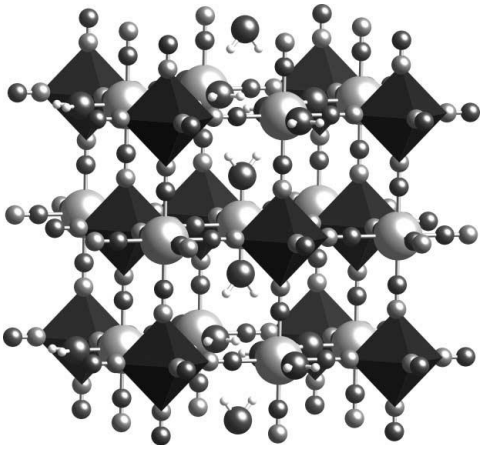


Figure 1-3 – Vue en perspective de la structure cubique à faces centrées des analogues du bleu de Prusse (PBA) $M'_y[M(CN)_6]_z$. Les sites M sont représentés par les octaèdres noirs et les sites M' par les boules gris clair.

Les analogues du bleu de Prusse forment donc une grande famille de composés pour lesquels les ions M et M' peuvent être : $M = Fe^{3+}$, Cr^{3+} et $M' = Ni^{2+}$, Co^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, V^{2+} et où les ions alcalins sont : $A = K^+$, Rb^+ ou Cs^+. Dans ces composés, l'intérêt du ligand cyanure réside dans son caractère ambidentate qui permet la synthèse de composés hétérométalliques, mais aussi parce qu'il se révèle très efficace pour la propagation de l'interaction d'échange. Ainsi, suivant la nature et la force des interactions d'échange à travers les ponts cyanures entre les deux ions métalliques M et M' (ferromagnétiques ou antiferromagnétiques), le composé PBA présente respectivement un ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique au-dessous d'une température critique variable.

L'application de la théorie du champ moléculaire établie par Néel [14] et des modèles orbitalaires permettant de prévoir la nature de l'interaction magnétique entre les deux ions a conduit les groupes de M. Verdaguer [15, 16] et de G. S. Girolami [17, 18] à synthétiser de manière rationnelle des composés de PBA à haute température critique. Ainsi, le premier composé de PBA qui se comporte comme un aimant à température ambiante est le composé $V^{2+}[Cr^{3+}(CN)_6]_{0,86} \cdot 2{,}8H_2O$ avec une température de Curie $T_C = 315K$ (ordre ferrimagnétique) [19]. Actuellement, le composé qui admet la plus haute température de Curie ($376K$) est le composé $K^+V^{2+}[Cr^{3+}(CN)_6]$ (ordre

ferrimagnétique) [20]. Les analogues du bleu de Prusse constituent donc l'exemple typique de composés pour lesquels des précurseurs moléculaires ont été ordonnés dans les trois dimensions d'un réseau cubique, optimisant les interactions d'échange entre les ions métalliques dans le solide, dans le but de former un aimant dit à base moléculaire.

Certains composés de PBA ont également la particularité de présenter des propriétés tout à fait singulières telles que le photomagnétisme. Ce phénomène a été observé pour la première fois en 1996 dans l'analogue Cobalt-Fer $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 6{,}9H_2O$ [21]. Sous l'effet d'une irradiation lumineuse dans le proche infrarouge ($\sim 800\ nm$), les paires diamagnétiques $Fe_{BS}^{2+} - Co_{BS}^{3+}$ peuvent en effet transiter en des paires paramagnétiques $Fe_{BS}^{3+} - Co_{HS}^{2+}$ $(S = 2)$ par l'intermédiaire d'un transfert d'électron entre les deux ions, accompagné d'une transition de spin ($BS \rightarrow HS$) sur le Cobalt. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet CTIST (Charge Transfer-Induced Spin-Transition). Un retour au moins partiel dans l'état de départ est possible par une irradiation dans le vert.

De plus, des travaux récents ont montré qu'il est possible de faire croître ces composés de PBA sous la forme de couches minces, comme c'est le cas pour $NiFe$ sur un substrat de silicium [22], ou encore de $RbCoFe$ [23, 24] pour lequel une réponse photo-induite a même été mise en évidence.

Nanoparticules de coordination de PBA

Durant les 15 dernières années a été développée la possibilité d'élaborer et de façonner ces réseaux de coordination tridimensionnels, tels que les composés de PBA, sous la forme de nanoparticules de taille contrôlée. On désigne généralement ces nouveaux systèmes magnétiques nano-structurés sous le nom de nanoparticules de coordination (CNP's) [25]. La synthèse de ces nanostructures magnétiques ouvre la perspective à des propriétés originales ainsi qu'à de nouvelles applications et fonctionnalités à l'échelle nanométrique. Le principal intérêt recherché dans ces nouveaux systèmes réside dans le fait de pouvoir utiliser la grande diversité des propriétés observées dans le matériau massif (ferromagnétisme et ferrimagnétisme, bistabilité magnétique, photomagnétisme, transfert de charge, électrochromisme) sur des objets de taille nanométrique. L'une des problématiques qui se pose néanmoins dans ces systèmes est de déterminer précisément les effets de réduction de taille sur leurs différentes propriétés.

Le chapitre 10 de cette thèse est dédié à l'étude, par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules ferromagnétiques de PBA de $CsNi[Cr(CN)_6]$. Cette étude est menée pour différentes tailles de particules, intégrées dans différents milieux avec des concentrations différentes de particules, afin de déterminer à la fois les effets de taille et d'organisation (concentration) sur leur comportement superparamagnétique.

1.2.2 – Les molécules-aimants (SMM)

Les résultats les plus marquants des vingt dernières années dans le domaine du magnétisme moléculaire sont certainement liés à la conception de molécules-aimants (SMM's). Ce terme fait référence aux systèmes de basse dimension (0D), c'est-à-dire à des molécules, qui présentent, à l'échelle même de la molécule individuelle, toutes les caractéristiques d'un aimant (relaxation très lente de l'aimantation, voire absence de relaxation) sous une certaine température dite de blocage T_B. Ces molécules sont généralement constituées d'un nombre fini d'ions magnétiques (plusieurs

dizaines tout au plus) en interaction les uns avec les autres, formant comme un macro-spin, mais isolés de leur environnement par la présence de ligands diamagnétiques périphériques. De cette façon, il n'existe pas d'ordre magnétique à longue distance et ces molécules peuvent présenter dans certains cas particuliers (existence d'un axe moléculaire de facile aimantation) un comportement superparamagnétique. Sous une certaine température de blocage T_B, il s'ensuit que ces systèmes présentent des caractéristiques d'aimant (aimantation permanente et relaxation thermique très lente). Le fait que ce processus soit intrinsèque à la molécule et ne résulte pas d'interactions à longue portée avec ses voisines, comme c'est le cas dans les matériaux magnétiques « traditionnels », en fait un phénomène tout à fait singulier et nouveau.

Nous verrons en détail par la suite qu'il existe deux principales causes à ce phénomène : (1) l'existence d'une forte anisotropie magnétique (axe de facile aimantation) à l'échelle de la molécule, caractérisée par un paramètre d'anisotropie axiale D (négatif) ; (2) un spin total de la molécule S le plus grand possible dans son état fondamental. Ces deux effets combinés mènent en effet à l'existence d'une barrière d'énergie $E_B = |D|S^2$ (voir par ailleurs la partie 6.2 du chapitre 6) que le système doit franchir pour retourner son aimantation.

La première molécule-aimant, synthétisée en 1980 [26] est le complexe à valence mixte de Mn_{12} de formule $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ (voir Figure 1-4), noté aussi $\{Mn_{12}Ac\}$, et constitué de huit ions Mn^{3+} $(S = 2)$ et de quatre ions Mn^{4+} $(S = 3/2)$; les différentes interactions d'échange stabilisant un état fondamental ferrimagnétique $S = 10$ [27]. Ce n'est cependant qu'en 1993 que ses propriétés de molécule-aimant ont été découvertes [28, 29] et attribuées à l'existence d'une anisotropie moléculaire (résultante de la symétrie S_4 du complexe), caractérisée par le paramètre $D/k_B = -0{,}66K$ $(-0{,}46\ cm^{-1})$. Cette anisotropie magnétique a été mise en évidence à la fois par RPE haute-fréquence, diffusion inélastique de neutrons (INS) et magnétométrie de couple [30]. La barrière d'anisotropie associée est donc estimée à $E_B/k_B = |D|S^2 = 66K$ $(46\ cm^{-1})$ tandis que la température de blocage est trouvée égale à $T_B \approx 3{,}5K$. Cela signifie que la molécule présente les caractéristiques d'un aimant uniquement au-dessous de cette température.

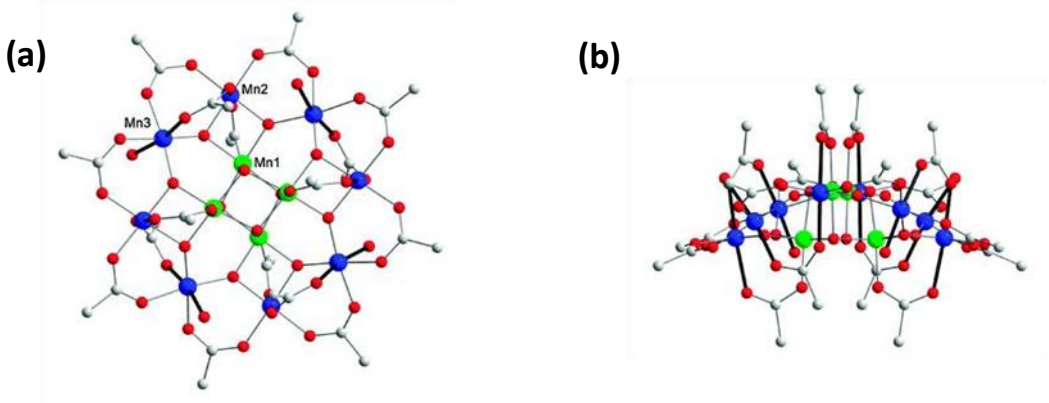


Figure 1-4 – Structure du complexe $[Mn_{12}Ac]$ (a) : vue selon l'axe cristallographique c et (b) : vue selon l'axe b. Les ions Mn^{4+} sont représentés en vert et les ions Mn^{3+} en bleu (atomes d'Oxygène en rouge et atomes de Carbone en gris).

A basse température $(T < T_B)$, les mesures d'aimantation montrent en effet l'existence d'un cycle d'hystérésis en fonction du champ magnétique appliqué, caractéristique d'un système magnétique bistable, qui a cependant la particularité de présenter une succession de plateaux pour lesquels les temps de relaxation de l'aimantation sont particulièrement longs (Figure 1-5). Comme nous le verrons dans la section (6.2), l'existence de ces plateaux est liée à la quantification de l'aimantation

associée au spin de la molécule, si bien que pour certaines valeurs particulières du champ magnétique appliqué, une relaxation de l'aimantation par effet tunnel peut avoir lieu, ce qui accélère le taux de relaxation et se manifeste par une « marche » verticale au niveau du cycle d'hystérésis [31]. Cette relaxation par effet tunnel peut également avoir lieu en champ nul, dans l'état fondamental, comme cela a été observé dans la molécule-aimant $\{Fe_8\}$. Elle est due, dans ce cas, à l'existence d'un terme d'anisotropie rhombique, en plus du terme axial [32].

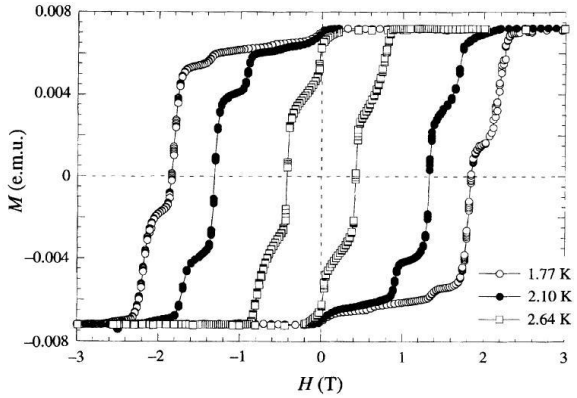


Figure 1-5 – Dépendance en température des cycles d'hystérésis en aimantation mesurés sur un monocristal de $[Mn_{12}Ac]$ à une vitesse de balayage fixée (tiré de [31]).

La fréquence de relaxation de l'aimantation peut être déterminée en fonction de la température à partir de mesures de susceptibilité alternative (AC). Elle suit généralement une loi de type Arrhenius qui décrit un processus de relaxation thermiquement activé. Dans le cas du $\{Mn_{12}\}$, le temps caractéristique de relaxation de l'aimantation à une température de $2K$ est estimé de l'ordre de deux mois [28].

La conception de ce type de système magnétique lève l'espoir de pouvoir stocker l'information à l'échelle ultime de la molécule, ce qui permettrait d'atteindre des densités de stockage sans précédent (une molécule correspondant à un bit d'information). D'autre part, ces objets de basse dimension présentent aussi un grand intérêt d'un point de vue théorique car ils constituent des systèmes-modèles pour étudier les concepts basiques du magnétisme quantique. Ce sont en effet quasiment les seuls systèmes pour lesquels il est possible d'aboutir à des solutions exactes.

Enfin, des travaux plus récents montrent que des molécules-aimants peuvent être déposées et organisées individuellement sur des substrats, tels que des surfaces d'or, sans altérer leurs propriétés magnétiques [33]. Cette démarche a pour but d'isoler les molécules pour avoir la possibilité d'aborder et de manipuler individuellement leurs propriétés (à l'aide de techniques de microscopie à effet tunnel (STM), à force atomique (AFM) ou à force magnétique (MFM)), et comme il est nécessaire de le faire pour stocker l'information à l'échelle d'une seule molécule.

1.3 - Problématique actuelle

Devant la diversité des phénomènes et des propriétés magnétiques rencontrées dans ces différents systèmes à base moléculaire, se pose évidemment un certain nombre de problématiques. L'une des plus cruciales, si l'on envisage d'éventuelles applications pour les molécules-aimants, concerne les

températures de blocage qui restent extrêmement basses. En effet, malgré le grand nombre de molécules-aimants à base d'ions de transition connues à ce jour, celle qui présente la plus haute température de blocage est le complexe $\{Mn_6\}$ avec une température estimée à : $T_B = 4{,}5K$. Ce complexe présente un état fondamental $S = 12$ auquel est associé un terme d'anisotropie uniaxiale $D/k_B = -0{,}62K$ $(-0{,}43\ cm^{-1})$, soit une barrière d'anisotropie égale à $E_B/k_B = 89K$ $(62\ cm^{-1})$ [34]. L'enjeu consiste donc à trouver les différentes conditions qui permettent d'accroitre sensiblement la température de blocage T_B, c'est-à-dire, par là-même, la barrière d'anisotropie E_B :

$$T_B \propto E_B = |D|S^2 \qquad \textit{(1.1)}$$

D'après l'Eq. (1.1), et comme nous l'avons déjà évoqué auparavant dans ce chapitre, dans la section (1.2), l'augmentation de la température de blocage nécessite une maîtrise des deux « ingrédients » que sont l'anisotropie magnétique locale (par l'intermédiaire du terme D)[1], et les interactions d'échange entre les centres magnétiques pour obtenir un spin S le plus élevé possible dans l'état fondamental.

La stratégie en apparence la plus attrayante consiste alors à accroître le spin S de la molécule puisque E_B semble varier en S^2 d'après l'Eq. (1.1). C'est la raison pour laquelle les travaux de recherche dans le domaine du magnétisme moléculaire se sont, dans un premier temps, tournés vers la synthèse de molécules à Haut-Spin. Ces efforts ont permis d'obtenir des molécules avec des spins dans l'état fondamental de plus en plus élevés : citons par exemple les complexes $\{CrMn_6\}$ de spin $S = 27/2$ [35], $\{Fe_{19}\}$ $(S = 33/2)$ [36], ou encore, $\{Mn_{25}\}$ $(S = 51/2)$ [37], tandis que le record est actuellement détenu par le complexe $\{Mn_{19}\}$ avec un spin $S = 83/2$ [38]. Il apparaît cependant que certains complexes tels que $\{CrMn_6\}$ ne se comportent pas comme des molécules-aimants du fait de propriétés magnétiques isotropes, tandis que les molécules à Haut-Spin $\{Fe_{19}\}$, $\{Mn_{25}\}$ ou $\{Mn_{19}\}$ ont une barrière d'anisotropie qui ne dépasse pas celle des premières molécules-aimants du type $\{Mn_{12}\}$, à cause d'une trop faible anisotropie magnétique moléculaire. Cette observation fait en réalité apparaître que le paramètre d'anisotropie magnétique de la molécule diminue à mesure que S augmente. Cet effet a notamment été mis en évidence théoriquement par Waldmann [39] et Ruiz [40] qui ont montré que $|D|$ n'est pas indépendant de S, mais semble plutôt varier en S^{-2}, de telle sorte que la barrière d'anisotropie E_B soit en réalité indépendante de S.

Par conséquent, la tendance actuelle est plutôt à l'étude de complexes moléculaires avec un spin plus petit mais présentant une plus grande anisotropie magnétique. Un comportement d'aimant moléculaire a ainsi été observé dans des complexes mononucléaires d'ions de transition présentant une très forte anisotropie magnétique [41-43]. On parle dans ce cas d'ions-aimants (SIM : Single-Ion Magnet). L'utilisation des éléments de terre rare dans les SIM's semble aussi extrêmement prometteuse [44-47] puisque ces éléments admettent un moment orbital élevé, du fait de la faible influence du champ de ligands sur les électrons $4f$, ce qui induit généralement une forte anisotropie magnétique locale.

Pour cette raison, l'étude de l'anisotropie magnéto-cristalline dans les composés moléculaires connaît actuellement un intérêt grandissant dans le domaine du magnétisme moléculaire. En effet, bien que l'on soit arrivé à une compréhension générale satisfaisante des interactions d'échange, grâce notamment aux travaux de Kahn, Mallah et Verdaguer [4, 16, 48-50], cela n'est pas du tout le

[1] Le terme D qui intervient dans l'Eq. (1.1) fait référence au paramètre d'anisotropie uniaxiale totale de la molécule dans son état fondamental. Il est relié aux paramètres d'anisotropie locaux comme nous le verrons dans la section (3.2.1).

cas en ce qui concerne l'anisotropie magnétique dont la nature et l'amplitude restent très difficiles à prévoir, en fonction de l'environnement local et du champ de ligands des ions magnétiques.

Ainsi, un des principaux enjeux consiste actuellement à mieux comprendre, prévoir et maîtriser les causes de l'anisotropie magnéto-cristalline dans ces systèmes. Dans ce contexte, l'étude de complexes mononucléaires paramagnétiques présente un grand intérêt pour appréhender et optimiser l'anisotropie magnétique locale (choix de l'ion, influence de la structure et de la géométrie de coordination, choix du ligand, …). Il est nécessaire de mettre en évidence les caractéristiques structurales qui induisent une forte anisotropie locale (établir des corrélations magnéto-structurales) pour parvenir à un meilleur contrôle du paramètre D. La difficulté réside ensuite dans l'assemblage de ces ions magnétiques pour éventuellement concevoir des molécules-aimants de plus grande nucléarité. L'anisotropie résultante au niveau de la molécule-aimant (composition des anisotropies locales) doit en effet se retrouver renforcée et non réduite (nous évoquerons ce point dans la section 3.2.1).

Le travail présenté dans les chapitres 7 à 9 s'inscrit dans cette optique. Cette partie est en effet consacrée à l'étude de l'anisotropie magnétique, à l'aide de techniques de diffusion de neutrons telles que la diffraction de neutrons polarisés ou la diffusion inélastique des neutrons, dans des complexes mononucléaires et dinucléaire d'ions de transition de Fe^{3+} Bas-Spin, de Co^{2+} Haut-Spin et dans un complexe à transition de spin de Mn^{3+}. L'objectif est de corréler la nature et l'amplitude de l'anisotropie magnétique locale aux caractéristiques structurales des ions et des molécules.

Références bibliographiques

[1] G. Chaboussant, *Nanostructures magnétiques*, Dix moins Neuf (Techniques de l'Ingénieur) RE51, 21 (2005)

[2] O. Fruchart, *Couches minces et nanostructures magnétiques*, Techniques de l'Ingénieur E2, 151 (2007)

[3] M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1225 (1991)

[4] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York (1993)

[5] J.-P. Launay, M. Verdaguer, *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press (2014)

[6] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* 233, 1 (2004)

[7] P. Gütlich, *Eur. J. Chem.*, 581 (2013)

[8] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* 279, 44 (1998)

[9] O. Sato, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5, 203, (2004)

[10] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, *J. Mater. Chem.* 15, 66 (2005)

[11] M. Steiner, J. Villain, C. G. Windsor, *Advances in Physics* 25, 87 (1976)

[12] J. L. Atwood, *Nature Materials* 1, 91 (2002)

[13] D. Roberts, G. Koob, P. Klonoff, H. Fibiger, *Pharmac. Biochem. Behav.* 12, 781 (1980)

[14] L. Néel, *Ann. Phys. Paris* 3, 137 (1948)

[15] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 9213 (1992)

[16] T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* 262, 1554 (1993)

[17] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* 33, 5165 (1994)

[18] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* 268, 397 (1995)

[19] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* 378, 701 (1995)

[20] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5593 (1999)

[21] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* 272, 704 (1996)

[22] S. Tricard, C. Costa-Coquelard, S. Mazerat, E. Rivière, V. Huc, C. David, F. Miserque, P. Jegou, S. Palacin, T. Mallah, *Dalton Trans.* 41, 4445 (2012)

[23] F. A. Frye, D. M. Pajerowski, S. M. Lane, N. E. Anderson, J.-H. Park, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Polyhedron* 26, 2281 (2007)

[24] F. A. Frye, D. M. Pajerowski, J.-H. Park, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.* 20, 5706 (2008)

[25] L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 48, 3360 (2009)

[26] T. Lis, *Acta Cryst. B* 36, 2042 (1980)

[27] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5873 (1991)

[28] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* 365, 141 (1993)

[29] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1804 (1993)

[30] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 268 (2003)

[31] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383, 145 (1996)

[32] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 268 (2003)

[33] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1645 (2003)

[34] C. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. Perlepes, G. Christou, E. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2754 (2007)

[35] A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozkhin, J. L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.* 20, 1 (1996)

[36] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1835 (2000)

[37] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4766 (2004)

[38] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4926 (2006)

[39] O. Waldmann, *Inorg. Chem.* 46, 10035 (2007)

[40] E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose, J. Kortus, *Chem. Commun.*, 52 (2008)

[41] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 1224 (2010)

[42] T. Jurca, A. Farghal, P. H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15814 (2011)

[43] J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 20732 (2011)

[44] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8694 (2003)

[45] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8874 (2008)

[46] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* 2, 2078 (2011)

[47] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3092 (2011)

[48] O. Kahn, *Science* 378, 667 (1995)

[49] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coordination Chemistry Reviews* 190, 1023 (1999)

[50] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 38, 229 (1999)

Chapitre 2

Hamiltonien électronique dans les complexes moléculaires

Pour comprendre et appréhender les propriétés magnétiques des complexes à base moléculaire et plus généralement des composés magnétiques à l'état solide, il est nécessaire de décrire correctement et efficacement le comportement des électrons, bien sûr principaux responsables du magnétisme. Il a fallu attendre l'avènement de la mécanique quantique au cours du 20ème siècle pour pouvoir décrire convenablement le comportement des électrons dans la matière. D'après cette théorie, les électrons (comme tous les objets « quantiques » tels que les particules, les atomes et les molécules) sont complètement décrits par la donnée d'une fonction d'onde ψ qui permet de rendre compte de toutes leurs propriétés physiques. Cette fonction d'onde doit également satisfaire, si le système est dans un état stationnaire, l'équation de Schrödinger dite indépendante du temps :

$$\widehat{\mathcal{H}}\psi = E\psi \qquad \textit{(2.1)}$$

où E désigne l'énergie du système d'électrons, et où $\widehat{\mathcal{H}}$ est un opérateur dit de Hamilton ou simplement hamiltonien qui opère sur la fonction d'onde ψ. Cet opérateur prend en compte l'ensemble des influences d'origine électromagnétique que subissent les électrons et sa donnée est primordiale car, comme l'indique l'Eq. (2.1), les fonctions d'onde ψ et les énergies E sont respectivement les fonctions propres et les valeurs propres de $\widehat{\mathcal{H}}$.

Ce chapitre 2 est dévolu à la manière de décrire ce hamiltonien électronique $\widehat{\mathcal{H}}$. En particulier, il a pour but d'introduire, de manière la plus exhaustive possible, l'ensemble des phénomènes de base qui entrent dans la description des propriétés magnétiques des complexes moléculaires, et plus particulièrement pour ce qui nous intéresse ici, des complexes des ions de transition. Ce chapitre a pour vocation d'être le plus complet possible, de manière à ce qu'on puisse s'y référer tout au long du manuscrit. Le lecteur averti pourra aisément se passer des tous premiers développements (par exemple la section 2.1.1 sur le traitement de l'atome isolé) qu'il est nécessaire néanmoins de rappeler si l'on veut raconter l'histoire complète du magnétisme dans les ions de transition.

2.1 – Termes du hamiltonien électronique

2.1.1 – L'atome isolé

Nous considérons dans un premier temps le cas simple d'un système atomique isolé, c'est-à-dire un système « fermé » dans lequel chaque électron subit uniquement l'influence du noyau atomique et des autres électrons, mais aucune autre influence extérieure. Le hamiltonien électronique d'un tel système, en champ nul, s'écrit habituellement sous la forme d'une somme de trois contributions que l'on note :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{ee} + \hat{\mathcal{H}}_{so} \quad (atome\ isolé\ en\ champ\ nul) \tag{2.2}$$

Le terme dominant $\hat{\mathcal{H}}_0$ désigne le hamiltonien des électrons indépendants, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électrostatique due à l'attraction nucléaire pour chaque électron. Il peut s'écrire sous la forme d'une somme de hamiltoniens mono-électroniques :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i{}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \right) \tag{2.3}$$

où $\hat{p}_i$ désigne l'opérateur de quantité de mouvement de l'électron i, Z est le numéro atomique de l'atome et r_i est la distance qui sépare l'électron i du noyau (ce dernier étant considéré comme fixe, à l'origine du repère, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer). La première correction apportée à ce terme $\hat{\mathcal{H}}_0$ dans l'Eq. (2.2) est liée à l'interaction de répulsion coulombienne intra-atomique entre les électrons notée $\hat{\mathcal{H}}_{ee}$. On peut écrire cette contribution sous la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ee} = \sum_{i>k} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|} \tag{2.4}$$

où la sommation s'effectue sur toutes les paires d'électrons de l'atome. Enfin, la dernière correction $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ à prendre en compte, d'origine relativiste, se rapporte à l'interaction de couplage qui existe entre le moment cinétique orbital et de spin pour chaque électron individuel. Son expression peut prendre la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = \sum_i \xi_i(r) \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i \tag{2.5}$$

où $\xi_i(r)$ est une fonction radiale associée à l'électron i qui dépend principalement du potentiel d'interaction coulombienne avec le noyau tandis que $\boldsymbol{l}_i$ et $\boldsymbol{s}_i$ sont respectivement les moments cinétiques orbital et de spin de l'électron (normalisés par $\hbar$).

2.1.1.1 – L'atome hydrogénoïde : états à un électron

Un cas particulièrement simple à traiter (cas d'école) est celui d'un atome possédant un seul électron, qu'on appelle atome hydrogénoïde en référence à l'atome d'hydrogène. Au premier ordre, seul le hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$ donné par l'Eq. (2.3) est à considérer, et l'équation de Schrödinger :

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \phi_{n,l,m_l} = E_n^{(0)} \phi_{n,l,m_l} \tag{2.6}$$

peut alors être résolue de manière analytique seulement dans ce cas précis. Sa résolution conduit à des fonctions d'onde propres à un électron, appelées orbitales. Elles s'écrivent sous la forme du produit d'une fonction radiale $R_{n,l}(r)$, qui ne dépend que de la distance r entre l'électron et le noyau, et d'une fonction angulaire $\mathcal{Y}_l^{m_l}(\theta,\varphi)$, appelée harmonique sphérique, qui dépend uniquement de ses positions angulaires θ et φ dans un système de coordonnées sphériques centré sur le noyau :

$$\phi_{n,l,m_l}(\boldsymbol{r}) = R_{n,l}(r)\,\mathcal{Y}_l^{m_l}(\theta,\varphi) \qquad \textbf{(2.7)}$$

Ces fonctions d'onde orbitales à un électron sont quantifiées et dépendent de trois nombres quantiques : $n \geq 1$ le nombre quantique principal, $0 \leq l < n$ le nombre quantique secondaire ou azimutal et $-l \leq m_l \leq l$ le nombre quantique magnétique ; l et m_l étant les nombres quantiques associés respectivement aux opérateurs de moment cinétique orbital $\hat{l}^2$ et $\hat{l}_z$ de l'électron.

L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque de spin caractérisé par le nombre quantique $s_e = 1/2$. Ce moment cinétique, mis en évidence expérimentalement pour la première fois en 1922 par Stern et Gerlach, est d'origine purement quantique et ne possède pas d'équivalent en mécanique classique. En négligeant au premier ordre le couplage spin-orbite, la fonction d'onde spin-orbitale de l'électron peut s'écrire comme le produit de sa fonction d'onde orbitale par sa fonction d'onde de spin χ_{m_s} :

$$\psi_{n,l,m_l,m_s} = \phi_{n,l,m_l}\,\chi_{m_s} \qquad \textbf{(2.8)}$$

où m_s est le nombre quantique magnétique de spin de l'électron qui peut prendre les valeurs $\pm 1/2$.

2.1.1.2 - L'atome poly-électronique

Dans un atome à Z électrons intervient le terme de répulsion coulombienne $\widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ de l'Eq. (2.4) qui agit en $e^2/|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|$ sur les différentes paires d'électrons. Le problème fait alors intervenir plus de deux particules en interaction et il n'est plus possible de le résoudre de manière exacte. La résolution de l'équation de Schrödinger est alors nécessairement approchée.

Une approximation couramment employée consiste à considérer que les électrons évoluent dans un potentiel pour lequel l'attraction du noyau est partiellement compensée par la distribution de charge des $Z-1$ autres électrons [1]. Dans le cadre de cette approximation, on peut ainsi considérer que chaque électron i évolue dans un potentiel dit central $V_c(r_i)$ ne dépendant que de sa distance r_i par rapport au noyau et prenant en compte l'effet moyen de la répulsion des autres électrons. De cette façon, on se ramène à la résolution d'un problème de particules indépendantes pour lequel le hamiltonien s'écrit comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques, comme dans le cas de l'atome hydrogénoïde :

$$\widehat{\mathcal{H}}_0^{'} = \sum_{i=1}^{Z}\left(\frac{\hat{p}_i^{\,2}}{2m_e} + V_c(r_i)\right) \qquad \textbf{(2.9)}$$

Le hamiltonien (2.9) conduit alors de nouveaux états spin-orbitaux à un électron ψ_{n,l,m_l,m_s}. Aussi, contrairement au cas de l'atome hydrogénoïde et comme $V_c(r_i)$ n'est pas un potentiel coulombien (il ne varie pas en $1/r$), les énergies propres $E_{n,l}$ du hamiltonien (2.9) dépendent cette fois des deux nombres quantiques n et l, mais restent indépendantes de m_l car le potentiel est toujours à

symétrie sphérique. Il se trouve que l'ordre dans lequel se succèdent les différents niveaux d'énergie est approximativement le même pour tous les atomes.

On appelle alors sous-couche (n, l)[2] l'ensemble des états individuels associés à une même énergie $E_{n,l}$ et configuration électronique, l'ensemble des sous-couches occupées avec, pour chacune d'elles, le nombre d'électrons qui s'y trouvent. La configuration électronique fondamentale de l'atome est alors obtenue lorsque les Z électrons occupent les états individuels les plus bas en énergie, de manière compatible avec le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique ψ_{n,l,m_l,m_s}. Le nombre maximum d'électrons d'une sous-couche (n, l) est par conséquent égal au degré de dégénérescence $2(2l + 1)$, où le facteur deux provient du spin. Une autre manière complètement équivalente est de dire que la fonction d'onde poly-électronique totale ψ_{poly} doit être antisymétrique par l'échange de deux électrons. Une façon de respecter cette condition d'antisymétrie est d'écrire cette fonction d'onde électronique totale sous la forme d'un déterminant de Slater des états spin-orbitaux à un électron $\psi_1, \ldots, \psi_Z$:

$$\psi_{poly} = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_Z(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(Z) & \cdots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix} \qquad \textit{(2.10)}$$

On peut montrer que, pour une sous-couche complète, le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin des électrons s'annulent exactement. Le magnétisme des ions et des atomes est donc essentiellement dû à l'existence d'une sous-couche électronique incomplète. Une configuration pour laquelle toutes les sous-couches sont pleines est non-dégénérée, c'est-à-dire qu'il n'existe qu'un seul déterminant de Slater associé à ce niveau d'énergie. En revanche, une configuration qui comprend une sous-couche non-saturée est dégénérée.

2.1.1.3 – Couplage des moments cinétiques dans un atome isolé – termes et multiplets

Examinons maintenant le cas des sous-couches électroniques non saturées, le plus intéressant pour ce qui est du magnétisme. Nous évoquerons ici plus particulièrement le cas des ions de transition et donc de la sous-couche d. La question est de savoir comment vont se répartir les électrons sur cette sous-couche incomplète (cinq fois dégénérées dans le cas d'un électron d). Nous allons voir dans cette partie que le peuplement de la dernière sous-couche est déterminé à la fois par le terme de répulsion coulombienne intra-atomique $\widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ et par le terme de couplage spin-orbite $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$. Ces deux contributions vont avoir pour effet de lever au moins partiellement la dégénérescence des configurations et conduire à de nouveaux états appelés respectivement termes et multiplets.

La levée de dégénérescence d'une configuration électronique peut être déterminée comme si elle résultait des différentes interactions de couplage des moments cinétiques entre les électrons de la sous-couche non-saturée. Les moments cinétiques électroniques peuvent en effet interagir entre eux et donner lieu à des couplages du type spin-spin $\boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$, orbite-orbite $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{l}_j$, spin-autre orbite $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$ (où i et j désignent ici des électrons différents) et même spin-orbite $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$ pour un même électron. Il apparaît, en réalité, que les interactions entre électrons différents du type $\boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$, $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{l}_j$

[2] que l'on écrit aussi en notation spectroscopique sous la forme : $n\Gamma$ où $\Gamma = s, p, d, f, \ldots$ pour $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$

et $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$[3] sont pilotées par le hamiltonien de répulsion coulombienne entre les électrons $\widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ donné par l'Eq. (2.4), tandis que les couplages du type $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$ pour un même électron sont pris en compte par le terme de spin-orbite $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$ défini par l'Eq. (2.5).

Dès lors, deux principaux schémas de couplage existent pour combiner – de manière simplifiée – ces moments cinétiques entre eux et ainsi déterminer l'état de plus basse énergie d'une configuration donnée. La validité de ces deux schémas de couplage, appelés couplage Russell-Saunders (ou couplage $L-S$) et couplage $j-j$, vont dépendre de l'importance relative des opérateurs $\widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$.

2.1.1.3.1 - Le schéma de couplage $j-j$ $\left(\widehat{\mathcal{H}}_{so} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{ee}\right)$

Dans le cas du schéma de couplage $j-j$ des moments cinétiques électroniques, on part de l'hypothèse que les interactions spin-orbite dominent devant tous les autres types de couplage ; en clair que l'interaction de spin-orbite domine devant les interactions intra-atomiques entre les électrons : $\widehat{\mathcal{H}}_{so} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$. Cette condition est respectée pour les atomes lourds (typiquement $Z > 40$) tels que les métaux de terre rare où le champ électrostatique nucléaire est tellement important que les interactions entre électrons deviennent presque négligeables. Il est alors possible de considérer en première approximation que les électrons évoluent de manière indépendante et il convient de définir, pour chaque électron i, un moment cinétique total $\boldsymbol{j}_i$ défini comme la somme vectorielle de son moment cinétique orbital et de son moment de spin :

$$\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{l}_i + \boldsymbol{s}_i \qquad (2.11)$$

Nous pouvons ensuite coupler entre eux tous ces moments cinétiques individuels $\boldsymbol{j}_i$ pour donner le moment cinétique total $\boldsymbol{J}$ de l'atome défini tel que :

$$\boldsymbol{J} = \sum_i \boldsymbol{j}_i \qquad (2.12)$$

Nous ne développerons pas davantage ce schéma de couplage puisqu'il n'est que très peu utilisé en pratique car il nécessite une algèbre assez complexe [2] et est de toute façon non-valide pour les ions de transition de la 1ère série.

2.1.1.3.2 - Le schéma de couplage Russell-Saunders (ou couplage $L-S$) $\left(\widehat{\mathcal{H}}_{ee} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{so}\right)$

Pour les atomes plus légers (typiquement $Z < 40$) tels que les métaux de transition, un autre schéma de couplage des moments cinétiques, appelé couplage de Russell-Saunders ou encore couplage $L-S$ doit être adopté. Il repose sur la supposition inverse que les interactions de répulsion intra-atomiques entre les électrons sont prédominantes devant les couplages de type spin-orbite ($\widehat{\mathcal{H}}_{ee} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{so}$). Dans le cadre du schéma de couplage Russell-Saunders, l'effet du spin-orbite est si petit qu'il est traité comme une perturbation des états spin-orbitaux $|L,S\rangle$ (termes) issus de $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$.

[3] Il apparaît généralement que les interactions du type spin-autre orbite $\boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_j$ sont toujours très petites devant toutes les autres et sont donc toujours négligées en pratique.

Les forces électrostatiques entre les électrons étant prédominantes ici, on considère les électrons en bloc, comme formant un « super-électron », dont le moment cinétique orbital total $\boldsymbol{L}$ et le moment cinétique de spin total $\boldsymbol{S}$ sont respectivement donnés par la somme des moments orbitaux et de spin des électrons individuels :

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l}_i \quad et \quad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s}_i \tag{2.13}$$

La somme dans l'Eq. (2.13) peut se limiter uniquement aux électrons de la sous-couche non saturée. On peut aisément montrer que, si on néglige pour l'instant le terme de couplage spin-orbite, les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{S}^2$ commutent avec le hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$. En d'autres mots, les nombres quantiques L et S qui caractérisent les états propres et valeurs propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{S}^2$ sont jusque-là de bons nombres quantiques et ils permettent de caractériser chacun des états propres de $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$. On donne à ces états spin-orbitaux poly-électroniques $|L, S\rangle$ le nom de termes. Chaque terme est représenté par la notation ${}^{2S+1}\Gamma$ où $2S+1$ est la dégénérescence de spin et Γ une lettre majuscule $S, P, D, F, G, \ldots$ selon que L vaut $0, 1, 2, 3, 4, \ldots$

Ainsi, pour une configuration électronique d^n donnée pour un métal de transition, il peut exister une multitude de termes (voir Tableau 2-1), selon les valeurs que peuvent prendre les nombres quantiques L et S. Le terme de plus basse énergie peut être déterminé facilement à partir des deux premières règles empiriques de Hund : le terme fondamental est celui qui possède la plus forte multiplicité de spin et à multiplicité de spin égal, celui qui possède la plus grande multiplicité orbitale.

Configuration électronique	Termes
d^0 et d^{10}	^1S
d^1 et d^9	^2D
d^2 et d^8	^3F, ^3P, ^1D, ^1G, ^1S
d^3 et d^7	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P
d^4 et d^6	^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S

Tableau 2-1 – Ensemble des termes issus des différentes configurations électroniques d^n. Pour chaque configuration, les termes ont été classés par ordre croissant d'énergie (au moins pour les premiers termes).

Chaque terme $|L, S\rangle$ provenant d'une configuration électronique donnée, pour un ion de transition d, possède une énergie qui peut s'exprimer sous la forme d'une combinaison linéaire de trois paramètres A, B et C appelés paramètres de Racah [3, 4]. Ces paramètres, tous positifs, sont déterminés de manière semi-empirique en faisant correspondre ces expressions aux énergies observées expérimentalement pour les différents termes. Ils permettent de quantifier l'influence des répulsions inter-électroniques sur l'énergie des termes et sont donc l'expression quantitative des concepts à l'origine des règles de Hund. La Figure 2-2 montre par exemple les différents termes (pour lesquels les niveaux d'énergie sont exprimés en fonction des trois paramètres de Racah) issus de la configuration d^2.

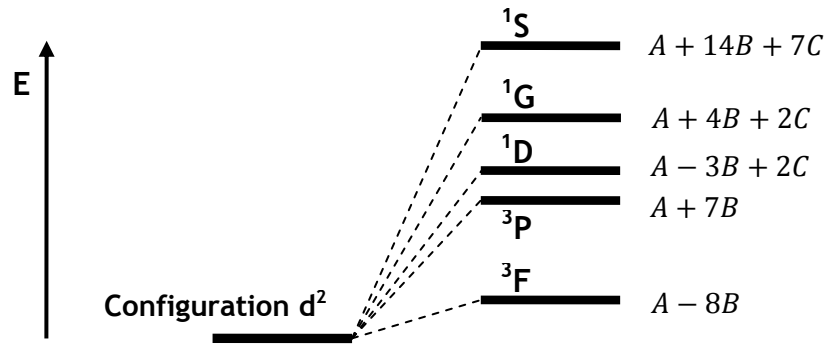


Figure 2-2 – Représentation des différents termes issus de la configuration électronique d².

Dans les ions de transition, le paramètre A est commun pour tous les termes si bien qu'il n'intervient pas dans l'expression des énergies relatives. De même, si nous nous intéressons uniquement aux valeurs relatives des énergies des deux termes triplets ^{3}F et ^{3}P, le paramètre C n'intervient pas non plus. Il est à noter également qu'une bonne approximation consiste en général à poser : $C \approx 4B$ [3], si bien que l'effet des interactions inter-électroniques peut souvent être quantifié à partir du seul paramètre B.

Si L et S sont de bons nombres quantiques pour le hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$, il n'en est plus de même lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite[4]. Dans le cadre du schéma de couplage des moments cinétiques de type Russell-Saunders, où on considère que les termes $|L, S\rangle$ sont suffisamment éloignés en énergie et donc n'interagissent pas entre eux, l'action du couplage spin-orbite sur les termes issus de $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ prend la forme du hamiltonien phénoménologique suivant :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{so} = \lambda \, \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} \qquad \textit{(2.14)}$$

où λ est la constante de couplage spin-orbite poly-électronique, associée au terme $|L, S\rangle$ considéré. Cette constante peut être reliée au paramètre de couplage spin-orbite défini pour un électron ξ_{nl} dans la sous-couche (n, l)[5], toujours positif et caractéristique d'une configuration donnée, par la relation [2] :

$$\lambda = \pm \frac{\xi_{nl}}{2S} \qquad \textit{(2.15)}$$

Le signe (+) dans l'Eq. (2.15) est valide pour une sous-couche moins qu'à moitié remplie et le signe (−) dans le cas contraire. Les constantes de couplage mono-électronique ξ_{nl} et atomique λ sont donc toutes les deux positives dans le cas d'une sous-couche électronique moins qu'à moitié pleine. Dans le cas contraire, une couche plus qu'à moitié remplie d'électrons peut être vue comme un ensemble de trous (électrons chargés positivement) dans une couche pleine si bien que la constante λ est négative.

Il est alors naturel de définir un moment cinétique atomique total $\boldsymbol{J}$ comme la somme vectorielle du moment cinétique orbital total et du moment cinétique de spin total :

[4] Les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{S}^2$ ne commutent pas avec le hamiltonien total donné par l'Eq. (2.2) et en particulier avec l'opérateur de couplage spin-orbite.

[5] $\xi_{nl} = \int_0^\infty R_{n,l}^*(r)\xi(r)R_{n,l}(r)r^2 dr$ où $R_{nl}(r)$ désigne la partie radiale de la fonction d'onde orbitale de l'électron et $\xi(r)$ est la fonction radiale introduite dans l'Eq. (2.5).

$$\boldsymbol{J = L + S} \qquad \textit{(2.16)}$$

de telle sorte que l'opérateur $\hat{J}^2$ commute avec l'opérateur $\widehat{\mathcal{H}}_{so}$ donné par (2.14). Le nombre quantique J qui détermine les états propres et les valeurs propres de $\hat{J}^2$, et qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre $|L-S|$ et $L+S$ par sauts d'une unité, est dès lors un bon nombre quantique. L'effet du couplage spin-orbite va être de lever la dégénérescence de ces termes en états multiplets qui sont complètement déterminés par la donnée des trois nombres quantiques $|J, L, S\rangle$, aussi notés sous la forme ${}^{2S+1}\Gamma_J$. Les valeurs propres de l'opérateur (2.14) sont données par :

$$E_{so} = \langle \widehat{\mathcal{H}}_{so} \rangle = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \qquad \textit{(2.17)}$$

Pour un terme donné, le multiplet de plus basse énergie est donné par la troisième règle de Hund qui stipule que $J = L + S$ si la couche de valence est plus qu'à moitié pleine ($\lambda < 0$) et $J = |L - S|$ dans le cas contraire ($\lambda > 0$). La Figure 2-3 montre, à titre d'exemple, la levée de dégénérescence du terme fondamental ³F sous l'effet du couplage spin-orbite.

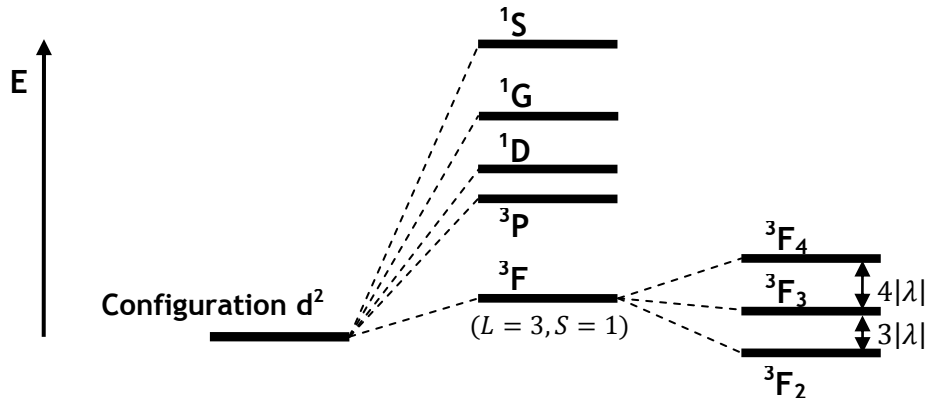


Figure 2-3 – Représentation des états multiplets issus du terme fondamental ³F de la configuration d².

2.1.2 - Atome engagé dans un solide (une molécule)

Si l'on considère maintenant un atome ou un ion engagé dans un édifice cristallin, c'est-à-dire qui subit l'influence des atomes environnants, il convient en général de considérer deux nouvelles contributions au hamiltonien électronique $\widehat{\mathcal{H}}$ de l'Eq. (2.2).

La première fait référence à la modification du potentiel électrostatique local, au niveau du site atomique, engendrée par la présence des atomes voisins et des différentes charges du réseau. La brisure de la symétrie sphérique de l'atome libre au profit de la symétrie du réseau, par l'intermédiaire de ce potentiel (répulsion coulombienne inter-atomique), correspond à ce que l'on appelle habituellement l'effet du champ électrique cristallin. Le hamiltonien du champ cristallin noté $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$ prend la forme générale suivante :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{cc} = \sum_i -e\phi_i \qquad \textit{(2.18)}$$

où $-e$ est la charge de l'électron et ϕ_i le potentiel électrostatique ressenti par chaque électron i de la sous-couche considérée. Cet opérateur va avoir pour effet de lever la dégénérescence des états atomiques orbitaux puisque l'énergie électrostatique des orbitales sera cette fois différente, car dépendante de son orientation dans l'espace. Dans les complexes de coordination des métaux de transition, la théorie qui permet de prévoir et de quantifier la modification des niveaux d'énergie de l'ion métallique libre sous l'influence des atomes voisins est appelée la théorie du champ des ligands. Elle est à la base de la plupart des méthodes d'interprétation des propriétés spectroscopiques et magnétiques de ces composés. L'action du champ cristallin sur les états orbitaux d des ions de transition sera traitée dans la section (2.2) de ce chapitre.

L'autre contribution qui peut éventuellement apparaître est liée au couplage d'échange (ou de super-échange) qui peut exister entre les moments cinétiques de spin (s'ils sont non nuls) de l'atome en question et de ses voisins. Cette interaction d'échange spin-spin $\widehat{\mathcal{H}}_{ex}$, à caractère purement quantique, a pour origine les effets combinés de la répulsion coulombienne inter-atomique et du principe d'exclusion de Pauli (postulat d'anti-symétrisation de la fonction d'onde globale d'un système d'électrons). Cette contribution sera évoquée dans la section (2.4). D'autres couplages de moments cinétiques inter-atomiques de type orbite-orbite ou même spin-orbite peuvent également exister mais sont en général totalement négligeables.

Enfin, pour être complet, une dernière contribution à considérer (que l'ion soit libre ou engagé dans un édifice cristallin) est liée à l'application d'un champ magnétique externe $\boldsymbol{B}_0$. Le hamiltonien magnétique associé $\widehat{\mathcal{H}}_m$ permet de rendre compte des deux phénomènes magnétiques qui sont directement induits par l'application d'un champ, à savoir le diamagnétisme et le paramagnétisme. L'effet de ce hamiltonien est décrit dans la section (2.5) de ce chapitre.

Finalement, le hamiltonien électronique d'un atome engagé dans un solide ou une molécule peut s'écrire, sous l'influence d'un champ magnétique, comme la somme des six termes :

$$\boxed{\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee} + \widehat{\mathcal{H}}_{so} + \widehat{\mathcal{H}}_{cc} + \widehat{\mathcal{H}}_{ex} + \widehat{\mathcal{H}}_m} \quad (atome\ dans\ un\ solide) \qquad \textbf{(2.19)}$$

Dans la suite, nous partirons le plus souvent possible de cette expression générale (2.19) du hamiltonien électronique pour tenter de décrire l'ensemble des propriétés magnétiques observées dans les complexes de coordination.

2.1.3 – Importance relative du champ cristallin et du couplage spin-orbite par rapport aux autres interactions

Le hamiltonien électronique général donné par l'Eq. (2.19) comporte un certain nombre de termes, qui n'ont cependant pas le même ordre de grandeur selon le type d'ion magnétique considéré (ion de transition, terre rare). Nous allons ici examiner l'ordre de grandeur de ces différents termes et voir que leur importance relative joue un rôle essentiel dans la description de leurs propriétés magnétiques.

Les termes $\widehat{\mathcal{H}}_0$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{ee}$ dominent en général devant tous les autres termes du hamiltonien (2.19) et sont de l'ordre de l'électronvolt, c'est-à-dire de la dizaine de milliers de cm^{-1}. Inversement, les termes d'échange $\widehat{\mathcal{H}}_{ex}$ et lié au champ magnétique $\widehat{\mathcal{H}}_m$ sont d'ordinaire très petits par rapport aux

autres contributions : ils sont généralement de l'ordre du cm^{-1} ou de la dizaine de cm^{-1}. Enfin, les contributions dues au champ cristallin $\hat{\mathcal{H}}_{cc}$ et au couplage spin-orbite $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ sont quant à elles habituellement intermédiaires même si leur importance relative peut varier assez nettement d'un ion magnétique à un autre.

Le champ électrique cristallin a par exemple un effet important pour les ions de transition qui ont leurs électrons « magnétiques » sur les orbitales $3d$ situées relativement loin du noyau et donc très sensibles au potentiel engendré par les atomes environnants. Ce cas est différent par rapport à celui des ions de terre rare pour lesquels les orbitales magnétiques $4f$ sont enfouies à l'intérieur de l'ion et écrantées par les couches pleines supérieures $5s^2 5p^6$. Elles sont par conséquent beaucoup moins affectées par ce potentiel électrostatique cristallin. Ce fait est illustré dans la Figure 2-4 où la densité radiale de probabilité de présence des électrons (carré de la fonction d'onde radiale) est représentée en exemple dans le cas du Cobalt ($3d$) et du Gadolinuim ($4f$).

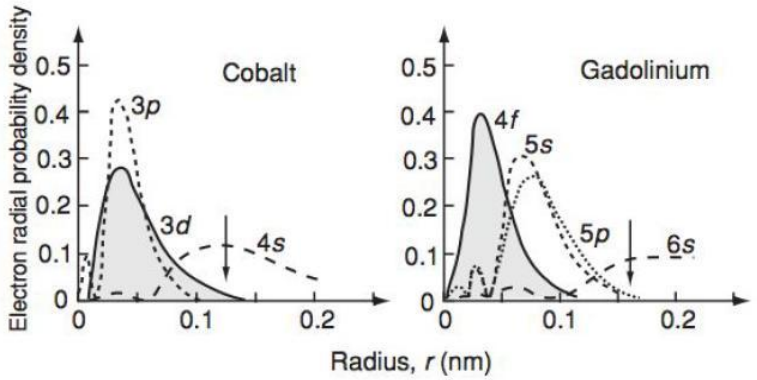


Figure 2-4 – Densité radiale de probabilité de présence des électrons dans le cas du Cobalt (ion de transition $3d$) et du Gadolinuim (terre rare $4f$).

Dans les ions de terre rare, l'effet du champ cristallin est très petit devant le couplage spin-orbite[6] si bien qu'il peut être totalement négligé ou traité en tant que perturbation des états $|J, M_J\rangle$ issus du couplage spin-orbite. Il est alors traité au même ordre de perturbation que les interactions d'échange éventuelles ou de l'effet Zeeman :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ee} \approx \hat{\mathcal{H}}_{so} \gg \hat{\mathcal{H}}_{cc} \approx \hat{\mathcal{H}}_{ex} \approx \hat{\mathcal{H}}_{m} \quad (ions\ de\ terre\ rare) \qquad \textbf{(2.20)}$$

Pour cette raison, les ions de terre rare peuvent être traités, du point de vue magnétique, en très bonne approximation comme des ions isolés.

Dans le cas des ions de transition (sous-couche d), l'effet du champ cristallin surpasse toujours le couplage spin-orbite ($\hat{\mathcal{H}}_{cc} \gg \hat{\mathcal{H}}_{so}$) et entre directement en compétition avec l'interaction coulombienne intra-atomique entre les électrons $\hat{\mathcal{H}}_{ee}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ee} \approx \hat{\mathcal{H}}_{cc} \gg \hat{\mathcal{H}}_{so} > \hat{\mathcal{H}}_{ex} \approx \hat{\mathcal{H}}_{m} \quad (ions\ de\ transition) \qquad \textbf{(2.21)}$$

Pour ces ions, le couplage spin-orbite est deux ordres de grandeur plus petit que $\hat{\mathcal{H}}_{ee}$ et $\hat{\mathcal{H}}_{cc}$ si bien qu'il est toujours traité en perturbation des états du champ cristallin. Les ordres de grandeur des différents termes du hamiltonien électronique (2.19), pour un ion de transition $3d$, sont résumés dans le Tableau 2-5.

[6] L'action du couplage spin-orbite augmente fortement avec le numéro atomique Z (généralement en Z^4) et est donc, dans le même temps, une contribution importante dans les métaux de terre rare.

Contributions	Ordre de grandeur
Termes (ion libre) $\widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{ee}\ (B)$	$\sim 10\ 000\ cm^{-1}$
Champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}\ (\Delta_{oct})$	$\sim 10\ 000\ cm^{-1}$
Couplage spin-orbite $\widehat{\mathcal{H}}_{so}\ (\lambda)$	$50 - 400\ cm^{-1}$
Couplage d'échange $\widehat{\mathcal{H}}_{ex}\ (\mathcal{J})$	$1 - 50\ cm^{-1}$
Champ magnétique $\widehat{\mathcal{H}}_m\ (\mu_B B)$	$\sim 1\ cm^{-1}$

Tableau 2-5 – Récapitulatif de l'ordre de grandeur des différentes contributions au hamiltonien électronique dans les complexes des ions de transition $3d$.

Une des particularités des complexes des ions de transition est que l'effet du champ de ligands est du même ordre de grandeur que le terme de répulsion coulombienne intra-atomique ($\widehat{\mathcal{H}}_{ee} \approx \widehat{\mathcal{H}}_{cc}$). Dans les complexes des ions de transition de configuration $d^4 - d^7$ en géométrie octaédrique, il est alors possible d'observer soit un état fondamental dit « Haut-Spin » si $\widehat{\mathcal{H}}_{ee} > \widehat{\mathcal{H}}_{cc}$ ou un état fondamental « Bas-Spin » dans le cas contraire ($\widehat{\mathcal{H}}_{cc} > \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$). Dans certains de ces complexes, la compétition entre ces deux contributions est tellement subtile qu'il est possible de transiter d'un état à l'autre sous l'action d'un stimulus extérieur (variation de température, de pression, de champ magnétique ou même par irradiation lumineuse). Nous évoquerons plus en détails cet effet dans la section 2.3 de ce chapitre.

2.2 – Le champ électrique cristallin – effet sur les états orbitaux d

Dans le cas d'un ion isolé, nous avons vu (section 2.1.1) que les fonctions d'onde orbitales à un électron ϕ_{n,l,m_l} s'écrivent sous la forme du produit d'une fonction radiale $R_{n,l}(r)$ et d'une fonction angulaire $\mathcal{Y}_l^{m_l}(\theta,\varphi)$ (voir Eq. (2.7)). Les fonctions $\mathcal{Y}_l^{m_l}(\theta,\varphi)$, solutions des équations de Laplace, sont appelées harmoniques sphériques. Dans le cas d'un électron $(l = 2)$, ces fonctions angulaires (normalisées) prennent la forme suivante :

$$\mathcal{Y}_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)\ ;\ \mathcal{Y}_2^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}\ ;\ \mathcal{Y}_2^{\pm 2} = \mp\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi} \qquad \textit{(2.22)}$$

En l'absence d'un champ électrique cristallin (atome isolé) et d'un champ magnétique appliqué, la probabilité pour l'électron d'occuper les $2m_l + 1$ orbitales est la même et on montre alors que la distribution spatiale de l'électron est sphérique car [1] :

$$\left|\sum_{m_l} \mathcal{Y}_l^{m_l}(\theta,\varphi)\right|^2 = constante \qquad \textit{(2.23)}$$

Comme nous allons le voir dans la suite, l'effet d'un champ électrique engendré par les atomes environnants va briser la symétrie sphérique de l'ion libre, et cet abaissement de symétrie est associé à une levée de dégénérescence, au moins partielle, des états orbitaux d (le champ cristallin n'agit pas sur les états de spin). Les nouvelles fonctions d'onde orbitales à un électron, états propres du champ cristallin, ne seront donc plus celles de l'ion libre (proportionnelles aux harmoniques

sphériques $\mathcal{Y}_l^m$) mais des hybridations de ces états. Nous allons également voir que cette levée de dégénérescence des états orbitaux d a pour conséquence d'éteindre, au moins partiellement, le moment orbital dans ces nouveaux états du champ cristallin. Cet effet est particulièrement fort pour les ions de transition puisque, comme nous l'avons déjà vu, les électrons d subissent fortement le potentiel engendré par les ligands.

2.2.1 - La théorie du champ cristallin

Pour quantifier l'influence du champ de ligands sur les états orbitaux d des ions de transition, il nous faut calculer les éléments de matrice $\langle d_i|\widehat{\mathcal{H}}_{cc}|d_j\rangle$ de l'opérateur $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$ dans la base des fonctions d'onde orbitales d qui s'écrivent sous la forme : $d_i = R_{n,2}\mathcal{Y}_2^i$. La détermination des niveaux d'énergie du champ électrique cristallin nécessite donc de connaître explicitement la forme du potentiel cristallin. Dans la théorie du champ cristallin, développée dans les années 1930 par Bethe et Van Vleck, les ligands ne sont pas considérés explicitement, mais sont simplement décrits sous la forme de charges électriques ponctuelles négatives q_L, situées au sommet d'un polyèdre régulier autour du cation métallique. Considérant cette hypothèse, le hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$ qui décrit l'effet du champ cristallin peut s'écrire simplement de la manière suivante :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{cc} = \sum_i -e\phi_i = \frac{-eq_L}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i\sum_L \frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_L|} \qquad \textit{(2.24)}$$

où $q_L < 0$ désigne la charge électrique du ligand L situé au point $\boldsymbol{R}_L$ et $\boldsymbol{r}_i$ est la position de l'électron i de la couche de valence. Le potentiel électrostatique total doit naturellement satisfaire l'équation de Poisson :

$$\Delta\phi(\boldsymbol{r}) = -\frac{\rho_L(\boldsymbol{r})}{\varepsilon_0} \qquad \textit{(2.25)}$$

où $\rho_L(\boldsymbol{r})$ désigne la densité de charge au point $\boldsymbol{r}$ des ligands. Puisqu'il n'y a pas de recouvrement entre orbitales voisines, comme on le suppose dans la théorie du champ cristallin (liaisons purement ioniques) ; on peut poser $\rho_L(\boldsymbol{r}) = 0$ et le potentiel obéit alors à l'équation de Laplace $\Delta\phi(\boldsymbol{r}) = 0$. De manière générale, il est donc possible d'écrire ce potentiel cristallin $\phi(\boldsymbol{r})$ sous la forme d'un développement en série d'harmoniques sphériques centrées sur l'ion métallique [2] :

$$\boxed{\phi(r,\theta,\varphi) = \sum_k \sum_{m=-k}^{k} A_{k,m} r^k \mathcal{Y}_k^m(\theta,\varphi)} \qquad \textit{(2.26)}$$

où les $A_{k,m}$ sont des termes appelés paramètres de champ cristallin, qui dépendent uniquement de l'environnement local de l'ion, c'est-à-dire des coordonnées des ligands. Ses coefficients sont donnés par l'expression [2] :

$$A_{k,m} = \frac{4\pi}{2k+1}\sum_L \frac{-eq_L}{4\pi\varepsilon_0 a^{k+1}}\mathcal{Y}_k^{m*}(\theta,\varphi) \qquad \textit{(2.27)}$$

où a désigne ici la distance moyenne métal-ligand. Le nombre de termes dans la série (2.26) est limité par la symétrie locale de l'ion et est d'autant plus faible que la symétrie est élevée. On montre ainsi que la sommation ne s'effectue que pour des valeurs de k pairs et s'annule si $k > 2l$ où l est le nombre quantique orbital de la couche considérée [2, 5]. Pour la couche $3d$, la somme

dans l'Eq. (2.26) se limite ainsi uniquement aux termes $k = 2$ et $k = 4$. Le terme sphérique d'ordre zéro ($k = 0$) est une constante qui n'affecte pas la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et qui pourra donc être négligée dans tous les cas.

REMARQUE : Il existe différentes formes équivalentes à l'expression (2.26) pour exprimer le potentiel électrostatique engendré par les ligands environnants. Une forme couramment rencontrée est celle utilisant les opérateurs équivalents de Stevens $\hat{O}_k^m(\hat{L}_z, \hat{L}_\pm)$ qui s'expriment en fonction des opérateurs de moment cinétique $\hat{L}_z$, $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$:

$$\phi(r,\theta,\varphi) = \sum_k \sum_{m=0}^{k} B_k^m \hat{O}_k^m(\hat{L}_z, \hat{L}_\pm) \qquad \textit{(2.28)}$$

où les B_k^m sont des constantes qui sont les plus souvent considérées comme des paramètres libres. Cette méthode, proposée par Stevens [6], repose sur le théorème de Wigner-Eckart qui implique la proportionnalité entre les opérateurs ayant les mêmes symétries. C'est pour cette raison qu'il est possible d'obtenir des relations entre les produits de coordonnées spatiales et des opérateurs de moment cinétique. Les expressions des opérateurs $\hat{O}_k^m$ en fonction des opérateurs de moment cinétique sont tabulées. L'expression du potentiel en termes des opérateurs équivalents de Stevens a l'avantage de prendre une forme relativement simple et d'être pratique pour effectuer les calculs, puisque ces opérateurs sont construits à l'aide de simples produits de matrices des opérateurs de moment cinétique.

2.2.2 - Electron d dans un réseau de symétrie cubique : états du champ cristallin

Pour illustrer notre propos, nous allons considérer le cas d'un champ cristallin de symétrie cubique. Le nombre de charges voisines (ligands) à considérer peut être au nombre de quatre (disposées au sommet d'un tétraèdre), six (octaèdre) ou huit (cube). Comme toutes ces dispositions sont basées sur la symétrie cubique (un tétraèdre et un octaèdre peuvent être inscrits dans un cube), on utilise généralement le terme générique de champ cubique. En symétrie purement cubique, le terme de plus bas degré dans l'Eq. (2.26) est d'ordre 4. Dans le cas par exemple d'une symétrie octaédrique (O_h), les opérations de symétrie du groupe ponctuel local de l'ion, qui laissent le potentiel invariant, conduisent notamment à la relation : $A_{4,4} = A_{4,-4} = \sqrt{5/14}\ A_{4,0}$ [2], si bien que le potentiel s'écrit sous la forme [7, 8] :

$$\phi(r,\theta,\varphi) = A_{4,0} r^4 \left[Y_4^0(\theta,\varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_4^4(\theta,\varphi) + Y_4^{-4}(\theta,\varphi) \right) \right] \quad (O_h) \qquad \textit{(2.29)}$$

où le paramètre de champ cristallin $A_{4,0}$ est donné par :

$$A_{4,0} = -\frac{7\sqrt{\pi} e q_L}{3a^5 4\pi\varepsilon_0} \qquad \textit{(2.30)}$$

On constate, d'après l'expression (2.29) du potentiel, que le calcul des éléments de matrices du type $\langle d_i | \phi | d_j \rangle$ passe par l'évaluation du produit d'une intégrale radiale et d'une intégrale angulaire de la forme :

$$\langle d_i|\phi|d_j\rangle \propto \langle R_{n,2}|r^4|R_{n,2}\rangle\langle y_2^i|y_4^m|y_2^j\rangle \qquad \textbf{(2.31)}$$

La partie radiale, qui est la même pour tous les éléments de matrice, ne peut pas être calculée explicitement si l'on ne fait pas d'hypothèse sur la forme des parties radiales des fonctions d'onde d, comme c'est le cas dans la théorie du champ cristallin. Par contre, la partie angulaire de (2.31) qui fait intervenir une intégrale de trois harmoniques sphériques peut quant à elle être calculée. On peut montrer que si l'on définit un paramètre radial, noté pour des raisons historiques Dq, par l'intégrale radiale suivante [5, 7] :

$$Dq = -\frac{1}{6}\frac{eq_L}{4\pi\varepsilon_0 a^5}\langle R_{n,2}|r^4|R_{n,2}\rangle \qquad \textbf{(2.32)}$$

alors la matrice de $\widehat{\mathcal{H}_{cc}}$ peut s'exprimer sur la base des orbitales atomiques $|d\rangle$ de l'ion libre en fonction de ce seul paramètre Dq sous la forme [7] :

$$\widehat{\mathcal{H}_{cc}} = \begin{array}{c} \begin{matrix} |d_2\rangle & |d_1\rangle & |d_0\rangle & |d_{-1}\rangle & |d_{-2}\rangle \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{pmatrix} \end{array} \quad (O_h) \qquad \textbf{(2.33)}$$

Après diagonalisation, nous trouvons que les états orbitaux d se séparent sous l'effet du champ de ligands octaédrique en deux niveaux d'énergie : un premier niveau $\lambda_1 = 6Dq$ doublement dégénéré, désigné par le terme e_g et un deuxième niveau $\lambda_2 = -4Dq$, triplement dégénéré, noté t_{2g}. Ces deux niveaux sont séparés par une énergie $\Delta_{oct} = 10Dq$ (voir Figure 2-7) qui est généralement de l'ordre de l'électronvolt ($\sim 10\,000\ cm^{-1}$) dans les complexes moléculaires des ions de transition. Les nouvelles fonctions propres associées à ces états du champ cristallin cubique sont données par :

$$(e_g)\begin{cases} e_1 = y_2^0 \\ e_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^2 + y_2^{-2}) \end{cases} \qquad (t_{2g})\begin{cases} t_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^2 - y_2^{-2}) \\ t_2 = y_2^{-1} \\ t_3 = y_2^1 \end{cases} \qquad \textbf{(2.34)}$$

Comme les fonctions propres (2.34) sont pour certaines des quantités complexes, nous préférons souvent définir de nouvelles fonctions d'onde réelles, pour lesquelles apparaissent explicitement les coordonnées cartésiennes (x, y, z) du repère par rapport auquel est défini le champ de symétrie cubique. Ces fonctions d'onde réelles sont définies sous la forme suivante :

$$(e_g)\begin{cases} d_{z^2} = y_2^0 \\ d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_2^2 + y_2^{-2}) \end{cases} \qquad (t_{2g})\begin{cases} d_{xy} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(y_2^2 - y_2^{-2}) \\ d_{xz} = \frac{-1}{\sqrt{2}}(y_2^1 - y_2^{-1}) \\ d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}(y_2^1 + y_2^{-1}) \end{cases} \qquad \textbf{(2.35)}$$

Cette procédure est valide car on peut montrer que la matrice (2.33) est directement diagonale dans la base des états (2.35). Ces orbitales atomiques peuvent être représentées de manière plus

intuitive dans le repère (O, x, y, z) sous la forme de lobes (voir Figure 2-6) qui définissent une région de l'espace dans laquelle la probabilité de présence de l'électron est maximale.

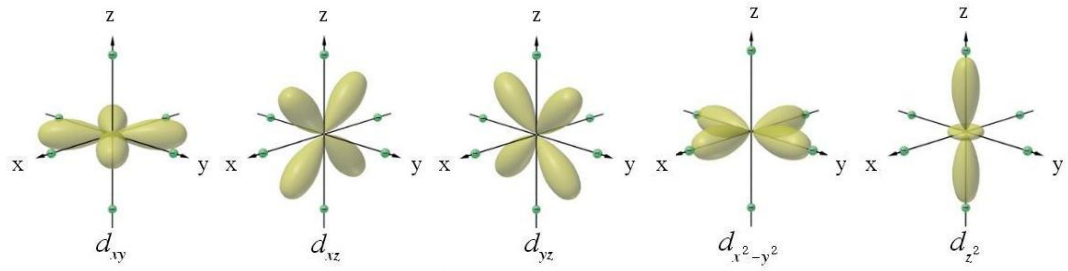


Figure 2-6 – Représentation des orbitales électroniques d en symétrie cubique.

De cette façon, la levée de dégénérescence des orbitales d par un champ de ligands octaédrique est assez intuitive, puisque les deux orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), qui pointent dans les directions métal-ligand, se retrouvent déstabilisées en énergie du fait de la répulsion coulombienne inter-atomique. Les orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) qui pointent entre les directions métal-ligand sont quant à elles favorisées.

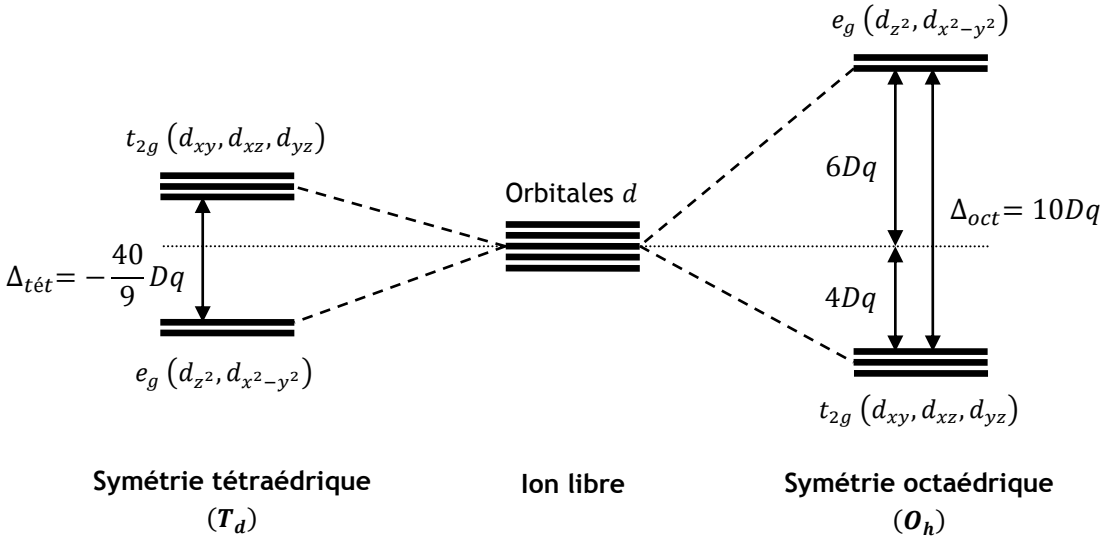


Figure 2-7 – Levée de dégénérescence des orbitales d (états à un électron) sous l'effet d'un champ électrique cristallin cubique (symétrie octaédrique à droite et tétraédrique à gauche).

Dans le cas d'une symétrie tétraédrique, les orbitales e_g sont cette fois dirigées entre les positions des ligands tandis que les orbitales t_{2g} sont plutôt orientées vers eux, ce qui aura pour effet de les déstabiliser. Dans ce cas, on peut montrer que le paramètre de champ cristallin $\Delta_{tét}$ est de signe opposé et d'amplitude $4/9$ par rapport au cas octaédrique, c'est-à-dire [7] :

$$\Delta_{tét} = -\frac{4}{9}\Delta_{oct} = -\frac{40}{9}Dq \qquad (2.36)$$

où le paramètre Dq est toujours donné par l'Eq. (2.32). Ainsi, pour des ligands dont la charge électrique et la distance sont équivalentes, la levée de dégénérescence des états orbitaux d sera plus de deux fois plus faible dans le cas d'une symétrie tétraédrique par rapport au cas d'une symétrie octaédrique. La configuration tétraédrique est par conséquent toujours qualifiée de champ faible, et c'est la raison pour laquelle aucune transition de spin n'a pu, par exemple, être observée dans un

complexe à symétrie tétraédrique. La Figure 2-7 résume la levée de dégénérescence des états orbitaux d à un électron dans le cas des symétries octaédrique (O_h) et tétraédrique (T_d).

Pour résumer, dans la théorie du champ cristallin, la levée de dégénérescence des états d dans un champ de ligands cubique est décrite par le seul paramètre Dq qui peut être vu comme un paramètre ajustable dépendant de la nature de la liaison entre le métal et les ligands. Si l'on fait une hypothèse sur la forme des fonctions d'onde radiales du métal $R_{n,2}(r)$, il est possible d'évaluer Dq qui cesse alors d'être un paramètre.

2.2.3 - Termes spin-orbitaux du champ cristallin

La levée de dégénérescence des états orbitaux d par le champ cristallin induit également une levée de dégénérescence des termes (de Russell-Saunders) de l'ion libre en des états spin-orbitaux du champ cristallin notés sous la forme ^{2S+1}X d'après la notation de Mulliken [9]. La lettre X caractérise la dégénérescence orbitale (A ou B pour un état orbital non-dégénéré, E pour un état orbital doublement dégénéré et T pour un état orbital triplement dégénéré). Le spin S associé à ce nouvel état du champ cristallin reste inchangé par rapport à celui de l'ion libre, puisque le champ cristallin n'agit pas sur les états de spin. Dans la notation de Mulliken, un indice g ou u permet également d'indiquer que l'état est respectivement pair ou impair sous l'action d'un centre d'inversion.

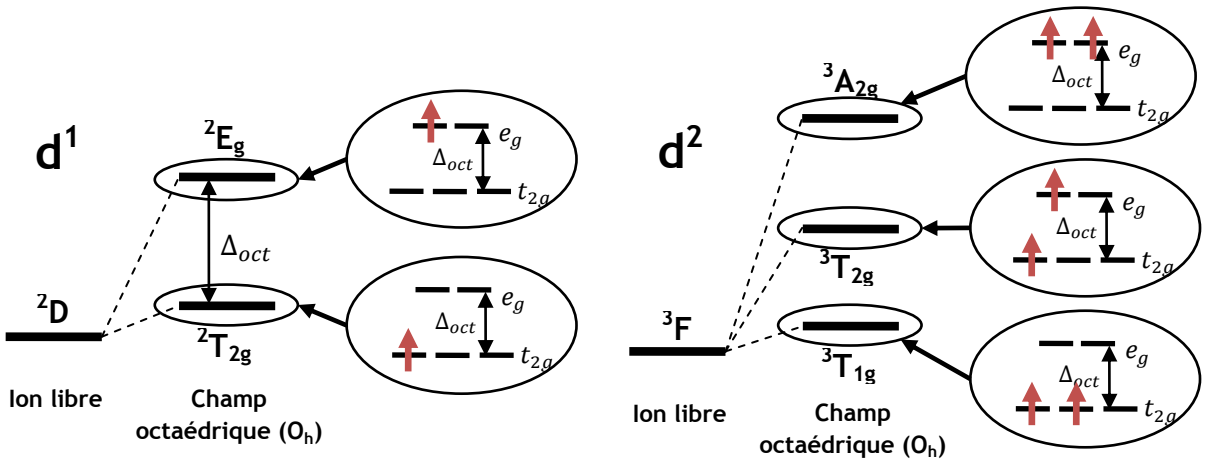


Figure 2-8 – Levée de dégénérescence de l'état fondamental ^{2}D et ^{3}F de l'ion libre de configuration d^1 et d^2 sous l'action d'un champ de ligands octaédrique et occupation associée des orbitales d dans l'approximation des électrons indépendants (pour le cas d^2).

Nous avons vu, à titre d'exemple, dans la section précédente 2.2.2, dans le cas simple d'une configuration d^1, qu'un champ de ligands octaédrique lève la dégénérescence du terme ^{2}D ($L = 2, S = 1/2$) de l'ion libre en deux niveaux : un état orbital triplet fondamental $^2T_{2g}$ et un état orbital doublet ^2E_g, situé à une énergie $\Delta_{oct} = 10Dq$. Ce cas est représenté dans la Figure 2-8. Un autre exemple illustré dans la Figure 2-8 est celui de l'état fondamental ^{3}F de l'ion libre de configuration d^2. Sous l'effet d'un champ de ligands octaédrique, cet état est divisé en trois termes : deux états orbitaux triplets $^3T_{1g}$ et $^3T_{2g}$, et un état orbital singulet $^3A_{2g}$; l'état $^3T_{1g}$ étant le fondamental. Les niveaux d'énergie de ces trois états sont néanmoins plus difficiles à calculer (que dans le cas à un seul électron) puisqu'ils dépendent à la fois de la force du champ de ligands $\Delta_{oct} = 10Dq$ et de la répulsion coulombienne intra-atomique entre les électrons, quantifiée par le paramètre de Racah B.

Le Tableau 2-9 permet de récapituler les différents états spin-orbitaux engendrés sous l'action d'un champ de ligands octaédrique, et issus des différents termes S, P, D, F, G de l'ion libre.

Symétrie sphérique (R_3)		Symétrie octaédrique (O_h)
S	→	A_{1g}
P	→	T_{1g}
D	→	$T_{2g} + E_g$
F	→	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	→	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Tableau 2-9 – Levée de dégénérescence des termes de Russell-Saunders de l'ion libre par un champ de ligands octaédrique.

Ces différents termes spin-orbitaux du champ cristallin octaédrique peuvent être trouvés par de simples considérations de symétrie dans le cadre de la théorie des groupes. La détermination précise des différents niveaux d'énergie nécessite cependant d'appliquer la théorie du champ cristallin. Ces niveaux d'énergie sont notamment donnés en fonction du ratio Δ_{oct}/B, pour chaque configuration électronique d^n $(n = 2 - 8)$, dans des diagrammes adimensionnels appelés diagrammes de Tanabe-Sugano.

2.2.4 – Diagrammes de Tanabe-Sugano (T-S)

Les diagrammes de Tanabe-Sugano (T-S) [10] sont des diagrammes qui montrent la levée de dégénérescence des termes de Russell-Saunders d'un ion libre, issus d'une configuration électronique donnée, sous l'influence d'un champ de ligands octaédrique. Ces diagrammes décrivent l'évolution en énergie des états excités relativement à l'état fondamental (axe des abscisses) en fonction de la force du champ de ligands ($\Delta_{oct} = 10Dq$). Ces énergies sont habituellement données en unité de B. Pour un champ de ligands nul (axe des ordonnées), nous retrouvons donc les différents termes spin-orbitaux de l'ion libre. Les diagrammes T-S sont notamment très utiles pour interpréter les excitations optiques dans les complexes des ions de transition et ils permettent ainsi d'estimer la valeur Δ_{oct} du champ de ligands. Il est à noter que les diagrammes T-S ne tiennent habituellement pas compte du couplage spin-orbite. Le grand intérêt des diagrammes T-S est qu'ils présentent un caractère universel pour une configuration électronique donnée, du fait de l'utilisation de coordonnées adimensionnelles. Le diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration d^2 est donné, à titre d'exemple, dans la Figure 2-10.

Ces diagrammes sont également très pratiques pour apprécier la compétition qui existe entre le champ de ligands Δ_{oct} et le terme de répulsion inter-électronique B. En effet, l'importance relative de ces deux contributions définit, dans le cas des ions de configuration $d^4 - d^7$, deux états de spin appelés état Haut-Spin (HS) quand $\Delta_{oct}/B \ll 1$ (configuration dite de champ faible) et Bas-Spin (BS) pour $\Delta_{oct}/B \gg 1$ (configuration de champ fort). La transition de spin est marquée sur les diagrammes T-S par une discontinuité apparente des niveaux d'énergie et un changement de l'état fondamental. Ces diagrammes permettent donc de prévoir l'état fondamental dans les deux phases HS et BS et d'estimer la valeur du champ de ligands pour laquelle le croisement des niveaux intervient.

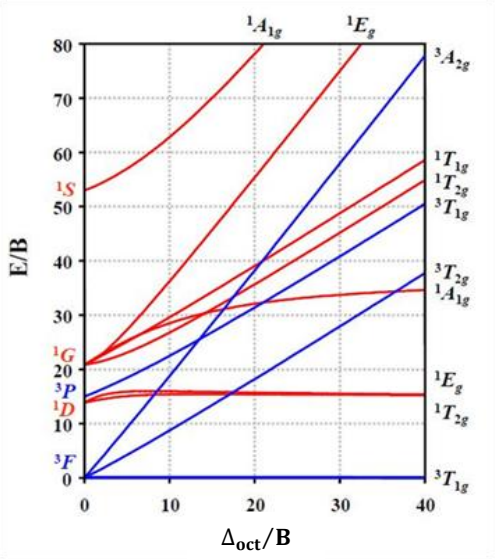


Figure 2-10 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^2.

2.2.5 - Réduction et extinction du moment orbital dans les complexes des ions de transition

Quand un ion de transition est soumis à l'effet d'un champ de ligands, nous avons vu que cela implique une levée de dégénérescence des états orbitaux d qui s'accompagne nécessairement d'une restriction du nombre d'orbitales de même énergie disponibles pour un électron donné (sans changement de la multiplicité de spin) et donc d'une réduction du moment cinétique orbital. Par exemple, l'électron célibataire de l'ion libre d^1 peut occuper indifféremment les cinq orbitales d ($m_l = -2, \ldots, 2$) définissant ainsi un état fondamental de moment orbital $L = 2$. Mais, sous l'action d'un champ de ligands octaédrique, seules les trois orbitales t_{2g} ($m_l = -1, 0, 1$) sont disponibles pour cet électron dans l'état fondamental $^2T_{2g}$, conduisant, comme nous le verrons dans la section suivante, à un état de moment orbital effectif $L' = 1$. Cette restriction des états disponibles est donc nécessairement associée à une réduction du moment orbital. Dans l'état excité doublet ^2E_g (électron sur les orbitales e_g), le moment orbital est même complètement éteint ($L' = 0$) puisque $\langle \hat{L}_i \rangle = 0$ pour les deux états d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Cette extinction (au moins partielle) du moment orbital sous l'effet du champ cristallin est, de manière générale, désignée sous le nom de « quenching » en anglais.

De manière générale, on peut montrer que le moment orbital est toujours complètement éteint (au premier ordre) pour un état orbital fondamental non-dégénéré[7]. Or, ceci est très souvent le cas pour les ions de transition d, pour lesquels l'effet du champ cristallin est important (comme nous l'avons souligné dans la section 2.1.3), et qui présentent souvent des distorsions tétragonales ou

[7] Il existe une justification assez simple de ce fait. Considérons l'existence d'une fonction d'onde orbitale $\phi(\boldsymbol{r})$ associée à un état orbital quelconque. Si cet état orbital est non-dégénéré alors la fonction d'onde $\phi(\boldsymbol{r})$ est nécessairement réelle. Nous savons par ailleurs que les opérateurs de moment cinétique orbital sont imaginaires purs, définis tels que : $\hat{L} = -i\, \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{\nabla}$. La valeur moyenne du moment orbital dans cet état orbital non-dégénéré $\langle \phi | \hat{L} | \phi \rangle$ est donc une quantité purement complexe. Mais, comme il s'agit également d'une quantité observable, sa mesure dans un état stationnaire ne peut être qu'un nombre réel, ce qui implique nécessairement le résultat : $\langle \phi | \hat{L}_i | \phi \rangle = 0$.

trigonales qui lèvent complètement la dégénérescence orbitale de l'état fondamental (voir par ailleurs la section 2.2.7). C'est pour cette raison que le magnétisme des matériaux contenant des ions de transition provient, en général, essentiellement du spin.

A partir des considérations précédentes, il est possible de déterminer quelle configuration électronique d^n donne, en symétrie cubique, un état fondamental dont le moment orbital est partiellement ou complètement éteint. De manière générale, pour un ion de transition dans un champ de ligands cubique, on montre [7, 11] que le moment orbital est complètement éteint ($L' = 0$) dans le cas d'un état fondamental A ou B (état orbital non-dégénéré), comme nous l'avons démontré juste auparavant ; et même dans le cas d'un état E (état orbital doublet). Pour les ions de transition en symétrie cubique, ces états E ne peuvent en effet provenir que d'une occupation asymétrique des orbitales e_g, qui ne possèdent elles-mêmes pas de moment orbital. Enfin, le moment orbital n'est que partiellement éteint ($L' = 1$) dans le cas d'un état fondamental T (état orbital triplet) puisque ces états T proviennent nécessairement d'une occupation asymétrique des orbitales t_{2g}. Le Tableau 2-11 résume, pour chaque configuration électronique d^n, le terme fondamental dans un champ de ligands octaédrique, ainsi que le moment orbital L' associé à chacun de ces états.

Configuration	d^1	d^2	d^3	d^4		d^5		d^6		d^7		d^8	d^9
				HS	BS	HS	BS	HS	BS	HS	BS		
Terme fondamental (O_h)	$^2T_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^4A_{2g}$	^5E_g	$^3T_{1g}$	$^6A_{1g}$	$^2T_{2g}$	$^5T_{2g}$	$^1A_{1g}$	$^4T_{1g}$	^2E_g	$^3A_{2g}$	^2E_g
Moment orbital L'	1	1	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0

Tableau 2-11 – Terme fondamental dans un champ ligand octaédrique (O_h) et moment orbital associé, pour chaque configuration d^n.

2.2.6 - L'isomorphisme T-p

Nous venons de voir que les ions de transition qui possèdent un état orbital de champ cristallin triplement dégénéré (terme T), présentent un moment orbital non-nul au premier ordre. Cela signifie que certains éléments de matrice des opérateurs de moment orbital $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ sont non-nuls dans la base de ces fonctions d'onde orbitales. Pour décrire rigoureusement l'effet de ce moment orbital résiduel, il est habituel d'utiliser ce que l'on appelle l'isomorphisme T-p, qui permet de simplifier considérablement les calculs [12]. D'après l'isomorphisme T-p, l'état orbital triplet T qui résulte de l'effet du champ cubique, peut être vu comme un état possédant un moment orbital fictif $L' = 1$ [10]. On parle de moment fictif puisque que les matrices 3×3 des opérateurs de moment cinétique orbital, exprimées dans la base des états t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), diffèrent toujours par un facteur numérique commun avec celles exprimées dans la base des états p (p_x, p_y, p_z) de l'atome libre. On montre, par exemple, que dans l'état à un électron d^1, on a la relation [10] : $\hat{L}(t_{2g}) = -\hat{L}(p)$. Ainsi, de manière générale, on peut écrire que les opérateurs de moment orbital dans la base des fonctions d'onde des états T sont proportionnels à ceux exprimés dans la base des états p :

$$\hat{L}(T) = A\,\hat{L}(p) \qquad \textit{(2.37)}$$

où le coefficient de proportionnalité vaut : $A = -1$.

La seule exception intervient dans le cas où le terme fondamental est un terme $^{2S+1}T_1$ issu d'un état ^{2S+1}F de l'ion libre. Dans ce cas précis, il existe toujours, sous l'action du champ cristallin cubique, un autre terme $^{2S+1}T_1$ issu d'un état ^{2S+1}P de plus haute énergie. Il en découle alors que ces deux états isomorphes $^{2S+1}T_1(F)$ et $^{2S+1}T_1(P)$ sont mélangés par le champ de ligands cubique, si bien que l'état fondamental $^{2S+1}T_1(F)$ possède majoritairement un caractère F mais également un caractère P. La fonction d'onde de l'état fondamental s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire des deux états purs [7, 13, 14, 15] :

$$\psi[T_1(F)] = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}\psi[T_1^0(F)] + c\,\psi[T_1^0(P)] \qquad \textit{(2.38)}$$

où c est un coefficient qui varie dans la gamme $-1/2 \leq c \leq 0$ et qui vaut $c = 0$ dans la limite d'un champ cristallin faible ($Dq \ll B$) et $c = -1/2$ dans la limite d'un champ cristallin fort ($Dq \gg B$). Le paramètre A est alors déterminé par la relation [7, 13, 14, 15] :

$$A = -\frac{3/2 - c^2}{1 + c^2} \qquad \textit{(2.39)}$$

et vaut donc $A = -1$ dans le cas limite d'un champ cristallin fort ($Dq \gg B$), $A = -3/2$ dans le cas d'un champ faible ($Dq \ll B$) et bien-sûr $-3/2 < A < -1$ dans le cas d'un champ de ligands intermédiaire [2]. Dans ce cas particulier, certains auteurs fixent la valeur du paramètre A à $-3/2$ [16] et incorporent la différence dans le facteur de réduction orbitale κ que nous introduirons plus tard.

En résumé, les ions de transition dont l'état fondamental du champ de ligands cubique est un état T, peuvent être vus, d'après l'isomorphisme T-p, comme des ions possédant un moment orbital fictif $L' = 1$, à condition de toujours multiplier l'opérateur de moment orbital par le facteur A dans les équations.

2.2.7 - Abaissement de la symétrie - distorsions uniaxiales

Dans les complexes de coordination des ions de transition, il est en général peu probable que l'état fondamental soit un état orbital dégénéré (terme fondamental T). Il en est ainsi pour deux principales raisons. La première est que la symétrie réelle du champ de ligands n'est en réalité jamais parfaitement cubique mais possède en général une symétrie plus basse. Cela peut être dû par exemple à l'existence de ligands dissymétriques du type MA_4B_2. La seconde raison est que le système possède en général une tendance naturelle à engendrer une distorsion géométrique qui abaisse la symétrie environnante. Cet abaissement naturel de la symétrie a pour effet de lever la dégénérescence orbitale, dans le but de réduire l'énergie totale du système. Cet effet est connu sous le nom d'effet Jahn-Teller. En conséquence, le complexe aura toujours une symétrie inférieure à la symétrie parfaitement cubique décrite auparavant. Dans les complexes possédant un état fondamental orbital triplement dégénéré T, on peut généralement rendre compte de ce phénomène en ajoutant au champ cubique dominant, un potentiel de champ cristallin de plus basse symétrie, qui aura pour effet d'engendrer de l'anisotropie dans les propriétés électroniques et magnétiques. La considération d'un champ de distorsion uniaxiale, que l'on décrira à l'aide d'un opérateur noté $\hat{V}_{dis}$, suffit en général à modéliser correctement les propriétés magnétiques des ions T [17].

Pour une coordination octaédrique, deux cas précis doivent être abordés : celui d'un axe de distorsion tétragonale (C_4) et celui d'un axe trigonal (C_3). Ces deux types de distorsions de l'octaèdre de coordination sont illustrés schématiquement dans la Figure 2-12, où est également représenté le système de coordonnées adéquat pour les décrire.

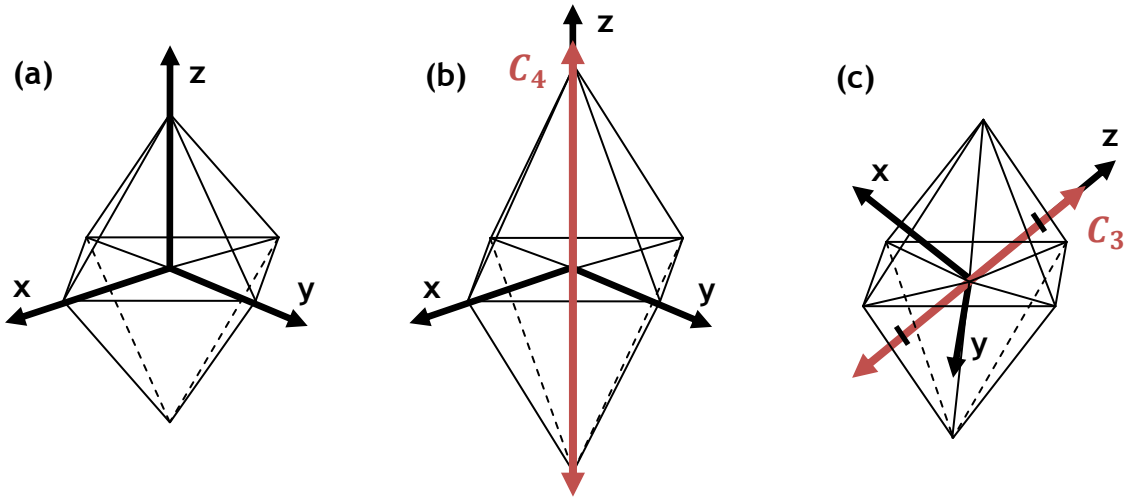


Figure 2-12 – Représentation des distorsions uniaxiales rencontrées en symétrie octaédrique : (a) octaèdre régulier, (b) distorsion tétragonale, (c) distorsion trigonale.

Dans le cas simple à un seul électron (configuration d^1), nous allons voir qu'il est assez intuitif de rendre compte de l'effet de ces distorsions sur les orbitales d.

2.2.7.1 - Distorsion tétragonale (C_4)

L'effet d'une distorsion tétragonale (que nous prenons par convention suivant l'axe z de l'octaèdre de coordination) est assez intuitif dans la théorie du champ cristallin. Une compression suivant cet axe aura pour effet de lever la dégénérescence des niveaux e_g et t_{2g}, en déstabilisant en énergie l'orbitale d_{z^2} devant la $d_{x^2-y^2}$ et les orbitales d_{xz} et d_{yz} devant la d_{xy}. Ainsi, en configuration d^1, ce type de distorsion lève la dégénérescence du terme fondamental $^2T_{2g}$, issu du champ de ligands octaédrique, en un état orbital singulet ($m_l = 0$) et un état orbital doublet ($m_l = \pm 1$) ; l'état singulet étant l'état fondamental dans le cas d'une compression (voir Figure 2-13). Dans le cas inverse d'une élongation tétragonale, l'état orbital doublet devient l'état fondamental, car les orbitales d_{xz} et d_{yz} ($m_l = \pm 1$) sont cette fois stabilisées en énergie devant la d_{xy} ($m_l = 0$) (Figure 2-13).

2.2.7.2 - Distorsion trigonale (C_3)

Les fonctions d'onde orbitales $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ données par l'Eq. (2.35) sont définies dans le cas particulier où l'axe z correspond à l'un des trois axes C_4 de l'octaèdre. Elles sont donc appropriées dans le cas où un champ de distorsion tétragonale est considéré. Mais ce n'est plus le cas pour un champ de distorsion trigonale, où, comme l'indique la Figure 2-12 (c), un autre choix de fonctions propres est nécessaire quand l'axe z de distorsion correspond à un axe C_3 de l'octaèdre.

Lorsque l'axe de quantification z est choisi comme un axe C_3 de l'octaèdre, les fonctions d'onde orbitales propres ne sont donc plus celles données par les Eqs. (2.34) ou (2.35). Les nouvelles fonctions d'onde orbitales peuvent se déduire de (2.34) par simple rotation et sont exprimées sous la forme [18] :

$$(\boldsymbol{D_{3d}}) \quad (e_g)\begin{cases} e_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}y_2^{-2} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}y_2^{1} \\ e_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}y_2^{2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}y_2^{-1} \end{cases} \quad (t_{2g})\begin{cases} t_1 = y_2^{0} \\ t_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}y_2^{-2} - \frac{1}{\sqrt{3}}y_2^{1} \\ t_3 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}y_2^{2} + \frac{1}{\sqrt{3}}y_2^{-1} \end{cases} \qquad \textbf{(2.40)}$$

Dans ce cas, on montre que les orbitales e_g sont toujours orientées en direction des ligands mais sont complètement équivalentes du point de vue de l'orientation par rapport à l'axe z [19]. Ainsi, une distorsion trigonale suivant cet axe z aura la même influence sur ces deux états et n'impliquera pas de levée de dégénérescence des orbitales e_g. Enfin, on montre également que l'effet d'une compression ou d'une élongation trigonale suivant cet axe z, aura un effet similaire sur les orbitales t_{2g} à celui décrit dans le cas tétragonal, à savoir qu'une compression va stabiliser l'orbitale t_1 ($m_l = 0$) devant les deux autres orbitales t_2 ($m_l = -1$) et t_3 ($m_l = 1$), et inversement dans le cas d'une élongation (voir Figure 2-13).

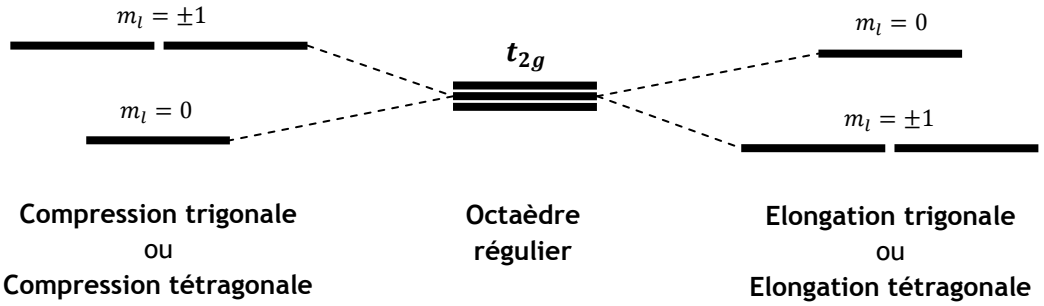


Figure 2-13 – Levée de dégénérescence des orbitales t_{2g} (états à un électron) dans le cas d'une distorsion trigonale et tétragonale de l'octaèdre de coordination.

Il est possible de généraliser ce résultat obtenu dans le cas d^1. On peut en effet montrer que l'action d'un champ de distorsion uniaxiale (qu'il soit tétragonal ou trigonal) sera toujours de lever la dégénérescence de l'état fondamental orbital triplet T (issu de n'importe quelle configuration d^n), en un état orbital singulet A ($M_L = 0$) et un état orbital doublet E ($M_L = \pm 1$). Son action peut donc être décrite à l'aide de l'opérateur phénoménologique suivant [13, 14] :

$$\boxed{\hat{V}_{dis} = \Delta\left(\hat{L}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{L}^2\right)} \qquad \textbf{(2.41)}$$

où Δ est le paramètre de distorsion uniaxiale, défini comme l'écart d'énergie entre l'état singulet et l'état doublet (voir Figure 2-14). De par l'Eq. (2.41), le paramètre Δ est défini positif quand l'état orbital singulet est l'état de plus basse énergie. En effet, la matrice associée à l'opérateur $\hat{V}_{dis}$ est diagonale sur la base des états $|M_L, M_S\rangle$ et les valeurs propres sont données par :

$$\langle 0, M_S|\hat{V}_{dis}|0, M_S\rangle = -\frac{2\Delta}{3} \quad et \quad \langle \pm 1, M_S|\hat{V}_{dis}|\pm 1, M_S\rangle = \frac{\Delta}{3} \qquad \textbf{(2.42)}$$

La Figure 2-14 montre l'effet de l'opérateur $\hat{V}_{dis}$ sur un état orbital triplet T dans le cas $\Delta > 0$.

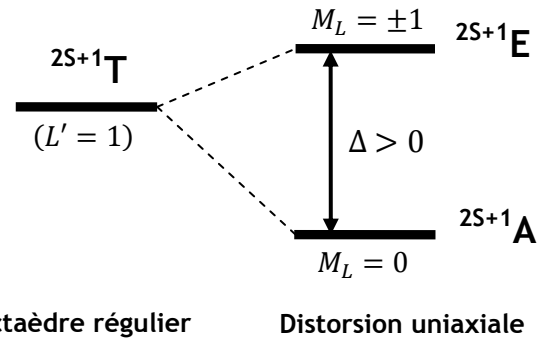


Figure 2-14 – Levée de dégénérescence d'un état orbital triplet $(L' = 1)$ sous l'action d'un champ de distorsion uniaxiale $\hat{V}_{dis}$ $(\Delta > 0)$.

Il est relativement facile, comme nous venons de le faire plus haut, de prédire le signe du paramètre Δ dans le cas du terme $^2T_{2g}$ issu de la configuration à un seul électron (d^1). Nous trouvons que Δ est en effet positif dans le cas d'une compression trigonale et tétragonale, et négatif dans le cas d'une élongation (Figure 2-13). Cette prédiction s'avère en revanche très difficile quand on considère des termes poly-électroniques T, puisque les effets dus à la répulsion coulombienne intra-atomique doivent également être pris en compte. Des développements théoriques ont été avancés dans ce sens [17, 20] mais ces théories restent difficiles à juger devant le peu de données expérimentales dont nous disposons.

Il est également possible de considérer un champ de plus basse symétrie en considérant un terme supplémentaire de distorsion rhombique de la forme $\delta\left(\hat{L}_x{}^2 - \hat{L}_y{}^2\right)$ qui mène à une levée de dégénérescence complète de l'état orbital triplet en trois états singulets. Cependant, nous nous limiterons, tout au long de ce travail, à la seule distorsion uniaxiale qui permet, dans la majorité des cas, de décrire les propriétés magnétiques de manière tout à fait satisfaisante.

2.3 – Le phénomène de transition de spin

Le phénomène de transition de spin fait référence à la possibilité, pour un complexe de coordination, de pouvoir transiter entre deux états électroniques possédant un moment cinétique de spin différent. Cette transition peut s'opérer sous l'application d'un stimulus extérieur tel qu'une variation de température, l'application d'une pression, d'un champ magnétique ou sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Ce phénomène est principalement observé dans certains complexes des métaux de transition de configuration électronique $d^4 - d^7$ en géométrie octaédrique. Il a été observé pour la première fois, il y a plus de 80 ans, par Cambi et al. sur une série de composés de Fe^{3+} [21–23].

2.3.1 – Origines microscopiques

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.3, il apparaît que pour les éléments de transition, l'effet du champ cristallin est en général important et du même ordre de grandeur que l'énergie de répulsion coulombienne inter-électronique ($\hat{\mathcal{H}}_{cc} \approx \hat{\mathcal{H}}_{ee}$). La première contribution $\hat{\mathcal{H}}_{ee}$

(quantifiée par les paramètres de Racah) « force » les électrons à occuper des orbitales différentes et permet donc de maximiser le moment de spin total. Ce terme tend alors à stabiliser un état fondamental dit Haut-Spin (HS). La contribution de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$, caractérisée par le paramètre de champ cristallin $\Delta_{oct} = 10Dq$, lève la dégénérescence des états orbitaux et force, au contraire, les électrons à occuper le même état orbital et à s'apparier, ce qui favorise un état fondamental dit Bas-Spin (BS). Cela signifie qu'il est possible d'observer, spécialement dans les complexes des ions de transition de configuration $d^4 - d^7$ en symétrie octaédrique, soit un état fondamental Haut-Spin si $\widehat{\mathcal{H}}_{ee} > \widehat{\mathcal{H}}_{cc}$, soit un état fondamental Bas-Spin dans le cas contraire ($\widehat{\mathcal{H}}_{cc} > \widehat{\mathcal{H}}_{ee}$).

Dans certains complexes de ces ions de transition, la compétition entre ces deux contributions est tellement critique qu'il est possible de transiter entre les états Haut-Spin et Bas-Spin en faisant simplement varier la température, en appliquant une pression ou encore un champ magnétique. Cela mène alors à l'existence d'une bistabilité magnétique à l'échelle même de la molécule. Le fait que la compétition entre ces deux contributions doit être très subtile, implique que ce phénomène reste néanmoins rarement observé dans les complexes des ions d. Il n'existe qu'un très petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants.

Le phénomène de transition de spin est particulièrement connu et étudié dans les complexes des ions de transition d^6 avec notamment l'exemple du Fe^{2+} [24, 25] et du Co^{3+} (voir Figure 2-15) et, dans une moindre mesure, dans les complexes de Fe^{3+}, Mn^{2+} (d^5) et de Co^{2+} (d^7). Les transitions de spin pour les ions d^4 sont quant à elles plus rares. Les deux seuls candidats potentiels sont le Mn^{3+} et le Cr^{2+} et bien que le phénomène de transition de spin a déjà été rapporté pour ces deux ions [26, 27], leur observation reste néanmoins exceptionnelle. Cela vient du fait qu'il faut, en général, un champ de ligands plus fort dans le cas des complexes d^4 par rapport aux complexes d^6 ou d^5 pour observer une transition de spin.

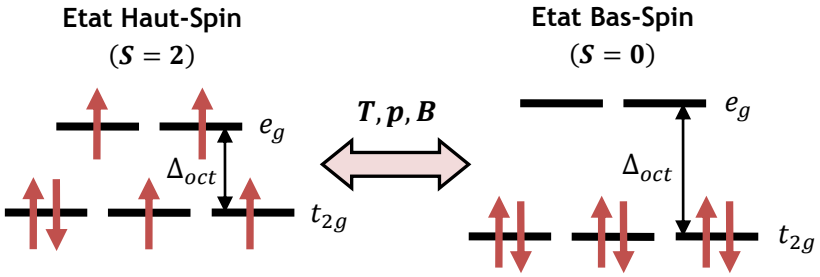


Figure 2-15 – Exemple de transition de spin dans un complexe de coordination d^6 (Fe^{2+}, Co^{3+}).

Dans les systèmes moléculaires, la transition entre l'état Haut-Spin et l'état Bas-Spin ($HS \leftrightarrow BS$) constitue en réalité une transition vibronique, c'est-à-dire qu'elle constitue à la fois une transition électronique (entre deux états de spin différent) et également une transition vibrationnelle de la molécule. Ce changement d'état vibrationnel est très souvent associé à une modification de la géométrie locale de l'ion métallique. Cette modification est notamment caractérisée par une déformation de l'octaèdre de coordination dans la phase HS et un changement de la longueur des liaisons métal-ligands, dû à une occupation différente des orbitales à caractère liant (t_{2g}) et à caractère anti-liant (e_g) de l'ion métallique. Il s'ensuit également une variation des paramètres de maille du composé et donc une variation de volume quand on transite d'un état à l'autre.

Le phénomène de transition de spin peut donc être détecté et caractérisé grâce à différentes techniques expérimentales [28] : par des mesures de magnétométrie, des mesures optiques (changement de la fonction diélectrique qui induit un changement de couleur du composé), structurales (variation de la longueur des liaisons et des paramètres de maille), ou encore par différentes techniques spectroscopiques (RPE, RMN, spectroscopie Mössbauer, Raman, spectroscopie infrarouge, …). Dans le chapitre 9 de cette thèse, la transition de spin thermo-induite d'un complexe moléculaire de Mn^{3+} est caractérisée pour la première fois par diffusion inélastique des neutrons (INS).

Cette propriété de bistabilité entre deux états magnétiques, et le fait qu'on soit capable de transiter de manière contrôlée d'un état à l'autre, pourrait trouver des applications intéressantes dans les domaines du stockage de l'information à l'échelle moléculaire, des interrupteurs moléculaires ou encore des dispositifs d'affichage et des capteurs [29, 30]. L'existence de telles applications nécessite néanmoins de remplir certaines conditions (transition abrupte, gammes de température, de pression ou de champ magnétique adéquates, …).

2.3.2 - Aspect macroscopique : thermodynamique de la transition de spin

A l'échelle macroscopique, le phénomène de transition de spin est décrit selon les lois de la thermodynamique. Le changement d'état de spin d'un composé moléculaire peut être décrit de façon classique par un équilibre thermodynamique entre deux espèces, l'espèce Haut-Spin (HS) et l'espèce Bas-Spin (BS). La transition de spin est alors régie par la variation d'enthalpie libre du système :

$$\Delta G_{BS\to HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta U_{BS\to HS} + p\Delta V_{BS\to HS} - T\Delta S_{BS\to HS} - B\Delta M_{BS\to HS} \qquad \textbf{(2.43)}$$

où $\Delta U_{BS\to HS}$, $\Delta V_{BS\to HS}$, $\Delta S_{BS\to HS}$ et $\Delta M_{BS\to HS}$ correspondent respectivement aux variations d'énergie interne, de volume, d'entropie et d'aimantation associée à la transition de l'état Bas-Spin vers l'état Haut-Spin. Dans l'Eq. (2.43), p désigne la pression, T est la température absolue du système et B le champ magnétique appliqué. Pour une température T, une pression p et un champ magnétique B donnés, la phase thermodynamique stable sera celle qui a la plus petite enthalpie libre, c'est-à-dire la phase Haut-Spin si $\Delta G_{BS\to HS} < 0$ et la phase Bas-Spin si $\Delta G_{BS\to HS} > 0$. Comme $\Delta V_{BS\to HS}$, $\Delta S_{BS\to HS}$ et $\Delta M_{BS\to HS}$ sont des quantités positives (le volume, l'entropie et l'aimantation sont plus grands dans la phase HS que dans la phase BS), nous voyons d'après l'Eq. (2.43) que l'application d'une pression va avoir pour effet de stabiliser la phase Bas-Spin, tandis que l'augmentation de la température ou l'application d'un champ magnétique va stabiliser la phase Haut-Spin.

La principale caractéristique d'une transition de spin reste cependant sa dépendance en température à pression constante – ce qui est usuellement le cas dans la matière condensée – et en champ nul. La variation d'enthalpie libre du système est alors simplement donnée dans ce cas par la relation suivante :

$$\Delta G_{BS\to HS} = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H_{BS\to HS} - T\Delta S_{BS\to HS} \qquad \textbf{(2.44)}$$

où $\Delta H_{BS\to HS} = \Delta U_{BS\to HS} + p\Delta V_{BS\to HS}$ désigne la variation d'enthalpie associée à la transition $BS \to HS$. D'après la définition (2.44), nous pouvons immédiatement remarquer qu'il existe une

température particulière pour laquelle l'équilibre thermodynamique des phases Haut-Spin et Bas-Spin est effectif, c'est-à-dire pour laquelle $\Delta G = 0$ ($G_{BS} = G_{HS}$). Cette température, généralement notée $T_{1/2}$, est définie telle que :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \qquad (2.45)$$

A cette température particulière, le système comporte autant de molécules dans l'état Haut-Spin que de molécules dans l'état Bas-Spin. De plus, comme $T_{1/2}$ est positif, cela signifie que ΔH et ΔS sont nécessairement de même signe, que ce soit pour un sens ou l'autre de la transition ($BS \rightarrow HS$ ou $HS \rightarrow BS$).

On peut montrer que les variations d'enthalpie $\Delta H_{BS \rightarrow HS} = H_{HS} - H_{BS}$ et d'entropie $\Delta S_{BS \rightarrow HS} = S_{HS} - S_{BS}$ sont toutes les deux positives dans le cas d'une transition de l'état Bas-Spin vers l'état Haut-Spin $BS \rightarrow HS$ (et évidemment négatives dans le cas de la transition inverse). La phase Haut-Spin est en effet toujours caractérisée par une plus grande enthalpie ($H_{HS} > H_{BS}$) et une plus grande entropie ($S_{HS} > S_{BS}$) due à une augmentation du nombre de micro-états possibles mais également, à une augmentation du désordre structural (déformation de la sphère de coordination) et vibrationnel (allongement des liaisons métal-ligand et excitation de leurs modes vibrationnels).

D'après l'Eq. (2.44), nous constatons qu'à une température donnée, une forte différence d'enthalpie $\Delta H_{BS \rightarrow HS}$ aura pour effet de stabiliser l'état BS devant l'état HS. Dans la phase BS, on parle alors de régime enthalpique. Au contraire, une forte différence d'entropie $\Delta S_{BS \rightarrow HS}$ favorisera l'état Haut-Spin. On parle alors de régime entropique puisque c'est le terme d'entropie qui stabilise l'état HS.

Il est possible de définir différents types de transition de spin thermo-induite selon l'évolution en température de la fraction d'espèce Haut-Spin γ_{HS}. On parle de transition de spin graduelle (ou de conversion de spin) lorsqu'elle opère sur une large gamme de température pouvant aller jusqu'à $100K$ (Figure 2-16 (a)) définissant alors un processus pour lequel les molécules transitent indépendamment les une des autres. Dans le cas contraire, la transition est dite abrupte lorsqu'elle se déroule sur une gamme restreinte en température de quelques Kelvins (Figure 2-16 (b)) traduisant un phénomène coopératif, c'est-à-dire d'auto-accélération de la transition liée à des interactions intermoléculaires [31]. Dans certains cas, ce phénomène de coopérativité est tellement important qu'on voit apparaître l'existence d'un cycle d'hystérésis dans les températures de transition (Figure 2-16 (c)).

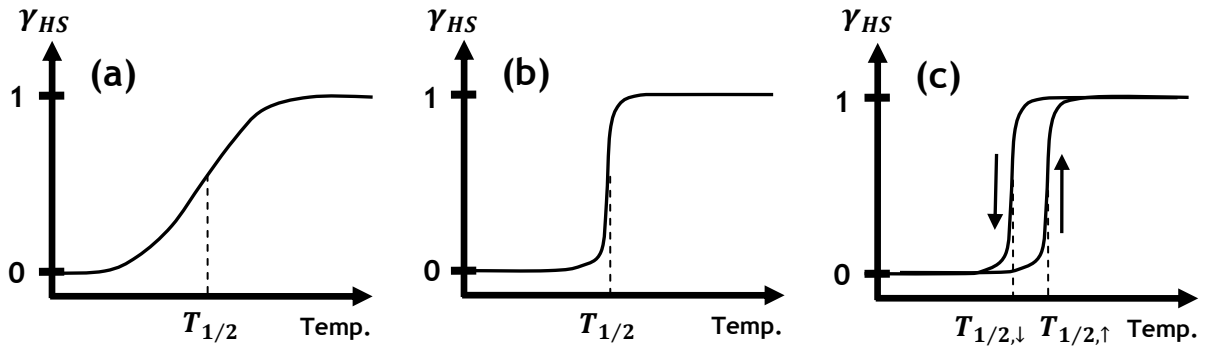


Figure 2-16 – Evolution de la fraction Haut-Spin γ_{HS} en fonction de la température pour différents types de transition de spin : (a) graduelle, (b) abrupte, (c) avec hystérésis.

2.3.3 - Transition de spin induite par la lumière : effet LIESST

Dans certains composés à transition de spin, il est possible d'induire par une irradiation lumineuse, à basse température, une transition de l'état fondamental Bas-Spin vers un état métastable Haut-Spin. L'espèce Haut-Spin formée peut alors avoir une durée de vie virtuellement infinie si la température est maintenue suffisamment basse.

Ce phénomène a été observé pour la première fois, sur un composé à l'état solide, en 1984 par Decurtins et al. dans le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, dans lequel il a été montré qu'une conversion de l'état BS vers l'état HS peut être induite à 10K par une irradiation lumineuse dans le vert ($\lambda \sim 530\,nm$) [32, 33]. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). Ce processus est représenté schématiquement dans la Figure 2-17. Ce composé $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ a la particularité de présenter une transition de spin thermo-induite abrupte autour de 130K avec une hystérésis [34] et l'état HS photo-induit présente une longue durée de vie au-dessous de 50K (estimée de l'ordre de plusieurs semaines à 20K [35]). Au-dessus de 50K, le processus de relaxation devient thermiquement activé et le signal photo-induit disparaît en quelques secondes.

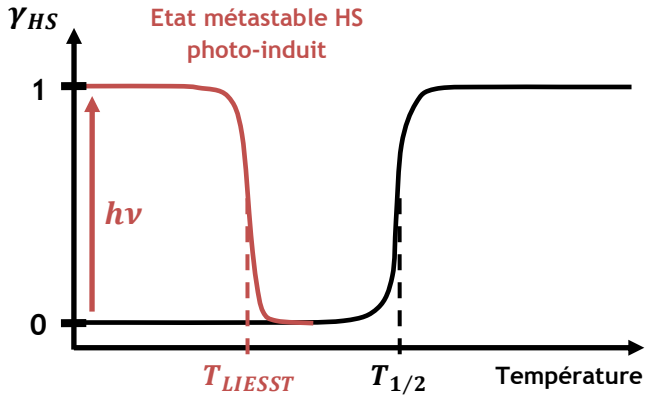


Figure 2-17 – Evolution typique de la fraction Haut-Spin γ_{HS} en fonction de la température dans un composé à transition de spin photo-induite.

En 1986, Hauser a montré que l'effet inverse était également possible dans ce composé, c'est-à-dire qu'un retour vers l'état Bas-Spin, thermodynamiquement stable, pouvait être induit par une irradiation utilisant une autre longueur d'onde (dans le rouge, $\lambda \sim 750\,nm$) [36]. Cet effet « reverse-LIESST » ouvre la voie pour exploiter ce phénomène de transition de spin photo-induite, dans le but de concevoir des commutateurs, et des dispositifs de mémoire et de stockage de l'information complètement contrôlés par la lumière.

L'effet LIESST a été observé dans un grand nombre de complexes moléculaires, notamment de Fe^{2+} tels que $[Fe(2-pic)_3]X_2 \cdot EtOH$ où $(X = Cl, Br)$ [33], $[Fe(bipy)_2](NCS)_2$ [37], $[Fe(phen)_2](NCS)_2$ [38], $[Fe(2-mephen)_3](ClO_4)_2$ [39], $[Fe(btr)_2](NCS)_2$ [40]. Une méthode systématique a été mise en place pour comparer ces différents composés à transition de spin photo-induit. Elle consiste à mesurer, pour une vitesse de chauffage donnée (typiquement $0{,}3\,K/min$), la température pour laquelle la fraction d'espèce HS photo-induite disparaît [41, 42]. Cette température est appelée T_{LIESST} (voir Figure 2-17). A partir d'une base de données de plus de soixante composés, une relation empirique reliant T_{LIESST} et $T_{1/2}$ a même été proposée [41, 42].

Cette transition de spin induite par une irradiation lumineuse est un processus durant lequel le système est mis dans un état hors-équilibre. Il constitue donc un phénomène tout à fait différent des transitions de spin induites par la température, la pression ou le champ magnétique, qui décrivent quant à eux le passage d'un état d'équilibre à un autre, par la simple variation d'un de ces paramètres thermodynamiques.

2.4 – L'interaction d'échange

Dans les complexes moléculaires constitués de plusieurs ions magnétiques, une interaction dite d'échange peut intervenir entre les moments cinétiques de spin des atomes voisins. Cette interaction à caractère purement quantique se manifeste entre les électrons non-appariés de deux atomes, lorsque leurs fonctions d'onde se recouvrent. Elle a pour origine les effets combinés de la répulsion coulombienne inter-atomique et du principe d'exclusion de Pauli (postulat d'anti-symétrisation de la fonction d'onde globale du système d'électrons).

2.4.1 – Origine de cette interaction : échange inter-atomique entre deux électrons

Considérons deux électrons, notés 1 et 2, porteurs d'un moment cinétique de spin respectif $s_1 = s_2 = 1/2$, et associés à deux atomes voisins. Si ces deux électrons interagissent entre eux par l'intermédiaire d'une interaction de répulsion coulombienne inter-atomique, alors les nombres quantiques s_1 et s_2 ne sont plus de bons nombres quantiques pour décrire ce système de deux électrons. Il est naturel de définir un opérateur de moment cinétique de spin total $\boldsymbol{S}$ tel que :

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 \qquad (2.46)$$

Le nombre quantique S associé à cet opérateur de spin total peut alors prendre deux valeurs $S = 0$ ou $S = 1$ définissant respectivement un état de spin singulet et triplet, auxquels sont associées des fonctions d'onde de spin respectivement antisymétrique et symétrique. Il se trouve que ces deux états ont des énergies différentes ($E_{(S=0)} \neq E_{(S=1)}$) parce que le principe d'exclusion de Pauli impose une distribution spatiale des charges différente dans les deux cas (la fonction d'onde spatiale bi-électronique doit être respectivement symétrique et antisymétrique dans les cas singulet et triplet, pour satisfaire au principe de Pauli).

Il s'ensuit qu'un état de spin du système (de moindre énergie) sera nécessairement privilégié devant l'autre. Cet effet peut être commodément modélisé sous la forme d'une interaction entre ces spins. En effet, bien que cette interaction soit de nature purement électrostatique et ne dépende donc que des variables spatiales des deux électrons, il est possible de décrire son effet par l'intermédiaire d'un hamiltonien phénoménologique agissant uniquement sur le spin de ces électrons, qui prend la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{12}\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \qquad (2.47)$$

où $\mathcal{J}_{12}$, appelé paramètre d'échange isotrope, désigne la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet :

$$\mathcal{J}_{12} = E_{(S=0)} - E_{(S=1)} \qquad \textit{(2.48)}$$

L'opérateur (2.47) décrit une interaction isotrope entre les spins, sous la forme d'un simple produit scalaire, qui tend par conséquent, d'un point de vue classique, à aligner (parallèlement ou antiparallèlement) les spins. Il a été dérivé pour la première fois et de manière indépendante en 1926 par Heisenberg et Dirac et repris ensuite par Van Vleck, si bien que cet opérateur est généralement connu sous le nom de HDVV. Ses valeurs propres sont données par :

$$E(S, s_1, s_2) = -\frac{\mathcal{J}_{12}}{2}[S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)] \qquad \textit{(2.49)}$$

soit pour un système à deux électrons ($s_1 = s_2 = 1/2$) :

$$E(S=0) = \frac{3\mathcal{J}_{12}}{4} \quad et \quad E(S=1) = -\frac{\mathcal{J}_{12}}{4} \qquad \textit{(2.50)}$$

On en déduit que l'état de spin singulet ($S = 0$) est l'état fondamental quand $\mathcal{J}_{12} < 0$. On dit que le couplage d'échange entre les deux spins est antiferromagnétique. Dans le cas contraire où $\mathcal{J}_{12} > 0$, l'état fondamental est l'état triplet ($S = 1$), et on parle de couplage ferromagnétique. Ces deux cas sont représentés schématiquement dans la Figure 2-18.

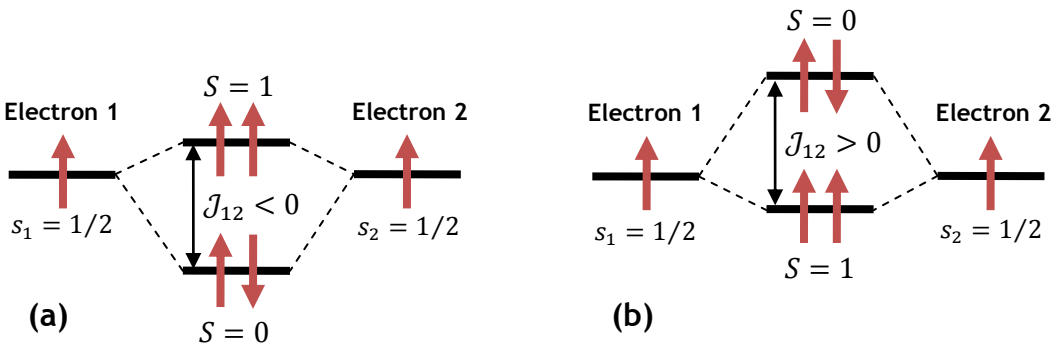


Figure 2-18 – Représentation des niveaux d'énergie d'un système de deux électrons dans le cas d'un couplage (a) antiferromagnétique ($\mathcal{J}_{12} < 0$), (b) ferromagnétique ($\mathcal{J}_{12} > 0$).

2.4.2 - Généralisation

Le hamiltonien phénoménologique de l'Eq. (2.47) peut évidemment se généraliser dans le cas des spins atomiques. Si on appelle 1 et 2 deux ions magnétiques porteurs respectivement d'un moment cinétique de spin total $\boldsymbol{S}_1$ et $\boldsymbol{S}_2$, dans le cadre du schéma de couplage de Russell-Saunders, alors le couplage d'échange entre les spins atomiques s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{12}\, \boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \qquad \textit{(2.51)}$$

où une valeur négative pour $\mathcal{J}_{12}$ (couplage antiferromagnétique) aura pour effet de stabiliser l'état de plus bas spin $S = |S_1 - S_2|$ et un $\mathcal{J}_{12}$ positif, l'état de plus haut spin $S = S_1 + S_2$ (couplage ferromagnétique). Comme nous l'avons déjà souligné auparavant, l'opérateur de type HDVV de l'Eq. (2.51) décrit une interaction parfaitement isotrope entre les spins atomiques. Cependant, dans un grand nombre de cas, cette interaction présente également un caractère anisotrope. Cet effet est généralement la conséquence de l'anisotropie locale des propriétés magnétiques des ions individuels (anisotropie « single-ion »), associée à l'action du couplage spin-orbite atomique. Ainsi,

dans le cas le plus général, il est habituel d'écrire l'opérateur d'interaction entre les moments cinétiques de spin atomique $\boldsymbol{S}_1$ et $\boldsymbol{S}_2$ sous forme tensorielle :

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}_{ex} = \boldsymbol{S}_1 \cdot \vec{\mathcal{J}}_{12} \cdot \boldsymbol{S}_2} \qquad \textbf{(2.52)}$$

où $\vec{\mathcal{J}}_{12}$ désigne le tenseur d'interaction entre ces spins, qui peut se décomposer en trois termes [43] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = \hat{\mathcal{H}}_{HDVV} + \hat{\mathcal{H}}_{aniso} + \hat{\mathcal{H}}_{DM} = -\mathcal{J}_{12}\,\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{S}_1 \cdot \vec{D}_{12} \cdot \boldsymbol{S}_2 + \boldsymbol{d}_{12} \cdot (\boldsymbol{S}_1 \times \boldsymbol{S}_2) \qquad \textbf{(2.53)}$$

parmi lesquels nous retrouvons :

1) le terme d'échange isotrope de type HDVV qui tend à aligner les spins parallèlement ou antiparallèlement (selon le signe de $\mathcal{J}_{12}$) :

$$\hat{\mathcal{H}}_{HDVV} = -\mathcal{J}_{12}\,\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 \quad avec \quad \mathcal{J}_{12} = -Tr\left[\vec{\mathcal{J}}_{12}\right]/3 \qquad \textbf{(2.54)}$$

2) un terme d'interaction anisotrope :

$$\hat{\mathcal{H}}_{aniso} = \boldsymbol{S}_1 \cdot \vec{D}_{12} \cdot \boldsymbol{S}_2 \quad avec \quad \vec{D}_{12} = \frac{1}{2}\left(\vec{\mathcal{J}}_{12} + {}^{t}\vec{\mathcal{J}}_{12}\right) + \mathcal{J}_{12}\vec{I} \qquad \textbf{(2.55)}$$

où ${}^{t}\vec{\mathcal{J}}_{12}$ désigne la transposée de $\vec{\mathcal{J}}_{12}$ et $\vec{I}$ est la matrice unitaire. D'après la définition (2.55), $\vec{D}_{12}$ est un tenseur symétrique de trace nulle. Ce terme d'échange anisotrope est principalement lié à l'anisotropie locale des spins en interaction. Il peut également tenir compte du couplage dipolaire spin-spin, puisque cette dernière contribution peut être décrite de manière phénoménologique par le même opérateur de spin. De manière générale, ce terme tend à orienter les moments de spin dans certaines directions privilégiées de l'espace.

3) Le dernier terme de l'Eq. (2.53), caractérisé par le vecteur $\boldsymbol{d}_{12}$, désigne un terme d'échange antisymétrique :

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \boldsymbol{d}_{12} \cdot (\boldsymbol{S}_1 \times \boldsymbol{S}_2) \quad avec \quad d_{12} = \frac{1}{2}\left(\vec{\mathcal{J}}_{12} - {}^{t}\vec{\mathcal{J}}_{12}\right) \qquad \textbf{(2.56)}$$

Cet opérateur introduit pour la première fois par Dzyaloshinsky [44] utilisant des arguments de symétrie, et déduit explicitement par Moriya [45], tend à orienter les spins perpendiculairement les uns par rapport aux autres. Cette interaction disparaît néanmoins dans certaines cas précis, lorsque l'entité dinucléaire présente par exemple un centre de symétrie ou quand la symétrie moléculaire est C_{nv} ($n \geq 2$) avec un axe de symétrie joignant les deux ions en interaction [16].

Il est important de rappeler que les termes d'interaction anisotrope et antisymétrique proviennent tous les deux de l'effet combiné de l'échange et du couplage spin-orbite local au niveau des ions en interaction.

2.4.3 - Le super-échange

L'interaction d'échange telle que décrite au-dessus est généralement de courte portée, confinée au sein d'un même atome (échange intra-atomique) ou d'atomes directement voisins (échange direct). Son influence est en effet limitée par l'expansion spatiale des orbitales atomiques. Cependant, une interaction d'échange de plus longue portée peut également exister lorsque les ions magnétiques

sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome ou d'un groupement d'atomes diamagnétique : on parle alors de super-échange.

Ces ligands diamagnétiques servent alors de médiateurs de l'interaction puisqu'ils sont capables de transmettre les effets électroniques entre les ions magnétiques. Le phénomène de super-échange est basé sur l'hybridation des orbitales p du ligand avec les orbitales d des cations métalliques. Un exemple de processus de super-échange, dans un cas simple, est montré dans la Figure 2-19.

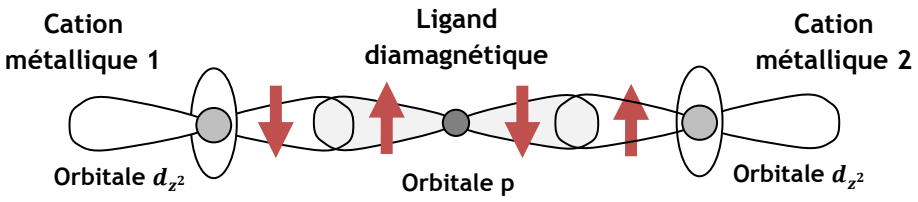


Figure 2-19 – Représentation du processus de super-échange dans un cas simple donnant lieu à un couplage antiferromagnétique (liaison à 180° entre deux orbitales d_{z^2} à demi-remplies et une orbitale p_z ; par exemple, liaison $M-O-M$).

C'est ce phénomène de super-échange qui est principalement rencontré dans les complexes à base moléculaire où les centres magnétiques sont liés entre eux par l'intermédiaire de ligands non-magnétiques. Cet effet peut mathématiquement se décrire sous la même forme que le couplage d'échange direct décrit au-dessus.

2.5 - Application d'un champ magnétique

2.5.1 - Diamagnétisme et paramagnétisme

Une dernière contribution apparaît dans le hamiltonien électronique lorsque l'on perturbe le système sous l'application d'un champ magnétique externe $\boldsymbol{B}_0$. Le hamiltonien magnétique $\hat{\mathcal{H}}_m$ associé (qui est en général petit devant toutes les autres contributions dans la gamme usuelle des champs magnétiques applicables en laboratoire), rend compte des deux phénomènes magnétiques qui sont directement induits par l'application d'un champ, à savoir le diamagnétisme et le paramagnétisme :

$$\hat{\mathcal{H}}_m = \hat{\mathcal{H}}_{dia} + \hat{\mathcal{H}}_{para} = \sum_i \frac{e^2}{8m_e}(\boldsymbol{r}_i \wedge \boldsymbol{B}_0)^2 + \sum_i \mu_B(g_l \boldsymbol{l}_i + g_s \boldsymbol{s}_i)\cdot \boldsymbol{B}_0 \qquad (2.57)$$

Pour les deux termes, la somme s'effectue en principe sur tous les électrons de l'atome et g_l et g_s sont les facteurs de Landé associés respectivement au moment cinétique orbital $\boldsymbol{l}_i$ et de spin $\boldsymbol{s}_i$ de l'électron i. Dans le premier terme de l'Eq. (2.57), $\boldsymbol{r}_i$ désigne le rayon de l'orbite de l'électron i, de masse m_e et de charge $-e$.

Le diamagnétisme est un effet qui provient de l'interaction du champ magnétique avec le mouvement orbital des électrons au sein des atomes. Il s'agit d'un phénomène d'induction magnétique toujours présent dans les matériaux et d'origine purement orbitale, qui tend à s'opposer à toute variation du champ magnétique dans la matière. Comme nous le verrons, cette

contribution est généralement très petite et indépendante de la température. La théorie de ce phénomène est très bien comprise depuis plusieurs décennies et le calcul ab-initio de la susceptibilité molaire diamagnétique dans des petites molécules est possible et donne de bons résultats [16]. Des formules empiriques ont été proposées pour calculer les susceptibilités diamagnétiques. Elles reposent sur l'idée que les effets diamagnétiques sont essentiellement additifs dans les molécules et qu'ils peuvent donc être déterminés à partir des contributions atomiques individuelles. Les valeurs des susceptibilités diamagnétiques sont tabulées pour les atomes et les ions, et connues sous le nom de constantes de Pascal.

Le paramagnétisme est quant à lui lié à l'interaction de couplage qui existe entre le champ magnétique et les moments cinétiques des électrons. Ce couplage tend à orienter les moments magnétiques électroniques suivant le champ ce qui engendre une augmentation de l'aimantation de l'échantillon. Au sein des atomes, cet effet n'intervient que lorsque ces derniers possèdent un moment cinétique (et donc magnétique) permanent dû à l'existence de couches électroniques internes non-saturées ; comme c'est le cas par exemple pour les ions de transition ou les terres rares. Dans le cadre du schéma de couplage des moments cinétiques de Russel-Saunders, cette contribution paramagnétique, appelée également effet Zeeman $\widehat{\mathcal{H}}_z$, prend la forme :

$$\boxed{\widehat{\mathcal{H}}_{para} = \widehat{\mathcal{H}}_z = \mu_B(g_L \boldsymbol{L} + g_S \boldsymbol{S}) \cdot \boldsymbol{B}_0} \qquad \textbf{(2.58)}$$

où $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{S}$ définis par l'Eq. (2.13) désignent respectivement le moment cinétique orbital et de spin total de l'atome.

Comme $\widehat{\mathcal{H}}_m$ est en général plus petit que toutes les autres contributions intervenant dans le hamiltonien électronique (2.19), il est légitime de traiter cet effet en utilisant la théorie des perturbations. Pour un système donné, appelons respectivement E_k et $|k\rangle$ les énergies propres et états propres de $\widehat{\mathcal{H}}_m$ en présence d'un champ magnétique local $\boldsymbol{B}$. En développant jusqu'au second ordre, le niveau d'énergie E_k associé à l'état $|k\rangle$ peut s'écrire sous la forme :

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} \qquad \textbf{(2.59)}$$

où $E_k^{(0)}$ est l'énergie du niveau k en champ nul tandis que $E_k^{(1)}$ et $E_k^{(2)}$ désignent les corrections en énergie au premier ordre et second ordre, liées à l'application du champ magnétique. Ces deux termes se calculent à partir de l'opérateur $\widehat{\mathcal{H}}_m$ par les relations suivantes :

$$E_k^{(1)} = \langle k|\widehat{\mathcal{H}}_m|k\rangle \quad et \quad E_k^{(2)} = \sum_{n\neq k} \frac{\left|\langle k|\widehat{\mathcal{H}}_m|n\rangle\right|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad \textbf{(2.60)}$$

Au premier ordre, on peut montrer, à partir de l'Eq. (2.57), que les contributions diamagnétique et paramagnétique ont des ordres de grandeur très différents :

$$\begin{aligned} E_{dia}^{(1)} &= \langle \widehat{\mathcal{H}}_{dia} \rangle \sim \frac{e^2 B^2}{m_e} \langle r^2 \rangle \sim 10^{-5}\ cm^{-1} \\ E_{para}^{(1)} &= \langle \widehat{\mathcal{H}}_{para} \rangle \sim \mu_B B \sim 1\ cm^{-1} \end{aligned} \qquad \textbf{(2.61)}$$

Le diamagnétisme est donc un effet toujours présent dans la matière mais qui est masqué par le paramagnétisme lorsque ce dernier intervient ($\widehat{\mathcal{H}}_{dia} \ll \widehat{\mathcal{H}}_{para}$). Tout au long de ce manuscrit, nous considérerons donc, dans les calculs, uniquement la composante paramagnétique (effet Zeeman). Cependant, nous prendrons soin, à chaque fois, de corriger du mieux possible les données brutes

de la contribution diamagnétique (calcul des susceptibilités magnétiques avec les constantes de Pascal).

Comme $\hat{\mathcal{H}}_m = \hat{\mathcal{H}}_{para}$ est proportionnel au champ magnétique, il est légitime d'écrire les niveaux d'énergie E_k, donnés par l'expression (2.59), en série de puissance croissante du champ :

$$E_k = E_k^{(0)} + \varepsilon_k^{(1)} B + \varepsilon_k^{(2)} B^2 \qquad \textit{(2.62)}$$

où les termes $\varepsilon_k^{(1)}$ et $\varepsilon_k^{(2)}$ sont respectivement appelés coefficients Zeeman du premier et du second ordre.

2.5.2 - Equations fondamentales

Considérons un système électronique décrit par un hamiltonien magnétique $\hat{\mathcal{H}}_m$ auquel sont associés ses états propres $|k\rangle$ et ses valeurs propres d'énergie E_k en présence d'un champ magnétique local $\boldsymbol{B}$. Pour chaque niveau d'énergie E_k du système, nous pouvons définir un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_k$ qui s'écrit de manière analogue à l'expression donnée par la mécanique classique :

$$\boldsymbol{\mu}_k = -\frac{\partial E_k}{\partial \boldsymbol{B}} \qquad \textit{(2.63)}$$

Le moment magnétique global induit dans l'échantillon en présence d'un champ magnétique peut être trouvé en condition d'équilibre thermodynamique, en sommant les contributions des différents états k peuplés thermiquement ; la probabilité d'occuper un état d'énergie E_k étant proportionnelle à $\exp(-E_k/k_B T)$. Le moment magnétique moyen $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ sur un site atomique donné, à la température T, s'obtient ainsi simplement en sommant les contributions des différents niveaux selon une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\sum_k \boldsymbol{\mu}_k \exp(-E_k/k_B T)}{\sum_k \exp(-E_k/k_B T)} \qquad \textit{(2.64)}$$

L'aimantation molaire $\boldsymbol{M}$, définie comme le moment magnétique résultant par mole, s'obtient alors simplement en multipliant ce moment magnétique moyen par le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A$:

$$\boxed{\boldsymbol{M} = \mathcal{N}_A \frac{\sum_k (-\partial E_k/\partial \boldsymbol{B}) \exp(-E_k/k_B T)}{\sum_k \exp(-E_k/k_B T)}} \qquad \textit{(2.65)}$$

Cette formulation de l'aimantation molaire est complètement générale et doit être considérée comme une expression fondamentale, où aucune approximation n'a été effectuée.

Une grandeur de choix pour caractériser les systèmes magnétiques est la susceptibilité magnétique notée χ. Cette grandeur désigne la faculté qu'a un matériau à acquérir une aimantation sous l'action d'un champ magnétique. La susceptibilité molaire s'exprime, pour un champ et une température donnés, par la relation :

$$\boxed{\overleftrightarrow{\chi} = \frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial \boldsymbol{B}}} \quad (unités\ CGS) \qquad \textit{(2.66)}$$

De manière générale, $\overleftrightarrow{\chi}$ est un tenseur du second ordre. Si le milieu est isotrope d'un point de vue des propriétés magnétiques, alors χ devient un scalaire. Quand le champ magnétique est suffisamment faible, l'aimantation est proportionnelle au champ, et la susceptibilité magnétique (qui devient dans ce cas indépendante du champ) est alors simplement donnée par :

$$\chi = \frac{\boldsymbol{M}}{\boldsymbol{B}} \quad (unités\ CGS) \quad (\mu_B B/k_B T \ll 1) \tag{2.67}$$

De manière générale, la susceptibilité magnétique peut s'écrire comme la somme des deux contributions diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad \left(|\chi_{dia}| \ll \chi_{para}\right) \tag{2.68}$$

Dans les composés diamagnétiques, la susceptibilité molaire χ_{dia} est négative (l'aimantation s'oppose au champ magnétique), très faible (de l'ordre de $-10^{-6}\ cm^3 mol^{-1}$ pour les atomes individuels), et indépendante de la température. La susceptibilité paramagnétique χ_{para}, si elle existe, est positive et surpasse assez largement χ_{dia}. Elle dépend en outre fortement de la température puisqu'elle suit généralement la loi du Curie en $1/T$ (voir par ailleurs le chapitre 3).

2.5.3 - Limite en champ faible - formule de Van Vleck

Au lieu de devoir appliquer les Eqs. (2.65) puis (2.66) ou (2.67) pour le calcul de la susceptibilité, Van Vleck a proposé une méthode qui permet de calculer plus simplement et directement la susceptibilité magnétique dans la limite des champs magnétiques faibles ($\mu_B B/k_B T \ll 1$) [46]. En utilisant le développement des niveaux d'énergie donné par l'Eq. (2.62) et en se limitant uniquement au premier ordre, nous pouvons écrire :

$$\exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_k^{(0)}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_k^{(1)} B}{k_B T}\right) \approx \exp\left(-\frac{E_k^{(0)}}{k_B T}\right)\left[1 - \frac{\varepsilon_k^{(1)} B}{k_B T}\right] \tag{2.69}$$

L'Eq. (2.65) peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$M = \mathcal{N}_A \frac{\sum_k \left(-\varepsilon_k^{(1)} - 2\varepsilon_k^{(2)} B\right)\left(1 - \varepsilon_k^{(1)} B/k_B T\right)\exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)}{\sum_k \left(1 - \varepsilon_k^{(1)} B/k_B T\right)\exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)} \tag{2.70}$$

Pour un composé paramagnétique, l'aimantation molaire doit s'annuler en l'absence de champ magnétique, ce qui conduit à la condition : $\sum_k -\varepsilon_k^{(1)} \exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right) = 0$. En substituant cette condition dans l'Eq. (2.70) et en gardant uniquement les termes linéaires en champ, nous arrivons à une expression de l'aimantation proportionnelle au champ magnétique :

$$M = \mathcal{N}_A B \, \frac{\sum_k \left[\varepsilon_k^{(1)^2}/k_B T - 2\varepsilon_k^{(2)}\right]\exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)}{\sum_k \exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)} \quad (\mu_B B/k_B T \ll 1) \tag{2.71}$$

soit une susceptibilité magnétique égale à :

$$\boxed{\chi = \mathcal{N}_A \frac{\sum_k \left[\varepsilon_k^{(1)^2}/k_B T - 2\varepsilon_k^{(2)}\right]\exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)}{\sum_k \exp\left(-E_k^{(0)}/k_B T\right)}} \tag{2.72}$$

Cette relation (2.72) est connue sous le nom de formule de Van Vleck. Elle présente un grand intérêt puisque la susceptibilité magnétique y est directement exprimée en fonction des seules quantités $E_k^{(0)}$, $\varepsilon_k^{(1)}$ et $\varepsilon_k^{(2)}$.

Références bibliographiques

[1] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme Tome 1 Fondements*, EDP Science (2000)

[2] R. Boca, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier Science, Amsterdam (1999)

[3] G. Racah, *Phys. Rev.* 62, 438 (1942)

[4] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 766 (1954)

[5] M. Gerloch, R. C. Slade, *Ligand-field parameters*, Cambridge University Press (1973)

[6] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* 65, 209 (1952)

[7] B. N. Figgis, *Ligand Field Theory*, in "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon, Oxford, 213 (1987)

[8] B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Paramagnetic Resonance*, 16, 108 (1953)

[9] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Ed., pp. 90-91, New York (1990)

[10] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, Academic Press, New York, London (1970)

[11] J.-P. Launay, M. Verdaguer, *Electrons in Molecules: From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press (2014)

[12] A. Palii, B. Tsukerblat, S. Klokishner, K.R. Dunbar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3130 (2011)

[13] M. E. Lines, *Phys. Rev.* 131, 546 (1963)

[14] B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. (A)*, 2086 (1968)

[15] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, E. Pardo, *Inorganica Chimica Acta* 361, 3432 (2008)

[16] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York (1993)

[17] B. N. Figgis, *J. Chem. Soc.*, 4887 (1965)

[18] B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Reports Progr. Phys.* 16, 108 (1953)

[19] G. F. Dionne, B. J. Palm, *Journal of Magnetic Resonance* 68, 355 (1986)

[20] G. A. Webb, *Coordin. Chem. Rev.* 4, 107 (1969)

[21] L. Cambi, L. Szego, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. 13, 168 (1931)

[22] L. Cambi, L. Szego, *Atti Accad. Naz. Lincei*, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. 15, 329 (1931)

[23] L. Cambi, L. Szego, *Atti Accad. Naz. Lincei*, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. 15, 599 (1932)

[24] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* 29, 419 (2000)

[25] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* 9, 342 (2013)

[26] P.G. Sim, E. Sinn, J. Am. Chem. Soc. 103, 241 (1981)

[27] D.M. Halepoto et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1322 (1989)

[28] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* 233, 1 (2004)

[29] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* 279, 44 (1998)

[30] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors* 12, 4479 (2012)

[31] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Berlin (2004)

[32] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 105, 1 (1984)

[33] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 24, 2174 (1985)

[34] E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* 22, 2074 (1983)

[35] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* 25, 4245 (1986)

[36] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* 124, 543 (1986)

[37] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 430 (1985)

[38] R. Herber, *Inorg. Chem.* 26, 173 (1987)

[39] P. Poganiuch, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* 26, 455 (1987)

[40] J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.* 33, 2617 (1994)

[41] J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.* 11, 4582 (2005)

[42] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* 16, 2550 (2006)

[43] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (2006)

[44] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* 4, 241 (1958)

[45] T. Moriya, *Phys. Rev.* 120, 91 (1960)

[46] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford (1932)

Chapitre 3

Propriétés magnétiques des complexes des ions de transition

Dans ce troisième chapitre, nous allons partir du hamiltonien électronique général de l'Eq. (2.19), développé au cours du chapitre 2 et pour lequel nous avons explicité chacun des termes, afin d'élaborer les modèles simples qui permettent de décrire les propriétés magnétiques des complexes mononucléaires et polynucléaires des ions de transition. Nous serons toujours amenés, par la suite, à distinguer le cas des ions qui possèdent un moment orbital non-nul au premier ordre dans l'état fondamental, et ceux pour lesquels le moment orbital est complètement éteint.

3.1 – Propriétés magnétiques des complexes mononucléaires des ions de transition

Dans cette partie, nous allons décrire les propriétés magnétiques des complexes mononucléaires des ions de transition pour lesquels les centres magnétiques individuels sont parfaitement isolés les uns par rapport aux autres. Le hamiltonien électronique à considérer, comprend les différents termes donnés dans l'Eq. (2.19), sauf évidemment le terme lié au couplage d'échange, qui n'entre pas en compte ici :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{ee} + \hat{\mathcal{H}}_{cc} + \hat{\mathcal{H}}_{so} + \hat{\mathcal{H}}_m \qquad \textit{(3.1)}$$

Pour les métaux de transition, nous avons vu dans le chapitre 2 (section 2.1.3), que le terme de champ cristallin est généralement dominant devant les effets du couplage spin-orbite et du champ magnétique :

$$\hat{\mathcal{H}}_{cc} \gg \hat{\mathcal{H}}_{so} \; et \; \hat{\mathcal{H}}_m \qquad \textit{(3.2)}$$

L'objectif que nous nous fixons dans cette partie est de calculer l'effet du hamiltonien perturbatif $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_{so} + \hat{\mathcal{H}}_m$, somme du terme de couplage spin-orbite et de l'opérateur Zeeman, qui s'écrit d'après les Eqs. (2.14) et (2.58) :

$$\widehat{\mathcal{H}}' = \lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + \mu_B(g_L\boldsymbol{L} + g_S\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{B} \qquad (3.3)$$

sur les états propres issus du champ cristallin cubique $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$. Dans l'Eq. (3.3), $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{S}$ désignent respectivement les opérateurs vectoriels de moment cinétique orbital et de spin, donnés par l'Eq. (2.13) dans le cadre du schéma de couplage Russell-Saunders. Comme les effets du couplage spin-orbite et du champ magnétique appliqué (effet Zeeman) sont petits devant le champ cristallin (comme l'indique l'Eq. (3.2)), il est normal d'attaquer le problème en utilisant la théorie des perturbations. Ce calcul en perturbation doit s'effectuer sur les termes spin-orbitaux $|L, M_L, S, M_S\rangle$ issus du champ cristallin cubique.

3.1.1 – Molécule contenant un seul centre magnétique sans moment orbital au premier ordre

Considérons dans un premier temps le cas où le terme fondamental du champ cristallin cubique, noté $|0\rangle$, est un état A, B (état orbital singulet) ou E (état orbital doublet), pour lequel le moment orbital est nul au premier ordre, c'est-à-dire :

$$\langle 0|\hat{L}_i|0\rangle = 0 \quad (i = x, y, z) \qquad (3.4)$$

On pourrait penser que le magnétisme se réduit alors exclusivement à celui de spin dans l'état fondamental. Ceci est bien sûr vrai, comme nous le verrons, au premier ordre puisque le moment orbital de l'état fondamental est nul et que le couplage spin-orbite n'intervient pas. La susceptibilité magnétique et l'aimantation dans ces complexes sont alors respectivement décrites, par la loi de Curie et une fonction de Brillouin.

La situation est cependant différente si nous poussons le calcul au deuxième ordre en théorie des perturbations puisque les effets du couplage spin-orbite et de l'interaction Zeeman interviennent cette fois par l'intermédiaire des états excités. Nous allons voir que ce couplage entre l'état fondamental et les états excités, via ces deux contributions, mène notamment à trois phénomènes principaux : le paramagnétisme de Van Vleck (TIP), l'anisotropie du facteur de Landé et, si le spin de l'état fondamental est supérieur ou égal à un, le Zero-Field Splitting (ZFS), c'est-à-dire une levée de dégénérescence des niveaux de spin de l'état fondamental en champ nul. Ces trois effets du second ordre mènent notamment à une anisotropie des propriétés magnétiques.

L'idée est donc de calculer l'effet du hamiltonien (2.3) en théorie des perturbations (jusqu'au deuxième ordre) sur les états orbitaux $|L, M_L\rangle$ issus du champ cristallin. Nous allons voir que ce calcul en perturbation mène à l'établissement d'un hamiltonien phénoménologique de spin pur qui agira uniquement sur les états de spin du fondamental $|S, M_S\rangle$ et dans lequel sont contenus tous les effets perturbatifs liés aux états excités (TIP, anisotropie du facteur de Landé et Zero-Field Splitting).

3.1.1.1 – Calcul au premier ordre

Le cas le plus simple à traiter est celui pour lequel la molécule admet des états excités très éloignés en énergie, de sorte que tout couplage entre l'état fondamental et les états excités puisse être négligé. Dans ce cas précis, un calcul au premier ordre de $\widehat{\mathcal{H}}'$ suffit à décrire correctement les propriétés magnétiques. Comme le moment orbital est nul au premier ordre, l'opérateur de

couplage spin-orbite n'intervient pas et il ne reste que la contribution Zeeman associée au spin en vertu de l'Eq. (3.4) :

$$\widehat{\mathcal{H}}^{(1)} = \mu_B g_S \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{B} \qquad \textbf{(3.5)}$$

La contribution au premier ordre en énergie $E^{(1)}$ vaut donc :

$$E^{(1)} = \langle 0 | \widehat{\mathcal{H}}^{(1)} | 0 \rangle = \mu_B g_S \langle \hat{S}_z \rangle B = \mu_B g_S M_S B \quad (-S \leq M_S \leq S) \qquad \textbf{(3.6)}$$

où l'axe z est choisi, par convention, dans la direction du champ magnétique et M_S est le nombre quantique magnétique associé au spin. Il peut prendre les valeurs comprises entre $-S$ et $+S$ par saut d'unité. Au premier ordre, le magnétisme de l'état fondamental est donc purement de spin et les propriétés magnétiques sont complètement isotropes : $g = g_S = 2{,}0023$.

L'application d'un champ magnétique va avoir pour effet de lever la dégénérescence des $2S + 1$ états de spin du fondamental. Cette levée de dégénérescence est appelée l'effet Zeeman. A partir des différents niveaux d'énergie (3.6) et en appliquant l'équation fondamentale (2.65), il est possible d'établir une expression tout à fait générale pour l'aimantation molaire en fonction du champ magnétique B et de la température T pour n'importe quelle valeur du spin S :

$$M = \mathcal{N}_A g_S \mu_B S \, \mathfrak{B}_S \left(\frac{g_S \mu_B S B}{k_B T} \right) \qquad \textbf{(3.7)}$$

où $\mathcal{B}_S(y)$ est une fonction spéciale, appelée fonction de Brillouin, définie par :

$$\mathfrak{B}_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y \right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y \right) \qquad \textbf{(3.8)}$$

La quantité $M_0 = \mathcal{N}_A g_S \mu_B S$, en préfacteur de la fonction de Brillouin dans l'Eq. (3.7), correspond à l'aimantation à saturation, c'est-à-dire l'aimantation maximale que peut atteindre le composé lorsque le rapport $\mu_B B / k_B T$ est très grand. Plusieurs fonctions de Brillouin sont représentées dans la Figure 3-1, en fonction de $S\mu_B B / k_B T$, pour différentes valeurs du spin S.

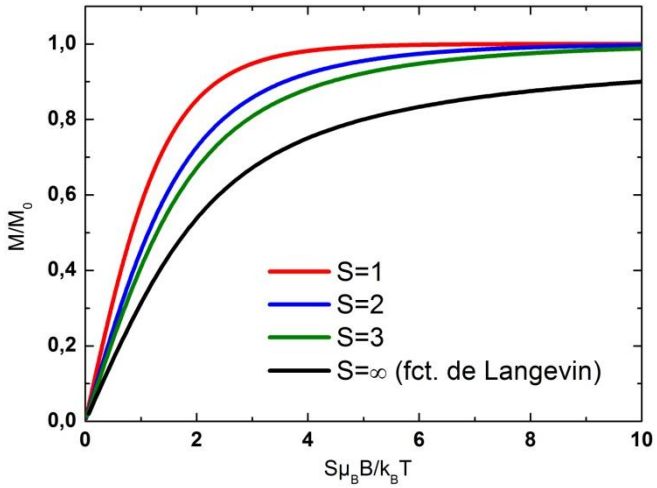


Figure 3-1 – Fonctions de Brillouin représentées en fonction de $S\mu_B B / k_B T$ pour différentes valeurs du spin S.

Pour déterminer la susceptibilité magnétique, nous pouvons nous placer dans la limite des champs faibles ($\mu_B B / k_B T \ll 1$) et effectuer un développement de Taylor de la fonction de Brillouin au voisinage de zéro. En sachant que : $\coth(\varepsilon) = 1/\varepsilon + \varepsilon/3$ si $\varepsilon \ll 1$, nous pouvons vérifier que :

$$\mathfrak{B}_S(\varepsilon) = \frac{S+1}{3S}\varepsilon \quad (\varepsilon \ll 1) \tag{3.9}$$

Sous cette condition, nous trouvons que l'aimantation est directement proportionnelle au champ magnétique :

$$M = \frac{\mathcal{N}_A {g_S}^2 {\mu_B}^2 S(S+1)}{3k_B T} B \tag{3.10}$$

et nous pouvons alors faire apparaître directement la susceptibilité magnétique, qui suit une loi en $1/T$ appelée loi de Curie :

$$\chi = \frac{\mathcal{N}_A {\mu_{eff}}^2}{3k_B T} \tag{3.11}$$

où $\mu_{eff} = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ est appelé le moment magnétique effectif. Cette variation en $1/T$ de la susceptibilité traduit un comportement parfaitement paramagnétique, où le couplage spin-orbite n'intervient pas du tout. C'est pour cette raison que nous représentons très souvent l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température sous la forme du produit $\chi T = f(T)$ qui s'apparente, dans ce cas précis, à une constante. Ainsi, toute déviation par rapport à la loi de Curie pourra être attribuée à un effet du couplage spin-orbite (du 1er ou du 2nd ordre) ou éventuellement à un couplage d'échange entre les spins atomiques dans le cas de complexes polynucléaires. A noter que la loi de Curie (3.11) peut être facilement retrouvée à partir de l'expression (3.6) des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique, en appliquant la formule de Van Vleck (2.72).

3.1.1.2 - Calcul au second ordre

La correction en énergie au deuxième ordre est donnée par la formule standard :

$$E^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\hat{\mathcal{H}}'|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \tag{3.12}$$

où $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_{so} + \hat{\mathcal{H}}_m$ s'exprime toujours par l'Eq. (3.3) et où la somme s'effectue sur tous les états excités $|n\rangle$ du système. En développant le terme au numérateur dans l'Eq. (3.12), nous pouvons écrire cette énergie du deuxième ordre sous la forme d'une somme de trois termes (voir le développement complet de l'**ANNEXE A**) :

$$\begin{aligned} E^{(2)} = &-\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\hat{\mathcal{H}}_z|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} - \sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\hat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \\ &- \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\hat{\mathcal{H}}_z|n\rangle\langle n|\hat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle + \langle 0|\hat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle\langle n|\hat{\mathcal{H}}_z|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \end{aligned} \tag{3.13}$$

que l'on note respectivement :

$$E^{(2)} = \hat{\mathcal{H}}_{TIP} + \hat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \hat{\mathcal{H}}_g^{(2)} \tag{3.14}$$

Le premier terme du développement (3.13), que l'on note $\hat{\mathcal{H}}_{TIP}$ et qui correspond à la contribution au deuxième ordre en théorie des perturbations du hamiltonien Zeeman, désigne ce qu'on appelle la contribution paramagnétique de Van Vleck ou encore paramagnétisme indépendant de la

température (TIP) (section A.1 de l'**ANNEXE A**). Ce terme débouche en effet sur l'établissement d'une susceptibilité magnétique χ_{TIP} qui a la particularité d'être faible, positive, anisotrope et indépendante de la température. Elle est du même ordre de grandeur que la contribution diamagnétique, mais de signe opposé ; si bien que les deux effets ont toujours tendance à s'annuler. Nous négligerons toujours cette contribution par la suite.

Le deuxième terme $\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS}$ de l'Eq. (3.13), associé à l'effet du couplage spin-orbite au deuxième ordre, donne lieu à une contribution qui provoque une levée de dégénérescence des niveaux de spin de l'état fondamental en champ nul (si $S \geq 1$) que nous appelons Zero-Field Splitting (ZFS). Ce terme s'exprime de manière générale sous la forme (section A.2 de l'**ANNEXE A**) :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \boldsymbol{S} \cdot \vec{\vec{D}} \cdot \boldsymbol{S} \qquad \textbf{(3.15)}$$

où $\vec{\vec{D}}$ est un tenseur d'ordre deux, symétrique et de trace nulle, et $\boldsymbol{S}$ l'opérateur de moment cinétique de spin dans l'état fondamental. Dans un système de coordonnées (x, y, z) convenablement choisi, cet opérateur (3.15) prend également la forme suivante :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_x{}^2 - \hat{S}_y{}^2\right) \qquad \textbf{(3.16)}$$

où z désigne ici l'axe d'anisotropie principal du système (défini tel que $|D_{zz}| \geq |D_{xx}|\ et\ |D_{yy}|$) et où D et E sont respectivement les paramètres uniaxial et rhombique de Zero-Field Splitting. Ces paramètres s'expriment en fonction des composantes de $\vec{\vec{D}}$ par les relations :

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}\left(D_{xx} + D_{yy}\right) = \frac{3}{2}D_{zz} \quad et \quad E = \frac{1}{2}\left(D_{xx} - D_{yy}\right) \qquad \textbf{(3.17)}$$

La définition (3.17) impose que la condition $|D| \geq 3|E|$ soit toujours respectée pour les paramètres D et E. Dans le cas contraire, on peut en effet montrer que l'axe principal d'anisotropie se retrouve changé, si bien que l'on peut finalement toujours choisir un système de coordonnées pour lequel cette condition est respectée.

Le hamiltonien de Zero-Field Splitting (ZFS), tel qu'il est exprimé dans l'Eq. (3.16), désigne un terme d'énergie qui dépend des trois composantes du moment cinétique de spin de l'état fondamental. Cela traduit une dépendance de l'énergie suivant l'orientation spatiale du spin ou, autrement dit, une levée de dégénérescence des $2S + 1$ niveaux de spin, c'est-à-dire une anisotropie des propriétés magnétiques. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la partie 6.2.1 du chapitre 6. La levée de dégénérescence des niveaux de spin est complètement caractérisée par la donnée des deux paramètres D et E appelés respectivement paramètres uniaxial et rhombique de Zero-Field Splitting.

Enfin, le dernier terme de l'Eq. (3.13), que l'on note pour l'instant $\widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)}$, résulte des termes croisés de la contribution de couplage spin-orbite et de l'effet Zeeman au deuxième ordre. Si on combine ce terme avec celui de l'Eq. (3.5), obtenu au premier ordre, nous trouvons (section A.3 de l'**ANNEXE A**) qu'il peut s'exprimer sous la forme d'un terme Zeeman de spin pur :

$$\widehat{\mathcal{H}}_z^S = \widehat{\mathcal{H}}^{(1)} + \widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)} = \mu_B\, \boldsymbol{S} \cdot \vec{\vec{g}} \cdot \boldsymbol{B} \qquad \textbf{(3.18)}$$

où $\vec{\vec{g}}$ est un tenseur d'ordre deux, appelé tenseur de Landé. Ce terme $\hat{\mathcal{H}}_g^{(2)}$ est donc à l'origine de l'anisotropie du facteur de Landé. Le tenseur $\vec{\vec{g}}$ se diagonalise dans la même base que $\vec{\vec{D}}$. Il est alors naturel que le facteur de Landé ne soit pas exactement égal à $g_S = 2{,}0023$ dans les systèmes moléculaires. Sa valeur diffère en effet suivant la direction du champ appliqué et dépend notamment de la force du couplage spin-orbite. L'éclatement Zeeman des niveaux d'énergie sera donc différent selon la direction suivant laquelle est appliqué le champ magnétique.

3.1.1.3 – Hamiltonien phénoménologique de spin

Le résultat du traitement en perturbation de l'opérateur $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{\mathcal{H}}_{so} + \hat{\mathcal{H}}_m$ que nous venons d'effectuer jusqu'au deuxième ordre mène finalement à l'établissement d'un hamiltonien phénoménologique de spin pur, noté $\hat{\mathcal{H}}^S$, qui agit uniquement sur les états de spin du fondamental $|S, M_S\rangle$, où S désigne le nombre quantique de spin de la molécule dans son état fondamental. Si l'on néglige la contribution de Van Vleck (TIP), ce hamiltonien de spin prend la forme suivante :

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}^S = \hat{\mathcal{H}}_z^S + \hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \mu_B \, \boldsymbol{S} \cdot \vec{\vec{g}} \cdot \boldsymbol{B} + \boldsymbol{S} \cdot \vec{\vec{D}} \cdot \boldsymbol{S}} \qquad \textit{(3.19)}$$

où $\vec{\vec{g}}$ et $\vec{\vec{D}}$ sont respectivement les tenseurs de Landé et de Zero-Field Splitting dans lesquels sont contenus tous les effets perturbatifs associés à l'existence d'une contribution orbitale dans les états excités. Ce nouvel hamiltonien de spin admet des valeurs propres identiques à celle du hamiltonien de départ $\hat{\mathcal{H}}'$ donné par l'Eq. (3.3), qui lui agissait sur les états spin-orbitaux $|L, M_L, S, M_S\rangle$ du champ cristallin.

On montre dans l'**ANNEXE A** que les tenseurs $\vec{\vec{g}}$ et $\vec{\vec{D}}$ admettent une base commune d'axes propres et que par conséquent, dans un système de coordonnées bien choisi, $\hat{\mathcal{H}}^S$ peut se développer sous la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}}^S = \mu_B\left(g_{xx}\hat{S}_x B_x + g_{yy}\hat{S}_y B_y + g_{zz}\hat{S}_z B_z\right) + D\left(\hat{S}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_x{}^2 - \hat{S}_y{}^2\right) \qquad \textit{(3.20)}$$

En conclusion, les propriétés magnétiques des complexes mononucléaires des ions de transition, pour lesquels le moment orbital de l'état fondamental est éteint au premier ordre, sont parfaitement décrites par le hamiltonien phénoménologique de spin donné par l'Eq. (3.19), et donc par la donnée des cinq paramètres magnétiques g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, D et E.

3.1.2 – Molécule contenant un seul centre magnétique avec un moment orbital non-nul au premier ordre

Comme nous l'avons souligné dans la section 2.2.5, lorsque la dégénérescence orbitale n'est pas complètement levée, et en particulier, lorsque le terme fondamental issu du champ cristallin cubique se trouve être un état T (état orbital triplet), le moment orbital n'est pas complètement éteint. Nous avons vu que ces termes peuvent être traités comme des états possédant un moment orbital fictif $L' = 1$. Il s'ensuit que les propriétés magnétiques dans de tels complexes sont différentes de celles décrites pour les ions « spin-only », et le formalisme développé dans la section précédente n'est plus valide.

Le couplage spin-orbite $\hat{\mathcal{H}}_{so}$ intervient cette fois au premier ordre, ce qui a pour effet de provoquer une forte levée de dégénérescence de l'état fondamental. Cela se traduit généralement par une anisotropie magnétique « single-ion » particulièrement prononcée dans ces complexes, et la susceptibilité moyenne dévie assez fortement par rapport à la loi de Curie, même à relativement haute température. Le hamiltonien à considérer dans ce cas, est toujours celui donné par l'Eq. (3.3), sauf que le terme de couplage spin-orbite devient ici beaucoup plus grand que le terme Zeeman, puisqu'il intervient désormais au premier ordre ($\hat{\mathcal{H}}_{so} \gg \hat{\mathcal{H}}_{m}$).

Les données expérimentales montrent cependant que le moment orbital dans ces complexes métalliques est plus petit que ce qui est attendu théoriquement pour les ions de transition. On opère donc en général avec un moment orbital réduit noté $A\kappa\boldsymbol{L}$ [1, 2], où A est la constante associée à la description du moment orbital dans le cadre de l'isomorphisme T-p (voir section 2.2.6) et $0 \leq \kappa \leq 1$ est un paramètre empirique appelé facteur de réduction orbitale. Ce dernier facteur a pour origine la délocalisation des électrons de valence vers les ligands pour la formation de liaisons, ce qui a pour effet de réduire la contribution du moment orbital par rapport au cas de l'ion libre. Plus la covalence est forte, plus le paramètre κ est petit. De plus, nous avons vu, dans la section 2.2.7, que nous pouvons prendre en compte l'abaissement de la symétrie, généralement observée dans les complexes T, par la considération d'un champ de distorsion uniaxiale décrit par l'opérateur $\hat{V}_{dis}$, donné par l'Eq. (2.41).

Dans les complexes des métaux de transition T de la première série, il se trouve que l'effet du champ axial (Δ) et du couplage spin-orbite (λ) sont généralement du même ordre de grandeur (quelques centaines de cm^{-1}) [3]. Ces deux contributions doivent donc être traitées simultanément, au même ordre de perturbation :

$$\hat{\mathcal{H}}_{cc} \gg \hat{V}_{dis} \approx \hat{\mathcal{H}}_{so} \gg \hat{\mathcal{H}}_{m} \qquad \textbf{(3.21)}$$

et le hamiltonien à considérer s'écrit donc sous la forme :

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}' = \hat{V}_{dis} + \hat{\mathcal{H}}_{so} = \Delta\left(\hat{L}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{L}^2\right) + A\kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}} \qquad \textbf{(3.22)}$$

où le paramètre A est déterminé dans le cadre de l'isomorphisme T-p (voir section 2.2.6). Il vaut -1 pour tous les termes T, excepté pour le terme T_1 issu d'un état F de l'ion libre, pour lequel on rappelle que : $A = -1$ dans la limite d'un champ cristallin fort ($Dq \gg B$), $A = -3/2$ dans le cas d'un champ faible ($Dq \ll B$), et bien sûr $-3/2 < A < -1$ dans le cas d'un champ de ligands intermédiaire. Le calcul de l'opérateur $\hat{\mathcal{H}}'$ doit s'opérer sur les états spin-orbitaux $|L, M_L, S, M_S\rangle$ issus du champ de ligands cubique $\hat{\mathcal{H}}_{cc}$.

Le terme Zeeman :

$$\hat{\mathcal{H}}_{m} = \mu_B(A\kappa\boldsymbol{L} + g_S\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{B} \qquad \textbf{(3.23)}$$

peut ensuite être considéré comme une perturbation agissant sur les états propres de $\hat{\mathcal{H}}' = \hat{V}_{dis} + \hat{\mathcal{H}}_{so}$. Ce traitement Zeeman doit normalement être mené pour deux orientations du champ magnétique appliqué, à savoir dans la direction parallèle à l'axe z de distorsion et dans le plan perpendiculaire, dans le but de déterminer les susceptibilités respectives χ_z et $\chi_\parallel$.

Ce type de traitement doit donc être adopté au cas par cas pour les ions de transition qui possèdent un moment orbital non-nul au premier-ordre dans l'état fondamental, c'est-à-dire pour les ions de configuration d^1, d^2, d^4 Bas-Spin, d^5 Bas-Spin, d^6 Haut-Spin et d^7 Haut-Spin, dans un champ de

ligands de symétrie octaédrique [4] (voir également le Tableau 2-11). Dans le cadre de cette thèse, ces calculs ont été menés, pour les ions Fe^{3+} Bas-Spin (d^5, BS) au chapitre 7, les ions Co^{2+} Haut-Spin (d^7, HS) au chapitre 8 et pour les ions Mn^{3+} Bas-Spin (d^4, BS) au chapitre 9.

3.2 – Propriétés magnétiques des complexes poly-nucléaires des ions de transition

Dans cette section, nous allons évoquer brièvement les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires des ions de transition, dans lesquels, cette fois, plusieurs centres magnétiques sont en interaction. Le hamiltonien électronique à considérer comprend maintenant les différents termes de l'Eq. (3.1) que nous regroupons sous le terme $\widehat{\mathcal{H}}_{single-ion}$, auquel s'ajoute évidemment le terme associé aux interactions d'échange :

$$\widehat{\mathcal{H}}' = \sum_i \widehat{\mathcal{H}}_{single-ion\ (i)} + \sum_{i \neq j} \widehat{\mathcal{H}}_{ex\ (i,j)} \qquad \textit{(3.24)}$$

Comme précédemment, nous allons voir que deux cas distincts doivent être considérés : celui pour lequel tous les ions magnétiques sont des ions de spin pur (on parle alors de clusters de spins), et celui pour lequel les interactions d'échange interviennent entre des ions possédant un moment orbital au premier ordre.

3.2.1 – Complexes formés d'ions sans moment orbital au premier ordre (clusters de spins)

Dans le cas d'un complexe moléculaire faisant intervenir uniquement des ions de transition sans moment orbital au premier ordre (cluster de spins), nous venons de démontrer (section 3.1.1) que les termes « single-ion » sont donnés par l'opérateur phénoménologique de l'Eq. (3.19). Concernant l'opérateur d'échange, nous avons vu, dans les clusters de spins, que le terme d'échange isotrope de type HDVV domine généralement devant tous les autres termes d'interaction (échange anisotrope et échange antisymétrique), si bien que nous pouvons écrire, d'après les Eqs. (2.52) et (2.53) :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex\ (i,j)} = \boldsymbol{S}_i \cdot \vec{\mathcal{J}}_{ij} \cdot \boldsymbol{S}_j \approx -\mathcal{J}_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j \qquad \textit{(3.25)}$$

où $\boldsymbol{S}_i$ et $\boldsymbol{S}_j$ désignent les opérateurs de spin des ions i et j, et $\mathcal{J}_{ij}$ est la constante d'échange isotrope. Le hamiltonien de spin (3.24) peut alors s'écrire, en champ nul, sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}' = \sum_{i \neq j} -\mathcal{J}_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{S}_i \cdot \vec{D}_i \cdot \boldsymbol{S}_i \qquad \textit{(3.26)}$$

où $\vec{D}_i$ est le tenseur local d'anisotropie (ZFS) associé à l'ion i et n est le nombre de spins en interaction dans la molécule.

Dans le cas usuel où le terme d'échange isotrope est dominant dans l'Eq. (3.26), c'est-à-dire : $|\mathcal{J}_{ij}| \gg |\vec{\vec{D}}_i|$, ce qui est souvent le cas dans les clusters de spins [5], les différents termes d'anisotropie des ions individuels du type $\boldsymbol{S}_i \cdot \vec{\vec{D}}_i \cdot \boldsymbol{S}_i$ peuvent être considérés en perturbation. Le nombre quantique S associé à l'opérateur de moment cinétique de spin total de la molécule :

$$\boldsymbol{S} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{S}_i \qquad \textit{(3.27)}$$

est alors un bon nombre quantique et les différents états S sont, dans ce cas, bien séparés en énergie. Les différents termes d'anisotropie locale mènent ensuite à un Zero-Field Splitting (ZFS) dans les différents états définis par S, si bien que les propriétés magnétiques dans l'état fondamental peuvent être décrites sous la forme du hamiltonien de spin effectif suivant [5] :

$$\widehat{\mathcal{H}}' = \boldsymbol{S} \cdot \vec{\vec{D}}_S \cdot \boldsymbol{S} \qquad \textit{(3.28)}$$

Le terme $\vec{\vec{D}}_S$ désigne le tenseur d'anisotropie (ou de ZFS) globale de la molécule dans son état fondamental et on montre qu'il peut s'exprimer comme une somme pondérée des différents tenseurs locaux [6] :

$$\vec{\vec{D}}_S = \sum_{i=1}^{n} d_i \vec{\vec{D}}_i \qquad \textit{(3.29)}$$

où les d_i sont des coefficients réels dits de projection, qui peuvent être positifs, négatifs ou nuls, et qui dépendent des caractéristiques et de la topologie du complexe. Dans le cas où tous les moments de spin sont couplés ferromagnétiquement, et où l'état fondamental correspond alors à l'état $S = S_{max} = \sum_i S_i$, Gatteschi [6] et Waldmann [7] ont par exemple montré que les coefficients d_i sont tous positifs et donnés par la relation :

$$d_i = \frac{S_i(2S_i - 1)}{S(2S - 1)} \quad (S = S_{max}) \qquad \textit{(3.30)}$$

Comme l'anisotropie est une propriété tensorielle, il est normal, comme l'indique l'Eq. (3.29), que l'anisotropie globale de la molécule soit déterminée par la somme tensorielle des anisotropies locales. Dans une molécule, l'anisotropie magnétique est donc essentiellement « additive ». Les tenseurs locaux peuvent cependant admettre des directions magnétiques propres différentes d'un centre magnétique à un autre, ce qui a pour effet, généralement, de réduire l'anisotropie globale de la molécule. Cette dernière dépend en effet principalement, de la façon dont sont agencés les ions magnétiques et donc les précurseurs moléculaires les uns par rapport aux autres. Ceci est l'une des caractéristiques qu'il faut pouvoir maîtriser, pour optimiser la grandeur de la barrière d'anisotropie de la molécule, dans le but de synthétiser des SMM's admettant de plus hautes températures de blocage.

Dans le cas idéal où tous les centres magnétiques admettent des directions propres communes (axes d'anisotropie parallèles), le paramètre uniaxial de ZFS D_S issu de $\vec{\vec{D}}_S$ ($D_S = 3D_{S,zz}/2$ d'après l'Eq. (3.17)), s'écrit en fonction des paramètres de ZFS locaux D_i issus de $\vec{\vec{D}}_i$ sous la forme :

$$D_S = \sum_{i=1}^{n} d_i D_i \quad (axes\ d'anisotropie\ parallèles) \qquad \textit{(3.31)}$$

3.2.2 – Echange entre des ions avec un moment orbital non-nul au premier ordre

Le traitement des propriétés magnétiques dans les complexes polynucléaires faisant intervenir des ions pour lesquels le moment orbital n'est pas éteint au premier ordre, est un sujet d'étude délicat. Contrairement au cas des clusters de spins de la section précédente, l'interaction entre les ions ne peut rigoureusement plus être décrite seulement en termes des opérateurs de spin. Le hamiltonien d'échange doit en effet théoriquement prendre une forme plus complexe qui inclut les variables orbitales [8]. De plus, comme les anisotropies « single-ion » sont dans ce cas relativement fortes, les interactions d'échange anisotropes sont du même ordre de grandeur que les interactions isotropes, si bien qu'un hamiltonien d'échange conventionnel de type HDVV n'est pas applicable, même en tant que simple approximation [8, 9]. Malgré un grand nombre d'études dédiées à ce sujet, aucun modèle général et communément accepté n'a pu être développé pour décrire parfaitement le comportement magnétique de tels complexes [5]. Chaque exemple de ce type est alors traité de manière assez spécifique.

Différents modèles ont été développés pour tenter de décrire un hamiltonien d'échange incluant une dépendance orbitale, d'abord pour certaines configurations électroniques particulières et différentes symétries moléculaires [10, 11], arrivant ensuite à des dérivations de plus en plus générales [12-14].

Une approche phénoménologique plus couramment employée, notamment dans le cas des complexes polynucléaires faisant intervenir des ions Co^{2+}, consiste à considérer une interaction d'échange anisotrope uniquement entre les doublets de Kramer de plus basse énergie. Ces doublets de Kramer sont issus des effets combinés du champ de ligands uniaxial et du couplage spin-orbite, décrits par le hamiltonien (3.22). Dans une certaine gamme de température, quand seul le doublet de Kramer fondamental est peuplé, les propriétés magnétiques des ions Co^{2+} individuels peuvent être décrites dans le cadre d'un formalisme de spin effectif $s_{eff} = 1/2$ (ce formalisme de spin effectif sera développé plus en détail dans le chapitre 8). Pour décrire l'interaction entre deux spins effectifs $\boldsymbol{s}_1$ et $\boldsymbol{s}_2$, il est alors d'usage d'utiliser un hamiltonien phénoménologique du type :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff,x} s_{1x} s_{2x} - \mathcal{J}_{eff,y} s_{1y} s_{2y} - \mathcal{J}_{eff,z} s_{1z} s_{2z} \qquad \textbf{(3.32)}$$

où (x, y, z) fait référence à un repère lié à la molécule. Cependant, un des inconvénients majeurs de cette approche est qu'elle nécessite l'introduction de plusieurs paramètres ($\mathcal{J}_{eff,x}$, $\mathcal{J}_{eff,y}$, $\mathcal{J}_{eff,z}$) sans véritable signification physique, et conduisant souvent à une surparamétrisation du problème. L'emploi de techniques spectroscopiques est donc souvent très utile dans ce cas. Dans le cadre de cette thèse, nous serons néanmoins amenés à utiliser ce formalisme pour décrire les propriétés magnétiques d'un complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin (chapitre 8).

Références bibliographiques

[1] M. E. Lines, *Phys. Rev.* 131, 546 (1963)

[2] B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. (A)*, 2086 (1968)

[3] G. A. Webb, *Coordin. Chem. Rev.* 4, 107 (1969)

[4] B. N. Figgis, *Ligand Field Theory*, in "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon, Oxford, 213 (1987)

[5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York (1993)

[6] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (2006)

[7] O. Waldmann, *Inorg. Chem.* 46, 10035 (2007)

[8] A. Palii, B. Tsukerblat, S. Klokishner, K. R. Dunbar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Chem. Soc. Rev.* 40, 3130 (2011)

[9] A. Palii, B. Tsukerblat, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *International Reviews in Physical Chemistry* 29, 135 (2010)

[10] M. Drillon, R. Georges, *Phys. Rev. B* 24, 1278 (1981)

[11] B. Leuenberger, H. U. Güdel, *Mol. Phys.* 51, 1 (1984)

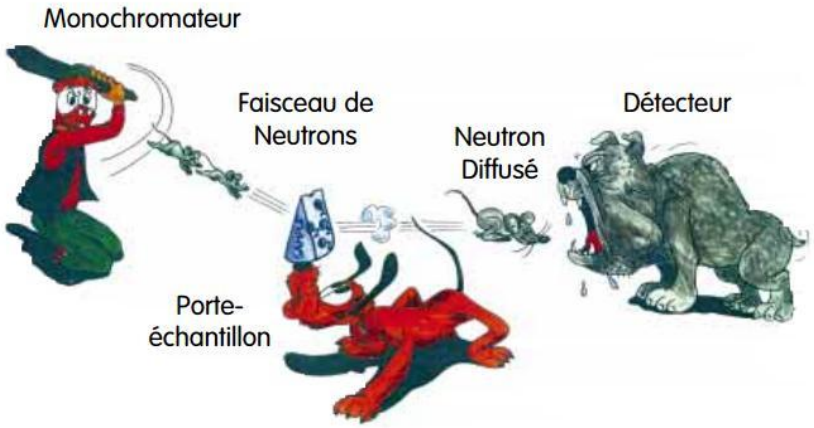
[12] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, *J. Phys. Chem. A* 102, 200 (1998)

[13] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, *Phys. Lett. A* 238, 164 (1998)

[14] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 274, 131 (2001)

2ème PARTIE :

Techniques expérimentales : la diffusion des neutrons



Chapitre 4

La diffusion des neutrons

Ce quatrième chapitre a pour objet d'introduire et de présenter les notions de base et les différents aspects théoriques de la diffusion des neutrons. Nous décrirons dans un premier temps les principales propriétés du neutron qui en font un outil d'investigation unique pour sonder la matière condensée. Nous rappellerons ensuite les principes de base de la diffusion des neutrons ainsi que les différentes grandeurs qui la caractérisent, dans le but de parvenir à l'équation maîtresse de la diffusion des neutrons qui permet d'interpréter la très grande majorité des expériences. Pour finir, nous nous focaliserons sur les deux types d'interaction qui existent entre la matière et les neutrons, responsables de la diffusion d'origine nucléaire et magnétique.

4.1 – Les propriétés du neutron

Le neutron est une particule nucléaire (nucléon) qui a été découverte par James Chadwick en 1932. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4-1. Cette particule a la particularité d'avoir une charge électrique nulle et peut, de ce fait, pénétrer en profondeur dans la matière sans être perturbée par une barrière coulombienne. Une fois produits par fission nucléaire ou par spallation, les neutrons libres ont une durée de vie d'environ 886 secondes.

Masse	$m_n = 1{,}675 \times 10^{-27}\ kg$
Charge électrique	$q_n = 0$
Spin	$S = 1/2$
Moment magnétique	$\mu = -1{,}913\ \mu_N = -9{,}662 \times 10^{-27}\ JT^{-1}$
Durée de vie	$\tau = 885{,}9 \pm 0{,}9\ s$

Tableau 4-1 – Principales caractéristiques du neutron. *(Source : National Institute of Standards and Technology)*

Les neutrons ont été utilisés pour la première fois par Clifford Shull et Ernest Wollan en 1946 pour des expériences de diffusion. Cette technique s'est depuis constamment développée pour concerner aujourd'hui tous les aspects de la matière condensée : physique, chimie, biologie, science des matériaux, etc. Il s'agit d'un outil tout à fait exceptionnel car comme nous allons le

voir, les neutrons de faible énergie (dits aussi lents ou thermiques) possèdent des propriétés singulières et particulièrement bien adaptées pour sonder la matière condensée.

Les neutrons peuvent être caractérisés indifféremment par leur quantité de mouvement $\boldsymbol{p}$ et leur énergie E en ce qui concerne leur description corpusculaire, et par leur longueur d'onde de De Broglie λ (ou leur vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$) et leur pulsation ω dans le cadre de leur description ondulatoire. Par la suite, nous décrirons l'état de propagation des neutrons uniquement par leur vecteur d'onde $|\boldsymbol{k}\rangle$ puisque toutes les autres grandeurs peuvent être déduites directement de $\boldsymbol{k}$ par les relations suivantes :

$$\boldsymbol{p} = m_n \boldsymbol{v} = \hbar \boldsymbol{k} \tag{4.1}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \tag{4.2}$$

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m_n} \tag{4.3}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \hbar\omega \tag{4.4}$$

L'expression (4.3) qui lie la pulsation ω et le nombre d'onde k est appelée relation de dispersion du neutron libre. La fonction d'onde associée à un faisceau monochromatique de neutrons libres peut se mettre de manière générale sous la forme d'une onde plane :

$$\psi(\boldsymbol{r}, t) = A_0 e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \tag{4.5}$$

où A_0 est une constante de normalisation de la fonction d'onde, $\boldsymbol{k}$ et ω sont respectivement le vecteur d'onde et la pulsation desquels on peut déduire directement la quantité de mouvement et l'énergie des neutrons par : $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ et $E = \hbar\omega$. Nous allons voir par la suite que la grande utilité des neutrons thermiques pour sonder la matière condensée réside en ses principales propriétés de base (charge électrique, masse et spin) listées dans le Tableau 4-1.

4.1.1 - Une charge électrique nulle

Tout d'abord, le fait que le neutron possède une charge électrique nulle ne signifie pas seulement qu'il peut pénétrer en profondeur dans la matière mais aussi s'approcher très près des noyaux atomiques puisqu'il n'y a pas de barrière coulombienne à franchir. Les neutrons peuvent alors interagir avec eux par l'intermédiaire de la force nucléaire forte et cette interaction, à l'origine de la diffusion dite nucléaire, sera détaillée dans la partie 4.4 de ce chapitre. Comme nous le verrons, la force de cette interaction nucléaire varie de manière stochastique en fonction des noyaux atomiques, ce qui permet par exemple de pouvoir distinguer les isotopes d'un même élément chimique ou de sonder des atomes très légers tel l'hydrogène, quasiment invisible aux rayons X.

4.1.2 - Une masse adaptée pour l'étude de la matière condensée

Pour toutes les expériences de diffusion, les neutrons issus de la réaction nucléaire (fission ou spallation) sont fortement ralentis, ou thermalisés, pour atteindre des valeurs de longueur d'onde

ou d'énergie adéquates pour l'étude de la matière condensée. La thermalisation des neutrons s'effectue par collisions inélastiques avec un matériau (appelé modérateur) généralement constitué d'atomes légers (eau, graphite, béryllium) pour que les neutrons cèdent efficacement leur énergie après quelques dizaines de chocs. Typiquement, la vitesse moyenne des neutrons dits thermiques (c'est-à-dire thermalisés par un modérateur – en général de l'eau – à une température de $300K$) est d'environ $v = 2200\,m/s$. Ils peuvent dès lors être traités de manière non-relativiste et leur quantité de mouvement est donnée par le produit classique $\boldsymbol{p} = m_n\boldsymbol{v}$. La longueur d'onde associée vaut alors :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_n v} \approx 1{,}8\ \mathring{A} \qquad \textit{(4.6)}$$

c'est-à-dire une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström qui est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques dans la matière condensée (solides, liquides), ce qui permet, en étudiant les phénomènes d'interférence inhérents, de remonter à la structure du système diffusant. L'énergie des neutrons correspond simplement à leur énergie cinétique et est donnée par la relation classique :

$$E = \frac{p^2}{2m_n} = \frac{1}{2}m_n v^2 \approx 25\ meV \approx 200\ cm^{-1} \qquad \textit{(4.7)}$$

Les neutrons thermiques ont donc une énergie de l'ordre de la dizaine de milli-électronvolt qui correspond généralement à la gamme d'énergie des excitations (phonons, magnons, …) dans la matière condensée.

Ainsi, la masse du neutron est tout à fait favorable pour l'étude de la matière condensée puisque sa valeur est telle que, lorsque les neutrons sont ralentis à une vitesse adéquate de quelques milliers de m/s, leur longueur d'onde est comparable avec les distances inter-atomiques tandis que, **dans le même temps**, leur énergie est du même ordre de grandeur que les excitations dans la matière condensée. La masse du neutron permet donc de satisfaire ces deux exigences à la fois. Ceci est à distinguer des rayons X où l'énergie d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 1$Å est de l'ordre d'une dizaine de kilo-électronvolt soit six ordres de grandeur de plus. Le neutron est donc la seule sonde qui permet d'avoir accès en même temps à la structure du système diffusant, par des phénomènes d'interférences (diffraction), et à des processus dynamiques, par spectroscopie (diffusion inélastique). C'est ce qui en fait un outil d'investigation unique de la matière.

4.1.3 - Un moment magnétique de spin qui interagit avec les moments électroniques

Le neutron est un fermion et possède dès lors un moment cinétique de spin $S = 1/2$. Bien que sa charge électrique soit nulle, il possède un moment magnétique résiduel $\boldsymbol{\mu}$ qui s'exprime en fonction de son spin $\boldsymbol{S}$ (normalisé par $\hbar$, donc sans dimension) par la relation :

$$\boldsymbol{\mu} = -g_n\mu_N\boldsymbol{S} \qquad \textit{(4.8)}$$

où $\mu_N = e\hbar/2m_p = 5{,}051 \times 10^{-27}\ Am^2$ est le magnéton nucléaire (e et m_p correspondent respectivement à la charge électrique et à la masse du proton) et g_n est un nombre sans dimension appelé facteur de Landé du neutron qui vaut : $g_n = 3{,}826$. Ce moment magnétique provient du fait que le neutron n'est pas une particule élémentaire mais est constitué de trois quarks (un quark

up et deux quarks down) qui possèdent chacun une charge électrique et un moment magnétique non nuls. Ainsi, bien que la charge globale de ces quarks se compense exactement, ce n'est pas le cas de leur moment magnétique. En d'autres termes, le neutron est neutre d'un point de vue électrique mais ne l'est pas du point de vue magnétique. Il est semblable à un petit aimant, et il se comporte magnétiquement comme une particule de charge négative (le signe moins dans l'Eq. (4.8) indique en effet que son moment magnétique est antiparallèle à son moment cinétique de spin).

A la place de l'opérateur de spin $\boldsymbol{S}$ du neutron, il sera souvent avantageux d'utiliser l'opérateur de spin de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$ (opérateur de spin normalisé) défini par :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\,\boldsymbol{S} \tag{4.9}$$

et dont les trois composantes sont les trois matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{4.10}$$

qui ont chacune pour valeurs propres ± 1 définissant deux états de spin notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. Ainsi, en plus de l'état de propagation $|\boldsymbol{k}\rangle$, nous pourrons définir un état de polarisation du neutron par l'intermédiaire d'une fonction d'onde de spin notée $|\chi\rangle$ qui s'écrit comme une combinaison linéaire de ces deux états (voir partie 5.1.1). En utilisant l'Eq. (4.9), nous pouvons écrire (4.8) sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\mu} = -\gamma \mu_N \boldsymbol{\sigma} \tag{4.11}$$

avec : $\gamma = g_n/2 = 1{,}913$. Le moment magnétique porté par le neutron est petit et vaut : $|\boldsymbol{\mu}| = \gamma\mu_N = 9{,}662 \times 10^{-27}\, Am^2$ soit trois ordres de grandeur inférieurs aux moments magnétiques électroniques (magnéton de Bohr électronique $\mu_B = 9{,}274 \times 10^{-24}\, Am^2$). Mais cela lui permet tout de même d'interagir avec les champs magnétiques à l'intérieur de la matière, en particulier ceux produits par les électrons non-appariés. Cette interaction entre les neutrons et les électrons non-appariés est à l'origine d'une diffusion dite magnétique qui sera traitée dans la section 4.5. La diffusion des neutrons a ainsi permis des avancées considérables pour la compréhension du magnétisme dans la matière condensée.

4.2 - Principe de la diffusion des neutrons

Une des façons d'explorer la matière condensée consiste à diriger un faisceau de particules incidentes (qui jouent le rôle de sonde) sur une cible constituée de particules ou d'atomes et à étudier les collisions qui en résultent. On examine alors les différentes particules qui composent l'état final du système, c'est-à-dire l'état après les collisions, et on mesure leurs caractéristiques (direction d'émission, énergie, …). L'état final dans de telles expériences de collisions peut être très complexe et le but d'une telle étude est évidemment de déterminer les interactions qui existent entre les diverses particules intervenant dans la collision.

Parmi tous les processus possibles de collision, on désigne sous le nom de diffusions ceux pour lesquels l'état final est constitué des mêmes particules que l'état initial. Ces processus se produisent

principalement lorsque l'énergie des particules incidentes est faible. De plus, on parle de diffusion élastique si l'état interne (en particulier l'énergie) des particules ne change pas lors de la collision.

Une expérience basique de diffusion de neutrons consiste donc à envoyer sur un échantillon-cible un faisceau de neutrons lents, préparés dans un état initial $|i\rangle$ donné (il s'agit en général d'un faisceau incident monochromatique caractérisé par son vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_i$ et éventuellement par son état de polarisation χ_i). Les neutrons vont alors entrer en collision avec les particules de la cible et être déviés sous l'effet d'un certain potentiel d'interaction V. L'étude consiste alors à analyser l'état final $|f\rangle$ des neutrons diffusés, qui peuvent être caractérisés loin de la cible par leur vecteur d'onde final $\boldsymbol{k}_f$ (qui peut différer de $\boldsymbol{k}_i$ à la fois en direction et en module) et éventuellement par leur état de polarisation final χ_f. Durant le processus de diffusion, le neutron peut en effet échanger une certaine quantité de mouvement $\Delta\boldsymbol{p}$ ainsi qu'une certaine quantité d'énergie ΔE avec la cible, qui sont données par :

$$\Delta\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}_i - \boldsymbol{p}_f = \hbar\boldsymbol{k}_i - \hbar\boldsymbol{k}_f = \hbar\boldsymbol{Q} \qquad \textit{(4.12)}$$

et :

$$\Delta E = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}\left({k_i}^2 - {k_f}^2\right) = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f = \hbar\omega \qquad \textit{(4.13)}$$

La quantité $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f$, homogène à l'inverse d'une longueur, est appelée vecteur de diffusion. Son inverse définit une distance caractéristique entre les éléments diffuseurs à laquelle le rayonnement de neutrons sera particulièrement sensible. Enfin, la quantité $\omega = \omega_i - \omega_f$ est homogène à l'inverse d'un temps qui correspond à un temps caractéristique pour les processus dynamiques sondés par le neutron.

La géométrie typique d'une expérience de diffusion de neutrons est montrée dans la Figure 4-2.

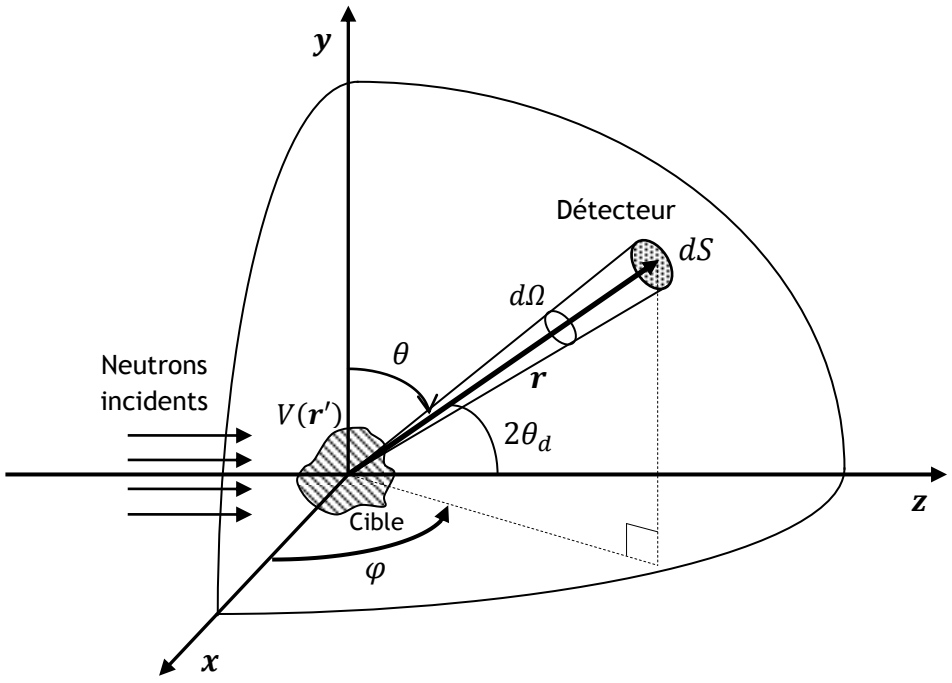


Figure 4-2 – Géométrie d'une expérience de diffusion de neutrons.

Soit (Oz) la direction suivant laquelle arrivent les neutrons sur la cible. Appelons ϕ_{inc} $[s^{-1}aire^{-1}]$ la densité de flux des neutrons incidents, c'est-à-dire le nombre de neutrons traversant par unité de temps une surface unité perpendiculaire à (Oz). Le potentiel d'interaction entre les neutrons et la cible, noté $V(\boldsymbol{r}')$, est localisé autour de l'origine O des coordonnées et agit seulement dans un domaine spatial restreint défini par $\boldsymbol{r}'$.

On place au point $\boldsymbol{r}$, loin de la région où règne ce potentiel $|\boldsymbol{r}| \gg |\boldsymbol{r}'|$, et dans la direction repérée par les angles polaires θ et φ (faisant un angle $2\theta_d$ par rapport au faisceau incident), un détecteur de surface sensible dS, perpendiculaire au vecteur $\boldsymbol{r}$ qui le relie à la cible. Cette surface dS peut alors être vue depuis le centre diffuseur sous l'angle solide :

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} \qquad \textbf{(4.14)}$$

Le nombre de neutrons diffusés par unité de temps qui arrivent sur la surface dS est évidemment proportionnel à ϕ_{inc} mais varie en $1/r^2$ à mesure que l'on s'éloigne de l'échantillon. La quantité d'intérêt qui est mesurée lors d'une expérience de diffusion est le nombre de neutrons dn_{diff} $[s^{-1}]$ diffusés par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ qui a l'avantage d'être indépendante de r. Cette quantité est proportionnelle à la densité de flux incident ϕ_{inc} et à $d\Omega$:

$$dn_{diff} \propto \phi_{inc} d\Omega \qquad \textbf{(4.15)}$$

Dans le cas le plus général où l'on considère que les neutrons peuvent échanger de l'énergie avec la cible et où l'on dispose d'un analyseur capable de déterminer l'énergie des neutrons diffusés, ce qui est mesuré est la fraction de neutrons diffusés sous l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction (θ, φ) et avec une certaine énergie finale comprise entre E_f et $E_f + dE_f$. Le flux de neutrons diffusés est, dans ce cas, proportionnel à ϕ_{inc}, $d\Omega$ et dE_f :

$$dn_{diff} \propto \phi_{inc} d\Omega \, dE_f \qquad \textbf{(4.16)}$$

si bien que le coefficient de proportionnalité – qui est la grandeur pertinente à mesurer puisqu'elle ne dépend que des caractéristiques intrinsèques de diffusion de l'échantillon-cible – est appelé la **section efficace différentielle partielle de diffusion** et est noté :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{nombre\ de\ neutrons\ diffusés\ par\ seconde\ dans\ d\Omega\ et\ dE_f}{\phi_{inc}\ d\Omega\ dE_f} \qquad \textbf{(4.17)}$$

Comme ϕ_{inc} a la dimension $[s^{-1}aire^{-1}]$, la section efficace différentielle partielle est homogène à une surface par unité d'énergie. Elle s'exprime en général en barns par stéradian et par unité d'énergie. (On rappelle que : $1\ barn = 10^{-24}\ cm^2$.)

Si l'on n'analyse pas l'énergie des neutrons diffusés ou si l'on considère qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre les neutrons et l'échantillon-cible (processus de diffusion élastique), et que l'on compte tous les neutrons diffusés sous l'angle solide $d\Omega$, on mesure la **section efficace différentielle de diffusion** exprimée en barns par stéradian :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} dE_f = \frac{nombre\ de\ neutrons\ diffusés\ par\ seconde\ dans\ d\Omega}{\phi_{inc}\ d\Omega} \qquad \textbf{(4.18)}$$

Enfin, si l'on intègre les neutrons diffusés dans toutes les directions de l'espace, nous arrivons à la **section efficace de diffusion totale** qui s'exprime simplement en barns :

$$\sigma_{diff} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{nombre\ de\ neutrons\ diffusés\ par\ seconde}{\phi_{inc}} \qquad (4.19)$$

Les intensités réellement mesurées dans toutes les expériences de diffusion de neutrons sont en réalité proportionnelles à ces sections efficaces différentielles de diffusion. Le coefficient de proportionnalité contient notamment des termes expérimentaux tels que le facteur de Lorentz (cas de la diffraction) ainsi que des termes de volume liés à la taille de l'échantillon diffuseur.

La mesure de ces sections efficaces différentielles de diffusion va permettre, comme nous allons le voir par la suite, d'avoir accès au potentiel d'interaction $V(r)$ (d'origine nucléaire et magnétique) qui existe entre les neutrons et les constituants diffuseurs de la cible. La mesure de ces quantités fournit donc des informations uniques sur ses propriétés microscopiques.

4.3 – Equation de la diffusion

Dans cette partie, nous allons nous attacher à établir les relations de base qui lient les sections efficaces différentielles de diffusion que nous venons de définir plus haut, au potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$ qui existe entre les neutrons et l'échantillon-cible. Cette relation générale constitue l'équation (maîtresse) de la diffusion de neutrons et s'appuie sur quelques approximations que nous détaillerons. Nous allons ici établir cette équation, dans un premier temps, dans le cas d'une diffusion élastique où l'on néglige le spin du neutron. Nous pourrons ensuite généraliser l'équation obtenue pour établir l'équation maîtresse de la diffusion.

4.3.1 – Diffusion élastique négligeant le spin du neutron

4.3.1.1 – Amplitude de diffusion d'un atome isolé

Intéressons nous tout d'abord au cas général mais relativement simple de la diffusion par un atome fixe et isolé. Ce problème de diffusion est illustré sur la Figure 4-3.

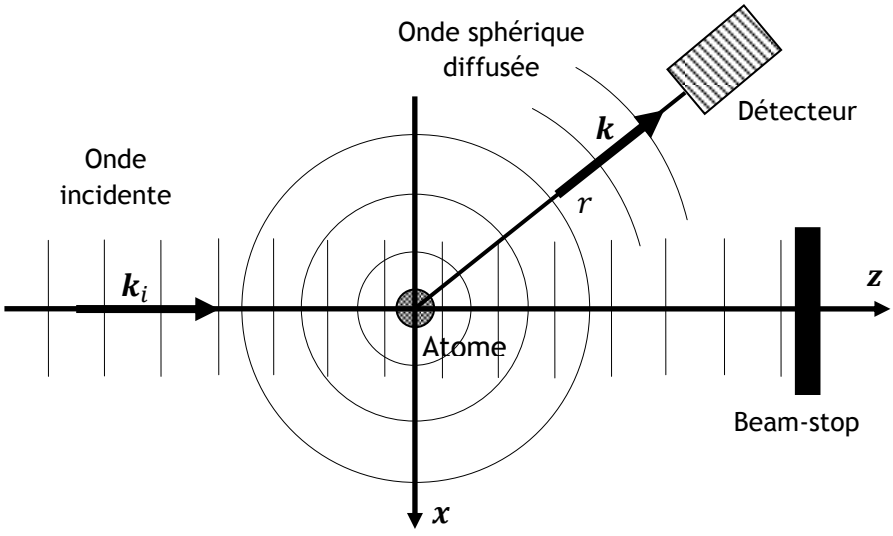


Figure 4-3 – Schéma de diffusion par un atome fixe et isolé.

Le faisceau incident de neutrons qui se propage dans la direction (Oz) arrive sur un atome isolé placé à l'origine des coordonnées $\boldsymbol{r} = \mathbf{0}$. La fonction d'onde du neutron incident prend la forme d'une onde plane caractérisée par son nombre d'onde k_i :

$$\psi_{inc}(z) = A_0 e^{ik_i z} \qquad \textbf{(4.20)}$$

Cet atome va interférer avec les neutrons par l'intermédiaire d'un potentiel d'interaction à symétrie sphérique $V(\boldsymbol{r})$ et se comporter comme une source secondaire en diffusant les neutrons dans toutes les directions. L'élément-cible émet donc une onde dont on ne connaît pas l'expression à son voisinage immédiat, mais dont on connaît la forme asymptotique (c'est-à-dire à grande distance devant les dimensions de l'atome) : il s'agit d'une onde sphérique notée $\psi_{diff}(\boldsymbol{r})$, centrée sur l'atome :

$$\psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{a(\theta,\varphi)}{r} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \textbf{(4.21)}$$

où $a(\theta,\varphi)$ est une fonction caractéristique de l'élément diffuseur, qui a la dimension d'une longueur et qui est appelée **amplitude de diffusion**. Cette quantité représente « la réponse » de l'atome (ou de manière générale, de l'élément diffuseur) au rayonnement incident et caractérise la manière dont celui-ci va diffuser ce rayonnement dans les différentes directions de l'espace. Autrement dit, elle module l'onde sphérique diffusée par l'atome en fonction des angles polaires θ et φ. Cette amplitude de diffusion dépend principalement du potentiel d'interaction à la longueur d'onde λ_i entre la sonde et l'élément diffuseur. Dans le cas des neutrons, cette amplitude de diffusion a une composante nucléaire et magnétique et nous considérerons qu'elle ne dépend pas de l'énergie incidente des neutrons (dans toute la gamme d'énergie des neutrons thermiques). Notons également que le signe moins dans l'Eq. (4.21) est arbitraire : il est choisi de telle sorte qu'une valeur positive de $a(\theta,\varphi)$ corresponde à un potentiel répulsif et inversement [1].

La densité de flux de neutrons incidents ϕ_{inc} $[s^{-1}aire^{-1}]$ est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde incidente ψ_{inc} :

$$\phi_{inc} = \alpha|\psi_{inc}|^2 = \alpha|A_0|^2 \qquad \textbf{(4.22)}$$

où α est un coefficient de proportionnalité. La densité de flux de neutrons diffusés $\phi_{diff}(\boldsymbol{r})$ $[s^{-1}aire^{-1}]$ à n'importe quel point $\boldsymbol{r} = (r,\theta,\varphi)$ de l'espace est de la même manière proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde diffusée $\psi_{diff}(\boldsymbol{r})$:

$$\phi_{diff}(\boldsymbol{r}) = \alpha\left|\psi_{diff}(\boldsymbol{r})\right|^2 \qquad \textbf{(4.23)}$$

et peut donc s'exprimer en fonction de ϕ_{inc} et de l'amplitude de diffusion, en utilisant les Eqs. (4.21) et (4.22), par la relation :

$$\phi_{diff}(\boldsymbol{r}) = \phi_{inc} \frac{|a(\theta,\varphi)|^2}{r^2} \qquad \textbf{(4.24)}$$

Nous pouvons alors exprimer le nombre de neutrons diffusés par unité de temps $dn_{diff}(\theta,\varphi)$ $[s^{-1}]$ qui arrive sur une section dS par : $dn_{diff}(\theta,\varphi) = \phi_{diff}(\boldsymbol{r})\, dS$, ou encore en fonction de l'angle solide $d\Omega$ en utilisant la relation (4.14) :

$$dn_{diff}(\theta,\varphi) = \phi_{inc}|a(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \qquad \textbf{(4.25)}$$

Nous retrouvons ainsi une expression similaire à celle de l'Eq. (4.15) où $dn_{diff}(\theta,\varphi)$ est directement proportionnel au produit $\phi_{inc}d\Omega$. Le coefficient de proportionnalité que l'on a défini comme étant la section efficace différentielle de diffusion d'après l'Eq. (4.18), est donc égal au carré du module de l'amplitude de diffusion de l'atome :

$$\boxed{\frac{d\sigma(\theta,\varphi)}{d\Omega} = |a(\theta,\varphi)|^2} \qquad \textit{(4.26)}$$

Ceci est une relation tout à fait générale permettant de déterminer la section efficace différentielle à partir de l'amplitude de diffusion dans le cas d'un processus de diffusion élastique.

4.3.1.2 - Amplitude de diffusion d'un cristal - Facteur de structure et loi de Bragg

Dans le cas de la diffusion par un solide cristallin (qui présente un ordre à longue distance de ses éléments diffuseurs), l'onde diffractée au point $\boldsymbol{r}$ (à la position du détecteur, loin de l'échantillon) résulte des interférences entre les ondes sphériques diffusées par tous les atomes du cristal. On démontre dans l'**ANNEXE B** que cette onde diffractée au point $\boldsymbol{r}$ et qui arrive suivant un vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_f$ (on considère toujours ici un processus de diffusion élastique : $k_i = k_f$) s'écrit sous la forme d'une onde sphérique dont l'amplitude est modulée par le produit de deux quantités indépendantes $F(\boldsymbol{Q})$ et $S(\boldsymbol{Q})$:

$$\psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{e^{i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}}}{r} F(\boldsymbol{Q})\, S(\boldsymbol{Q}) \qquad \textit{(4.27)}$$

Le terme $F(\boldsymbol{Q})$ est appelé facteur de structure de la maille et s'exprime sous la forme d'une somme pondérée des amplitudes de diffusion a_j de tous les atomes j de la maille, situés aux positions $\boldsymbol{r}_j$:

$$F(\boldsymbol{Q}) = \sum_{j}^{maille} a_j e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad \textit{(4.28)}$$

où $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f$ est le vecteur de diffusion. Le terme $S(\boldsymbol{Q})$ est associé à la périodicité des mailles du cristal. On montre que ce terme peut s'écrire tel que [2] :

$$|S(\boldsymbol{Q})|^2 = \mathcal{N}\frac{(2\pi)^3}{V_m}\sum_{\boldsymbol{\tau}_{hkl}} \delta(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{\tau}_{hkl}) \qquad \textit{(4.29)}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre de mailles de volume V_m contenues dans le cristal et $\boldsymbol{\tau}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque.

Par identification de l'Eq. (4.27) établie dans le cas de la diffusion par un cristal avec l'Eq. (4.21) définie dans le cas d'un atome isolé, nous pouvons définir une amplitude de diffusion élastique pour le cristal : $a_{cristal}(\boldsymbol{Q}) = F(\boldsymbol{Q})\, S(\boldsymbol{Q})$. La section efficace différentielle élastique pour le cristal est alors égale, d'après l'Eq. (4.26), au carré du module de l'amplitude de diffusion :

$$\boxed{\frac{d\sigma(\boldsymbol{Q})}{d\Omega} = |a_{cristal}(\boldsymbol{Q})|^2 = \mathcal{N}\frac{(2\pi)^3}{V_m}|F(\boldsymbol{Q})|^2\sum_{\boldsymbol{\tau}_{hkl}}\delta(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{\tau}_{hkl})} \quad (cristal) \qquad \textit{(4.30)}$$

Le processus de diffusion décrit par l'Eq. (4.30) désigne une diffusion de Bragg. Il est évident d'après cette expression de la section efficace différentielle que cette diffusion est fortement anisotrope puisqu'elle ne se produit que pour une orientation particulière des vecteurs d'onde des neutrons, de telle sorte que : $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f = \boldsymbol{\tau}_{hkl}$. Les pics de diffraction qui apparaissent le long du vecteur d'onde des neutrons diffusés $\boldsymbol{k}_f$, quand $\boldsymbol{k}_i$ a la bonne orientation (et la bonne valeur) par rapport à l'orientation du cristal, sont appelés pics de Bragg. L'intensité de ces pics est modulée par le carré du module du facteur de structure de la maille $F(\boldsymbol{Q})$. Il n'y a idéalement aucune diffusion en dehors de ces pics de Bragg.

L'expression (4.28) du facteur de structure est une expression simplifiée puisqu'en réalité, dans un cristal, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre du fait de l'agitation thermique. Cet écart par rapport à leur position d'équilibre a pour effet de détériorer partiellement l'ordre cristallin (les ondes diffusées ne sont plus parfaitement en phase), et par suite, d'atténuer l'intensité des pics de Bragg. On peut rendre compte de ce phénomène en ajoutant un terme exponentiel dans l'expression du facteur de structure de la maille (généralisation de l'Eq. (4.28)) :

$$F(\boldsymbol{Q}) = \sum_{j}^{maille} a_j e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} e^{-2W(\boldsymbol{Q})} \qquad \textbf{\textit{(4.31)}}$$

où $e^{-2W(\boldsymbol{Q})}$ est le facteur de Debye-Waller. Le terme $W(\boldsymbol{Q})$ est donné par :

$$W(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{2}\langle(\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{u})^2\rangle = \frac{1}{6}\boldsymbol{Q}^2\langle\boldsymbol{u}^2\rangle \qquad \textbf{\textit{(4.32)}}$$

où $\boldsymbol{u}$ désigne le vecteur de déplacement instantané de l'atome en question. Nous voyons que ce terme augmente en $|\boldsymbol{Q}|^2$ et est proportionnel à la valeur quadratique moyenne de la position $\langle\boldsymbol{u}^2\rangle$. La quantité $W(\boldsymbol{Q})$ augmente donc avec la température (agitation thermique), ce qui a tendance à faire décroître le facteur de Debye-Waller, et par suite, l'intensité diffusée.

4.3.1.3 - Equation de la diffusion - Relation entre le potentiel d'interaction et l'amplitude de diffusion

Au cours du processus de diffusion, toute l'information concernant la cible étudiée est contenue dans l'amplitude de diffusion $a(\boldsymbol{Q})$. L'essentiel du problème est donc désormais de relier cette amplitude de diffusion, associée comme nous l'avons vu à la section efficace différentielle de diffusion et donc à l'intensité mesurée expérimentalement, aux propriétés microscopiques de l'échantillon, et plus particulièrement au potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$ qui existe entre les éléments diffuseurs de la cible et les neutrons.

Pour cela, il faut avoir recours à la mécanique quantique et déterminer les fonctions d'onde qui sont solutions de l'équation de Schrödinger pour le système {diffuseur + neutron} au cours du processus de diffusion. Dans l'**ANNEXE C**, ce travail a été réalisé en considérant un potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$ indépendant du temps, qui traduit alors un processus statique (diffusion élastique) et qui est traité en tant que perturbation du système non-perturbé, c'est-à-dire du système des neutrons libres. On montre dans l'**ANNEXE C** que l'on aboutit à une expression générale pour la fonction d'onde des neutrons $\psi(\boldsymbol{r})$ qui s'exprime en fonction du potentiel d'interaction neutron-cible sous la forme d'une équation auto-cohérente :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_{inc}(\boldsymbol{r}) + \psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = A_0\left[e^{i\,\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} - \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{i\,k_f r}}{r}\int e^{-i\,\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}\,V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}'\right] \qquad \textbf{(4.33)}$$

où la fonction $V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')$ dans l'intégrale, produit du potentiel d'interaction et de la fonction d'onde des neutrons, agit comme une « source » de la diffusion. Cette équation est appelée équation (intégrale) de la diffusion et peut être résolue de manière approchée par une méthode itérative. Dans le cas de la diffusion de neutrons, une excellente approximation consiste à utiliser la fonction d'onde de l'état non-perturbé (fonction d'onde des neutrons libres) dans la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}')$ de la source. En clair, cette approximation traduit un processus de diffusion unique (single-scattering process) c'est-à-dire que tous les atomes de la cible voient les neutrons arriver comme si les autres atomes étaient absents. Elle est appelée (première) **approximation de Born** et est communément acceptée et utilisée dans la communauté des neutroniciens.

En appliquant cette approximation de Born (théorie des perturbations au premier ordre), et par identification de l'Eq. (4.33) avec l'Eq. (4.21), nous aboutissons finalement une relation très simple entre l'amplitude de diffusion élastique $a(\boldsymbol{Q})$ et le potentiel d'interaction V :

$$a(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\int e^{i\,\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}' \qquad \textbf{(4.34)}$$

que nous pouvons aussi écrire sous la forme d'un produit scalaire entre les états $|k_i\rangle = e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}}$ et $|k_f\rangle = e^{i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}}$:

$$\boxed{a(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\langle\boldsymbol{k}_f|V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}_i\rangle} \qquad \textbf{(4.35)}$$

Ceci est un résultat général qui est tout à fait remarquable puisqu'il stipule que l'amplitude de diffusion (élastique) est simplement proportionnelle à la transformée de Fourier du potentiel d'interaction entre le neutron et la cible.

En appliquant l'Eq. (4.26), nous trouvons finalement que la section efficace différentielle de diffusion élastique s'écrit (le spin du neutron n'est pas considéré ici) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2\left|\langle\boldsymbol{k}_f|V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}_i\rangle\right|^2 \qquad \textbf{(4.36)}$$

4.3.2 - Equation maîtresse de la diffusion des neutrons

Il est possible de généraliser l'expression (4.36) de la section efficace différentielle – obtenue dans le cadre d'une diffusion purement élastique et en négligeant le spin du neutron – à un cas plus général où le neutron peut passer d'un état de polarisation initial $|\chi_i\rangle$ à un état final $|\chi_f\rangle$. De plus, on considère ici un degré de liberté interne supplémentaire pour le système diffuseur qui peut échanger de l'énergie avec le neutron en passant d'un état initial $|\lambda_i\rangle$ d'énergie ε_i à un état final $|\lambda_f\rangle$ d'énergie ε_f. Ainsi, l'état initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ du système $\{neutron + diffuseur\}$ sont des produits directs des états non-perturbés du diffuseur avec les états du neutron :

$$\begin{aligned}|i\rangle &= |\lambda_i\rangle \otimes |\boldsymbol{k}_i\rangle \otimes |\chi_i\rangle = |\lambda_i, \boldsymbol{k}_i, \chi_i\rangle \\ |f\rangle &= |\lambda_f\rangle \otimes |\boldsymbol{k}_f\rangle \otimes |\chi_f\rangle = |\lambda_f, \boldsymbol{k}_f, \chi_f\rangle\end{aligned} \qquad \textbf{(4.37)}$$

La section efficace différentielle partielle de diffusion neutronique, pour laquelle le neutron passe de l'état de propagation $|k_i\rangle$ à $|k_f\rangle$, d'un état de polarisation $|\chi_i\rangle$ à $|\chi_f\rangle$ et où la cible transite d'un état $|\lambda_i\rangle$ d'énergie ε_i vers un état final $|\lambda_f\rangle$ d'énergie ε_f, s'exprime par [1] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\substack{\lambda_i\to\lambda_f \\ \chi_i\to\chi_f}} = \frac{k_f}{k_i}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle\lambda_f, \boldsymbol{k}_f, \chi_f|V(\boldsymbol{r})|\lambda_i, \boldsymbol{k}_i, \chi_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \qquad \textbf{(4.38)}$$

Cette section efficace différentielle de diffusion évalue les probabilités de transition du système $\{neutron + diffuseur\}$ entre les différents états initiaux $|i\rangle$ et finaux $|f\rangle$ possibles, sous l'action d'un potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$. Son expression (4.38) peut être dérivée assez facilement en utilisant la règle d'or de Fermi qui est équivalente, pour les phénomènes de diffusion, à l'approximation de Born, puisqu'elles sont toutes les deux basées sur la théorie des perturbations au premier ordre.

La fonction Delta de Dirac dans l'Eq. (4.38) traduit la conservation de l'énergie au cours du processus de diffusion. Si on définit le terme $\hbar\omega$ comme la quantité d'énergie échangée par le neutron (définie positive lorsqu'il cède de l'énergie à l'échantillon-cible, voir la définition de l'Eq. (4.13)), alors la section efficace différentielle de diffusion s'annule à moins que : $\hbar\omega = E_i - E_f = \varepsilon_f - \varepsilon_i$, ce qui traduit naturellement la conservation de l'énergie du système.

En réalité, la section efficace différentielle mesurée au cours des expériences résulte de la somme des transitions entre tous les états initiaux et finaux possibles du système. Il est donc nécessaire de sommer l'Eq. (4.38) sur tous les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$, en pondérant les états initiaux par leur facteur d'occupation thermique p_{λ_i} :

$$p_{\lambda_i} = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(4.39)}$$

où T est la température absolue du diffuseur et Z sa fonction de partition, de telle sorte que la somme des p_{λ_i} soit égale à l'unité. Avec ces considérations, nous aboutissons à l'expression finale :

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f} = \frac{k_f}{k_i}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda_i,\lambda_f,\chi_i,\chi_f} p_{\lambda_i} p_{\chi_i} \left|\langle\lambda_f, \boldsymbol{k}_f, \chi_f|V(\boldsymbol{r})|\lambda_i, \boldsymbol{k}_i, \chi_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega)} \qquad \textbf{(4.40)}$$

Cette relation générale est appelée **équation maîtresse de la diffusion**. Nous rappelons qu'elle est basée sur l'approximation de Born (développement au premier ordre en théorie des perturbations) et pratiquement toutes les expériences de diffusion de neutrons thermiques peuvent être interprétées dans le cadre de cette équation.

4.3.3 - Diffusion cohérente et incohérente

De manière générale, dans un échantillon constitué d'une assemblée d'éléments diffuseurs, les amplitudes de diffusion d'origine nucléaire a_j, sur un site j donné, peuvent fluctuer autour d'une valeur moyenne notée a_0 et s'écrire de manière générale sous la forme :

$$a_j = a_0 + \Delta a_j \qquad \textbf{(4.41)}$$

où par définition la valeur moyenne $\langle \Delta a_j \rangle$ est nulle. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles les amplitudes de diffusion peuvent fluctuer de manière aléatoire. La distribution statistique des longueurs de diffusion nucléaires peut ainsi trouver son origine à la fois dans la distribution isotopique des éléments mais aussi, comme nous le verrons, dans l'existence d'un spin nucléaire non-nul.

Ainsi, on montre dans l'**ANNEXE D**, que la section efficace différentielle partielle que l'on mesure au cours des expériences contient toujours deux contributions, l'une dite cohérente, qui provient de l'amplitude de diffusion moyenne a_0 des diffuseurs, et l'autre dite incohérente, due aux fluctuations Δa_j de ces amplitudes de diffusion :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{coh} + \left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{inc} \qquad (4.42)$$

Ce résultat est tout à fait général et il en est ainsi pour la diffusion élastique et inélastique.

4.4 - Diffusion nucléaire

4.4.1 - L'interaction neutron-noyau

La diffusion des neutrons par les noyaux atomiques s'effectue par le biais de l'interaction nucléaire forte. Cette interaction neutron-noyau est de très courte portée (de l'ordre de grandeur des dimensions des noyaux soit $10^{-14}\ m$) si bien que la longueur d'onde de De Broglie des neutrons, qui est typiquement de l'ordre de l'Angström pour les neutrons thermiques, est toujours très grande (de plusieurs ordres de grandeur) devant le domaine d'action de cette interaction. En pratique, ceci se traduit par le fait que cette **diffusion d'origine nucléaire est spatialement isotrope**, ou autrement dit que l'amplitude de diffusion nucléaire d'un atome est indépendante du vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$.

On montre alors que l'on peut décrire cette interaction neutron-noyau de manière phénoménologique en choisissant un potentiel d'interaction nucléaire $V_N(\boldsymbol{r})$ ayant la forme d'un pseudo-potentiel de Fermi du type :

$$\boxed{V_N(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\ \delta(\boldsymbol{r})} \qquad (4.43)$$

où $\boldsymbol{r}$ désigne la position du neutron et où b est une constante de diffusion caractéristique de chaque noyau, appelée facteur de forme nucléaire ou plus souvent **longueur de diffusion nucléaire** (puisque homogène à une longueur).

4.4.2 - Amplitude de diffusion nucléaire

A partir de la définition (4.43) du potentiel d'interaction nucléaire, on montre en effet en appliquant l'Eq. (4.35) que l'amplitude de diffusion nucléaire $a_N(\boldsymbol{Q})$ est constante et simplement égale à la longueur de diffusion nucléaire :

$$\boxed{a_N(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f | V_N(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i \rangle = b} \qquad \textbf{(4.44)}$$

Pour un même élément chimique, cette longueur de diffusion varie d'un isotope à l'autre. De plus, comme le montre la Figure 4-4, on constate qu'elle varie de manière stochastique d'un élément chimique à l'autre. Elle peut être positive ou négative (on rappelle que d'après la définition de l'Eq. (4.21), b est choisi positif pour un potentiel répulsif entre le noyau et le neutron et inversement) ; et même complexe si on tient compte des phénomènes d'absorption. Cette longueur de diffusion nucléaire est en général de l'ordre de $10^{-12}\ cm$ et est supposée constante dans la gamme d'énergie des neutrons incidents.

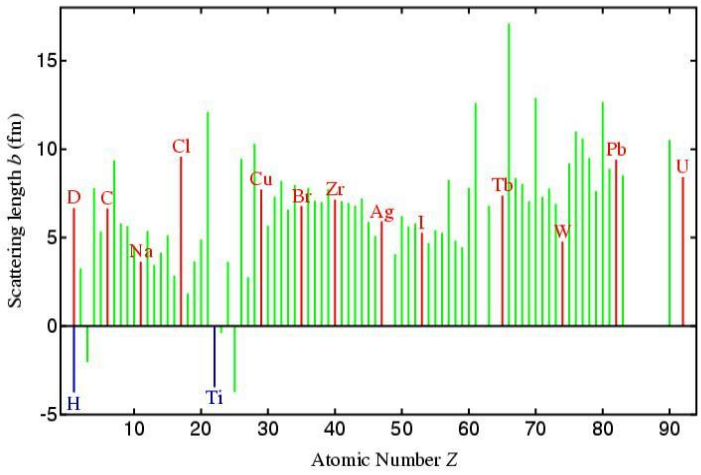


Figure 4-4 – Evolution de la longueur de diffusion nucléaire cohérente pour chaque élément chimique en fonction du numéro atomique.

4.4.3 - Facteur de structure nucléaire

Lorsque l'on traite la diffusion par un cristal, la grandeur pertinente à considérer est l'amplitude de diffusion nucléaire associée à la maille. Nous avons vu dans la section (4.3.1.2) que cette grandeur est également appelée facteur de structure nucléaire $F_N(\boldsymbol{Q})$. Nous pouvons donner son expression en considérant un potentiel d'interaction de la maille qui s'écrit sous la forme d'un somme discrète des potentiels des noyaux individuels :

$$V_{N\,(maille)}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j}^{maille} \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \qquad \textbf{(4.45)}$$

L'amplitude de diffusion nucléaire de la maille ou facteur de structure nucléaire peut alors être déterminé en appliquant l'Eq. (4.35) :

$$a_{N\,(maille)}(\boldsymbol{Q}) = F_N(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f | V_{N\,(maille)}(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i \rangle \qquad \textit{(4.46)}$$

et nous trouvons qu'il s'exprime sous la forme d'une somme pondérée des longueurs de diffusion b_j de tous les noyaux de la maille situés aux positions $\boldsymbol{r}_j$:

$$\boxed{a_{N\,(maille)}(\boldsymbol{Q}) = F_N(\boldsymbol{Q})} = \sum_{j}^{maille} b_j e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad \textit{(4.47)}$$

Le terme d'agitation thermique de Debye-Waller $e^{-2W_j(\boldsymbol{Q})}$ associé à chaque noyau j peut également être ajouté comme dans l'Eq. (4.31).

4.4.4 - La dépendance de la longueur de diffusion avec le spin nucléaire

Pour les noyaux atomiques qui possèdent un moment cinétique de spin I non-nul, la longueur de diffusion nucléaire dépend également de ce spin. En particulier, comme le neutron possède un spin $S = 1/2$, le nombre quantique J associé au moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{S}$ du système $\{neutron + noyau\}$ peut prendre deux valeurs distinctes :

$$J^+ = I + 1/2 \quad et \quad J^- = I - 1/2 \qquad \textit{(4.48)}$$

auxquelles sont associées deux valeurs différentes de longueur de diffusion nucléaire notées respectivement b^+ et b^-. Ainsi, tous les noyaux porteurs d'un spin I non-nul possèdent deux valeurs de longueur de diffusion. Ces longueurs de diffusion b^+ et b^- sont tabulées pour chacun de ces noyaux [3]. La distribution statistique de longueur de diffusion qui en découle, dans un diffuseur constitué d'un seul isotope de spin non-nul, est à l'origine d'un signal diffusé incohérent. Il est possible de rendre compte de cet effet en définissant pour chaque noyau un pseudo-opérateur $\hat{b}$ qui s'écrit comme la somme d'une longueur de diffusion moyenne b_0, commune pour tous les noyaux, et d'une longueur de diffusion fluctuante qui dépend de l'orientation relative des spins du noyau et du neutron (voir **ANNEXE E**) :

$$\hat{b} = b_0 + B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{I} \qquad \textit{(4.49)}$$

Pour que les valeurs propres de cet opérateur correspondent respectivement aux longueurs de diffusion b^+ et b^- dans les états de diffusion notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$ associés à J^+ et J^-, c'est-à-dire :

$$\hat{b}|+\rangle = b^+|+\rangle \quad et \quad \hat{b}|-\rangle = b^-|-\rangle \qquad \textit{(4.50)}$$

on montre dans l'**ANNEXE E**, que les coefficients b_0 et B dans l'Eq. (4.49) doivent être donnés par :

$$b_0 = \frac{(I+1)b^+ + Ib^-}{2I+1} \quad et \quad B = \frac{b^+ - b^-}{2I+1} \qquad \textit{(4.51)}$$

Dans le cas général où le spin nucléaire I est non-nul, la longueur de diffusion à considérer pour les noyaux est donnée par l'Eq. (4.49).

4.5 - Diffusion magnétique

4.5.1 - L'interaction magnétique neutron-électron

Les neutrons, porteurs d'un moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}$, ne vont pas seulement interagir avec le noyau des atomes mais également avec les champs magnétiques à l'intérieur de la matière, en particulier ceux des atomes possédant des couches électroniques incomplètes. Cette interaction magnétique d'origine dipolaire peut s'écrire sous la forme d'un potentiel :

$$V_M(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_e(\boldsymbol{r}) \qquad (4.52)$$

où $\boldsymbol{B}_e(\boldsymbol{r})$ est le champ magnétique produit par les électrons non-appariés de la cible au point $\boldsymbol{r}$ où se situe le neutron (voir Figure 4-5).

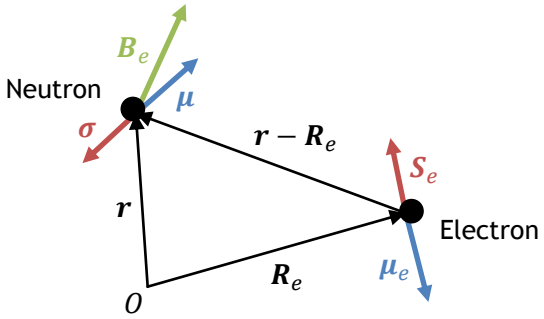


Figure 4-5 – Interaction dipolaire entre un neutron et un électron.

Ce champ magnétique possède deux origines : une est associée au moment cinétique de spin des électrons tandis que l'autre est due à leur mouvement orbital autour du noyau. L'électron possède ainsi un moment magnétique intrinsèque $\boldsymbol{\mu}_e$ qui s'exprime en fonction de son spin $\boldsymbol{S}_e$ (normalisé par $\hbar$) par la relation :

$$\boldsymbol{\mu}_e = -2\mu_B \boldsymbol{S}_e \qquad (4.53)$$

où $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est le magnéton de Bohr électronique (e est la charge électrique élémentaire et m_e est la masse de l'électron). Le champ magnétique au point $\boldsymbol{r}$ dû au moment magnétique de spin d'un électron placé à la position $\boldsymbol{R}_e$, est donné par la formule :

$$\boldsymbol{B}_S(\boldsymbol{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \boldsymbol{\nabla} \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_e \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3} \right) \qquad (4.54)$$

Le champ magnétique associé à son mouvement orbital s'obtient quant à lui en appliquant la loi de Biot-Savart. Il s'exprime par la relation suivante :

$$\boldsymbol{B}_L(\boldsymbol{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} I \frac{d\boldsymbol{\ell} \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3} \qquad (4.55)$$

où l'élément de courant $Id\boldsymbol{\ell}$ s'exprime en fonction de la vitesse $\boldsymbol{v}_e$ de l'électron ou encore de sa quantité de mouvement $\boldsymbol{p}_e$ par les relations suivantes :

$$Id\boldsymbol{\ell} = -e\boldsymbol{v}_e = -\frac{e}{m_e}\boldsymbol{p}_e = -\frac{2\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{p}_e \qquad (4.56)$$

Le champ magnétique total créé au point $\boldsymbol{r}$ par un électron de moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}_e$ et de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}_e$, est donc la somme des deux quantités :

$$\boldsymbol{B}_e(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{B}_S(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{B}_L(\boldsymbol{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\boldsymbol{\nabla} \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_e \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3}\right) - \frac{2\mu_B}{\hbar}\frac{\boldsymbol{p}_e \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3}\right] \qquad \textit{(4.57)}$$

Le potentiel d'interaction dipolaire avec le neutron dont le moment magnétique s'écrit $\boldsymbol{\mu} = -\gamma\mu_N\boldsymbol{\sigma}$ (cf. Eq. (4.11)), prend finalement la forme :

$$V_M(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_e(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mu_0}{2\pi}\gamma\mu_B\mu_N\boldsymbol{\sigma} \cdot [\boldsymbol{W}_S(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{W}_L(\boldsymbol{r})] \qquad \textit{(4.58)}$$

avec :

$$\boldsymbol{W}_S(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\nabla} \times \left(\frac{\boldsymbol{S}_e \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3}\right) \quad et \quad \boldsymbol{W}_L(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\boldsymbol{p}_e \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_e|^3} \qquad \textit{(4.59)}$$

Pour déterminer le potentiel d'interaction magnétique atome-neutron, il suffit de sommer le potentiel donné par l'Eq. (4.58) sur tous les électrons non-appariés de l'atome. On montre que la somme de $\boldsymbol{W}_S(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{W}_L(\boldsymbol{r})$ sur tous les électrons non-appariés ν est proportionnelle à une quantité notée $\boldsymbol{M}^{\perp}(\boldsymbol{r})$ [1] :

$$\sum_{\nu}[\boldsymbol{W}_S(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{W}_L(\boldsymbol{r})] = -2\pi\,\boldsymbol{M}^{\perp}(\boldsymbol{r}) \qquad \textit{(4.60)}$$

qui est définie comme la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ de la densité d'aimantation atomique (normalisée par μ_B). Cette densité d'aimantation atomique $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ $[volume^{-1}]$ est définie par :

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\nu}\boldsymbol{\mu}_\nu\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_\nu) \qquad \textit{(4.61)}$$

où $\boldsymbol{\mu}_\nu$ est le moment magnétique total (spin et orbite) de l'électron ν situé à la position $\boldsymbol{r}_\nu$. Bien sûr l'intégration de $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ sur tout le volume de l'atome donne le moment magnétique atomique total $\boldsymbol{\mu}_{at}$ (en unité de μ_B) :

$$\int \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})\,d^3\boldsymbol{r} = \sum_{\nu}\boldsymbol{\mu}_\nu = \boldsymbol{\mu}_{at} \qquad \textit{(4.62)}$$

Ainsi, en sommant le potentiel (4.58) sur tous les électrons non-appariés ν de l'atome et en utilisant le résultat de l'Eq. (4.60), nous trouvons finalement que le potentiel d'interaction magnétique neutron-atome s'écrit sous la forme suivante (relation équivalente à celle de l'Eq. (4.43) dans le cas de la diffusion nucléaire) :

$$\boxed{V_M(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n}p\,\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{M}^{\perp}(\boldsymbol{r})} \quad (neutron - atome) \qquad \textit{(4.63)}$$

où p est un préfacteur homogène à une longueur qui est relié à la force de l'interaction dipolaire entre le neutron et les électrons non-appariés. Il vaut :

$$p = \frac{\gamma r_0}{2} = 0{,}27 \times 10^{-12}\ cm \qquad (4.64)$$

Dans l'Eq. (4.64), r_0 est une constante appelée usuellement le rayon classique de l'électron.

4.5.2 - Amplitude de diffusion magnétique

Comme nous l'avons fait dans la partie diffusion nucléaire, nous souhaitons calculer l'amplitude de diffusion magnétique $a_M(\boldsymbol{Q})$ associée au potentiel (4.63). En appliquant l'Eq. (4.35) :

$$a_M(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f | V_M(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i \rangle = p\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \int \boldsymbol{M}^{\perp}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} d^3\boldsymbol{r} \qquad (4.65)$$

nous trouvons que l'amplitude de diffusion magnétique est proportionnelle à la transformée de Fourier de $\boldsymbol{M}^{\perp}(\boldsymbol{r})$. La transformée de Fourier de la densité d'aimantation atomique est généralement désignée sous le nom de facteur de forme magnétique de l'atome et se note :

$$\boldsymbol{f}_M(\boldsymbol{Q}) = p \int \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} d^3\boldsymbol{r} \qquad (4.66)$$

Dans la définition (4.66), nous considérons toujours que la densité d'aimantation $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ est donnée en unité de μ_B, de telle sorte que $\boldsymbol{f}_M(\boldsymbol{Q})$ soit homogène à une longueur, par l'intermédiaire du facteur p. L'amplitude de diffusion magnétique prend finalement la forme suivante :

$$\boxed{a_M(\boldsymbol{Q}) = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{f}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})} \qquad (4.67)$$

avec : $\boldsymbol{f}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q}) = \widehat{\boldsymbol{Q}} \times \boldsymbol{f}_M(\boldsymbol{Q}) \times \widehat{\boldsymbol{Q}}$ où $\widehat{\boldsymbol{Q}} = \boldsymbol{Q}/|\boldsymbol{Q}|$ est le vecteur unitaire parallèle au vecteur de diffusion. Il peut être d'usage également de définir la densité d'aimantation atomique totale sous une autre forme qui tienne compte de la distribution spatiale $\rho(\boldsymbol{r})$ des électrons non-appariés. On écrit alors :

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\mu}_{at}\, \rho(\boldsymbol{r}) \qquad (4.68)$$

où $\boldsymbol{\mu}_{at}$ est le moment magnétique total de l'atome. Cette densité électronique $\rho(\boldsymbol{r})$ d'électrons non-appariés est normalisée, c'est-à-dire que :

$$\int \rho(\boldsymbol{r})\ d^3\boldsymbol{r} = 1 \qquad (4.69)$$

et sa transformée de Fourier notée $f_M^{norm}(\boldsymbol{Q})$ est appelée le facteur de forme magnétique normalisé de l'atome :

$$f_M^{norm}(\boldsymbol{Q}) = \frac{\boldsymbol{f}_M(\boldsymbol{Q})}{p\ \boldsymbol{\mu}_{at}} = \int \rho(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} d^3\boldsymbol{r} \qquad (4.70)$$

C'est une fonction décroissance de $|\boldsymbol{Q}|$ et il est tabulé en fonction de $|\boldsymbol{Q}|$ dans les tables internationales pour les principaux ions magnétiques [4]. D'après la définition (4.70), on a : $f_M^{norm}(\boldsymbol{0}) = 1$. De cette façon, l'amplitude de diffusion magnétique peut également prendre la forme suivante :

$$a_M(\boldsymbol{Q}) = p\ f_M^{norm}(\boldsymbol{Q})\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\mu}_{at}^{\perp} \qquad (4.71)$$

où comme toujours $\boldsymbol{\mu}_{at}^{\perp}$ désigne la composante du moment magnétique atomique (en unité de μ_B) perpendiculaire au vecteur de diffusion.

A partir des expressions (4.67) ou (4.71) de l'amplitude de diffusion magnétique, il est possible, à ce stade, de faire quelques remarques concernant la diffusion magnétique des neutrons :

1) L'amplitude de diffusion magnétique ne fait intervenir que la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$. Ce phénomène général, appelé règle de sélection magnétique des neutrons, provient du fait que l'interaction entre les neutrons et les électrons non-appariés est d'origine purement dipolaire.

2) Nous remarquons que c'est toujours la densité d'aimantation totale, somme de la contribution de spin et de la contribution orbitale, qui intervient dans l'amplitude de diffusion magnétique, ce qui signifie que les neutrons sont sensibles à l'aimantation totale et que l'on ne peut pas différencier ces deux contributions.

3) La valeur des amplitudes de diffusion magnétique est donnée par le facteur : $p = 0{,}27 \times 10^{-12}\ cm$. Ces amplitudes sont donc du même ordre de grandeur que les longueurs de diffusion nucléaire. Autrement dit, la diffusion nucléaire et magnétique des neutrons sont d'intensité comparable.

4) L'amplitude de diffusion magnétique dépend explicitement du spin $\boldsymbol{\sigma}$ du neutron, si bien que les sections efficaces différentielles associées à cette amplitude de diffusion magnétique seront dépendantes de l'état de polarisation initial $|\chi_i\rangle$ et final $|\chi_f\rangle$ des neutrons. Nous aborderons ce point dans la section 5.1 du chapitre 5 qui traite de la diffraction des neutrons polarisés.

4.5.3 - Facteur de structure magnétique

Déterminons maintenant l'expression de l'amplitude de diffusion magnétique associée à une maille élémentaire d'un cristal, constituée d'une assemblée d'atomes magnétiques j portant chacun une densité d'aimantation atomique $\boldsymbol{M}_j(\boldsymbol{r})$. Nous pouvons alors définir une densité d'aimantation à l'échelle de la maille $\boldsymbol{M}_{maille}(\boldsymbol{r})$ comme étant une somme discrète des densités $\boldsymbol{M}_j(\boldsymbol{r})$:

$$\boldsymbol{M}_{maille}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j}^{maille} \boldsymbol{M}_j(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j) \qquad \textit{(4.72)}$$

L'amplitude de diffusion magnétique associée à la maille $a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q})$ peut s'écrire sous une forme équivalente à celle établie dans l'Eq. (4.67) pour un atome magnétique isolé :

$$\boxed{a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q}) = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{F}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})} \qquad \textit{(4.73)}$$

où $\boldsymbol{F}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})$ désigne la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ d'une quantité que l'on appelle facteur de structure magnétique. Ce terme $\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q})$ est défini, d'une manière complètement équivalente au facteur de forme magnétique d'un atome dans l'Eq. (4.66), comme la transformée de Fourier de la densité d'aimantation de la maille :

$$\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q}) = p \int \boldsymbol{M}_{maille}(\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} d^3\boldsymbol{r} \qquad \textit{(4.74)}$$

où comme toujours $\boldsymbol{M}_{maille}(\boldsymbol{r})$ est donnée en unité de μ_B. En substituant l'Eq. (4.72) dans l'Eq. (4.74), nous trouvons que le facteur de structure magnétique peut simplement s'écrire comme la somme pondérée des facteurs de forme magnétique $\boldsymbol{f}_{M,j}(\boldsymbol{Q})$ de tous les atomes magnétiques j de la maille :

$$\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q}) = \sum_{j}^{maille} \boldsymbol{f}_{M,j}(\boldsymbol{Q})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad \textit{(4.75)}$$

ou encore en faisant intervenir explicitement les moments magnétiques atomiques et les facteurs de forme magnétique normalisés des atomes :

$$\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q}) = p \sum_{j}^{maille} \boldsymbol{\mu}_{at,j}\, f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad \textit{(4.76)}$$

Nous rappelons, comme l'indique l'Eq. (4.73), que c'est la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion du facteur de structure magnétique qui intervient dans l'amplitude de diffusion et donc également dans la section efficace différentielle de diffusion magnétique.

Références bibliographiques

[1] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press (1978)

[2] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vol. 1, Oxford University Press (1984)

[3] V. F. Sears, *Neutron News* 3, 26 (1992)

[4] P. J. Brown, *International Tables for Crystallography*, Vol. C (1992)

Chapitre 5

Les techniques de diffusion de neutrons

Ce chapitre est dévolu à la description des trois principales techniques de diffusion de neutrons utilisées au cours de ce travail de thèse, à savoir la diffraction de neutrons polarisés (PND), la diffusion inélastique de neutrons (INS) et la diffusion aux petits angles (SANS). Nous nous appuierons continuellement sur le formalisme développé dans le chapitre précédent, et principalement sur l'équation maîtresse de la diffusion, pour calculer dans chacun des cas, les sections efficaces différentielles de diffusion. Une brève présentation des appareils utilisés sera également faite pour chacune des techniques. Les trois techniques présentées ici (PND, INS et SANS) sont utilisées respectivement dans les chapitres 7 et 8 pour la PND, dans le chapitre 9 pour l'INS, et dans le chapitre 10 pour les études de SANS. Le lecteur pourra donc consulter au choix la section de ce chapitre qui l'intéresse, avant de lire les chapitres présentant les résultats expérimentaux.

5.1 – Diffraction de neutrons polarisés (PND)

La diffraction de neutrons polarisés (PND) est une technique de diffraction qui utilise, en plus, l'état de polarisation $|\chi\rangle$ des neutrons, c'est-à-dire des faisceaux de neutrons incidents polarisés. Au cours du chapitre 4, nous avons toujours négligé le spin des neutrons dans l'expression des amplitudes de diffusion ou des sections efficaces différentielles de diffusion. Pourtant, comme l'indique notamment l'Eq. (4.73), l'amplitude de diffusion magnétique, dépend explicitement du spin $\boldsymbol{\sigma}$ des neutrons, si bien que la section efficace différentielle de diffusion doit aussi naturellement dépendre de leur état de polarisation.

Dans cette partie, nous allons établir les différentes amplitudes de diffusion en fonction de l'état de polarisation des neutrons incidents et diffusés et dès lors, démontrer tout l'avantage que l'on a à utiliser un faisceau de neutrons incidents où tous les neutrons sont dans le même état de spin. Les expériences de diffraction utilisant des neutrons polarisés permettent alors, comme nous allons le

voir, d'accroître la sensibilité de la mesure du signal magnétique et d'accéder à des informations uniques sur les processus magnétiques à l'échelle atomique.

5.1.1 - Polarisation d'un faisceau de neutrons

Le neutron possède un moment cinétique de spin $S = 1/2$ qui peut être représenté par l'opérateur de spin de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$ défini par l'Eq. (4.9) et dont la projection suivant n'importe quel axe de quantification peut prendre uniquement deux valeurs $+1$ ou -1, définissant ainsi deux états de spin :

- Un état « up » noté $|\uparrow\rangle$ correspondant à $\sigma_z = +1$ pour lequel $\boldsymbol{\sigma}$ est orienté suivant Oz positif. Le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ du neutron est alors orienté suivant $-Oz$.
- Un état « down » noté $|\downarrow\rangle$ ($\sigma_z = -1$) pour lequel $\boldsymbol{\sigma}$ est orienté suivant $-Oz$. Le moment magnétique du neutron est alors orienté dans la direction $+Oz$.

L'état de polarisation du neutron peut donc être défini par l'intermédiaire d'une fonction d'onde de spin notée $|\chi\rangle$ qui s'écrit comme une combinaison linéaire de ces deux états :

$$|\chi\rangle = a\,|\uparrow\rangle + b\,|\downarrow\rangle \qquad \textbf{(5.1)}$$

où $|a|^2$ et $|b|^2$ désignent respectivement la probabilité de trouver le neutron dans l'état $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ (on a bien sûr : $|a|^2 + |b|^2 = 1$). Ainsi, si nous mesurons la composante de l'opérateur de spin $\boldsymbol{\sigma}$ suivant x, y ou z, nous trouverons toujours soit la valeur $+1$ ou la valeur -1, mais si nous répétons un grand nombre de fois la mesure pour un neutron dans le même état $|\chi\rangle$, nous arriverons à des valeurs moyennes bien définies pour les composantes de $\boldsymbol{\sigma}$ comprises entre $+1$ et -1 et notées respectivement $\langle\sigma_x\rangle$, $\langle\sigma_y\rangle$ et $\langle\sigma_z\rangle$. Ces trois quantités définissent les trois composantes d'un vecteur « polarisation » $\boldsymbol{p}$ associé au neutron [1] :

$$\boldsymbol{p} = \langle\boldsymbol{\sigma}\rangle = \begin{pmatrix}\langle\sigma_x\rangle\\ \langle\sigma_y\rangle\\ \langle\sigma_z\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}2\,\Re(a^*b)\\ 2\,\Im(a^*b)\\ |a|^2 - |b|^2\end{pmatrix} \qquad \textbf{(5.2)}$$

Ainsi, bien que l'opérateur de spin $\boldsymbol{\sigma}$ soit un opérateur vectoriel quantique – c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de connaître simultanément ses trois composantes – il n'en est pas de même pour le vecteur polarisation $\boldsymbol{p}$ qui est un vecteur classique dans la mesure où il est défini à partir des trois valeurs moyennes.

Dans un faisceau de neutrons, les polarisations individuelles de chaque neutron peuvent différer les unes des autres. La polarisation $\boldsymbol{P}$ d'un faisceau contenant $\mathcal{N}$ neutrons peut alors être définie comme la moyenne des polarisations individuelles de tous les neutrons du faisceau :

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \boldsymbol{p}_i \qquad \textbf{(5.3)}$$

Dans le cas d'un faisceau de neutrons dit non-polarisé, toutes ces polarisations individuelles s'annulent en moyenne et on a : $\boldsymbol{P} = \boldsymbol{0}$. Dans la majorité des expériences utilisant un faisceau de neutrons polarisés, il est en général suffisant de considérer uniquement la polarisation linéaire dans la direction d'un champ magnétique appliqué, que nous noterons toujours z par convention :

$$P_z = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \langle \sigma_z \rangle_i \tag{5.4}$$

où $\langle \sigma_z \rangle_i = 1$ pour un neutron dans l'état $|\uparrow\rangle$ et $\langle \sigma_z \rangle_i = -1$ dans l'état $|\downarrow\rangle$. Soit $n^{\uparrow}$ le nombre de neutrons polarisés $|\uparrow\rangle$ et $n^{\downarrow}$ le nombre polarisé $|\downarrow\rangle$ dans le faisceau (on a bien sûr : $n^{\uparrow} + n^{\downarrow} = \mathcal{N}$), alors nous pouvons écrire : $\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \langle \sigma_z \rangle_i = n^{\uparrow} - n^{\downarrow}$, soit :

$$P_z = \frac{n^{\uparrow} - n^{\downarrow}}{n^{\uparrow} + n^{\downarrow}} \tag{5.5}$$

qui est logiquement compris entre -1 et 1.

5.1.2 - Calcul de la section efficace différentielle de diffraction

Considérons le cas d'une expérience de diffraction (diffusion élastique) de neutrons polarisés sur un monocristal. La section efficace différentielle de diffusion élastique qui fait passer le neutron d'un état de spin initial $|\chi_i\rangle$ à un état de spin final $|\chi_f\rangle$, est donnée par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\chi_i \to \chi_f} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle \boldsymbol{k}_f, \chi_f | V(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i, \chi_i \rangle\right|^2 \tag{5.6}$$

où $V(\boldsymbol{r}) = V_N(\boldsymbol{r}) + V_M(\boldsymbol{r})$ est le potentiel d'interaction total (nucléaire et magnétique) entre le neutron et la cible. Nous pouvons écrire cette expression sous la forme équivalente suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\chi_i \to \chi_f} = \left|\langle \chi_f | a_{N\,(maille)}(\boldsymbol{Q}) + a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q}) | \chi_i \rangle\right|^2 \tag{5.7}$$

où $a_{N\,(maille)}(\boldsymbol{Q})$ et $a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q})$ désignent respectivement les amplitudes de diffusion nucléaire et magnétique associées à la maille du cristal, données par les Eq. (4.47) et (4.73). En substituant l'expression des amplitudes de diffusion, nous arrivons à :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\chi_i \to \chi_f} = \left|\langle \chi_f | F_N(\boldsymbol{Q}) + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{F}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q}) | \chi_i \rangle\right|^2 \tag{5.8}$$

où $F_N(\boldsymbol{Q})$ et $\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q})$ sont respectivement les facteurs de structure nucléaire et magnétique de la maille et $\boldsymbol{\sigma}$ est l'opérateur de spin de Pauli du neutron. Pour calculer cette section efficace différentielle, nous définissons l'état de polarisation initial $|\chi_i\rangle$ et final $|\chi_f\rangle$ du neutron sous la forme :

$$|\chi_i\rangle = u_i\,|\uparrow\rangle + v_i\,|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix} \quad et \quad |\chi_f\rangle = u_f\,|\uparrow\rangle + v_f\,|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} u_f \\ v_f \end{pmatrix} \tag{5.9}$$

Nous pouvons alors écrire les éléments de matrice de l'Eq. (5.8) sous la forme :

$$\langle \chi_f | F_N + \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{F}_M^{\perp} | \chi_i \rangle = \begin{pmatrix} u_f & v_f \end{pmatrix} \left[F_N \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + F_{M,x}^{\perp} \hat{\sigma}_x + F_{M,y}^{\perp} \hat{\sigma}_y + F_{M,z}^{\perp} \hat{\sigma}_z \right] \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix} \tag{5.10}$$

où $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ et $\hat{\sigma}_z$ sont les matrices de Pauli données dans l'Eq. (4.10). En développant, il vient :

$$\begin{aligned}\langle\chi_f|F_N + \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{F}_M^{\perp}|\chi_i\rangle \\ &= F_N(u_i u_f + v_i v_f) + F_{M,z}^{\perp}(u_i u_f - v_i v_f) + (F_{M,x}^{\perp} - iF_{M,y}^{\perp})u_f v_i \\ &+ (F_{M,x}^{\perp} + iF_{M,y}^{\perp})u_i v_f\end{aligned} \qquad (5.11)$$

Nous pouvons alors définir quatre sections efficaces différentielles de diffusion assignées (↑↑), (↓↓), (↑↓) et (↓↑), où les deux symboles désignent respectivement l'état de spin du neutron dans l'état initial et dans l'état final :

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\uparrow\uparrow} &= |F_N + F_{M,z}^{\perp}|^2 \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\downarrow\downarrow} &= |F_N - F_{M,z}^{\perp}|^2 \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\uparrow\downarrow} &= |F_{M,x}^{\perp} + iF_{M,y}^{\perp}|^2 \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\downarrow\uparrow} &= |F_{M,x}^{\perp} - iF_{M,y}^{\perp}|^2\end{aligned} \qquad (5.12)$$

Les deux dernières sections efficaces (↑↓) et (↓↑) définissent un processus de diffusion au cours duquel le spin du neutron se retourne. On parle alors de « spin-flip ». Ce retournement de spin est uniquement dû aux composantes $F_{M,x}^{\perp}$ et $F_{M,y}^{\perp}$ de $\boldsymbol{F}_M^{\perp}$ perpendiculaires à la direction de polarisation. Le facteur de structure nucléaire et la composante $F_{M,z}^{\perp}$ parallèle à la polarisation donnent par contre une diffusion sans spin-flip.

Dans un montage classique de diffraction de neutrons polarisés ne comportant pas d'analyse de polarisation, l'état de spin des neutrons diffusés n'est pas analysé, c'est-à-dire que tous les neutrons sont recueillis quelque soit leur état de polarisation finale. On peut alors définir deux intensités de diffraction, la première notée I^+ lorsque tous les neutrons incidents sont polarisés $|\uparrow\rangle$ et l'autre I^- lorsque tous les neutrons incidents arrivent dans l'état de spin $|\downarrow\rangle$:

$$\begin{aligned}I^+ \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\uparrow\uparrow} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\uparrow\downarrow} &= |F_N + F_{M,z}^{\perp}|^2 + |F_{M,x}^{\perp} + iF_{M,y}^{\perp}|^2 \\ I^- \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\downarrow\downarrow} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\downarrow\uparrow} &= |F_N - F_{M,z}^{\perp}|^2 + |F_{M,x}^{\perp} - iF_{M,y}^{\perp}|^2\end{aligned} \qquad (5.13)$$

En développant les carrés, on obtient pour ces deux intensités les expressions :

$$I^{\pm} \propto |F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 \pm \left(F_N {F_{M,z}^{\perp}}^* + {F_N}^* F_{M,z}^{\perp}\right) \pm i\left({\boldsymbol{F}_M^{\perp}}^* \times \boldsymbol{F}_M^{\perp}\right)_z \qquad (5.14)$$

Le dernier terme de l'Eq. (5.14) est un terme de chiralité que l'on peut négliger si les structures magnétiques étudiées ne sont pas chirales. Ainsi, l'expression des intensités diffractées I^+ et I^- pour un faisceau de neutrons incidents parfaitement polarisé $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, se réduit alors à :

$$\boxed{I^{\pm} \propto |F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 \pm \left(F_N {F_{M,z}^{\perp}}^* + {F_N}^* F_{M,z}^{\perp}\right)} \qquad (5.15)$$

où nous observons dans l'expression de l'intensité, l'apparition d'un terme croisé pour lequel les facteurs de structure nucléaire et magnétique se mélangent. Pour un faisceau de neutrons non polarisés (la probabilité que les neutrons incidents soient dans l'état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ est la même), ce terme disparaît et l'intensité mesurée I se réduit à la somme des composantes nucléaire et magnétique indépendantes :

$$I = \frac{1}{2}(I^+ + I^-) \propto |F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 \qquad \textit{(5.16)}$$

L'Eq. (5.15) donne les intensités dans le cas idéal où le faisceau de neutrons incidents est parfaitement polarisé. En pratique, nous devons tenir compte des imperfections du faisceau en corrigeant le terme croisé des facteurs de structure par les polarisations linéaires réelles P^+ et P^- des faisceaux incidents respectivement 'up' et 'down' [2] :

$$I^{\pm}(\boldsymbol{Q}) \propto |F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 + P^{\pm}\left(F_N {F_{M,z}^{\perp}}^* + {F_N}^* F_{M,z}^{\perp}\right) \qquad \textit{(5.17)}$$

de telle sorte que pour un faisceau non-polarisé ($P^{\pm} = 0$) nous retrouvons l'Eq. (5.16). Nous reviendrons sur les origines de ces imperfections dans la partie expérimentale (5.1.4).

5.1.3 - La méthode du rapport de Flipping

Une expérience de diffraction de neutrons polarisés consiste à mesurer deux fois l'intensité de chaque raie de Bragg d'un monocristal : une fois avec un faisceau de neutrons incidents polarisé 'up ' et l'autre avec un faisceau polarisé 'down'. La donnée expérimentale utilisée pour chaque réflexion de Bragg est le rapport de ces deux intensités diffractées, appelé rapport de flipping :

$$R_{hkl} = \frac{I_{hkl}^+}{I_{hkl}^-} \qquad \textit{(5.18)}$$

c'est-à-dire, dans le cas le plus général, en utilisant les expressions (5.17) des intensités diffractées :

$$\boxed{R_{hkl} = \frac{|F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 + P^+\left(F_N {F_{M,z}^{\perp}}^* + {F_N}^* F_{M,z}^{\perp}\right)}{|F_N|^2 + |\boldsymbol{F}_M^{\perp}|^2 + P^-\left(F_N {F_{M,z}^{\perp}}^* + {F_N}^* F_{M,z}^{\perp}\right)}} \qquad \textit{(5.19)}$$

L'intérêt de cette technique est de pouvoir remonter avec une sensibilité accrue – connaissant le facteur de structure nucléaire et à partir de la mesure expérimentale du rapport de flipping pour un grand nombre de raies de Bragg – au facteur de structure magnétique associé à la maille. Une expérience de diffraction de neutrons polarisés doit donc être accompagnée en général d'une mesure en diffraction de neutrons non-polarisés (en champ nul) pour la détermination préalable des F_N à la même température.

5.1.3.1 - Cas isotrope ou champ fort - reconstruction de la densité d'aimantation

Lorsque les propriétés magnétiques sont isotropes ou bien si nous appliquons un champ suffisamment fort, les moments magnétiques atomiques, et par suite, le facteur de structure magnétique de la maille, se retrouvent alignés suivant le champ, le long de l'axe z. Ce cas est représenté dans la Figure 5-1.

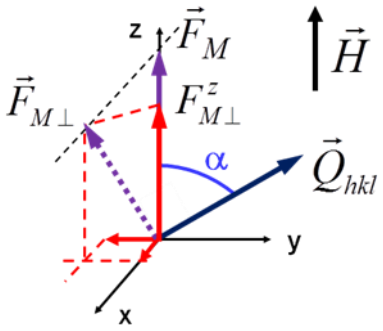


Figure 5-1 – Représentation de $F_{\vec{M}}^{\perp}$ et $F_{\vec{M},z}^{\perp}$ dans le cas où le facteur de structure magnétique est aligné suivant le champ magnétique.

On montre que les quantités $F_{\vec{M},z}^{\perp}$, $F_{\vec{M}}^{\perp}$ et F_M sont liées entre elles par l'angle α entre le facteur de structure magnétique et le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}_{hkl}$. Cet angle est alors connu pour chaque réflexion de Bragg, et il vient :

$$F_{\vec{M},z}^{\perp} = \sin\alpha \, F_{\vec{M}}^{\perp} = \sin^2\alpha \, F_M \qquad \textit{(5.20)}$$

En substituant ces relations dans l'expression (5.19) du rapport de flipping, nous arrivons à :

$$R_{hkl} = \frac{{F_N}^2 + q^2{F_M}^2 + q^2P^+(F_N{F_M}^* + {F_N}^*F_M)}{{F_N}^2 + q^2{F_M}^2 + q^2P^-(F_N{F_M}^* + {F_N}^*F_M)} \qquad \textit{(5.21)}$$

où $q = \sin\alpha$. En général, il n'est pas possible de déterminer directement le facteur de structure magnétique à partir de la mesure expérimentale des rapports de flipping puisqu'il reste deux inconnues dans l'Eq. (5.21), à savoir le module et la phase de F_M. Cela est néanmoins possible dans le cas de structures centro-symétriques pour lesquelles les facteurs de structure nucléaire et magnétique sont réels. L'expression (5.21) pour le rapport de flipping devient alors :

$$R_{hkl} = \frac{{F_N}^2 + q^2{F_M}^2 + 2q^2P^+ F_N F_M}{{F_N}^2 + q^2{F_M}^2 + 2q^2P^- F_N F_M} \quad (centro) \qquad \textit{(5.22)}$$

et le facteur de structure magnétique peut cette fois se déduire directement de la mesure du rapport de flipping par la résolution directe d'une équation du deuxième degré.

A partir des facteurs de structure magnétiques déduits de l'expérience (ou des rapports de flipping dans le cas des structures non centro-symétriques), il est possible de remonter à la densité d'aimantation au niveau de la maille. Pour cela, différentes méthodes existent, pour lesquelles la reconstruction de la densité d'aimantation peut se faire avec ou sans modèle paramétrique. Il existe principalement deux façons possibles pour retrouver la densité d'aimantation sans faire aucune supposition sur la nature de cette distribution : par transformée de Fourier inverse [3] et par la méthode du maximum d'entropie [4, 5, 6].

La reconstruction de la densité d'aimantation peut également se faire en utilisant un modèle paramétrique pour rendre compte de la fonction d'onde des électrons non-appariés des atomes magnétiques. La méthode consiste alors à en affiner les paramètres, en comparant, par des techniques de moindres carrés, les facteurs de structure magnétiques théoriques (ou les rapports de flipping dans le cas non centro-symétrique) aux valeurs expérimentales. Les deux modèles les plus couramment employés consistent soit à décrire la fonction d'onde des électrons non-appariés sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, soit à écrire directement cette densité

de spin sous la forme d'un développement multipolaire, c'est-à-dire un développement sur la base des harmoniques sphériques centrées sur les positions atomiques [7, 8, 9].

5.1.3.2 - Cas de l'anisotropie magnétique - Approche du tenseur de susceptibilité locale

Dans le cas où les atomes présentent des propriétés magnétiques fortement anisotropes, alors les moments magnétiques atomiques – et par conséquent le facteur de structure magnétique de la maille – ne suivent plus nécessairement la direction du champ appliqué. L'angle α entre le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}_{hkl}$ et le facteur de structure magnétique $\boldsymbol{F}_M$ est alors inconnu (voir Figure 5-2), si bien qu'une reconstruction de la densité d'aimantation n'est plus possible par les méthodes habituelles.

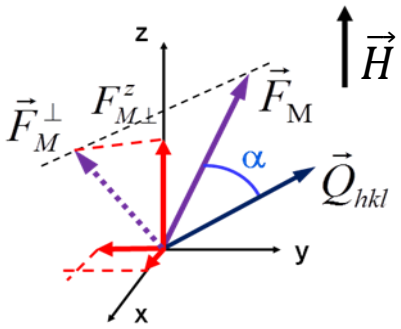


Figure 5-2 – Représentation de $\boldsymbol{F}_M^{\perp}$ et $F_{M,z}^{\perp}$ dans le cas où le facteur de structure magnétique n'est pas colinéaire au champ magnétique.

Des améliorations importantes ont été réalisées ces dix dernières années dans l'analyse des données de PND dans des composés paramagnétiques fortement anisotropes, pour lesquels les moments magnétiques induits ne sont pas colinéaires avec le champ appliqué [10].

Une approche développée en 2002 par Gukasov et Brown [11] consiste à définir un tenseur de susceptibilité magnétique locale $\overleftrightarrow{\chi}_j$ pour décrire l'orientation et l'amplitude du moment magnétique sur chaque site atomique de la maille. Dans le domaine de réponse linéaire en champ, le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_{at,j}$ de l'atome j peut alors s'écrire en fonction du champ appliqué $\boldsymbol{B}_0$ sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\mu}_{at,j} = \overleftrightarrow{\chi}_j \boldsymbol{B}_0 \qquad \textbf{(5.23)}$$

où $\overleftrightarrow{\chi}_j$ est le tenseur de susceptibilité magnétique de l'atome. Il s'agit d'un tenseur symétrique d'ordre deux qui possède donc six composantes indépendantes. Ce tenseur permet de décrire la réponse magnétique de l'atome à un champ magnétique appliqué. Les rapports de flipping mesurés, qui contiennent l'information à la fois sur l'orientation et l'amplitude des moments magnétiques atomiques dans la maille, peuvent s'écrire facilement en fonction des composantes de ce tenseur par l'intermédiaire de l'expression du facteur de structure magnétique. En remplaçant le terme (5.23) dans l'expression (4.76) du facteur de structure magnétique, il vient en effet :

$$\boldsymbol{F}_M(\boldsymbol{Q}) = p \sum_{j}^{maille} \overleftrightarrow{\chi}_j \boldsymbol{B}_0 \, f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q}) \, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad \textbf{(5.24)}$$

Ainsi, connaissant l'orientation du champ appliqué et les facteurs de forme magnétique normalisés des ions (qui sont tabulés), il est possible de **déterminer les composantes du tenseur $\overleftrightarrow{\chi}_j$ pour chaque site magnétique à partir de techniques d'affinement des rapports de flipping expérimentaux**. Le nombre de paramètres indépendants à affiner pour chaque atome est déterminé par la symétrie locale du site atomique en question.

Dans le cas le plus général, l'affinement simultané des six composantes indépendantes χ_{ij} du tenseur, pour chaque atome magnétique, nécessite néanmoins la collecte de trois jeux de données de rapports de flipping, mesurés pour trois directions orthogonales du champ magnétique appliqué [11] ; à la condition que l'on soit toujours dans le domaine de réponse linéaire dans ces trois directions.

Il peut être utile de représenter les propriétés d'un tenseur de rang deux, tel que le tenseur de susceptibilité locale, par une surface quadratique construite à partir de ses six composantes indépendantes. Si les valeurs propres χ_1, χ_2 et χ_3 de ce tenseur sont toutes positives, cette surface est un ellipsoïde donné par l'équation :

$$\frac{x^2}{{\chi_1}^2} + \frac{y^2}{{\chi_2}^2} + \frac{z^2}{{\chi_3}^2} = 1 \qquad \textbf{\textit{(5.25)}}$$

où x, y et z désignent ici les directions propres associées respectivement à χ_1, χ_2 et χ_3. Cette surface donne le lieu du vecteur de moment magnétique induit $\boldsymbol{\mu}$ par un champ magnétique unité de direction quelconque. Quand le champ $\boldsymbol{B}_0$ est orienté suivant une des trois directions propres, le moment magnétique induit est parallèle à $\boldsymbol{B}_0$ mais d'amplitude différente suivant ces trois directions. Dans le cas contraire où $\boldsymbol{B}_0$ n'est pas parallèle à l'une de ces directions propres, le moment n'est plus colinéaire à $\boldsymbol{B}_0$, mais possède des composantes à la fois parallèle et transverse. Cette représentation sous forme d'ellipsoïde magnétique constitue une manière pratique et intuitive pour visualiser la réponse magnétique d'un ion paramagnétique à un champ appliqué.

Pour remonter aux composantes du tenseur de susceptibilité à partir de cette méthode, différentes données expérimentales doivent être fournies et connues à l'avance, à savoir : les facteurs de structure nucléaire F_N (déterminés par diffraction de neutrons non-polarisés à la même température) ainsi que la polarisation 'up' P^+ et 'down' P^- du faisceau de neutrons incidents, puisque ces deux grandeurs interviennent dans l'expression du rapport de flipping de l'Eq. (5.19). Il est également nécessaire de connaître le facteur de forme magnétique normalisé $f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})$ des ions en question ainsi que la direction précise du champ magnétique appliqué $\boldsymbol{B}_0$ par rapport aux axes cristallographiques pour les trois collectes de rapports de flipping ; ces deux grandeurs intervenant dans l'expression du facteur de structure magnétique de l'Eq. (5.24).

La détermination des composantes du tenseur de susceptibilité locale pour chaque atome magnétique est alors réalisée par un simple affinement des rapports de flipping expérimentaux, obtenus dans les trois directions du champ magnétique appliqué pour une certaine liste de raies de Bragg. Ceci est réalisé à l'aide du programme d'affinement de moindres carrés CHILSQ, développé par J. Brown, à partir de la bibliothèque CCSL [12, 13].

Cette méthode a été employée dans un premier temps sur des composés inorganiques tels que le composé $U_3Al_2Si_3$ [14] ou encore sur le composé pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$ où les tenseurs de susceptibilité locale ont été affinés sur les sites de Tb à différentes températures [15].

Plus récemment, cette technique a été employée sur des composés moléculaires mais uniquement en champ fort (6T) [16, 17] si bien que le tenseur obtenu, dans ce cas, ne peut pas être considéré comme un tenseur de susceptibilité magnétique (sortie du régime de réponse linéaire en champ). Il permet néanmoins d'appréhender l'anisotropie des propriétés magnétiques et de déterminer l'orientation des moments magnétiques induits pour certaines directions du champ magnétique appliqué.

5.1.4 - Instrumentation

En pratique, trois principales méthodes existent pour produire un faisceau de neutrons polarisés. Il peut être obtenu premièrement par diffraction sur un monocristal ferromagnétique monodomaine (soumis à un champ magnétique permanent, permettant d'aligner tous les moments) qui joue donc à la fois le rôle de monochromateur et de polariseur. La méthode consiste alors à choisir une raie de Bragg pour laquelle les facteurs de structure nucléaire et magnétique sont égaux en valeur absolue $F_N(\boldsymbol{Q})/F_M(\boldsymbol{Q}) = \pm 1$, auquel cas, seuls les neutrons polarisés 'up' ou 'down' sont diffractés. On montre en effet, à partir des expressions générales (5.15), que les intensités diffractées $I^{\pm}$ dans le cas où le facteur de structure magnétique est aligné suivant le champ (dans la direction z) et pour une réflexion de Bragg telle que $\boldsymbol{Q}_{hkl} \perp \boldsymbol{z}$, est donnée par :

$$I^{\pm} \propto |F_N \pm F_M|^2 \qquad \textbf{(5.26)}$$

Cette condition est satisfaite dans certains alliages monocristallins tels que la raie $[2, 0, 0]$ du composé $Fe_{0,08}Co_{0,92}$ ou encore la raie $[1, 1, 1]$ de l'alliage de Heusler Cu_2MnAl [18]. Un faisceau polarisé peut également être obtenu par réflexion totale des neutrons sur un « miroir » ferromagnétique, exploitant l'indice de réfraction d'un matériau ferromagnétique sous un certain angle d'incidence. Enfin, une troisième méthode consiste à utiliser des filtres polarisants qui ne transmettent idéalement qu'une seule polarisation, l'autre polarisation étant absorbée. Les filtres à ^{3}He à haute pression sont les plus efficaces pour polariser les neutrons [19].

Pour conserver la polarisation des neutrons parallèle à l'axe z (axe de quantification), il est nécessaire d'appliquer des champs magnétiques guides de plusieurs dizaines de Gauss sur toute la trajectoire du faisceau entre le polariseur et l'échantillon, puisqu'un champ aussi faible que le champ magnétique terrestre peut, par exemple, suffire à le dépolariser.

Enfin, le retournement de la polarisation, pour obtenir un faisceau incident alternativement polarisé 'up' et 'down' au niveau de l'échantillon (qui est lui-même soumis à un champ magnétique permanent), se fait à l'aide d'un appareil appelé cryo-flipper. Ce dispositif est constitué d'un électro-aimant faisant basculer alternativement vers le haut ou vers le bas le champ magnétique appliqué au faisceau de neutrons incidents, de telle sorte que le moment magnétique des neutrons suive l'orientation du champ magnétique au cours d'un processus adiabatique. Une plaque supraconductrice fine (Nb_3Sn à 15K), à l'intérieur de laquelle le champ est strictement nul, permet ensuite une transition non-adiabatique des moments magnétiques des neutrons par rapport au champ magnétique guide extérieur. Ce retournement de la polarisation du faisceau par rapport au champ guide est caractérisé par une efficacité de flipping e comprise entre zéro et un, de telle sorte que P^- peut se déduire de P^+ par la relation suivante :

$$P^- = -eP^+ \qquad \textbf{(5.27)}$$

Dans le cas d'un cryo-flipper, on considère généralement que l'efficacité de flipping est égale à 1 et donc que : $|P^+| = |P^-|$.

Le diffractomètre à neutrons polarisés 5C1

Tous les résultats de diffraction de neutrons polarisés montrés dans ce manuscrit ont été obtenus sur le diffractomètre à neutrons chauds 5C1 au sein du Laboratoire Léon Brillouin [20]. On montre dans la Figure 5-3, le principe de fonctionnement typique d'un diffractomètre à neutrons polarisés sans analyse de polarisation, inspiré du diffractomètre 5C1.

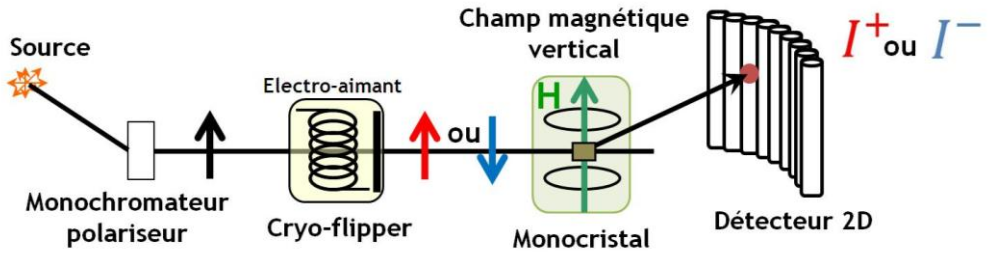


Figure 5-3 – Schéma d'un diffractomètre à neutrons polarisés sans analyse de polarisation (inspiré du diffractomètre 5C1).

La longueur d'onde des neutrons incidents ($\lambda = 0{,}84$ Å) est sélectionnée par un monochromateur-polarisant de Heusler Cu_2MnAl. Le renversement de la polarisation des neutrons est obtenu à l'aide d'un cryo-flipper dont l'efficacité de flipping est considérée égale à 1. La polarisation du faisceau incident qui arrive sur l'échantillon est mesurée au début de chaque session d'expériences sur un monocristal test de $Fe_{0,08}Co_{0,92}$. Le rapport de flipping mesuré sur la raie de Bragg [2,0,0] permet d'avoir accès à cette polarisation. Sur 5C1, on obtient généralement : $|P^+| = |P^-| = 0{,}88$.

Les neutrons diffusés sont collectés par un détecteur bidimensionnel incurvé, constitué de 64 tubes à ^{3}He de 19 mm de diamètre, et couvrant une ouverture angulaire verticale de 25° et horizontale de 80°. Enfin, l'environnement échantillon comprend un cryo-aimant supraconducteur permettant de descendre à une température de 1,6K et d'appliquer un champ magnétique vertical jusqu'à 7T.

5.2 - La diffusion inélastique des neutrons (INS)

La diffusion inélastique des neutrons est une technique de spectroscopie qui permet de sonder les excitations élémentaires de la matière condensée, associées soit au réseau cristallin (phonons) ou au magnétisme (magnons). L'énergie des neutrons froids et thermiques correspond en effet à celle des nombreuses excitations dans ces systèmes et le moment linéaire des neutrons permet, de surcroît, de parcourir la zone de Brillouin et donc de déterminer les relations de dispersion de ces excitations, c'est-à-dire la dépendance de leur énergie avec le vecteur de diffusion. Nous exploitons donc ici le fait que les neutrons peuvent échanger de l'énergie avec le système diffuseur, et la mesure de cette énergie de transfert permet d'avoir accès au spectre des niveaux d'énergie du

système. Cette technique constitue donc un outil d'investigation extrêmement efficace pour sonder ses propriétés intrinsèques.

Au cours d'une expérience de diffusion inélastique, la quantité d'énergie $\hbar\omega$ échangée entre les neutrons et la cible ainsi que le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ sont tous deux déterminés en mesurant les vecteurs d'onde incident $\boldsymbol{k}_i$ et diffusé $\boldsymbol{k}_f$. Le principe de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement au cours du processus de diffusion impose en effet les relations suivantes :

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}\left({k_i}^2 - {k_f}^2\right) \qquad \textbf{(5.28)}$$

et :

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f \qquad \textbf{(5.29)}$$

Le module Q du vecteur de diffusion s'exprime alors tel que :

$$Q^2 = {k_i}^2 + {k_f}^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta_d) = 2{k_i}^2\left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_i} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_i}}\cos(2\theta_d)\right] \qquad \textbf{(5.30)}$$

où $2\theta_d$ désigne l'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé par l'échantillon. En pratique, pour un transfert d'énergie $\hbar\omega$ donné, il est possible, d'après l'Eq. (5.30), de jouer sur la valeur de l'angle de diffusion $2\theta_d$ pour atteindre un vecteur de diffusion Q donné, de telle sorte que le triangle de diffusion ($\boldsymbol{Q}$, $\boldsymbol{k}_i$, $\boldsymbol{k}_f$), schématisé dans la Figure 5-4, soit toujours « fermé ». Dans le cas d'un monocristal, il est en plus nécessaire de tourner l'échantillon sur lui-même pour atteindre le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ désiré. En général, il existe plusieurs combinaisons ($\boldsymbol{k}_i$, $\boldsymbol{k}_f$) qui donnent accès au même point de l'espace ($\boldsymbol{Q}, \omega$).

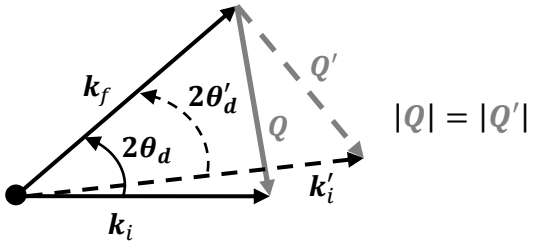


Figure 5-4 – Représentation du triangle de diffusion pour deux vecteurs de diffusion différents.

Grâce à son moment cinétique de spin, le neutron est sensible aux champs magnétiques à l'intérieur de la matière et son interaction magnétique (d'origine dipolaire) avec les électrons non-appariés permet notamment de sonder les excitations magnétiques dans les composés moléculaires (nous nous focaliserons ici uniquement sur les clusters de spins). Le but d'une expérience d'INS est de déterminer les différents niveaux d'énergie E_n constituant le spectre des états magnétiques $|S, M_S\rangle$.

5.2.1 – Section efficace différentielle partielle magnétique dans les clusters moléculaires de spin

La quantité mesurée dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons non-polarisés est l'intensité du faisceau diffusé pour un vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ et une énergie de transfert $\hbar\omega$ donnés. Cette intensité est proportionnelle à la section efficace différentielle partielle pour laquelle l'échantillon-cible passe d'un état magnétique initial $|\lambda_i\rangle$ d'énergie ε_i à un état magnétique final $|\lambda_f\rangle$ d'énergie ε_f :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i\to\lambda_f} = \frac{k_f}{k_i}\left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle\lambda_f, \boldsymbol{k}_f|V_M(\boldsymbol{r})|\lambda_i, \boldsymbol{k}_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \qquad \textbf{(5.31)}$$

où $V_M(\boldsymbol{r})$ est le potentiel d'interaction magnétique neutron-matière. Cette expression peut également s'écrire sous la forme équivalente suivante :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i\to\lambda_f} = \frac{k_f}{k_i}\left|\langle\lambda_f|a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q})|\lambda_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \qquad \textbf{(5.32)}$$

où $a_{M\,(maille)}(\boldsymbol{Q})$ désigne l'amplitude de diffusion magnétique associée à la maille du composé, donnée par l'Eq. (4.73). En remplaçant son expression dans l'Eq. (5.32), la section efficace différentielle partielle devient :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i\to\lambda_f} = \frac{k_f}{k_i}\left|\langle\lambda_f|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{F}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})|\lambda_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \qquad \textbf{(5.33)}$$

où $\boldsymbol{F}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})$ désigne la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ du facteur de structure magnétique. Dans l'hypothèse où nous considérons que le magnétisme est parfaitement localisé, le facteur de structure magnétique prend la forme de l'Eq. (4.76), et il vient :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i\to\lambda_f} = \frac{k_f}{k_i}p^2\left|\sum_j^{maille} f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})\, e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\langle\lambda_f|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\mu}_{at,j}^{\perp}|\lambda_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega) \qquad \textbf{(5.34)}$$

où $p = 0{,}27\times10^{-12}\ cm$, $f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})$ désigne le facteur forme magnétique normalisé de l'atome j situé à la position $\boldsymbol{r}_j$, et $\boldsymbol{\mu}_{at,j}$ est son moment magnétique (en unité de μ_B). Dans le cas d'un système de spin pur, seul le moment cinétique de spin $\boldsymbol{S}_j$ intervient, et nous avons : $\boldsymbol{\mu}_{at,j} = -2\,\boldsymbol{S}_j$. D'autre part, en développant le carré dans l'Eq. (5.34), nous arrivons finalement au résultat suivant :

$$\begin{aligned}&\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i\to\lambda_f}\\ &= \frac{k_f}{k_i}4p^2\sum_{j,j'}\left|f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})\right|^2 e^{i\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{j'})}\langle\lambda_f|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{S}_j^{\perp}|\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{S}_{j'}^{\perp}|\lambda_f\rangle\,\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega)\end{aligned} \qquad \textbf{(5.35)}$$

où j et j' se réfèrent aux ions magnétiques au sein de la molécule tandis que λ_i et λ_f se réfèrent aux différents états magnétiques accessibles. La section efficace différentielle partielle mesurée résulte en réalité de la somme des transitions données par l'Eq. (5.35) sur tous les états magnétiques λ_i et λ_f accessibles, pondérée par le facteur d'occupation thermique p_{λ_i} donné par l'Eq. (4.39) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f} = \sum_{\lambda_i,\lambda_f} p_{\lambda_i} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{\lambda_i \to \lambda_f} \qquad (5.36)$$

5.2.2 - Intensité des transitions inélastiques

Nous constatons que l'intensité de la transition $|\lambda_i\rangle \to |\lambda_f\rangle$, donnée dans l'expression finale (5.35), est gouvernée par deux principaux termes. Le premier, de la forme :

$$\sum_{j,j'} \left|f_{M,j}^{norm}(\boldsymbol{Q})\right|^2 e^{i\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'})} \qquad (5.37)$$

traduit la dépendance en $\boldsymbol{Q}$ de l'intensité de diffusion inélastique pour une énergie de transfert donnée. Il dépend notamment du facteur d'interférence $e^{i\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'})}$ qui reflète directement la géométrie de la molécule. Ce facteur d'interférence peut induire des oscillations typiques de l'intensité des transitions inélastiques en fonction de Q [21, 22]. Pour un complexe mononucléaire, ce terme d'interférence disparaît et il reste uniquement le carré du facteur de forme magnétique de l'ion, si bien que l'intensité sera alors une fonction monotone et décroissante de Q.

Dans les clusters de spin, les excitations magnétiques sont non-dispersives, puisqu'il n'existe pas de couplage à longue distance entre les spins [23]. Cependant, l'intensité diffusée montre une décroissance en fonction de $|\boldsymbol{Q}|$ due au facteur de forme magnétique des ions.

Le second terme qui comporte les éléments de matrice du type $\langle\lambda_f|\boldsymbol{S}_j^{\perp}|\lambda_i\rangle\langle\lambda_i|\boldsymbol{S}_{j'}^{\perp}|\lambda_f\rangle$, détermine quant à lui l'intensité de la transition $|\lambda_i\rangle \to |\lambda_f\rangle$. Ce sont ces éléments de matrice qu'il faut pouvoir calculer pour évaluer les intensités de transition inélastique. Dans le cas des complexes moléculaires de spin, nous pouvons écrire les états propres $|\lambda\rangle$ du hamiltonien de spin sous la forme $|S, M_S\rangle$ où S et M_S sont bien sûr les nombres quantiques associés aux opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$. Ces éléments matriciels peuvent être calculés efficacement en introduisant les opérateurs tensoriels irréductibles de rang 1 notés $\hat{T}_q^1(s_j)$ (où $q = 0, \pm 1$) et reliés aux opérateurs de spin par les relations [24, 25] :

$$\hat{T}_0^1(s_j) = \hat{s}_{j,z} \quad et \quad \hat{T}_{\pm 1}^1(s_j) = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{s}_{j,x} \pm \hat{s}_{j,y}\right) \qquad (5.38)$$

Ces éléments de matrice peuvent alors s'exprimer en termes des éléments de matrice réduits $\langle S||\hat{T}^1(s_j)||S'\rangle$ en utilisant le théorème de Wigner-Eckart [24] :

$$\langle S, M_S|\hat{T}_q^1(s_j)|S', M_S'\rangle = (-1)^{S-M_S}\begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M_S' \end{pmatrix}\langle S||\hat{T}^1(s_j)||S'\rangle \qquad (5.39)$$

où le terme entre parenthèses $(\cdots)$ dans l'Eq. (5.39) est le symbole $3-j$. Ce terme s'annule à moins que [26] :

$$\Delta S = S' - S = 0, \pm 1 \quad et \quad \Delta M_S = M_S' - M_S = 0, \pm 1 \qquad (5.40)$$

Cette relation (5.40) définit la règle de sélection des neutrons pour les transitions inélastiques dans les clusters de spins. Elle stipule que ces transitions inélastiques sont possibles uniquement entre des niveaux adjacents. Ainsi, la condition $\Delta M_S = 0, \pm 1$ traduit simplement la conservation du moment cinétique, puisque le neutron de spin $S = 1/2$ ne peut transférer son moment cinétique que par quanta $\pm 1(\hbar)$. Aussi, nous constatons que les expériences d'INS ne permettent pas seulement de sonder les transitions inter-multiplets $\Delta S = 0$ (dues par exemple au couplage spin-orbite ou à l'application d'un champ magnétique) comme en RPE, mais également les transitions entre les états de spin $\Delta S = \pm 1$ (liées par exemple au couplage d'échange).

Les éléments de matrice réduits de $\hat{T}^1(s_j)$ peuvent être calculés simplement en fonction des nombres quantiques S et S' [27] :

$$\langle S || \hat{T}^1(s_j) || S' \rangle = \delta(S, S') \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \qquad \textbf{(5.41)}$$

Il est alors possible, dans des cas simples, de calculer analytiquement l'intensité des différentes transitions inélastiques d'un système de spin. Le logiciel MAGPACK [28] permet de mener ce calcul pour des clusters avec au plus 14 spins, et la possibilité d'intégrer un échange isotrope, biquadratique et/ou anisotrope entre les centres, ainsi que des paramètres de ZFS D et E pour chacun des centres magnétiques.

5.2.3 - Diffusion inélastique par les phonons

Un mot doit également être dit sur la diffusion inélastique associée aux excitations vibrationnelles du réseau cristallin, puisque cette contribution est inhérente aux systèmes étudiés et s'ajoute toujours à la diffusion inélastique d'origine magnétique. Cette diffusion inélastique (d'origine nucléaire) provient du fait que le neutron peut échanger de l'énergie avec les différents modes de vibration quantifiés du cristal (phonons). La section efficace différentielle partielle associée à la diffusion cohérente des neutrons par un phonon de mode propre ω_0 et de vecteur d'onde $\boldsymbol{Q}$, s'écrit sous la forme [18] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{coh} = \frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^3}{V_m}\left|B_j(\boldsymbol{Q})\right|^2 \left[n_j(-\omega_0, T)\,\delta(\omega + \omega_0) + \left(1 + n_j(\omega_0, T)\right)\delta(\omega - \omega_0)\right] \qquad \textbf{(5.42)}$$

où V_m est le volume de la maille cristalline et $B_j(\boldsymbol{Q})$ est le facteur de structure dynamique défini par [18] :

$$B_j(\boldsymbol{Q}) = \sum_{l=1}^{maille} \sqrt{\frac{1}{2m_l\omega_0}}\, b_l(\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{e}_j) e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_l} \qquad \textbf{(5.43)}$$

où $\boldsymbol{e}_j$ est le vecteur polarisation ($j = x, y, z$) qui donne la direction spatiale du mode de phonon et où b_l est la longueur de diffusion nucléaire associée à l'atome l, de masse m_l, et situé à la position d'équilibre $\boldsymbol{r}_l$. Les deux termes entre crochet dans l'Eq. (5.42) sont respectivement associés à l'absorption et à la création d'un phonon. La fonction $n_j(\omega_0, T)$ donne la population de phonons possédant une énergie $\hbar\omega_0$ à la température T. Cette dernière suit une statistique de Bose-Einstein, c'est-à-dire :

$$n_j(\omega_0, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \qquad \textbf{(5.44)}$$

En développant l'Eq. (5.42) à partir de l'expression (5.44), on montre que l'intensité cohérente diffusée par un phonon se décompose sous la forme du produit d'un terme dépendant de la température (terme de population thermique) et d'un terme indépendant de la température noté $G(\omega, \boldsymbol{Q})$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, dE_f}\right)_{coh} = \left[1 + n_j(\omega_0, T)\right] G(\omega, \boldsymbol{Q}) \quad (phonon) \qquad \textbf{(5.45)}$$

Ce terme $G(\omega, \boldsymbol{Q})$ définit alors une densité d'états de phonons, c'est-à-dire une densité d'états vibrationnels présents dans le système :

$$G(\omega, \boldsymbol{Q}) = \frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^3}{V_m}\left|G_j(\boldsymbol{Q})\right|^2 [\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)] \qquad \textbf{(5.46)}$$

D'une manière plus générale, l'intensité inélastique totale mesurée est la somme de la contribution cohérente (5.45) et d'une contribution incohérente I_{inc} qui peut provenir à la fois du porte-échantillon mais qui est aussi inhérente à l'échantillon (spin nucléaire, distribution isotopique, …) :

$$I_{mes} = I_{coh} + I_{inc} = \left[1 + n_j(\omega_0, T)\right] G(\omega, \boldsymbol{Q}) + I_{inc} \qquad \textbf{(5.47)}$$

Une des caractéristiques de l'intensité diffusée par les phonons est sa dépendance en température qui suit une statistique de Bose-Einstein par l'intermédiaire du facteur de population $n_j(\omega_0, T)$. Ainsi, l'intensité totale associée à une certaine densité d'états de phonons, mesurée pour deux températures différentes T_1 et T_2 doit respecter la relation :

$$I_{mes}(T_1) = \frac{1 + n_j(\omega_0, T_1)}{1 + n_j(\omega_0, T_2)}[I_{mes}(T_2) - I_{inc}] + I_{inc} \qquad \textbf{(5.48)}$$

5.2.4 - Les spectromètres de diffusion inélastique

Afin de déterminer à la fois l'énergie transférée entre le neutron et le système-cible ainsi que le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$, il est nécessaire de connaître les vecteurs d'onde $\boldsymbol{k}_i$ et $\boldsymbol{k}_f$ du neutron. Il existe deux principales méthodes qui permettent de remonter à ces quantités. La première est la diffraction de Bragg sur un monocristal qui permet de sélectionner la longueur d'onde voulue à partir d'un faisceau blanc (technique qui peut être utilisée à la fois en tant que monochromateur et analyseur pour sélectionner respectivement $\boldsymbol{k}_i$ et $\boldsymbol{k}_f$). Cette méthode utilise donc l'aspect ondulatoire des neutrons. Une deuxième technique, qui utilise cette fois plutôt l'aspect corpusculaire des neutrons, consiste à déterminer l'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon, à partir d'un faisceau monochromatique pulsé, en mesurant leur temps de parcours sur une distance connue, entre le monochromateur (chopper) et le détecteur. De cette façon, il existe deux grandes catégories de spectromètres pour faire de la diffusion inélastique de neutrons : le temps de vol (TOF) et le 3-axes (TAS).

5.2.4.1 - Le spectromètre à temps de vol (TOF)

Dans le cas d'un spectromètre à temps de vol (TOF), le faisceau incident de neutrons est pulsé (la durée du pulse est de l'ordre de la dizaine de μs [29]) et rendu monochromatique à l'aide de deux choppers tournant à la même vitesse de rotation (de l'ordre de 1000 à 20000 tr/min) mais avec un certain déphasage ϕ, permettant de sélectionner les neutrons avec la longueur d'onde voulue. Les neutrons diffusés sont alors collectés à l'aide d'un détecteur faisant un angle $2\theta_d$ fixe et l'énergie des neutrons est déterminée en mesurant le temps mis pour parcourir la distance chopper-détecteur. Le schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol est montré dans la Figure 5-5.

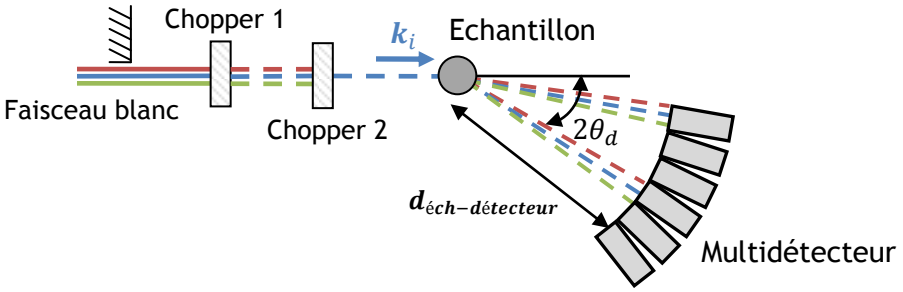


Figure 5-5 – Schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol.

Le principal avantage de cette technique est que de nombreux détecteurs peuvent être utilisés simultanément (pour différentes valeurs de $2\theta_d$) si bien qu'une large portion de l'espace réciproque est mesurée en même temps. Cette technique est donc préférable pour une exploration générale de l'espace $(\boldsymbol{Q}, \omega)$. Cependant, les comptages sont souvent longs puisque le flux incident est faible (faisceau pulsé) et le multidétecteur requiert également une bonne collimation des neutrons diffusés. Pour un angle de diffusion $2\theta_d$ donné et à k_i donné, le module Q du vecteur de diffusion varie en fonction du transfert d'énergie (voir Eq. (5.30)), mais différents angles peuvent être combinés pour donner un scan à amplitude de Q constant.

5.2.4.2 - Le spectromètre 3-axes (TAS)

Un spectromètre 3-axes est un appareil qui permet de mesurer l'intensité des neutrons diffusés en un seul point de l'espace $(\boldsymbol{Q}, \omega)$ à la fois, dans la limite physiquement accessible par le spectromètre. Son nom fait référence aux axes des trois principaux éléments constituant l'appareil, à savoir : le monochromateur (M), l'échantillon (E) et l'analyseur (A). Le schéma de principe d'un spectromètre 3-axes est montré dans la Figure 5-6. La longueur d'onde (ou l'énergie) des neutrons incidents est sélectionnée par diffraction sur un monocristal qui peut être du cuivre, du silicium, du germanium, du béryllium ou du graphite pyrolytique [18] en faisant varier l'angle θ_M ($|\boldsymbol{k}_i| = \pi/[d_M \sin\theta_M]$). L'analyseur reçoit l'ensemble des neutrons diffusés par l'échantillon (avec toutes les énergies) sous un certain angle $2\theta_d$. Ces neutrons sont ensuite réfléchis par diffraction de Bragg sur l'analyseur avec un angle $2\theta_A$ pour diriger vers le détecteur uniquement les neutrons avec l'énergie voulue (c'est-à-dire avec le $|\boldsymbol{k}_f|$ voulu : $|\boldsymbol{k}_f| = \pi/[d_A \sin\theta_A]$).

Au cours d'une expérience, il est usuel de travailler à un vecteur d'onde $|\boldsymbol{k}_f|$ constant, ce qui revient à fixer l'angle θ_A de l'analyseur [30]. Pour mesurer l'intensité des neutrons diffusés avec un certain transfert en énergie $\hbar\omega$, il suffit de faire varier θ_M pour obtenir la bonne valeur de $|\boldsymbol{k}_i|$, de telle sorte que l'Eq. (5.28) soit vérifiée. Il reste alors à définir le point $\boldsymbol{Q}$ de l'espace réciproque que

l'on veut sonder. Dans le cas d'un échantillon de poudre, seule la norme Q du vecteur de diffusion donnée par l'Eq. (5.30), est considérée et peut être ajustée en faisant varier l'angle θ_d. Dans le cas d'un monocristal, il faut faire varier à la fois les angles θ_d et ψ (rotation de l'échantillon) pour atteindre le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ désiré.

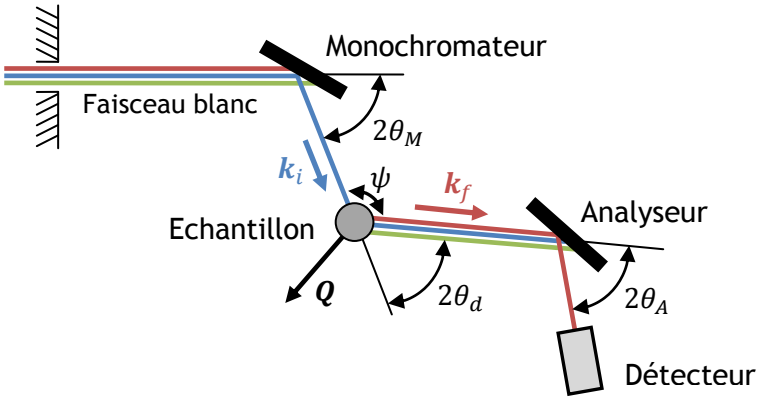


Figure 5-6 – Schéma de principe d'un spectromètre 3-axes.

Le principal désavantage d'un TAS est que la mesure est réalisée dans l'espace $(\boldsymbol{Q}, \omega)$ point par point, si bien que la mesure est lente, mais possède en général un bon signal-sur-bruit. Il est également possible, en 3-axes, de se focaliser plus spécifiquement sur Q ou sur le transfert d'énergie $\hbar\omega$ et d'adapter la résolution du spectromètre en ce sens (scans à $\boldsymbol{Q}$ ou $\hbar\omega$ constants).

Le spectromètre 4F2

Les principaux résultats de diffusion inélastique de neutrons présentés dans ce manuscrit (dans le chapitre 9), ont été obtenus sur le spectromètre 3-axes à neutrons froids 4F2 au Laboratoire Léon Brillouin. Ce spectromètre a la particularité de sélectionner la longueur d'onde incidente par double réflexions sur deux plaques de graphite pyrolytique. La longueur d'onde incidente peut varier entre 2 Å et 6,3 Å ($1\ \text{Å}^{-1} < k_i < 3{,}1\ \text{Å}^{-1}$). L'analyseur est constitué d'une plaque en graphite pyrolytique (PG 002) courbée dans la direction horizontale qui permet de sélectionner les neutrons diffusés avec une longueur d'onde comprise entre 1,6Å et 6Å (soit $1{,}05\ \text{Å}^{-1} < k_f < 4\ \text{Å}^{-1}$).

Au cours des expériences (cf. chapitre 9), nous avons toujours travaillé à k_f constant, en particulier avec deux valeurs différentes ($k_f = 1{,}55\ \text{Å}^{-1}$ et $k_f = 1{,}20\ \text{Å}^{-1}$) permettant d'atteindre, pour chacune de ces configurations, une gamme et une résolution en transfert d'énergie différente. La configuration à $k_f = 1{,}55\ \text{Å}^{-1}$, permet en effet d'atteindre une plus grande gamme de transfert d'énergie (typiquement $[0 - 10\ meV]$) mais avec une moins bonne résolution en énergie ($FWHM$ de 0,23 meV au niveau de la ligne élastique). La configuration $k_f = 1{,}20\ \text{Å}^{-1}$ permet de sonder un transfert d'énergie jusqu'à 6 meV avec une résolution accrue (au niveau de la ligne élastique) de 0,08 meV.

5.3 – La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) est une technique complémentaire des autres techniques de diffusion de neutrons (diffraction, diffusion inélastique, réflectométrie, …) qui permet de sonder les propriétés structurales et magnétiques de la matière pour des échelles en Q très petites allant typiquement de 5×10^{-3} Å^{-1} à 0,5 Å^{-1} [18] ; c'est-à-dire pour des échelles de taille ($= 2\pi/Q$) allant du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres, voire le micron. Cette technique est principalement utilisée pour déterminer les grandeurs moyennes qui caractérisent la taille, la morphologie et l'organisation d'objets dispersés dans un milieu, qu'il soit solide ou liquide, ainsi que leurs interactions éventuelles. Elle s'applique à divers systèmes tels que les polymères, les colloïdes, les macromolécules, les pores dans les solides ou encore les amas dans les alliages [31].

Une expérience de SANS consiste typiquement à envoyer un faisceau de neutrons monochromatique de faible divergence incidente sur l'échantillon et à mesurer, par transmission à travers l'échantillon et grâce à un détecteur placé à grande distance, la variation d'intensité diffusée $I(\theta_d)$ pour de très faibles valeurs de l'angle de diffusion θ_d. Comme cette technique permet de sonder des petites valeurs de Q, **elle n'est pas directement sensible aux hétérogénéités à l'échelle d'une molécule ou d'un réseau atomique** comme c'est par exemple le cas pour la diffraction de Bragg. C'est la raison pour laquelle il est d'usage de traiter l'échantillon-diffuseur dans le cadre d'un **modèle de milieu continu**. Le formalisme utilisé ici pour décrire la section efficace différentielle de diffusion sera donc quelque peu différent de celui utilisé auparavant pour la diffraction de neutrons polarisés (PND) ou la diffusion inélastique de neutrons (INS).

Ainsi, au lieu de considérer les longueurs de diffusion nucléaire b_j des noyaux individuels, il convient ici de caractériser les échantillons étudiés en définissant une densité de longueur de diffusion (SLD) nucléaire $\varrho_N(\boldsymbol{r})$ $[cm^{-2}]$ et éventuellement magnétique $\varrho_M(\boldsymbol{r})$ $[cm^{-2}]$ en tout point $\boldsymbol{r}$. En réalité, le signal utile, véritablement mesuré, est le contraste, c'est-à-dire les variations de densité de longueur de diffusion au sein de l'échantillon, par exemple entre un polymère et un solvant, une microparticule insérée dans un milieu solide ou liquide, etc.

5.3.1 – Section efficace différentielle de diffusion

Considérons le cas d'une particule isolée, caractérisée en tout point $\boldsymbol{r}$ par des densités de longueur de diffusion nucléaire et magnétique notées respectivement $\varrho_{N,(p)}(\boldsymbol{r})$ et $\varrho_{M,(p)}(\boldsymbol{r})$. Cette particule évolue dans un milieu extérieur non-magnétique (solvant, matrice, …), qui peut être solide ou liquide, et que l'on considère comme parfaitement homogène avec une densité de longueur de diffusion nucléaire $\varrho_{N,(s)}$ constante en tout point. La section efficace différentielle de diffusion élastique que l'on cherche à déterminer est donnée par :

$$\left(\frac{d\sigma(\boldsymbol{Q})}{d\Omega}\right)_{\chi_i \to \chi_f} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle \boldsymbol{k}_f, \chi_f | V(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i, \chi_i \rangle\right|^2 \qquad \textit{(5.49)}$$

où $V(\boldsymbol{r}) = V_N(\boldsymbol{r}) + V_M(\boldsymbol{r})$ désigne le potentiel d'interaction (d'origine nucléaire et magnétique) entre le neutron et la cible. Il est possible d'écrire ces potentiels d'interaction sous une forme généralisée de celle établie dans les Eqs. (4.43) et (4.63) dans le cas d'un atome isolé :

$$V_N(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n}\varrho_N(\boldsymbol{r}) \quad et \quad V_M(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n}\varrho_M(\boldsymbol{r}) \tag{5.50}$$

où $\varrho_N(\boldsymbol{r})$ et $\varrho_M(\boldsymbol{r})$ exprimées en $[cm^{-2}]$ désignent respectivement les densités de longueur de diffusion (SLD) nucléaire et magnétique en tout point $\boldsymbol{r}$. Par analogie avec les Eqs. (4.43) et (4.63), ces SLD nucléaire $\varrho_N(\boldsymbol{r})$ et magnétique $\varrho_M(\boldsymbol{r})$ peuvent s'exprimer de manière générale sous la forme suivante :

$$\varrho_N(\boldsymbol{r}) = \sum_i b_i c_i(\boldsymbol{r}) \quad et \quad \varrho_M(\boldsymbol{r}) = \sum_i p\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{M}_i^{\perp}(\boldsymbol{r}) \tag{5.51}$$

où $c_i(\boldsymbol{r})$ $[cm^{-3}]$ est la densité locale de diffuseur i au point $\boldsymbol{r}$ (ayant une longueur de diffusion nucléaire b_i) et $\boldsymbol{M}_i^{\perp}(\boldsymbol{r})$ désigne la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ de la densité d'aimantation au point $\boldsymbol{r}$ due à l'espèce magnétique i. On rappelle que : $p = 0{,}27 \times 10^{-12}\ cm$.

En appliquant l'Eq. (4.35) et à partir des expressions (5.50), les amplitudes de diffusion nucléaire et magnétique associées à la particule sont obtenues en multipliant les densités de longueur de diffusion $\varrho_{(p)}(\boldsymbol{r}) - \varrho_{(s)}$, corrigées par la densité de longueur de diffusion du milieu, par le facteur de phase $e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}$ puis en intégrant sur tout le volume V_p de la particule :

$$a(\boldsymbol{Q}) = \int_{V_p}\left[\rho_{(p)}(\boldsymbol{r}) - \rho_{(s)}\right]e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}d^3\boldsymbol{r} \tag{5.52}$$

Par analogie avec les expressions (4.47) et (4.73) des amplitudes de diffusion établies dans le cas d'un monocristal, nous définissons un facteur de forme nucléaire $f_N(\boldsymbol{Q})$ et magnétique $\boldsymbol{f}_M(\boldsymbol{Q})$ de la particule tel que :

$$a_N(\boldsymbol{Q}) = f_N(\boldsymbol{Q}) \quad et \quad a_M(\boldsymbol{Q}) = \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{f}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q}) \tag{5.53}$$

De cette façon, nous arrivons à une expression pour la section efficace différentielle (5.49) qui prend exactement la même forme que celle de l'Eq. (5.8) que nous avions obtenu dans le cas de la diffraction de neutrons polarisés, excepté que les facteurs de structure associés à la maille sont ici remplacés par les facteurs de forme de la particule :

$$\left(\frac{d\sigma(\boldsymbol{Q})}{d\Omega}\right)_{\chi_i\to\chi_f} = \left|\langle\chi_f|a_N(\boldsymbol{Q}) + a_M(\boldsymbol{Q})|\chi_i\rangle\right|^2 = \left|\langle\chi_f|f_N(\boldsymbol{Q}) + \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{f}_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})|\chi_i\rangle\right|^2 \tag{5.54}$$

Ainsi, en effectuant le même travail, nous aboutissons à l'expression de deux intensités de diffusion I^+ et I^- pour chacune des polarisations 'up' et 'down' des neutrons incidents, et l'intensité totale diffusée par une particule, lors d'une expérience de neutrons non-polarisés, prend la forme suivante :

$$I(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{2}[I^+(\boldsymbol{Q}) + I^-(\boldsymbol{Q})] \propto \left[{f_N}^2(\boldsymbol{Q}) + {\boldsymbol{f}_M^{\perp}}^2(\boldsymbol{Q})\right] \tag{5.55}$$

Si nous considérons maintenant une assemblée de particules identiques et idéalement sphériques, l'intensité totale diffusée peut s'écrire sous la forme d'un produit des facteurs de forme des particules avec un terme $S(\boldsymbol{Q})$ qui caractérise leurs interactions éventuelles [32, 33] :

$$\boxed{I(\boldsymbol{Q}) = n_p \left[{f_N}^2(\boldsymbol{Q}) + {\boldsymbol{f}_M^{\perp}}^2(\boldsymbol{Q}) \right] S(\boldsymbol{Q})} \qquad \textit{(5.56)}$$

où n_p $[cm^{-3}]$ désigne le nombre de particules par unité de volume, tandis que $S(\boldsymbol{Q})$ est le facteur de structure qui tient compte des interactions et des corrélations spatiales entre les particules. Pour des particules complètement indépendantes, il vient : $S(\boldsymbol{Q}) = 1$. De manière générale, ce facteur de structure tend toujours vers 1 quand Q tend vers l'infini ($S(\infty) \to 1$). De plus, les cas $S(0) > 1$ et $S(0) < 1$ désignent une interaction respectivement répulsive et attractive entre les particules.

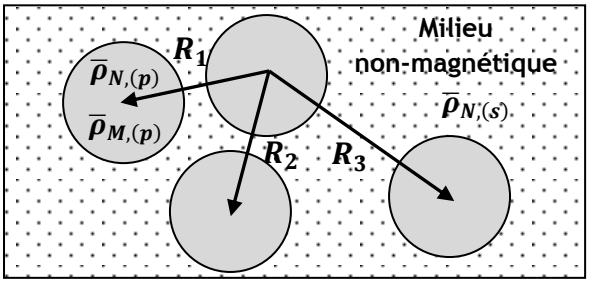


Figure 5-7 – Schéma d'une assemblée de particules identiques de SLD nucléaire et magnétique moyennes $\bar{\varrho}_{N,(p)}$ et $\bar{\varrho}_{M,(p)}$ dans un milieu de SLD nucléaire $\bar{\varrho}_{N,(s)}$.

En appliquant successivement les Eqs. (5.53), (5.52) et (5.51), et si nous considérons des particules homogènes, de volume V_p, caractérisées par une densité de longueur de diffusion nucléaire moyenne ($\varrho_{N,(p)}(\boldsymbol{r}) = \bar{\varrho}_{N,(p)}$), nous arrivons à l'expression suivante pour le facteur de forme nucléaire des particules :

$$\boxed{f_N(\boldsymbol{Q}) = \Delta\varrho_N \, V_p \, F_{géo}(\boldsymbol{Q})} \qquad \textit{(5.57)}$$

où : $\Delta\varrho_N = \bar{\varrho}_{N,(p)} - \varrho_{N,(s)}$ désigne la différence de densité de longueur de diffusion nucléaire (contraste nucléaire) entre les particules et le milieu et $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ est une quantité sans dimension qui est uniquement déterminée par la forme géométrique des particules individuelles :

$$F_{géo}(\boldsymbol{Q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}} d^3\boldsymbol{r} \qquad \textit{(5.58)}$$

Par définition : $F_{géo}(Q = 0) = 1$ et $F_{géo}(Q \to \infty) = 0$. Exactement de la même façon, **si nous faisons l'hypothèse d'une aimantation uniforme dans tout le volume des particules**[8], le facteur de forme magnétique est donné par :

$$\boxed{f_M^{\perp}(\boldsymbol{Q}) = \Delta\varrho_M \, V_p \, F_{géo}(\boldsymbol{Q})} \qquad \textit{(5.59)}$$

où : $\Delta\varrho_M = \bar{\varrho}_{M,(p)} - \varrho_{M,(s)}$ désigne cette fois la différence de densité de longueur de diffusion magnétique (contraste magnétique) entre les particules et le milieu tandis que $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ est toujours donné par l'Eq. (5.58). Evidemment, si le milieu de dilution est non-magnétique, il vient simplement : $\Delta\varrho_M = \bar{\varrho}_{M,(p)}$.

Les densités de longueur de diffusion moyenne (nucléaire et magnétique) des particules peuvent s'exprimer à partir des relations générales (5.51) sous la forme :

[8] Ceci est une approximation assez forte qui peut ne pas être vérifiée, notamment s'il existe une couche magnétiquement « morte » due à un phénomène d'oxydation, une anisotropie de surface différente de l'anisotropie du matériau massif, des gradients d'aimantation ou encore des interactions dipolaires, etc.

$$\bar{\varrho}_{N,(p)} = \sum_i \bar{c}_i b_i \quad et \quad \bar{\varrho}_{M,(p)} = p \sum_i \bar{c}_i \mu_i^{\perp} \tag{5.60}$$

où dans les deux cas $\bar{c}_i$ est le nombre moyen d'espèce i par unité de volume, possédant une longueur de diffusion nucléaire b_i (cas nucléaire) ou un moment magnétique $\mu_i^{\perp}$ donné ici en unité de μ_B, donc sans dimension (cas magnétique).

Les expressions (5.57) et (5.59) des facteurs de forme indiquent que la technique de diffusion de neutrons aux petits angles est essentiellement une technique de contraste puisque ces deux quantités sont proportionnelles aux différences de densité de longueur de diffusion respectivement nucléaire et magnétique entre les particules étudiées et le milieu. Si la densité de longueur de diffusion moyenne des objets étudiés se retrouve accidentellement proche ou même égale à la densité de longueur de diffusion du milieu, alors il n'y a plus de diffusion. On parle dans ce cas de « contrast matching ». Cette technique de variation de contraste est notamment très utilisée en physico-chimie lorsqu'il est possible de deutérer sélectivement le milieu ou les objets dispersés (polymères, particules, …).

Dans le cas particulier où les facteurs de forme géométriques nucléaire et magnétique sont égaux, comme nous l'avons implicitement supposé dans les Eqs. (5.57) et (5.59), les facteurs de forme nucléaire et magnétique des particules sont liés par une relation simple. Le rapport de ces deux quantités est en effet égal au rapport des différences de densité de longueur de diffusion nucléaire et magnétique :

$$\frac{f_M^{\perp}(\boldsymbol{Q})}{f_N(\boldsymbol{Q})} = \frac{\Delta\varrho_M}{\Delta\varrho_N} = \chi \tag{5.61}$$

et cette quantité χ est indépendante de $\boldsymbol{Q}$.

5.3.2 - Facteur de forme géométrique

Un des objets de la diffusion de neutrons aux petits angles est de déterminer la taille et la morphologie des objets dispersés dans le milieu, qui intervient par l'intermédiaire du facteur de forme géométrique $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ dans les facteurs de forme nucléaire (5.57) et magnétique (5.59). Des expressions analytiques simples peuvent être dérivées pour ce facteur de forme géométrique, dans le cas de particules de forme géométrique simple.

5.3.2.1 - Régime de Guinier

Dans le cas où Q est petit devant l'inverse de la dimension structurale caractéristique de l'objet étudié (typiquement le rayon R des particules), c'est-à-dire lorsque : $QR \ll 1$, on montre que le facteur de forme géométrique des objets individuels $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ tend vers l'expression [32] :

$$F_{géo}(Q) \approx \exp\left(-Q^2 {R_G}^2/6\right) \quad (QR \ll 1) \tag{5.62}$$

où R_G désigne une dimension caractéristique des objets étudiés, appelée rayon de giration, et défini tel que :

$$R_G{}^2 = \frac{\int_{V_p} r^2 d^3\boldsymbol{r}}{\int_{V_p} d^3\boldsymbol{r}} \qquad (5.63)$$

Dans le cas d'une particule sphérique de rayon R, il vient : $R_G{}^2 = 3R^2/5$. L'Eq. (5.62) est un résultat tout à fait général dans la gamme des petits-Q, qui stipule que le facteur de forme géométrique s'exprime très simplement en fonction d'un rayon caractéristique des objets étudiés.

5.3.2.2 - Loi de Porod

Dans le cas opposé où $QR \gg 1$ (tout en restant dans le domaine de la diffusion aux petits angles soit $Q \leq 0{,}5$ Å^{-1}), on montre que les structures peuvent être vues comme une collection d'interfaces planes et d'orientations aléatoires. Dans le cas simple de deux milieux homogènes caractérisés par leur SLD respective, l'intensité diffusée suit la loi de Porod [34] :

$$I(Q) = \frac{2\pi}{Q^4}\Delta\varrho_N{}^2\mathcal{S} \quad (QR \gg 1) \qquad (5.64)$$

où $\Delta\varrho_N$ est la différence de longueur de diffusion nucléaire entre les milieux 1 et 2, et $\mathcal{S}$ est l'aire totale des interfaces entre ces deux milieux dans le volume irradié par les neutrons. Ce facteur en Q^{-4}, caractéristique de la loi de Porod, a pour origine un terme en Q^{-2}, module de la transformée de Fourier de la discontinuité de densité de longueur de diffusion au travers de l'interface, qui devient $Q^{-2} \times Q^{-2}$ lorsqu'est évaluée sa valeur moyenne pour toutes les orientations [34].

5.3.2.3 - Modèle de particules sphériques

Le facteur de forme géométrique $F_{géo}(Q)$ d'une particule sphérique de rayon R est donné par la formule [32] :

$$F_{géo}(Q) = \frac{3j_1(QR)}{QR} \quad (sphère) \qquad (5.65)$$

où : $j_1(x) = [\sin(x) - x\cos(x)]/x^2$ est la fonction de Bessel d'ordre un. L'intensité diffusée $I \propto F_{géo}^2(Q)$ par une particule de forme sphérique est montrée dans la Figure 5-8.

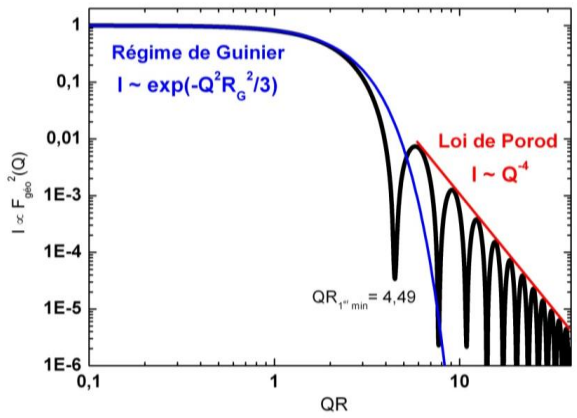


Figure 5-8 – Intensité diffusée théorique ($I \propto F_{géo}{}^2(Q)$) d'une particule sphérique de rayon R et représentation du régime de Guinier et de la loi de Porod.

5.3.2.4 - Modèle cœur-coquille

Considérons maintenant le cas d'une particule sphérique constituée d'un cœur interne de rayon R_0 caractérisée par une SLD ϱ_0 et d'une couronne extérieure d'épaisseur t et de SLD ϱ_1, tel que le rayon total de la particule soit $R_1 = R_0 + t$. Dans ce cas, les facteurs de forme (nucléaire et magnétique) donnés par les Eqs. (5.57) et (5.59) doivent se réécrire sous la forme [32] :

$$f(\boldsymbol{Q}) = (\varrho_0 - \varrho_1)V_0 f(QR_0) + (\varrho_1 - \varrho_s)V_1 f(QR_1) \quad (coeur - coquille) \qquad \textbf{(5.66)}$$

où : $f(x) = 3j_1(x)/x$ et où ϱ_s est la SLD du milieu. Dans le cas où les densités de longueur de diffusion deviennent égales : $\varrho_0 = \varrho_1$, c'est-à-dire si la particule entière de volume V_1 devient parfaitement homogène, alors nous retrouvons l'expression des facteurs de forme des Eqs. (5.57) et (5.59), pour lesquels le facteur de forme géométrique est celui de la particule sphérique de rayon R_1 donné par l'Eq. (5.65).

5.3.3 - Facteur de structure

Le facteur de structure $S(\boldsymbol{Q})$, qui intervient dans l'expression (5.56) de l'intensité totale diffusée par une assemblée de particules sphériques, permet de décrire les corrélations structurales éventuelles qui existent entre les particules. Dans le cas de particules sphériques et monodisperses de rayon R, ce terme s'exprime sous la forme [33] :

$$S(Q) = 1 + 4\pi n_p \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(QR)}{QR} r^2 dr \qquad \textbf{(5.67)}$$

où $g(r)$ est la fonction de corrélation de paires qui détermine la probabilité de trouver une particule à une certaine distance r d'une particule donnée. Toute la difficulté revient évidemment à décrire cette fonction $g(r)$. Dans le cas d'un système dilué où les particules évoluent de manière indépendante, cette fonction vaut 1 pour n'importe quelle valeur de r et $S(Q) = 1$.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de ce facteur de structure. Le modèle de Percus-Yevick (P-Y), originellement développé pour décrire des particules colloïdales dans des liquides, évalue par exemple le facteur de structure pour des particules sphériques et monodisperses pour lesquelles les interactions sont évaluées à partir de l'approximation de sphères dures (sphères qui ne sont pas inter-pénétrables, c'est-à-dire où le potentiel est infini pour $r < R_0$) [35, 36, 37]. Le facteur de structure de Percus-Yevick s'écrit alors :

$$S_{P-Y}(Q) = \left[1 + n_p C(QR_0)\right]^{-1} \qquad \textbf{(5.68)}$$

où R_0 est le rayon des sphères dures et $C(QR_0)$ est une fonction de corrélation donnée par [60] :

$$C(QR_0) = 4\pi {R_0}^3 \int_0^1 x^2 \frac{\sin(xQR_0)}{xQR_0} (\alpha + \beta x + \gamma x^3)\, dx \qquad \textbf{(5.69)}$$

où : $\alpha = (1 + 2\phi)^2(1 - \phi)^{-4}$, $\beta = -6\phi(1 + 0{,}5\phi)^2(1 - \phi)^{-4}$ et $\gamma = 0{,}5\phi(1 + 2\phi)^2(1 - \phi)^{-4}$ avec : $\phi = (\pi/6)n_p {R_0}^3$.

Une autre approche consiste à considérer le système comme une solution diluée d'objets entre lesquels règnent des répulsions de courte-portée, traitées en théorie des perturbations (champ moyen ou approximation de type RPA – Random Phase Approximation) [38, 39, 40]. Cette

approche que nous utiliserons pour interpréter les données de SANS sera développée en détail au cours du chapitre 10.

5.3.4 - Instrumentation

Une expérience de SANS consiste à envoyer un faisceau de neutrons froids monochromatique de faible divergence incidente sur l'échantillon, et à mesurer, grâce à un détecteur placé à une distance d variable de l'échantillon, la variation d'intensité diffusée $I(\theta_d)$ pour de très faibles valeurs de l'angle de diffusion $2\theta_d$. Le principe d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles est illustré dans la Figure 5-9. Durant le processus de diffusion élastique, le vecteur de diffusion Q est donné par la relation :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_d) \qquad (5.70)$$

Ainsi, pour une distance échantillon-détecteur d donnée, sont définis un angle de diffusion minimal $2\theta_{d,min}$ dû au beam-stop et à la taille des pixels du détecteur, et un angle maximal $2\theta_{d,max}$ lié à la taille du détecteur (voir Figure 5-9). Ces angles sont déterminés par la relation : $2\theta_d = \arctan(r/d)$ où r désigne la distance par rapport au centre du détecteur. Ces deux angles $2\theta_{d,min}$ et $2\theta_{d,max}$ déterminent alors, pour une longueur d'onde λ donnée, et d'après l'Eq. (5.70), une gamme de Q $[Q_{min}, Q_{max}]$ dans laquelle sont collectées les données. Les deux paramètres (λ, d) définissent donc une gamme de Q déterminée. Au cours d'une expérience de SANS, nous sommes donc amenés à utiliser différentes configurations (λ, d) pour balayer la plus grande gamme possible en Q, en prenant le soin d'établir un certain recouvrement entre ces configurations pour pouvoir, par la suite, recoller les courbes.

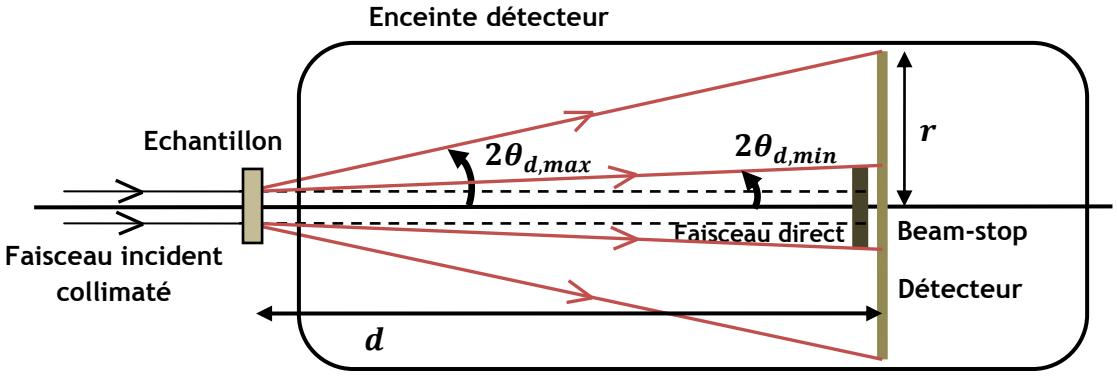


Figure 5-9 – Schéma de principe d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

Une caractéristique frappante des appareils de SANS est leur taille, puisque le détecteur doit être très reculé par rapport à l'échantillon pour atteindre des valeurs de Q suffisamment petites. La distance échantillon-détecteur peut ainsi atteindre une dizaine voire plusieurs dizaines de mètres. Le détecteur est placé dans une enceinte sous vide primaire, de manière à minimiser l'absorption des neutrons par l'humidité. Il est également important que le faisceau de neutrons incidents ait la plus faible divergence possible $\Delta\theta$; c'est la raison pour laquelle plusieurs collimateurs sont généralement placés sur le parcours du faisceau incident.

Si l'intensité diffusée est isotrope, c'est-à-dire indépendante de la direction du vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$, l'intensité est intégrée sur tous les pixels du détecteur ayant le même $2\theta_d$. Connaissant la distance échantillon-détecteur d et la longueur d'onde λ des neutrons, l'intensité unidimensionnelle $I(\theta_d)$ est convertie en $I(Q)$ par l'intermédiaire de l'Eq. (5.70). Ce processus est montré schématiquement dans la Figure 5-10.

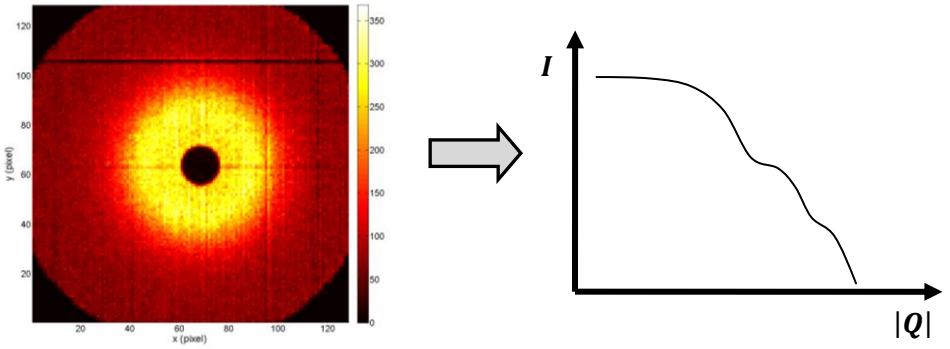


Figure 5-10 – Processus d'intégration des données de petits angles.

De manière générale, la résolution en Q des données de SANS, notée $\Delta Q/Q$, sera toujours limitée à la fois par la taille finie des pixels, par la résolution sur la longueur d'onde $\Delta\lambda/\lambda$ et par la résolution angulaire $\Delta\theta/\theta$, qui est elle-même dépendante du diamètre et de la distance entre les diaphragmes du collimateur [41].

Le spectromètre PAXY

L'ensemble des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles réalisées au cours de cette thèse (chapitre 10) ont été effectuées sur le spectromètre PAXY au sein du Laboratoire Léon-Brillouin. Il s'agit d'un appareil de type 2-axes, doté d'un multidétecteur à deux dimensions, destiné aux expériences de diffusion de neutrons dans le domaine $3 \times 10^{-3}\text{Å}^{-1} < Q < 0{,}5\ \text{Å}^{-1}$. Un schéma de PAXY est montré dans la Figure 5-11, où ses principales caractéristiques sont indiquées.

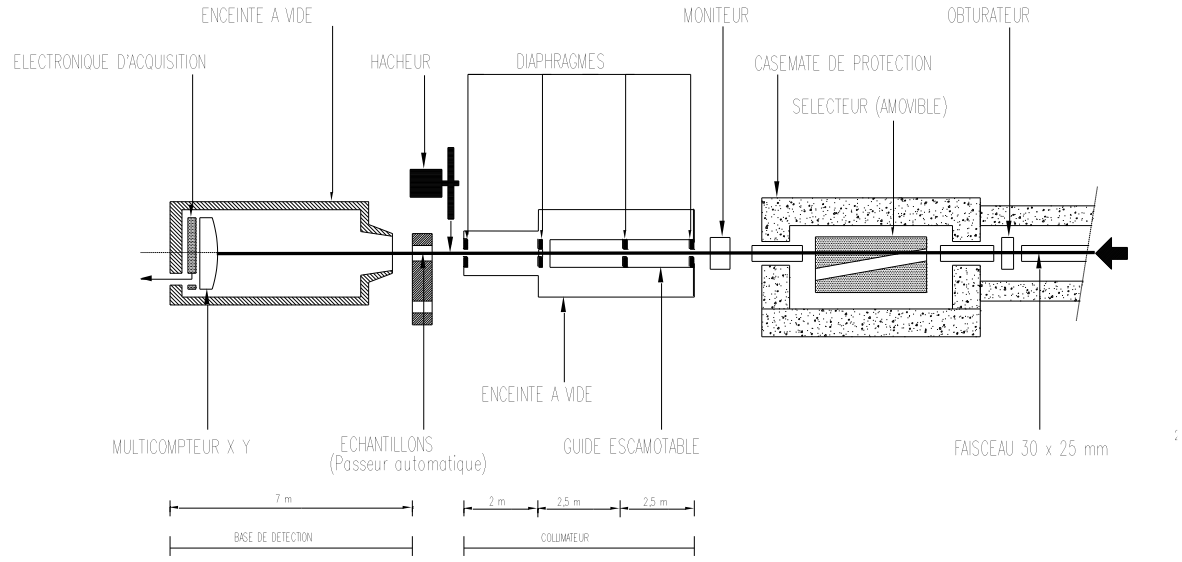


Figure 5-11 – Principales caractéristiques du spectromètre PAXY.

La monochromation du faisceau de neutrons incidents est obtenue à l'aide d'un sélecteur de vitesse mécanique dans la gamme de longueur d'onde $\lambda = 4\text{Å} - 20\text{Å}$ avec une résolution de l'ordre de $\Delta\lambda/\lambda \approx 10\%$. La collimation du faisceau incident est réalisée par différents diaphragmes, disposés dans une enceinte sous vide longue de $7\,m$, permettant de réduire la divergence et de focaliser le faisceau incident sur une surface circulaire d'environ 5 à $10\,mm$ de rayon au niveau de l'échantillon.

Les neutrons diffusés sont collectés par un multidétecteur à ^{3}He à deux dimensions de forme carrée, de surface utile $64 \times 64\,cm^2$ et constitué de 15 500 cellules de $5 \times 5\,mm^2$. Ce détecteur peut se déplacer de manière continue à l'intérieur d'une enceinte sous vide longue de $7\,m$. La distance échantillon-détecteur peut ainsi varier dans la gamme $[1\,m - 7\,m]$. Le faisceau direct est absorbé au niveau de la partie centrale du détecteur au moyen d'un beam-stop en cadmium.

Références bibliographiques

[1] J. Schweizer, *Collection SFN* 7, 1, EDP Sciences (2007)

[2] B. Gillon, *Collection SFN* 7, 13, EDP Sciences (2007)

[3] N. Qureshi, M. Zbiri, J. Rodriguez-Carvajal, A. Stunault, E. Ressouche, T. C. Hansen, M. T. Fernandez-Diaz, M. R. Johnson, H. Fuess, H. Ehrenberg, Y. Sakurai, M. Itou, B. Gillon, T. Wolf, J. A. Rodriguez-Velamazan, J. Sanchez-Montero, *Phys. Rev. B* 79, 094417 (2009)

[4] R. J. Papoular, B. Gillon, *Europhys. Lett.* 13, 429 (1990)

[5] P. Schleger, A. Puig-Molina, E. Ressouche, J. Schweizer, *Acta Crystallogr. A* 53, 426 (1997)

[6] M. Sakata, M. Sato, *Acta Crystallogr. A* 46, 263 (1990)

[7] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. A* 34, 909 (1978)

[8] P. J. Brown, A. Capiomont, B. Gillon, J. Schweizer, *J. Mag. Mag. Mater.* 14, 289 (1979)

[9] J. X. Boucherle, B. Gillon, J. Maruani, J. Schweizer, *J. de Physique Colloque C7* 43, 227 (1982)

[10] P. J. Brown, *J. Phys. Chem. Solid* 65, 1977 (2004)

[11] A. Gukasov, P. J. Brown, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 8831 (2002)

[12] J. C. Matthewman, P. Thompson, P. J. Brown, *J. Appl. Crystallogr.* 15, 167 (1982)

[13] P. J. Brown, *Cambridge crystallographic subroutine library* (2006)

[14] A. Gukasov, P. Rogl, P. J. Brown, M. Mihalik, A. Menovsky, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 8841 (2002)

[15] A. Gukasov, H. Cao, I. Mirebeau, P. Bonville, *Physica B* 404, 2509 (2009)

[16] A. Borta, B. Gillon, A. Gukasov, A. Cousson, D. Luneau, E. Jeanneau, I. Ciumacov, H. Sakiyama, K. Tone, M. Mikuriya, *Phys. Rev. B* 83, 184429 (2011)

[17] O. Zaharko, M. Pregelj, A. Zorko, R. Podgajny, A. Gukasov, J. Van Tol, S. I. Klokishner, S. Ostrovsky, B. Delley, *Phys. Rev. B* 87, 024406 (2013)

[18] B. T. M. Willis, C. J. Carlile, *Experimental Neutron Scattering*, Oxford University Press (2009)

[19] K. H. Andersen, R. Chung, V. Guillard, H. Humblot, D. Jullien, E. Lelièvre-Berna, A. Petoukhov, F. Tasset, *Physica B* 356, 103 (2005)

[20] A. Gukasov, S. Rodrigues, J.-L. Meuriot, T. Robillard, A. Sazonov, B. Gillon, A. Laverdunt, F. Prunes, F. Cuneggo, *Physics Procedia* 42, 150 (2013)

[21] A. Furrer, H. U. Güdel, *Phys. Rev. Lett.* 39, 657 (1977)

[22] O. Waldmann, *Phys. Rev. B* 68, 174406 (2003)

[23] B. Fâk, *J. Phys. IV France* 11, 243 (2001)

[24] A. Furrer, H. U. Güdel, *Journal of Magnetic Materials* 14, 256 (1979)

[25] H. U. Güdel, A. Stebler, A. Furrer, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 13, 3817 (1980)

[26] A. Furrer, O. Waldmann, *Rev. Mod. Phys.* 85, 367 (2013)

[27] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* 38, 6081 (1999)

[28] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Journal of Computational Chemistry* 22, 985 (2001)

[29] J. Ollivier, J.-M. Zanotti, EDP Sciences, *Collection SFN* 10, 379 (2010)

[30] B. Hennion, EDP Sciences, *Collection SFN* 10, 357 (2010)

[31] L. Auvray, A. Brûlet, EDP Sciences, *Collection SFN* 8, 179 (2007)

[32] F. Nallet, EDP Sciences, *Collection SFN* 11, 17 (2010)

[33] L. Belloni, EDP Sciences, *Collection SFN* 11, 71 (2010)

[34] G. Porod, *In Small Angle X-ray Scattering*, éd. O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, Londres (1982)

[35] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* 110, 1 (1958)

[36] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev. Lett.* 8, 462 (1962)

[37] N. W. Ashcroft, J. Lekner, *Phys. Rev.* 145, 83 (1966)

[38] J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.* 27, 595 (1994)

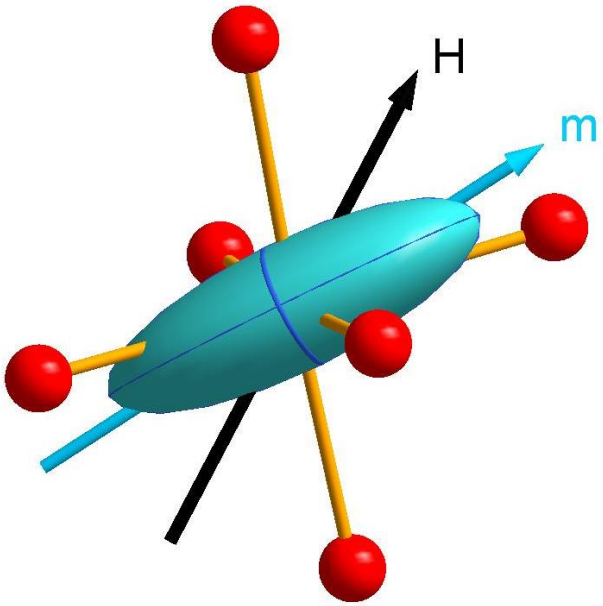
[39] M. J. Park, K. Char, T. P. Lodge, *Macromolecules* 38, 2449 (2005)

[40] V. M. Garamus, J. S. Pedersen, H. Kawasaki, H. Maeda, *Langmuir* 16, 6431 (2000)

[41] D. Lairez, Collection SFN, EDP Sciences, 11, 43 (2010)

3ème PARTIE :

Anisotropie magnétique dans les molécules



Chapitre 6

Méthodes de caractérisation de l'anisotropie magnéto-cristalline

Ce chapitre développe, à partir des modèles décrits dans le chapitre 3, le formalisme utilisé pour analyser l'anisotropie magnéto-cristalline dans les complexes moléculaires à base d'ions de transition, avec et sans moment orbital au premier ordre dans l'état fondamental. Nous faisons également un point sur les différentes techniques expérimentales utilisées pour étudier l'anisotropie magnétique, en insistant sur les avantages et les inconvénients de chacune. Nous les comparerons alors aux techniques de diffusion de neutrons utilisées au cours de ce travail de thèse, à savoir la diffraction de neutrons polarisés et la diffusion inélastique de neutrons.

6.1 – Définition et rappels

De manière générale, on désigne par le terme d'anisotropie magnéto-cristalline, la tendance qu'ont les propriétés magnétiques des ions et des atomes dans un solide cristallin à dépendre de directions ou de plans cristallographiques particuliers. Cette anisotropie se décrit de manière phénoménologique, à l'échelle macroscopique, sous la forme d'une énergie qui dépend uniquement de l'orientation relative des moments magnétiques par rapport aux axes cristallins. Elle traduit en effet la tendance naturelle qu'a l'aimantation à s'orienter préférentiellement suivant un axe/plan cristallographique que l'on appelle alors axe/plan de facile aimantation.

Avant d'approfondir le formalisme utilisé pour décrire cet effet, nous pouvons tenter d'expliquer son origine en des termes simples. Nous avons vu que le potentiel électrostatique engendré par les atomes environnants du réseau cristallin (ions, ligands, …) a pour effet de briser la symétrie sphérique de l'ion libre au profit de la symétrie locale du réseau. Cet abaissement de la symétrie autour de l'ion se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux orbitaux, si bien que les électrons de valence responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment n'importe quelle orbitale $(3d)$ ou $(4f)$. Cet effet s'accompagne, comme nous l'avons vu (section 2.2.5), d'une extinction au moins partielle du moment orbital dans l'état fondamental. S'il n'est pas complètement éteint, le moment orbital résiduel se retrouve alors directement couplé au réseau du

cristal par l'intermédiaire du champ électrique cristallin. Mais ce n'est pas tout puisque l'effet de l'interaction spin-orbite, qui peut intervenir au premier ordre (dans l'état fondamental) ou au second ordre (par l'intermédiaire des états excités), va avoir à son tour pour effet de coupler le moment cinétique de spin au réseau cristallin par l'intermédiaire du moment orbital. Ceci se traduit alors, comme nous l'avons vu (section 3.1), par une levée de dégénérescence en champ nul des différents niveaux de spin, que l'on désigne sous le nom de Zero-Field Splitting (ZFS). De cette manière, le moment magnétique total (orbite et spin) se retrouve couplé au réseau du cristal. Cet effet ne se manifeste pas seulement en favorisant certaines directions pour les moments magnétiques locaux, mais influe également sur l'amplitude même du moment magnétique induit par un champ magnétique dans une direction donnée.

En résumé, dans les complexes mononucléaires, l'anisotropie magnéto-cristalline que l'on désigne également sous le terme d'anisotropie « single-ion », est liée à la levée de dégénérescence des états spin-orbitaux de l'ion libre par l'intermédiaire des effets combinés du champ électrique cristallin et du couplage spin-orbite.

Dans les complexes polynucléaires, dans lesquels plusieurs centres magnétiques sont en interaction, une autre source d'anisotropie magnétique provient de l'interaction d'échange. Cet effet est principalement une conséquence de l'anisotropie « single-ion » des ions entre lesquels s'applique ce couplage d'échange. En effet, comme les spins atomiques individuels sont couplés au réseau cristallin, la force de l'interaction d'échange va elle aussi dépendre de l'orientation dans l'espace. Cette anisotropie de l'interaction d'échange est modélisée en remplaçant la constante d'échange isotrope $\mathcal{J}$ dans le modèle de HDVV par un tenseur d'interaction d'ordre deux $\vec{\vec{\mathcal{J}}}$. Comme nous l'avons souligné dans la section 2.4.2, ce tenseur peut notamment se décomposer en un terme symétrique et un terme antisymétrique (terme de Dzyaloshinsky-Moriya). Le terme symétrique peut enfin inclure une dernière contribution à l'anisotropie des interactions entre les centres magnétiques, à savoir l'interaction d'origine dipolaire entre les moments magnétiques (qui est cependant généralement de faible amplitude dans les complexes moléculaires).

Ainsi, dans les complexes moléculaires polynucléaires, l'anisotropie globale des propriétés magnétiques est à la fois due à l'anisotropie « single-ion » des ions magnétiques individuels et à l'anisotropie des interactions (principalement d'échange) entre eux.

6.2 – Description de l'anisotropie « single-ion » dans les complexes des ions de transition

Pour décrire l'anisotropie locale ou « single-ion » dans les complexes des ions de transition, il convient généralement de différencier deux cas : celui pour lequel les ions possèdent un moment orbital au premier ordre dans l'état fondamental et celui pour lequel le moment orbital est complètement éteint. Dans les deux cas, nous allons voir que les propriétés d'anisotropie magnétique des ions de transition sont généralement bien décrites en se limitant à un modèle d'anisotropie uniaxiale, faisant intervenir un seul paramètre D (paramètre uniaxial de ZFS) ou Δ (paramètre de distorsion uniaxiale).

6.2.1 – Anisotropie dans les molécules sans moment orbital au premier ordre

Dans les complexes pour lesquels le moment orbital est complètement éteint dans l'état fondamental, nous avons souligné dans la partie 3.1.1 que l'anisotropie « single-ion » intervenait par l'intermédiaire du couplage spin-orbite au deuxième ordre, c'est-à-dire par l'intermédiaire des états excités. Cet effet se manifeste par une levée de dégénérescence en champ nul des $2S+1$ niveaux de spin de l'état fondamental, appelée Zero-Field Splitting (ZFS), caractérisée par un paramètre d'anisotropie uniaxiale D et éventuellement un paramètre d'anisotropie rhombique E. Le paramètre D qui intervient sous la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D\hat{S}_z^{\,2} \quad et \quad E_{ZFS} = DM_S^{\,2} \;\; (-S \leq M_S \leq S) \tag{6.1}$$

(cf. Eq. (3.16) où nous avons omis ici le terme constant $-\hat{S}^2/3$) détermine alors le comportement anisotrope des propriétés magnétiques. Nous allons voir par la suite que son signe va spécifier la nature de l'anisotropie magnétique.

Comme nous l'avons déjà souligné dans la section 3.2.1, l'anisotropie magnétique dans les clusters de spins, dans la limite du couplage d'échange fort, peut être décrite en suivant le même formalisme que celui du « single-ion », à savoir que l'anisotropie magnétique dans l'état fondamental de la molécule est caractérisée par un tenseur d'anisotropie totale $\overleftrightarrow{D_S}$. Comme l'indique l'Eq. (3.29), ce tenseur est défini comme la somme pondérée des différents tenseurs locaux. L'anisotropie de la molécule est alors caractérisée par le paramètre axial : $D_S = 3D_{S,zz}/2$ (cf. Eq. (3.17)). Ainsi, le formalisme développé ici est aussi bien valable pour les complexes mononucléaires que pour les clusters de spins (dans la limite du couplage d'échange fort).

6.2.1.1 – D négatif

Dans le cas où D est négatif, les états de spin de plus basse énergie, d'après l'Eq. (6.1), sont ceux pour lesquels $|M_S|$ est le plus grand ($|M_S|_{max} = S$) et les moments de spin tendent à s'orienter suivant l'axe z définissant un axe de facile aimantation à basse température ($\chi_z > \chi_\perp$). Un point important est qu'une valeur négative pour D mène à l'existence d'une barrière d'énergie E_B pour renverser le spin entre les états fondamentaux dégénérés $+M_{S,max}$ et $-M_{S,max}$. Cette barrière d'énergie vaut $E_B = |D|M_{S,max}^{\,2} = |D|S^2$ dans le cas d'un spin S entier et $E_B = |D|(S^2 - 1/4)$ dans le cas demi-entier. L'existence de cette barrière d'énergie traduit la possibilité de bloquer le moment magnétique lorsque la température est suffisamment basse ($k_B T \ll E_B$). C'est cet effet qui est exploité dans les molécules-aimants (SMM's) ou dans certains complexes mononucléaires (SIM's). Cela se traduit par l'existence d'une aimantation rémanente et d'un temps de relaxation très long de l'aimantation à basse température, à l'échelle de la molécule individuelle.

Pour mieux comprendre ce phénomène, il est possible de représenter les niveaux de spin sous la forme d'un double puits de potentiel en fonction du nombre quantique M_S. Ces puits de potentiel sont représentés schématiquement dans le cas d'un système de spin entier, en champ nul dans la Figure 6-1 (a) et sous l'application d'un champ magnétique dans la Figure 6-1 (b).

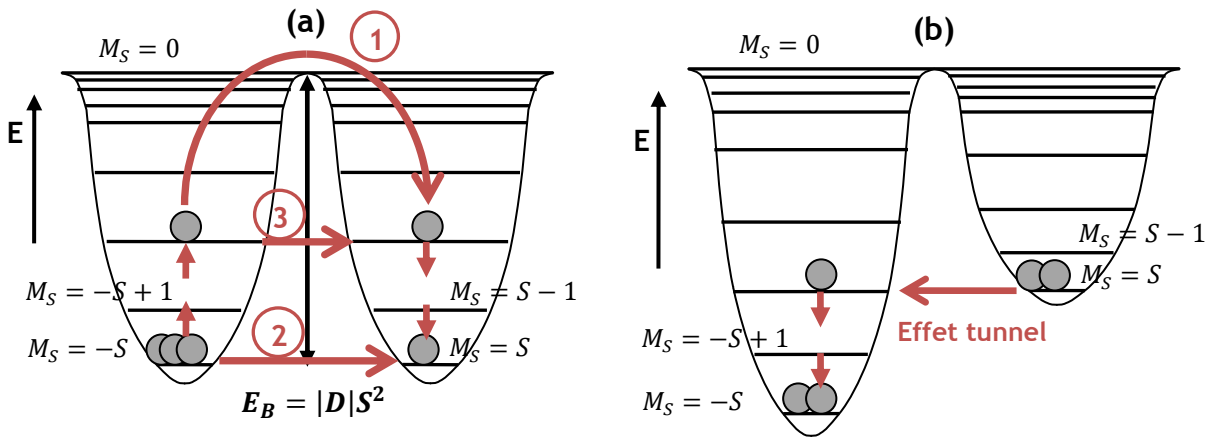


Figure 6-1 – Représentation des niveaux de spin en double puits de potentiel dans un système de spin S (entier) admettant un axe de facile aimantation ($D < 0$) ; (a) représentation des différents processus de relaxation de l'aimantation en champ nul ; (b) processus de relaxation par effet tunnel sous l'application d'un champ magnétique. Les boules grises représentent un ensemble de molécules.

La Figure 6-1 (a) montre les différents processus de relaxation de l'aimantation dans de tels systèmes, à savoir le processus thermiquement activé (1) et les processus de relaxation par effet tunnel entre les états fondamentaux $M_S = \pm S$ (2) ou assisté par la température (3) (c'est-à-dire par l'intermédiaire d'états excités). Sous l'application d'un champ magnétique (Figure 6-1 (b)), les puits deviennent asymétriques puisqu'une direction est maintenant privilégiée devant l'autre. Il est alors possible d'assister, à basse température, à une série de processus de relaxation par effet tunnel lorsque l'on fait varier le champ magnétique. Ces processus se produisent pour des valeurs de champ magnétique bien particulières pour lesquelles les niveaux des deux puits deviennent dégénérés. Cet effet est à l'origine des cycles d'hystérésis en « marche d'escalier » observés à basse température ($T < T_B$) dans les molécules-aimants, comme celui montré dans le chapitre 1 pour le complexe $[Mn_{12}Ac]$ (voir Figure 1-5).

6.2.1.2 - D positif

Dans le cas contraire $D > 0$, ce sont les états de spin avec le plus petit $|M_S|$ qui se retrouvent avec l'énergie la plus basse ($|M_S|_{min} = 0$ si S est entier ou $1/2$ si S est demi-entier). Les moments de spin tendent alors à s'orienter préférentiellement dans le plan (x, y) décrivant, à basse température, un plan de facile aimantation ($\chi_\perp > \chi_z$). De telles molécules ne présentent donc pas de barrière d'énergie et ne sont donc pas candidates pour afficher un comportement de molécule-aimant.

6.2.2 - Anisotropie « single-ion » dans les molécules avec un moment orbital au premier ordre

La situation est différente pour les complexes des ions de transition présentant un état fondamental, issu du champ de ligand cubique, dégénéré T (état orbital triplet). Nous avons vu que ce terme fondamental peut être analysé comme un état possédant un moment orbital fictif $L' = 1$ ($M_L = 0, \pm 1$). L'anisotropie « single-ion » a alors principalement pour origine l'action du champ de distorsion uniaxiale $\hat{V}_{dis}$, caractérisé par le paramètre Δ et défini tel que :

$$\hat{V}_{dis} = \Delta \hat{L}_z{}^2 \quad et \quad E_{dis} = \Delta M_L{}^2 \ \ (M_L = 0, \pm 1) \tag{6.2}$$

(cf. Eq. (2.41) où nous avons omis ici le terme constant $-\hat{L}^2/3$). Ce champ de distorsion lève la dégénérescence du terme T en un état orbital singulet $^{2S+1}$A ($M_L = 0$) et un état orbital doublet $^{2S+1}$E ($M_L = \pm 1$). Le signe du paramètre de distorsion Δ est alors crucial dans la détermination des propriétés magnétiques du complexe et de la nature de l'anisotropie magnétique.

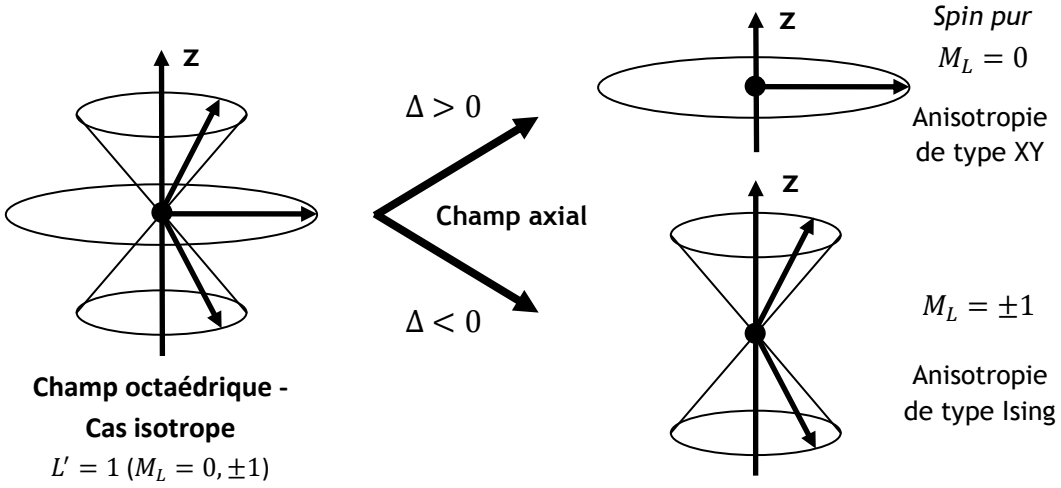


Figure 6-2 – Illustration de l'anisotropie magnétique induite par un champ de distorsion uniaxiale dans un complexe *T*. Schéma tiré de [1].

6.2.2.1 - Delta positif

Dans la situation où Δ est positif, l'état fondamental se trouve par définition être l'état orbital singulet $^{2S+1}$A ($M_L = 0$). Dans ce cas particulier, les composantes orbitales de la susceptibilité magnétique sont nulles au premier-ordre ($\chi_z^{orb} = \chi_\perp^{orb} = 0$) ou autrement dit, le moment orbital se retrouve complètement éteint dans l'état fondamental. L'ion peut alors s'apparenter à un système de spin pur S et nous retombons dans le cas évoqué ci-dessus, à savoir que l'anisotropie magnétique dans ce terme fondamental $^{2S+1}$A provient du couplage spin-orbite au deuxième ordre (via les états excités) et peut être décrit par un terme d'anisotropie uniaxiale D de ZFS. La situation est néanmoins différente du cas où l'état orbital singulet provient directement du champ de ligand cubique, dans la mesure où le paramètre D de ZFS est ici nécessairement positif [2].

Dans le cas particulier où Δ est très grand devant l'effet du couplage spin-orbite ($\Delta \gg |\lambda|$), c'est-à-dire lorsque l'état orbital singulet $^{2S+1}$A se trouve relativement bien isolé de l'état excité orbital doublet, il est possible de relier en bonne approximation les grandeurs D et Δ suivant la formule générale [2] :

$$D \approx \frac{A^2 \kappa^2 \lambda^2}{\Delta} > 0 \quad (\Delta \gg \kappa|\lambda|) \tag{6.3}$$

où le paramètre A est déterminé dans le cadre de l'isomorphisme T-p et où κ et λ sont respectivement le facteur de réduction orbitale et la constante de couplage spin-orbite.

Ce scénario $\Delta > 0$ définit alors un cas où aucune barrière d'énergie ne peut être observée pour le retournement de l'aimantation, et pour lequel les propriétés magnétiques montrent, à basse

température, l'existence d'un plan de facile aimantation ($\chi_\perp > \chi_z$). Dans ce cas, la valeur du paramètre D ($\sim 10 - 100\ cm^{-1}$) est généralement plus grande que pour les systèmes de spin pour lesquels le moment orbital est directement éteint par le champ cubique.

6.2.2.2 – Delta négatif

Dans le cas où Δ est négatif, l'état fondamental qui correspond à l'état orbital doublet $^{2S+1}$E ($M_L = \pm 1$), peut être vu comme un état où seulement deux projections du moment orbital sont possibles (voir Figure 6-2). Cela conduit à une anisotropie uniaxiale des propriétés magnétiques pour laquelle l'axe z d'anisotropie (axe de distorsion) agit comme un axe de facile aimantation. La barrière d'énergie associée au retournement du moment orbital (si on néglige le couplage spin-orbite) est égale à $|\Delta|$. Le couplage spin-orbite qui agit (au premier ordre) dans l'état $^{2S+1}$E, prend alors une forme axiale (de type Ising) dans le cas limite où $|\Delta| \gg |\lambda|$ [2] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{so} = A\kappa\lambda\hat{L}_z\hat{S}_z \qquad \textbf{(6.4)}$$

si bien que le moment de spin se retrouve couplé au moment orbital selon la direction z. Au premier ordre, il résulte donc que : $\chi_z \neq 0$ et $\chi_\perp = 0$ définissant une forte anisotropie magnétique et un axe de facile aimantation marqué. Dans ce cas, le système présente également une barrière d'énergie pour le renversement de l'aimantation.

6.2.3 – Résumé

Pour résumer, dans les molécules sans moment orbital au premier ordre, l'anisotropie magnétique « single-ion » est essentiellement un effet du deuxième ordre qui est donc ordinairement assez faible, puisque le paramètre $|D|$ de ZFS est généralement compris dans la gamme $0{,}1 - 10\ cm^{-1}$. Dans les complexes moléculaires des ions de transition où le moment orbital n'est pas complètement éteint par le champ cristallin cubique (terme fondamental T), ce moment cinétique orbital de l'état fondamental « ressent » directement l'effet du champ de ligand axial si bien que l'anisotropie magnétique apparaît même sans l'inclusion du couplage spin-orbite. Ainsi, dans ces complexes, l'anisotropie magnétique est du « premier ordre » et est essentiellement caractérisée par le paramètre de distorsion uniaxiale $|\Delta|$ dont l'amplitude peut ordinairement varier dans la gamme $100 - 2000\ cm^{-1}$. Par conséquent, ces ions de transition montrent généralement une anisotropie magnétique particulièrement prononcée, et ceux pour lesquels le champ de distorsion est négatif ($\Delta < 0$) sont en plus d'excellents candidats pour concevoir des ions-aimants (SIM's) ou des molécules-aimants (SMM's).

En conclusion, la nature de l'anisotropie magnétique dans les complexes des ions de transition est parfaitement décrite par les paramètres respectifs Δ et D (si on se limite à une anisotropie uniaxiale) dans le cas où l'ion présente ou non un moment orbital dans l'état fondamental. Le signe des ces deux paramètres donne le caractère de l'anisotropie magnétique attendue à basse température, à savoir un axe de facile aimantation si Δ et D sont négatifs et un plan de facile aimantation dans le cas contraire.

6.3 – Les techniques de caractérisation de l'anisotropie magnétique

Il existe un certain de nombre de techniques qui permettent de caractériser l'anisotropie magnéto-cristalline. Nous pouvons globalement les séparer en trois groupes : (1) les techniques de mesure d'aimantation qui donnent accès au moment magnétique macroscopique d'un échantillon, (2) les techniques de spectroscopie qui permettent, en principe, de déterminer les paramètres d'anisotropie magnétique D ou Δ en mesurant le spectre d'énergie des niveaux magnétiques. Enfin, la diffraction de neutrons polarisés (PND) doit se classer dans une troisième catégorie. Il s'agit en effet d'une technique de diffraction qui permet, grâce à l'interaction dipolaire entre les neutrons et les électrons non-appariés, de sonder localement les propriétés magnétiques. Elle constitue une technique unique pour étudier l'anisotropie magnétique.

6.3.1 – Les techniques macroscopiques de mesure d'aimantation

La magnétométrie

Les différentes techniques de magnétométrie (SQUID, VSM) permettent de mesurer le moment magnétique induit par un champ magnétique dans un matériau en détectant, par effet d'induction, la variation de flux magnétique engendrée par le déplacement de cet échantillon aimanté dans un bobinage. Ces techniques permettent ainsi d'avoir accès à l'aimantation totale de l'échantillon dans la direction du champ magnétique appliqué.

La grande utilité des mesures de magnétométrie SQUID pour caractériser l'anisotropie magnétique est notamment due à sa sensibilité (de l'ordre de $10^{-7}\,emu$), qui permet d'utiliser des monocristaux de petite taille. Ces appareils sont généralement limitées à des champs magnétiques de l'ordre de $7 - 9T$. La procédure pour caractériser l'anisotropie magnétique consiste simplement à mesurer l'aimantation du cristal en appliquant le champ magnétique suivant différentes directions cristallographiques. Des mesures résolues en angle peuvent être effectuées pour déterminer l'orientation des axes magnétiques propres d'un cristal, qui correspondent alors aux extrema de l'aimantation [3, 4]. Les mesures effectuées en température sont également très précieuses pour obtenir des informations sur le spectre d'énergie des niveaux magnétiques. En refroidissant, les états excités sont dépeuplés et la dépendance en température de l'aimantation (ou de la susceptibilité) est alors reliée à l'écart en énergie entre les niveaux magnétiques.

La magnétométrie de couple

La magnétométrie de couple est une technique de caractérisation simple et polyvalente de l'anisotropie magnétique dans les monocristaux. Cette technique permet de mesurer le couple $\boldsymbol{\tau}$ exercé sur un échantillon présentant de l'anisotropie magnétique sous l'influence d'un champ homogène $\boldsymbol{B}_0$:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{B}_0 \qquad \textit{(6.5)}$$

où $\boldsymbol{M}$ désigne l'aimantation totale du cristal. D'après l'Eq. (6.5), un couple apparaît lorsque l'aimantation n'est pas parallèle au champ appliqué, c'est-à-dire lorsqu'il existe une composante

transverse de l'aimantation. Les différentes approches à utiliser pour sonder l'anisotropie magnétique dans les divers systèmes cristallins sont décrites dans les Réfs. [5, 6].

En champ faible, l'aimantation $\boldsymbol{M}$ est reliée au champ appliqué par : $\boldsymbol{M} = \vec{\chi}\boldsymbol{B}_0$, où $\vec{\chi}$ est le tenseur de susceptibilité du cristal. Si le champ magnétique est tourné dans le plan (x, z) et fait un angle θ avec l'axe z, on montre par exemple que le couple mesuré (suivant la direction y) pour un angle θ donné est proportionnel au carré du champ magnétique appliqué et à la différence $(\chi_z - \chi_x)$ [7] :

$$\tau_y = {B_0}^2(\chi_z - \chi_x)\sin\theta\cos\theta \qquad \textbf{(6.6)}$$

Cette technique permet donc d'accéder aux composantes du tenseur de susceptibilité magnétique du cristal. Il est à noter que le couple s'annule toujours quand le champ magnétique appliqué est dirigé suivant une direction magnétique propre du cristal et atteint un extrema lorsque le champ fait un angle de $45°$ entre deux directions propres. Cette technique peut également employer des champs magnétiques forts, supérieurs à $20T$ [8]. Elle a par exemple été utilisée pour déterminer avec précision les paramètres d'anisotropie dans un cristal de $\{Mn_{12}Ac\}$ en appliquant un champ magnétique jusqu'à $28T$ [9].

6.3.2 – Les techniques spectroscopiques

L'avantage des techniques spectroscopiques est qu'elles permettent la détermination directe des niveaux magnétiques sans utiliser ou faire l'hypothèse d'un quelconque modèle théorique. Ces techniques constituent donc un parfait complément des mesures thermodynamiques (mesures d'aimantation et de susceptibilité), dont l'information que l'on peut en tirer est parfois intrinsèquement limitée, et ne permet pas de faire la distinction entre différents modèles.

La résonance paramagnétique électronique (RPE)

Une des techniques les plus employées pour caractériser les propriétés magnétiques de systèmes paramagnétiques, et en particulier pour déterminer les paramètres d'anisotropie dans les systèmes moléculaires, est la résonance paramagnétique électronique (RPE) [10]. Cette technique de spectroscopie est basée sur la détection des résonances d'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν correspondant à des transitions entre les niveaux de spin électronique. Cette technique permet alors de sonder les transitions inter-multiplets d'énergie $h\nu$ d'un état de spin donné, dont la dégénérescence peut être levée par des effets internes tels que le couplage spin-orbite (anisotropie) et/ou par l'application d'un champ magnétique permanent (effet Zeeman). Pour des systèmes de spin pur, la règle de sélection des transitions RPE est ainsi donnée par :

$$\Delta S = 0 \quad et \quad \Delta M_S = 0, \pm 1 \quad (RPE) \qquad \textbf{(6.7)}$$

En pratique, les différentes transitions sont généralement mesurées en gardant la fréquence de résonance fixe et en balayant en champ magnétique. Les gammes de fréquence généralement utilisées sont désignées, pour des raisons historiques, par des lettres (X) $h\nu \approx 9GHz = 0{,}31\ cm^{-1}$, (Q) $h\nu \approx 35\ GHz = 1{,}17\ cm^{-1}$, (W) $h\nu \approx 95\ GHz = 3{,}17\ cm^{-1}$. Cette technique est donc généralement limitée à de faibles énergies de transition, de l'ordre de quelques cm^{-1}, si bien que la

détection du spectre est souvent incomplète voire même impossible pour un état fondamental à haut-spin ou pour de grands paramètres de ZFS, ce qui est le cas dans les molécules-aimants [11].

Ainsi, depuis plus de 20 ans, avec le développement des bobines supraconductrices pouvant produire des champs magnétiques statiques et homogènes supérieurs à $15T$, se sont développées des techniques de RPE à haute fréquence (supérieure à celles de la bande W) [12]. Les fréquences utilisées atteignent ainsi 500 GHz ($\sim 17\ cm^{-1}$), pour aller même actuellement jusqu'au THz [13], tandis que les champs magnétiques que l'on peut appliquer atteignent $30T$ [14]. L'utilisation de la RPE à haute fréquence et haut champ présente de nombreux avantages puisqu'elle permet d'accroître notablement la résolution et la sensibilité, de faciliter l'interprétation des spectres et de déterminer sans ambiguïté le signe du paramètre d'anisotropie D [11, 15].

La mesure des transitions magnétiques inter-multiplets permet en principe d'avoir accès à la fois aux tenseurs de Landé $\overleftrightarrow{g}$ et d'anisotropie (ZFS) $\overleftrightarrow{D}$ du complexe. Cela peut être déterminé directement à partir d'expériences sur des monocristaux, mais également sur des échantillons de poudre, où toutes les orientations moléculaires sont présentes [16, 17]. A partir de mesures sur poudre, il est ainsi possible de déduire la valeur des paramètres d'anisotropie D, E, g_x, g_y, g_z, mais il n'est pas possible de déterminer l'orientation des directions principales d'anisotropie (directions propres des tenseurs du hamiltonien de spin) [16]. La RPE haute-fréquence effectuée sur monocristal permet par contre d'accéder en plus aux directions propres des tenseurs de Landé $\overleftrightarrow{g}$ et d'anisotropie globale du complexe $\overleftrightarrow{D}$, à la condition que l'orientation moléculaire soit identique pour toutes les molécules du cristal. Ainsi, les axes d'anisotropie ont par exemple été déterminés expérimentalement par cette méthode dans les molécules-aimants $\{Mn_{12}\}$ [18] et $\{Fe_8\}$ [19].

La diffusion inélastique des neutrons (INS)

Une des techniques assez similaire et directement concurrente de la RPE haute fréquence et haut champ est la diffusion inélastique de neutrons (INS). Comme nous l'avons déjà évoqué dans la section 5.2 du chapitre 5, et comme pour la RPE, cette technique permet la détermination directe du spectre des niveaux magnétiques. Quelques différences existent néanmoins entre ces deux techniques.

La règle de sélection des transitions INS, discutée dans la section 5.2.2, stipule que les transitions « visibles » en INS ne sont pas seulement les transitions intra-multiplets $\Delta M_S = \pm 1$, comme en RPE, mais également les transitions entre états de spin $\Delta S = 0, \pm 1$. De plus, contrairement à la RPE, la diffusion inélastique des neutrons est essentiellement une technique en champ magnétique nul, ce qui permet, en principe, une détermination plus précise des paramètres de Zero-Field Splitting, puisque l'on s'affranchit de la connaissance des facteurs de Landé. Enfin, l'INS permet également de suivre la dépendance en $\boldsymbol{Q}$ de l'intensité des transitions magnétiques ce qui peut révéler des informations précieuses, notamment dans les complexes polynucléaires, alors que la RPE est une technique exclusivement à $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{0}$ [20]. Enfin, les gammes d'énergie accessibles par INS sont relativement larges, puisqu'il est possible de mesurer des transitions allant jusqu'à plus de 800 cm^{-1} avec des neutrons chauds. Néanmoins, un des désavantages de l'INS est qu'elle nécessite généralement de grandes quantités d'échantillon, qu'il est souvent nécessaire de deutérer afin de réduire la diffusion incohérente. Aussi, la RPE usuelle n'est pas une technique de grand instrument et son coût est évidemment moins excessif, ce qui la rend plus accessible. La RPE haute fréquence nécessite par contre des équipements lourds et reste relativement rare (LNCMI à Grenoble, NHMFL en Floride, …).

Il est important de rappeler que ces techniques spectroscopiques, employées pour des molécules magnétiques, donnent généralement accès aux paramètres d'anisotropie de la molécule toute entière, c'est-à-dire que le paramètre d'anisotropie D que l'on déduit se réfère à la molécule et non aux ions magnétiques individuels.

Autres techniques

La RPE et la diffusion inélastique de neutrons ne sont pas les seules techniques spectroscopiques utilisées pour explorer l'anisotropie des propriétés magnétiques dans les aimants moléculaires. Une autre technique qui a fait ses preuves est la résonance magnétique nucléaire (RMN). Le principe de cette technique est assez similaire à celui de la RPE à l'exception qu'il s'applique aux noyaux, porteurs d'un spin I non nul, placés dans un champ magnétique externe uniforme. Ils sont excités par un rayonnement radiofréquence dont la fréquence est accordée sur les écarts d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

Une quantité souvent mesurée est le déplacement chimique qui correspond à l'écart en énergie de la résonance entre les niveaux de spin du noyau dans la molécule par rapport à la fréquence attendue pour le noyau isolé (le déplacement chimique est repéré par rapport à une fréquence déterminée sur un échantillon de référence, souvent une molécule avec une distribution électronique peu déformée). Cette quantité décrit donc la dépendance des niveaux d'énergie magnétique du noyau avec l'environnement électronique de la molécule (interaction hyperfine) et il est alors possible de reconstruire la densité de spin à partir de différents modèles. Si la distribution électronique est anisotrope autour du noyau alors le déplacement chimique pour un noyau donné sera modifié et cette différence renseigne sur l'environnement électronique des noyaux sondés. Il est alors possible d'accéder au tenseur de couplage hyperfin comme cela a déjà été réalisé dans $\{Mn_{12}Ac\}$ sur les ions Mn^{3+} [21].

Enfin, d'autres techniques peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres d'anisotropie comme la spectroscopie infrarouge [22-24], le dichroïsme circulaire magnétique ou encore la spectroscopie Mössbauer.

6.3.3 – Anisotropie moléculaire et cristalline – limites de ces techniques

Dans un composé à base moléculaire, l'anisotropie magnétique (macroscopique) mesurée sur un monocristal résulte de la combinaison de l'anisotropie moléculaire et de la symétrie du cristal. En d'autres mots, l'anisotropie magnétique mesurée sur monocristal ne correspond généralement pas à l'anisotropie moléculaire. Les axes propres du tenseur de susceptibilité reflètent en effet la symétrie du groupe d'espace et vont par exemple coïncider avec les axes cristallographiques dans le cas d'une maille cubique, trigonale, tétragonale, orthorhombique et hexagonale. Dans les groupes d'espace monocliniques, seul l'axe b correspond à une direction propre, tandis que les deux autres sont contenues dans le plan (a, c). Enfin, dans un groupe d'espace triclinique, aucun des axes d'anisotropie n'est relié aux axes cristallographiques [7].

Dans la majorité des cas, il est donc impossible d'acquérir une information précise sur les propriétés magnétiques locales (orientation des axes d'anisotropie) à partir des techniques usuelles

de mesure d'aimantation ou de spectroscopie opérées sur les monocristaux. En fait, le tenseur d'anisotropie du cristal coïncide avec le tenseur moléculaire uniquement si les molécules ont toutes la même orientation dans le cristal [3]. Ce cas est rencontré à deux conditions : (1) s'il n'existe qu'une seule molécule indépendante dans la maille, et (2) si la symétrie moléculaire n'est pas inférieure à celle de l'axe de plus haute symétrie du groupe d'espace [7]. En outre, même dans le cas où ces deux conditions sont réunies, il demeure impossible d'accéder à l'anisotropie locale des ions magnétiques individuels dans le cas de molécules polynucléaires, à partir des techniques usuelles de magnétométrie et de spectroscopie.

6.3.4 – La diffraction de neutrons polarisés (PND) et l'approche du tenseur de susceptibilité locale

L'approche du tenseur de susceptibilité locale (présentée dans la section 5.1.3.2) que nous utilisons pour interpréter les données de diffraction de neutrons polarisés (PND) permet de déterminer le tenseur de susceptibilité magnétique locale sur chacun des ions magnétiques dans la maille [25]. Cette technique permet alors d'avoir directement accès à l'orientation des directions magnétiques propres des ions ainsi qu'aux susceptibilités propres associées. Cette approche permet par conséquent d'accéder de manière directe à l'anisotropie magnétique locale.

L'avantage de cette technique est qu'elle peut s'appliquer pour tous les composés **quelque soit leur structure cristallographique** (pourvu qu'elle soit connue et que l'on soit capable d'orienter le cristal) et surtout **quelque soit la symétrie locale des sites magnétiques**. En effet, comme toute technique de diffraction, il s'agit par essence d'une sonde locale qui permet d'accéder aux propriétés individuelles de tous les sites atomiques de la maille. En ce sens, la technique qui s'en rapproche le plus est la RMN, puisque cette dernière constitue également une sonde locale bien qu'elle ne permette pas de caractériser aussi clairement et directement l'anisotropie magnétique.

Cette technique s'applique aussi avantageusement pour des complexes polynucléaires. En effet, même si ces complexes polynucléaires sont tous orientés de la même façon, il n'est pas possible avec les techniques usuelles d'avoir accès aux directions d'anisotropie locales des ions dans la molécule. Ce cas de figure sera notamment rencontré dans le chapitre 8, au cours de l'étude d'un complexe dinucléaire de Co^{2+}. Comme tous les dimères sont orientés de la même façon dans le cristal, les mesures macroscopiques permettent, dans ce cas particulier, d'accéder à l'anisotropie magnétique du dimère, mais seules les mesures de PND permettent, comme nous le verrons, d'accéder à l'anisotropie locale (tenseurs de susceptibilité) sur les deux Co.

Nous avons souligné dans la section précédente qu'il est en principe impossible d'accéder aux propriétés d'anisotropie locale si la symétrie du cristal est supérieure à la symétrie locale. Connaissant l'anisotropie moléculaire par PND ainsi que la structure cristallographique, il est possible d'effectuer le chemin inverse, c'est-à-dire que l'on peut remonter à l'anisotropie macroscopique, mesurée au SQUID par exemple. Dans toutes nos études, nous effectuerons toujours ce cheminement pour comparer nos résultats de PND avec ceux des mesures d'aimantation.

Grâce à cette méthode, et comme nous allons le voir dans les chapitres 7 et 8, il est surtout possible d'établir des corrélations claires entre ces directions principales d'anisotropie et l'environnement local des ions magnétiques, c'est-à-dire certaines caractéristiques structurales des molécules telles que les axes de symétrie ou les axes locaux de distorsion. Comme le montre schématiquement la

Figure 6-3, cette méthode établit le lien entre la valeur des paramètres d'anisotropie (Δ et *D*) que l'on peut déterminer à partir de techniques usuelles (RPE, INS, spectrométrie infrarouge, magnétométrie, …) et les propriétés structurales (axes de symétrie, axes caractéristiques de distorsion, …).

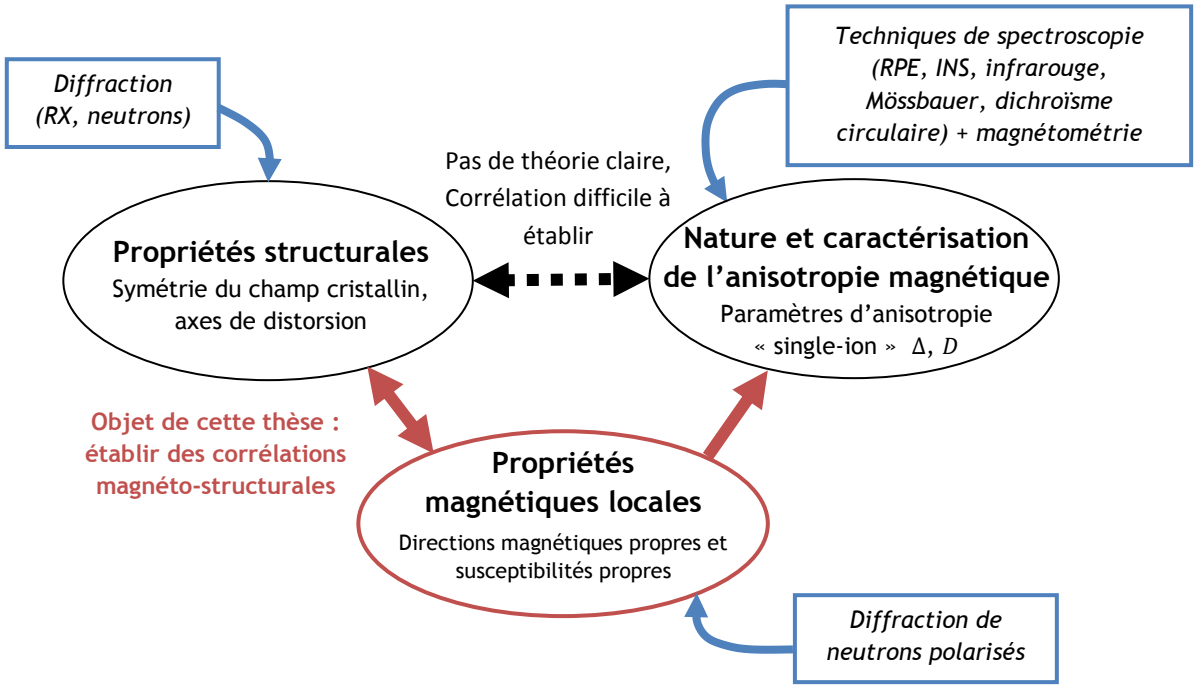


Figure 6-3 – Représentation schématique de l'utilité de la diffraction de neutrons polarisés et de l'approche du tenseur de susceptibilité locale pour établir des corrélations magnéto-structurales.

Cette méthode comporte néanmoins quelques inconvénients. La première est que la durée des mesures est généralement longue, puisqu'il faut réaliser au minimum trois collectes de rapports de flipping pour trois orientations orthogonales du champ magnétique appliqué. De plus, comme la majorité des techniques de diffusion de neutrons, elle nécessite des cristaux de relativement grande taille, de l'ordre de la dizaine de millimètres de cube.

Références bibliographiques

[1] A. Palii, B. Tsukerblat, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *International Reviews in Physical Chemistry* 29, 135 (2010)

[2] A. Palii, *Phys. Lett. A* 365, 116 (2007)

[3] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1606 (2012)

[4] M.-E. Boulon, G. Cucinotta, S.-S. Liu, S.-D. Jiang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, S. Gao, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* 19, 13726 (2013)

[5] W. De. W. Horrocks, D. De. W. Hall, *Coord. Chem. Rev.* 6, 147 (1971)

[6] S. Mitra, *Prog. Inorg. Chem.* 22, 309 (1977)

[7] A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Coordination Chemistry Reviews* 219-221, 573 (2001)

[8] P. A. Crowell, A. Madouri, M. Specht, G. Chaboussant, D. Mailly, L. P. Lévy, *Rev. Sci. Instrum.* 67, 4161 (1996)

[9] A. Cornia, M. Affronte, A. G. M. Jansen, D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, *Chem. Phys. Lett.* 322, 477 (2000)

[10] D. Gatteschi, A.-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1514 (2006)

[11] A.-L. Barra, L.-C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* 31, 460 (1998)

[12] A.-L. Barra, L.-C. Brunel, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* 165, 107 (1989)

[13] A.-L. Barra, M. Goiran, R. Sessoli, S. A. Zvyagin, *C. R. Physique* 14, 106 (2013)

[14] A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* 56, 8192 (1997)

[15] G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Appl. Magn. Reson.* 16, 161 (1999)

[16] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (2006)

[17] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 268 (2003)

[18] S. Hill, J. A. A. J. Perenboom, N. S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, J. S. Brooks, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2453 (1998)

[19] A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* 6, 1608 (2000)

[20] A. Furrer, O. Waldmann, *Rev. Mod. Phys.* 85, 367 (2013)

[21] T. Kubo, T. Goto, T. Koshiba, K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B* 65, 224425 (2002)

[22] B. Papankova, R. Boca, L. Dlhan, I. Nemec, J. Titis, I. Svoboda, H. Fuess, *Inorganica Chimica Acta* 363, 147 (2010)

[23] M. Sebova, R. Boca, L. Dlhan, I. Nemec, B. Papankova, J. Pavlik, H. Fuess, *Inorganica Chimica Acta* 383, 143 (2012)

[24] S. Haas, E. Heintze, S. Zapf, B. Gorshunov, M. Dressel, L. Bogani, *Phys. Rev. B* 89, 174409 (2014)

[25] A. Gukasov, P. J. Brown, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 8831 (2002)

Chapitre 7

Etude de l'anisotropie magnétique dans un complexe de Fe^{3+} Bas-Spin

Résumé

Dans ce chapitre, la méthode du tenseur de susceptibilité locale est utilisée pour la première fois, dans un complexe moléculaire, pour caractériser, par diffraction de neutrons polarisés (PND), l'anisotropie magnétique à basse température ($2K$) et en champ faible. Le composé étudié dans cette partie est le complexe mononucléaire de Fe^{3+} Bas-Spin $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$. Dans ce composé, l'approche du tenseur local permet de mettre en évidence l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation prononcée, et de relier l'orientation de cet axe magnétique propre au pseudo-axe de symétrie C_3 de la molécule, qui correspond également à un axe d'élongation remarquable de l'octaèdre de coordination. A travers cet exemple simple, nous montrons comment cette approche permet l'établissement de corrélations magnéto-structurales, d'une manière directe et unique, dans les complexes moléculaires paramagnétiques. Les résultats mis en évidence par cette approche sont comparés aux mesures macroscopiques d'aimantation ainsi qu'à des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE).

7.1 - Introduction et objectifs

La synthèse et l'étude de complexes moléculaires de faible nucléarité connaissent un intérêt grandissant puisque ces composés peuvent servir de systèmes modèles pour l'étude de l'anisotropie magnétique, mais aussi de briques élémentaires dans le but de concevoir de plus grosses molécules. Ceci est notamment le cas des briques cyanométallates [1, 2] tel que le complexe moléculaire de Fe^{3+} Bas-Spin $[Fe\{Tp\}(CN)_3]^-$ qui fait l'objet de ce chapitre. Ce précurseur présente un intérêt marqué étant donné sa grande versatilité. Du fait de l'existence de trois ponts cyanures non-bloqués, ce composé peut en effet être utilisé comme une brique élémentaire pour concevoir des complexes polynucléaires ou encore des chaines moléculaires [3, 4, 5]. De plus, la présence de l'ion Fe^{3+} Bas-Spin en coordination octaédrique, pour lequel le moment orbital n'est pas éteint au premier ordre, en fait un candidat extrêmement intéressant pour ses propriétés magnétiques, puisqu'une forte anisotropie magnétique y est attendue. Cette brique moléculaire a, dès lors, déjà été utilisée pour synthétiser des molécules-aimants et des chaines-aimants [6, 7, 8].

L'objectif de ce chapitre consiste à caractériser avec précision l'anisotropie magnétique à basse température ($2K$) dans cette brique moléculaire, à l'aide de la méthode du tenseur de susceptibilité magnétique locale, présentée dans le chapitre 5 (section 5.1.3.2). Le principal but d'une telle étude est d'être capable d'établir des corrélations magnéto-structurales, c'est-à-dire de relier, comme nous le verrons, les directions magnétiques propres du tenseur local de susceptibilité à des directions structurales remarquables de l'octaèdre de coordination ou du complexe moléculaire. L'étude présentée ici est novatrice puisque c'est la première fois que la détermination aussi précise d'un tenseur de susceptibilité locale est réalisée, en champ faible, à l'aide de cette méthode, dans un complexe moléculaire paramagnétique.

7.2 - Modélisation théorique des ions Fe^{3+} Bas-Spin en symétrie octaédrique

L'ion Fe^{3+}, de configuration électronique d^5, peut présenter, comme tous les ions de transition d^n ($n = 4 - 7$), un changement de son état fondamental suivant la force du champ de ligand octaédrique. Comme le montre le diagramme de Tanabe-Sugano de la Figure 7-1, l'ion Fe^{3+} passe du terme orbital singulet $^6A_{1g}$ dans la phase Haut-Spin (champ faible), issu du terme fondamental ^6S de l'ion libre, au terme orbital triplet $^2T_{2g}$ dans la phase Bas-Spin (champ fort), issu de l'état excité ^2I. Ce croisement des niveaux est obtenu pour un champ octaédrique d'environ $\Delta_{oct} \sim 7{,}5B + 5C \sim 27{,}5\,B$ [9] où B et C désignent les paramètres de Racah et où on utilise l'approximation $C \approx 4B$.

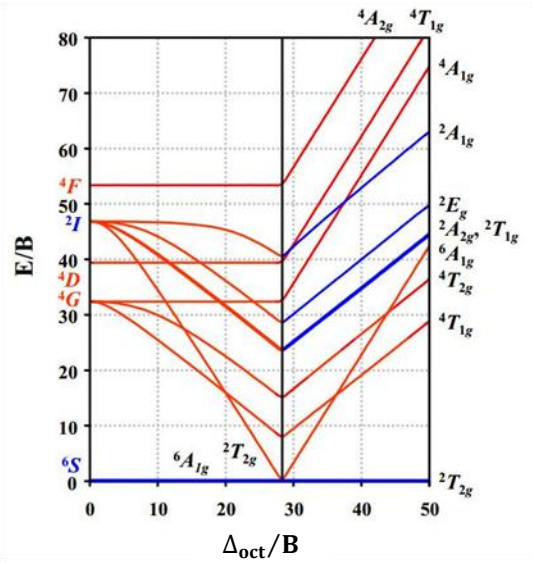


Figure 7-1 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration d^5 dans un champ de ligand de symétrie octaédrique.

Le terme fondamental $^2T_{2g}$ de l'ion Fe^{3+} dans sa configuration Bas-Spin, qui résulte de l'occupation des orbitales montrée dans la Figure 7-2, peut être vu, dans le cadre de l'isomorphisme T-p (voir section 2.2.6), comme un état possédant un moment orbital fictif $L' = 1$ et un moment de spin $S = 1/2$, qui est donc six fois dégénéré.

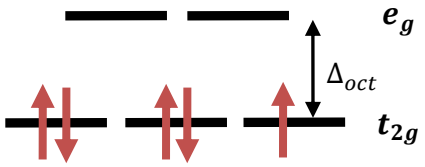


Figure 7-2 – Occupation des orbitales d pour un ion Fe^{3+} (d^5) dans l'état fondamental $^2T_{2g}$ (Bas-Spin).

Il est alors usuel, comme nous l'avons vu dans le cas des complexes mononucléaires présentant un moment orbital non-nul au premier ordre dans l'état fondamental (section 3.1.2) de calculer, au même ordre de perturbation, les effets combinés d'un champ de distorsion uniaxiale (Δ) et du couplage spin-orbite (λ) sur les états de $^2T_{2g}$ issus du champ de ligand octaédrique. Nous utilisons alors un hamiltonien perturbatif $\hat{\mathcal{H}}'$ du type (3.22), qui s'écrit dans le cas présent :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{V}_{dis} + \hat{\mathcal{H}}_{so} = \Delta\left(\hat{L}_z{}^2 - \frac{2}{3}\right) - \kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \qquad (7.1)$$

où Δ est le paramètre de distorsion uniaxale, κ est le facteur de réduction orbitale et λ désigne la constante de couplage spin-orbite poly-électronique associée au terme $^2T_{2g}$. Le paramètre de couplage spin-orbite mono-électronique pour un ion Fe^{3+} vaut $\xi_{nl} = 440\ cm^{-1}$ [10], si bien que le paramètre poly-électronique correspondant dans l'état Bas-Spin $^2T_{2g}$ peut être estimé à :

$$\lambda = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \approx -440\ cm^{-1} \qquad (7.2)$$

Le signe (-) dans l'Eq. (7.2) provient du fait que les orbitales t_{2g} sont plus qu'à moitié remplies. Par ailleurs, le signe (-) dans le terme $-\kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ de l'Eq (7.1) est lié à la description de l'état $^2T_{2g}$ dans le

cadre de l'isomorphisme T-p (voir section 2.2.6). On montre en effet que les éléments de matrice de l'opérateur de moment orbital dans la base des trois orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) de $^2T_{2g}$ sont de signe opposé aux éléments de matrice de $\hat{L}$ dans la base des états p (p_x, p_y, p_z) de l'atome libre.

Le hamiltonien (7.1), agissant sur les états $|M_L, M_S\rangle$ de $^2T_{2g}$ issus du champ cristallin octaédrique, peut s'écrire sous la forme d'une matrice 3×3 [11] :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \begin{array}{c} \begin{matrix} |0, \pm 1/2\rangle & |\pm 1, \mp 1/2\rangle & |\pm 1, \pm 1/2\rangle \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} -2\Delta/3 & -\sqrt{2}\kappa\lambda/2 & 0 \\ -\sqrt{2}\kappa\lambda/2 & \Delta/3 + \kappa\lambda/2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta/3 - \kappa\lambda/2 \end{pmatrix} \end{array} \qquad (7.3)$$

dont la diagonalisation conduit à l'établissement de trois états doublets, que l'on peut écrire sous la forme $E(J, \pm M_J)$, où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}' + \boldsymbol{S}$:

$$\begin{aligned} E\left(J = \frac{1}{2}, M_J = \pm\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3} + \frac{\kappa\lambda}{2} - \sqrt{\left(\Delta + \frac{3}{2}\kappa\lambda\right)^2 - 2\Delta\kappa\lambda}\right) \\ E\left(J = \frac{3}{2}, M_J = \pm\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3} + \frac{\kappa\lambda}{2} + \sqrt{\left(\Delta + \frac{3}{2}\kappa\lambda\right)^2 - 2\Delta\kappa\lambda}\right) \\ E\left(J = \frac{3}{2}, M_J = \pm\frac{3}{2}\right) &= \frac{\Delta}{3} - \frac{\kappa\lambda}{2} \end{aligned} \qquad (7.4)$$

L'évolution des niveaux d'énergie de ces trois états doublets est représentée dans la Figure 7-3 en fonction du paramètre de distorsion axiale Δ et pour $\kappa\lambda = -440\ cm^{-1}$.

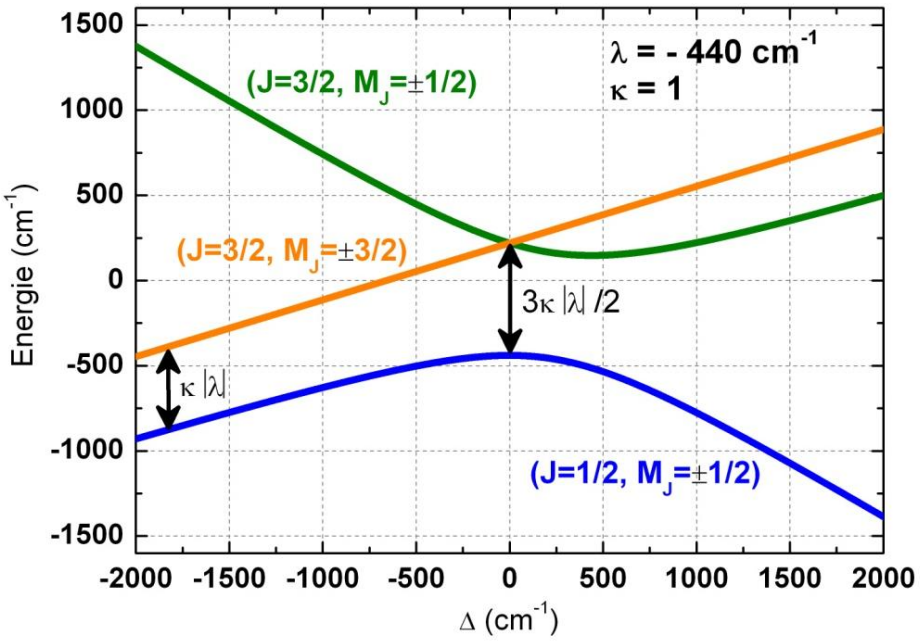


Figure 7-3 – Evolution des niveaux d'énergie des trois états doublets issus du terme fondamental $^2T_{2g}$, sous l'action du couplage spin-orbite et d'un champ de distorsion axiale, en fonction de Δ (pour $\lambda = -440\ cm^{-1}$ et $\kappa = 1$ fixés).

Dans le cas limite où l'octaèdre de coordination est très peu distordu, c'est-à-dire si l'effet du couplage spin-orbite est grand devant la distorsion uniaxiale ($|\Delta| \ll \kappa|\lambda|$), alors le spectre des niveaux d'énergie peut se résumer à deux niveaux (voir Figure 7-3 pour $\Delta = 0$) notés $J = 1/2$ et $J = 3/2$, et séparés par une énergie égale à $3\kappa|\lambda|/2$:

$$(\Delta = 0) \quad \begin{matrix} E\left(J = \frac{1}{2}\right) = \kappa\lambda \\ E\left(J = \frac{3}{2}\right) = -\frac{\kappa\lambda}{2} \end{matrix} \quad \begin{cases} |J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle = \pm\frac{2}{\sqrt{3}}|\pm 1, \mp 1/2\rangle \mp \frac{1}{\sqrt{3}}|0, \pm 1/2\rangle \\ |J = 3/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|\pm 1, \mp 1/2\rangle + \frac{2}{\sqrt{3}}|0, \pm 1/2\rangle \\ |J = 3/2\,, M_J = \pm 3/2\rangle = |\pm 1, \pm 1/2\rangle \end{cases} \qquad \textit{(7.5)}$$

Dans le cas contraire où la distorsion est grande devant le couplage spin-orbite ($|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$), elle peut être considérée au premier ordre dans les Eqs. (7.1) et (7.3), et a pour effet de lever la dégénérescence du terme $^2T_{2g}$ en un état orbital non-dégénéré $^2A_{2g}$ $|0, M_S\rangle$ et un état orbital doublet ^2E_g $|\pm 1, M_S\rangle$. Le signe de Δ mène alors à deux cas fondamentalement différents en ce qui concerne l'anisotropie des propriétés magnétiques.

Si Δ est positif, l'état fondamental est par définition l'état $^2A_{2g}$ sans moment orbital, et l'ion s'apparente alors à un système de spin pur $S = 1/2$. On montre en effet que le terme fondamental $|J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle$ tend, dans ce cas, vers l'état pur $|0, \pm 1/2\rangle$. Le couplage spin-orbite appliqué au second ordre n'induit pas de Zero-Field Splitting (ZFS) dans l'état $^2A_{2g}$ (puisque $S < 1$), mais peut se manifester par un facteur de Landé légèrement anisotrope.

Dans le cas limite contraire où $\Delta < 0$ et $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$, l'état fondamental du champ cristallin est l'état orbital doublet ^2E_g $|\pm 1, M_S\rangle$. Dans cette situation, les deux niveaux de plus basse énergie $|J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle$ et $|J = 3/2\,, M_J = \pm 3/2\rangle$ (voir Figure 7-3) issus de ^2E_g sous l'action du couplage spin-orbite, tendent à être des états purs, respectivement $|\pm 1, \mp 1/2\rangle$ et $|\pm 1, \pm 1/2\rangle$, séparés par une énergie égale à $\kappa|\lambda|$.

Pour résumer, dans le cas $\Delta > 0$ et grand devant $\kappa|\lambda|$, on s'attend à des propriétés de spin pur et une anisotropie des propriétés magnétiques extrêmement faible (voire nulle), tandis que dans le cas contraire où $\Delta < 0$, une forte contribution orbitale est attendue dans l'état fondamental, accompagnée d'une anisotropie magnétique prononcée, et plus particulièrement d'un axe de facile aimantation (états $M_L = \pm 1$).

Comme l'état fondamental est toujours le doublet $|J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle$ quelque soit la valeur de Δ, une approximation, valide à suffisamment basse température, consiste à considérer que seul cet état est peuplé. Comme cet état est dédoublé sous l'effet d'un champ magnétique, il peut être traité comme un état de spin effectif $S_{eff} = 1/2$ et les propriétés magnétiques de l'ion Fe^{3+} Bas-Spin sont alors décrites par le hamiltonien Zeeman phénoménologique suivant :

$$\hat{\mathcal{H}}_z = \mu_B \vec{g}_{eff} \boldsymbol{S}_{eff} \cdot \boldsymbol{B} \qquad \textit{(7.6)}$$

où $\vec{g}_{eff}$ est le tenseur de Landé associé au spin effectif. L'influence du moment orbital (si elle existe) est alors directement incorporée dans les valeurs propres de $\vec{g}_{eff}$. Quand Δ est positif et très grand, nous avons vu que l'état fondamental est un « vrai » état de spin pur $S = 1/2$, si bien que dans ce cas précis $\vec{g}_{eff}$ devient isotrope et tend vers la valeur $g_S \approx 2$.

7.3 - Présentation du composé et mesures structurales

Le composé moléculaire auquel nous nous intéressons dans ce chapitre est le complexe mononucléaire $PPh_4 - fac - [Fe\{HB(pz)_3\}(CN)_3] \cdot H_2O$ de Fe^{3+} Bas-Spin où $[HB(pz)_3{}^- = Tp^- = hydrotris - (1 - pyrazolyl)borate]$ et $[PPh_4{}^+ = tetraphenylphosphonium]$. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ avec les paramètres de maille : $a = 9{,}575(3)$Å, $b = 21{,}984(4)$Å, $c = 16{,}863(3)$Å et $\beta = 100{,}34(2)°$ ($Z = 4$) [12]. L'ion Fe^{3+} est entouré par trois ligands cyanures (en position fac) et par le ligand tridenté $trispyrazolylborate$, noté aussi Tp^-, définissant un environnement octaédrique distordu. Comme le montre la Figure 7-4, le complexe anionique $[Fe\{Tp\}(CN)_3]^-$ est proche de la symétrie C_{3v} où le pseudo-axe C_3 passe par l'ion Fe^{3+} et l'atome de Bore du ligand Tp^-.

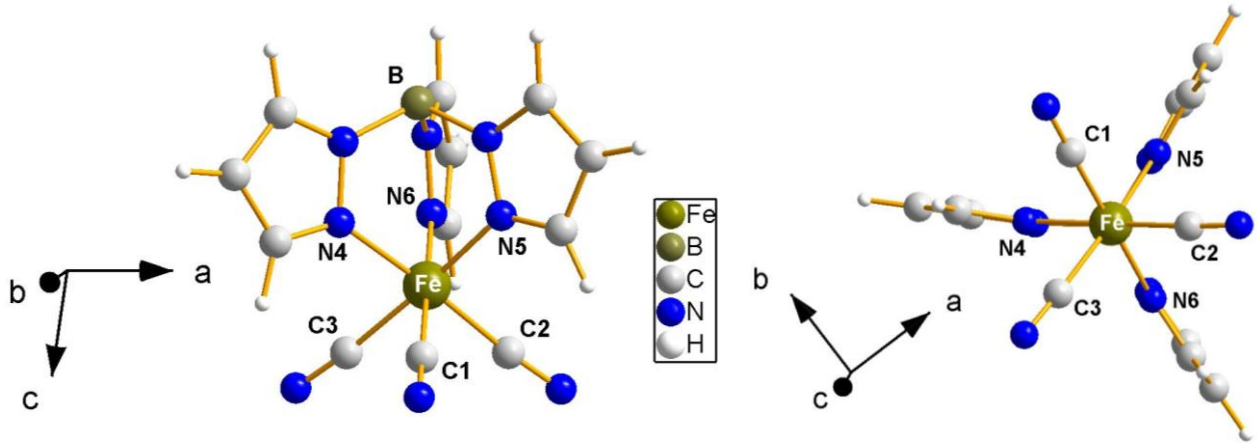


Figure 7-4 – Représentations de la structure du complexe $[Fe\{Tp\}(CN)_3]^-$.

Les mesures structurales sur ce composé ont été effectuées dans un premier temps par diffraction X à la température ambiante [12] mais également à basse température ($10K$) en diffraction de neutrons non-polarisés sur le diffractomètre 4-cercles 5C-2 au Laboratoire Léon Brillouin (A. Cousson, Comm. Pers.). L'affinement de la structure aux neutrons, que nous utiliserons par la suite pour l'affinement du tenseur local, a été effectué en fixant les mêmes paramètres de maille que ceux trouvés aux rayons X.

Les distances entre l'ion Fe^{3+} et les atomes d'azote du ligand Tp^- sont comprises entre 1,989(2)Å et 2,002(2)Å et sont caractéristiques d'un ion Fe^{3+} dans une configuration Bas-Spin. Ces distances sont en effet plus courtes que celles trouvées, par exemple, pour le complexe de Fe^{3+} Haut-Spin $[Fe\{Tp\}Cl_3]^-$ égales à $[2{,}152(4)\text{Å} - 2{,}175(5)\text{Å}]$ [13], et comparables à celles du complexe de Fe^{2+} Bas-Spin $[Fe(Tp)_2]$ $[1{,}96\text{Å} - 1{,}98\text{Å}]$ [14]. Les distances $Fe - C(cyano)$ dans ce composé $[1{,}929(1)\text{Å} - 1{,}999(2)\text{Å}]$ sont aussi comparables à celles d'autres complexes mononucléaires de Fe^{3+} Bas-Spin contenant des ligands cyanures $[1{,}87(2)\text{Å} - 1{,}95(1)\text{Å}]$, déjà reportés dans les réfs. [15, 16, 17]. Enfin, la valeur du moment magnétique effectif trouvé à température ambiante ($\mu_{eff} = 2{,}26\ \mu_B$) (voir plus loin la partie 7.4.1) révèle sans ambiguïté, dans ce composé, la présence de Fe^{3+} dans la configuration Bas-Spin.

Les différentes mesures de diffraction montrent que l'octaèdre de coordination du Fe est distordu. Le Tableau 7-5 résume les différentes longueurs des axes tétragonaux (C_4) et trigonaux (C_3) de l'octaèdre de coordination du Fer. Bien que les trois axes C_4 de l'octaèdre sont de longueur

comparable (déviations inférieures à 1%), nous constatons que c'est la distance entre les faces triangulaires des azotes $N4-N5-N6$ du ligand Tp^- et des carbones $C1-C2-C3$ des ligands cyanures qui dévie le plus largement (+3,73%) par rapport à la longueur moyenne des quatre axes C_3 de l'octaèdre.

	Atomes	Distance (Å)	déviation en % (par rapport à la valeur moyenne 3,950 Å)
Axes C_4	C1 - N6	3,921(2)	-0,73%
	C2 - N4	3,943(4)	-0,17%
	C3 - N5	3,986(4)	+0,91%
	Faces triangulaires	**Distance (Å)**	**déviation en % (par rapport à la valeur moyenne 2,278 Å)**
Axes C_3	N4-N5-N6 / C1-C2-C3	2,363(5)	+3,73%
	N4-C1-C3 / N5-N6-C2	2,276(6)	-0,09%
	N4-N5-C1 / N6-C2-C3	2,211(6)	-2,94%
	N5-C1-C2 / N4-N6-C3	2,263(6)	-0,66%

Tableau 7-5 – Longueurs des axes C_4 et C_3 de l'octaèdre de coordination du Fe^{3+} (issues de la structure déterminée aux neutrons à 10K).

Cet axe d'élongation remarquable de l'octaèdre de coordination coïncide également avec le pseudo-axe de symétrie C_3 de la molécule qui passe par l'ion Fe^{3+} et l'atome de Bore. Cet axe particulier est représenté en rouge dans la Figure 7-6.

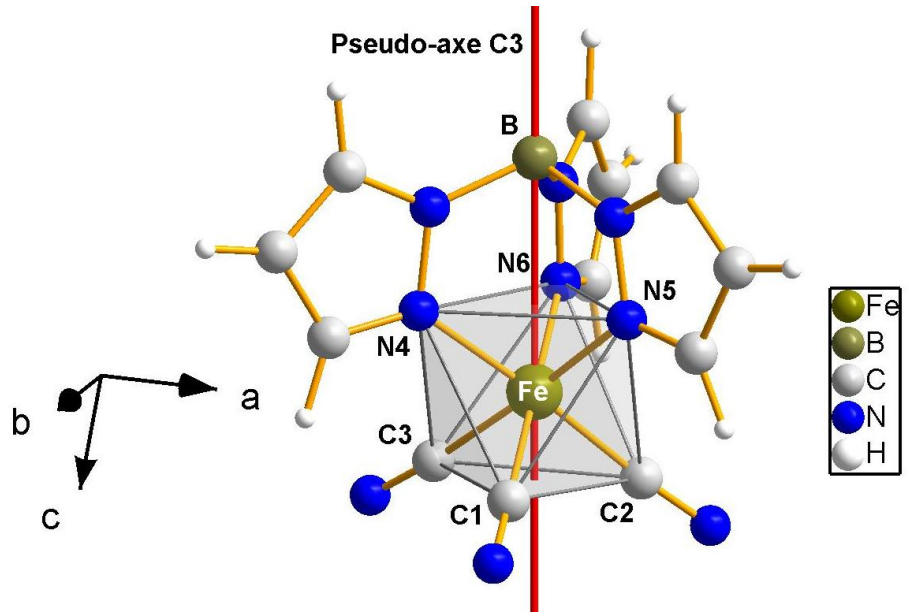


Figure 7-6 – Représentation de l'octaèdre de coordination du Fe^{3+} et de son axe d'élongation trigonale en rouge (qui coïncide avec le pseudo-axe de symétrie C_3 du complexe).

Dans le cristal, les complexes sont liés entre eux via des liaisons hydrogène par l'intermédiaire de la molécule d'eau $O(1)$ et des deux atomes d'azotes $N(2)$ et $N(3)$ des ligands cyanures (2,886(8)Å et 2,990(7)Å respectivement pour les distances $O(1)-N(2)$ et $O(1)-N(3)$). Comme le montre la Figure 7-7, ces liaisons hydrogène contribuent à organiser les molécules sous la forme de chaînes qui définissent un axe de croissance privilégié du cristal correspondant à l'axe cristallographique a.

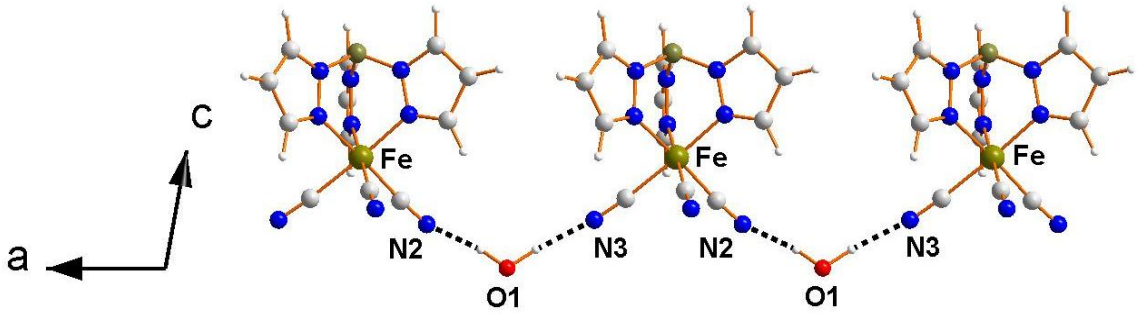


Figure 7-7 – Liaisons hydrogène liant les complexes de Fer et organisation de ces complexes sous forme de chaines.

Il s'ensuit que tous les cristaux de $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$ présentent une morphologie tout à fait similaire, représentée schématiquement dans la Figure 7-8, où l'axe a coïncide parfaitement avec la grande direction du cristal et où la normale à la grande face plane correspond à la direction [0,1,1].

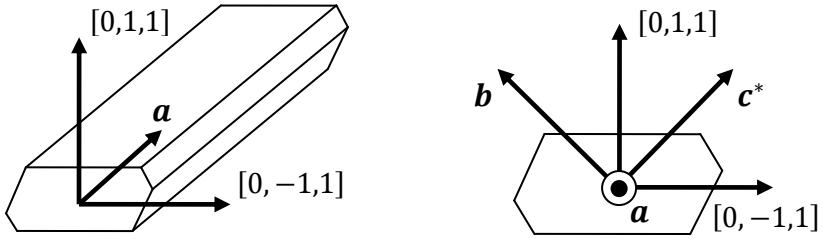


Figure 7-8 – Représentations de la morphologie d'un cristal de $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$.

7.4 - Mesures expérimentales

Pour toutes les expériences décrites ci-après, les composés ont été synthétisés par l'équipe du Prof. R. Lescouëzec (UPMC), en suivant le protocole décrit dans la réf. [12].

7.4.1 - Mesures de magnétométrie SQUID

Les mesures de magnétométrie ont été réalisées sur un SQUID Quantum Design MPMS XL7 à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), à la fois sur un échantillon de poudre et sur un monocristal. Les données présentées dans la suite ont toutes été corrigées de la contribution diamagnétique estimée à partir des constantes de Pascal à $\chi_{dia} = -3{,}99 \times 10^{-4}\ cm^3/mol$ pour ce composé.

7.4.1.1 - Mesures sur poudre

Les mesures sur poudre ont été réalisées sur une masse importante de composé $m = 58{,}45\ mg$. L'évolution de la susceptibilité magnétique représentée sous la forme du produit χT en fonction de

la température, sous un champ de $0{,}25T$, est montrée dans la Figure 7-9. Nous observons une légère décroissance de χT quand la température diminue. Sa valeur passe en effet de $0{,}64\ cm^3K/mol$ ($\mu_{eff} = 2{,}26\ \mu_B$) à $300K$ à $0{,}48\ cm^3K/mol$ à $2K$, et est donc toujours supérieure à la valeur $\chi T = 0{,}375\ cm^3K/mol$ attendue pour un spin $S = 1/2$ isolé.

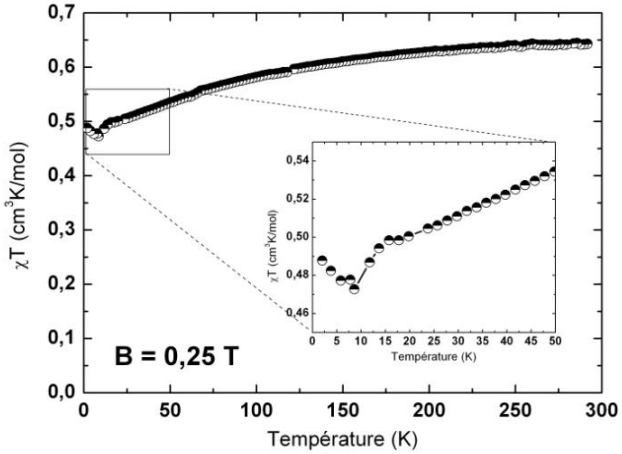


Figure 7-9 – Evolution du produit χT en fonction de la température sur l'échantillon de poudre sous un champ de $0,25T$.

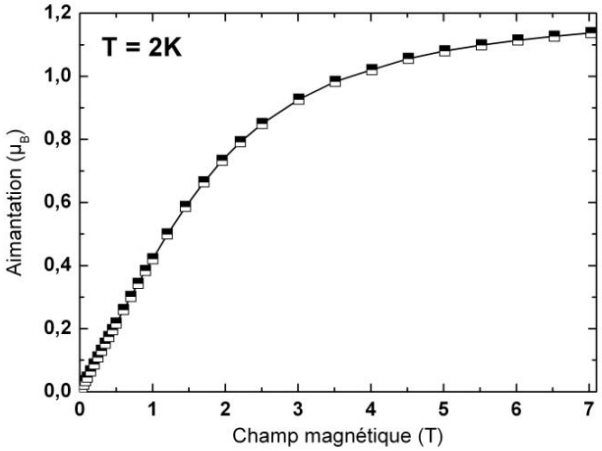


Figure 7-10 – Aimantation en fonction du champ magnétique à $2K$ sur l'échantillon de poudre.

Ceci est confirmé sur la Figure 7-10 où est montrée l'évolution de l'aimantation, mesurée à $2K$, sur ce même échantillon de poudre en fonction du champ magnétique. L'aimantation sous un champ de $7T$ arrive quasiment à saturation à une valeur égale à $1{,}14\ \mu_B$, légèrement supérieure à la valeur de $1\ \mu_B$ attendue pour un système de spin pur $S = 1/2$.

Dans l'insert de la Figure 7-9, nous remarquons que l'évolution du produit χT change sensiblement à très basse température, où on observe un petit plateau entre $20K$ et $15K$, un minimum vers $8K$ et une très légère remontée. Ce comportement à très basse température est peut être lié à de faibles interactions intermoléculaires.

7.4.1.2 – Mesures sur monocristal

L'anisotropie magnétique a été clairement mise en évidence dans ce composé par des mesures d'aimantation résolue en angle sur un monocristal de masse $m = 8{,}87\ mg$. Nous avons en effet réalisé des mesures d'aimantation en faisant tourner le cristal autour de l'axe $[0,1,1]$ pour obtenir successivement les directions a et $[0,-1,1]$ suivant le champ magnétique. Le résultat de la mesure est présenté dans la Figure 7-11, où la susceptibilité magnétique est tracée en fonction de l'angle de rotation ϕ, à $2K$ et $5K$, et pour un champ $B_0 = 1T$ (dans le but de se placer dans des conditions similaires à celles des expériences de neutrons polarisés qui sont également effectuées sous un champ de $1T$). Aussi, pour plus de commodité, et pour faciliter la comparaison avec les résultats de neutrons, la susceptibilité magnétique est ici exprimée en μ_B/T.

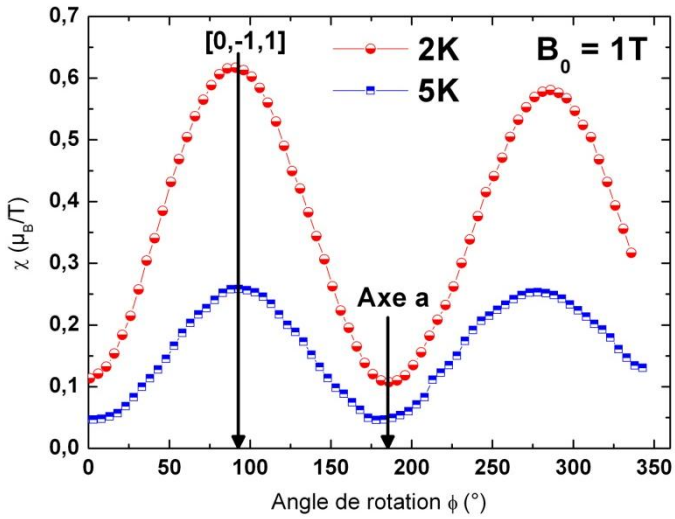


Figure 7-11 – Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de l'angle de rotation autour de l'axe $[0,1,1]$ à $2K$ et $5K$, sous un champ de $1T$. L'angle $\phi = 0$ correspond à l'axe a suivant le champ magnétique.

Nous constatons, pour les deux températures, que l'axe a coïncide parfaitement avec un minimum de la susceptibilité $\chi = 0{,}11\,\mu_B/T$ à $2K$, tandis que la direction $[0,-1,1]$ correspond à un maximum ($\chi = 0{,}61\,\mu_B/T$ à $2K$). Cette anisotropie magnétique prononcée est confirmée par la mesure de trois courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à $2K$, suivant les trois directions facilement reconnaissables du cristal : l'axe a et les directions $[0,1,1]$ et $[0,-1,1]$ (Figure 7-12).

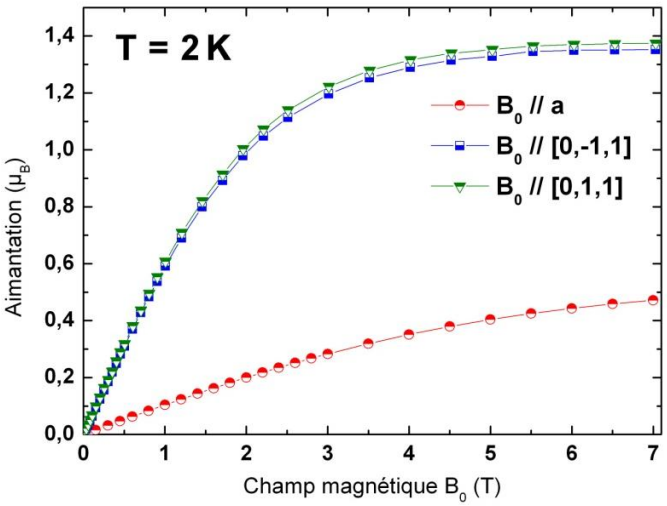


Figure 7-12 – Courbes d'aimantation à $2K$ dans la gamme $[0-7T]$.

Nous constatons que les deux directions $[0,1,1]$ et $[0,-1,1]$, qui correspondent à des directions intermédiaires (à 45°) entre b et c^*, sont équivalentes d'un point de vue des propriétés magnétiques. L'axe a s'apparente quant à lui à une direction de plus difficile aimantation. Il est cependant difficile d'en dire plus à partir de ces simples mesures et il n'est surtout pas possible d'en déduire les directions magnétiques propres du cristal. Du fait de la structure cristallographique monoclinique, nous savons en effet que l'axe b correspond nécessairement à une direction magnétique propre du cristal. Pour déterminer les deux autres directions propres dans le plan (a,c), il faudrait idéalement réaliser des mesures résolues en angle en tournant autour de l'axe b.

Nous n'avons pas pu réaliser de telles mesures ici, car il est très difficile de repérer avec précision la direction b. Ces mesures (7.11) et (7.12) donnent néanmoins un aperçu de la forte anisotropie magnétique observée dans ce composé et permettront une comparaison avec les valeurs d'aimantation obtenues par PND suivant les différentes orientations.

7.4.2 - Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND)

7.4.2.1 - Présentation des résultats

Les mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) ont été effectuées sur un monocristal de $PPh_4 - fac - [Fe\{Tp\}(CN)_3] \cdot H_2O$ de taille $[12 \times 3 \times 1]\, mm^3$ sur le diffractomètre 5C-1 ($\lambda = 0{,}84 Å$) au Laboratoire Léon Brillouin. Nous avons réalisé trois collectes de rapports de flipping à $2K$ pour trois directions du champ magnétique appliqué, que nous noterons par la suite (1), (2) et (3), et correspondant respectivement aux directions $\boldsymbol{B}_0 \parallel \boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{B}_0 \parallel [0,-1,1]$ et $\boldsymbol{B}_0 \parallel [0,1,1]$, facilement déterminées à partir des facettes du cristal (voir Figure 7-8). L'orientation précise du champ magnétique appliqué est donnée dans le Tableau 7-13, pour chaque collecte (1), (2) et (3), dans la base orthonormée $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$ associée au cristal. Ces directions sont extrêmement précises puisque déterminées à partir des matrices d'orientation du cristal.

Le champ magnétique appliqué pour les collectes (2) et (3) est fixé à $1T$, tandis qu'il a été pris à $3T$ pour la collecte (1). Nous nous sommes en effet aperçus que le moment magnétique mesuré à $1T$ suivant cette dernière direction (qui correspond à l'axe a, c'est-à-dire un axe de difficile aimantation) est trop petit pour pouvoir être affiné correctement. Nous avons donc utilisé, pour l'affinement, un jeu de données de rapports de flipping mesurés à $3T$ suivant cette direction particulière. Ceci reste parfaitement valide, puisque la courbe d'aimantation suivant l'axe a, montrée dans la Figure 7-12, indique que nous sommes toujours dans le régime linéaire pour un champ de $3T$ appliqué dans cette direction.

Collecte	**(1)**	**(2)**	**(3)**
Direction du champ magnétique appliqué	$\boldsymbol{B}_0 = \begin{pmatrix} -0{,}985 \\ 0{,}054 \\ 0{,}165 \end{pmatrix}$ $(\boldsymbol{3T})$	$\boldsymbol{B}_0 = \begin{pmatrix} 0{,}085 \\ -0{,}711 \\ 0{,}698 \end{pmatrix}$ $(\boldsymbol{1T})$	$\boldsymbol{B}_0 = \begin{pmatrix} 0{,}085 \\ 0{,}554 \\ 0{,}828 \end{pmatrix}$ $(\boldsymbol{1T})$
Résultat de l'affinement du tenseur de susceptibilité sur le Fe (μ_B/T)	$\overleftrightarrow{\chi}_{\substack{Fe \\ (i,j,k)}} = \begin{pmatrix} 0{,}103(27) & 0{,}019(34) & 0{,}110(41) \\ 0{,}019(34) & 0{,}274(67) & 0{,}155(15) \\ 0{,}110(41) & 0{,}155(15) & 0{,}815(47) \end{pmatrix}$		
Nombre de raies de Bragg indépendantes utilisées pour l'affinement	114	300	419
χ^2	2,15	2,64	2,59

Tableau 7-13 – Résultats de l'affinement du tenseur de susceptibilité locale sur le Fe à $2K$.

Le résultat complet de l'affinement des six composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité locale de l'ion Fe^{3+}, effectué à partir des trois jeux de données de rapports de flipping, est résumé dans le Tableau 7-13. Les composantes du tenseur et du champ magnétique sont toutes données dans la base orthonormée $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$.

Pour l'affinement du tenseur local, le facteur de forme magnétique du Fe^{3+} a été pris sphérique, et déterminé à partir de l'expression paramétrée donnée par Brown [18]. Le facteur de structure nucléaire est déterminé pour chaque réflexion de Bragg à partir de la structure à $10K$ mesurée sur le même cristal. Enfin, la polarisation du faisceau de neutrons incident sur 5C-1 est prise égale à : $P^+ = P^- = 0{,}88$.

Les vecteurs propres, exprimés dans la base $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$, et les valeurs propres (en μ_B/T) associés au tenseur de susceptibilité magnétique locale sont répertoriés dans le Tableau 7-14.

$\begin{pmatrix} 0{,}143 \\ 0{,}253 \\ 0{,}957 \end{pmatrix}$	$\chi_1 = 0{,}872\ \mu_B/T$
$\begin{pmatrix} -0{,}066 \\ 0{,}967 \\ -0{,}245 \end{pmatrix}$	$\chi_2 = 0{,}233\ \mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0{,}988 \\ 0{,}028 \\ -0{,}155 \end{pmatrix}$	$\chi_3 = 0{,}086\ \mu_B/T$

Tableau 7-14 – Valeurs propres et vecteurs propres du tenseur de susceptibilité du Fe déterminé par PND.

Le Tableau 7-14 montre clairement l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation pour lequel la susceptibilité magnétique ($\chi_1 = 0{,}872\ \mu_B/T$) domine largement devant celle des deux autres directions propres ($\chi_2 = 0{,}233\ \mu_B/T$ et $\chi_3 = 0{,}086\ \mu_B/T$) ; directions qui définissent alors un plan local de difficile aimantation. Cette anisotropie marquée se traduit par un ellipsoïde magnétique particulièrement allongé suivant cette direction χ_1, comme le montrent les deux représentations de la Figure 7-15.

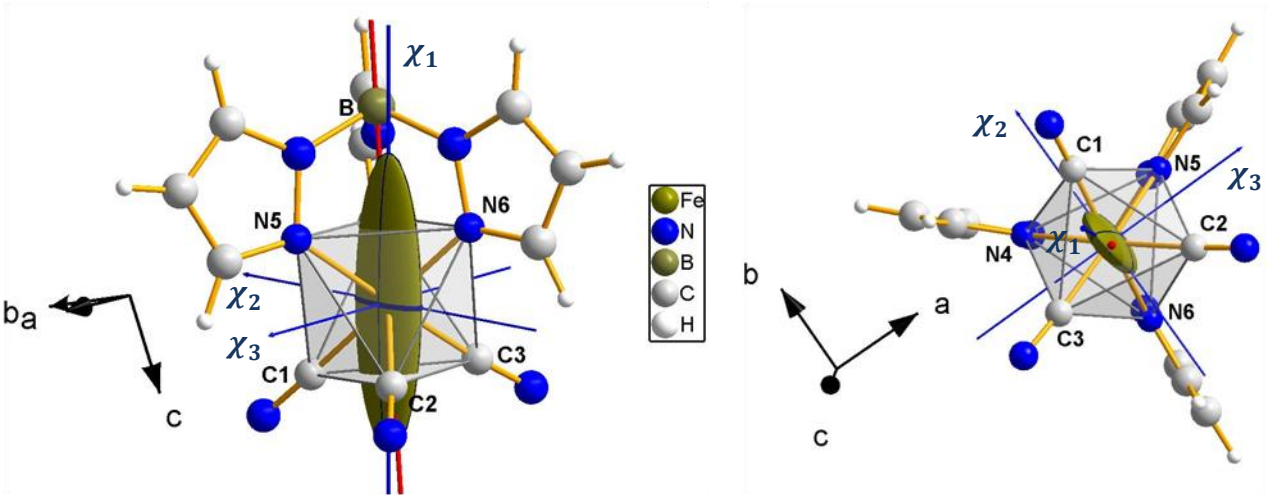


Figure 7-15 – Représentations de l'ellipsoïde de susceptibilité magnétique du Fe dans le complexe $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$ à $2K$. Les directions magnétiques propres χ_1, χ_2 et χ_3 sont tracées en bleu.

En particulier, nous voyons que l'axe local de facile aimantation χ_1 coïncide quasiment avec le pseudo-axe de symétrie C_3 (axe $Fe - B$) tracé en rouge dans la Figure 7-15. Nous trouvons un angle de 7,8 °entre ces deux directions, qui se situe très vraisemblablement dans les barres d'erreur expérimentales, relativement grandes, au vu des barres d'erreur sur les composantes du tenseur local. Les deux autres directions magnétiques propres χ_2 et χ_3, qui sont des directions de difficile

aimantation, sont quant à elles contenues dans le plan parallèle aux faces triangulaires $N4-N5-N6$ et $C1-C2-C3$ de l'octaèdre.

7.4.2.2 - Comparaison avec les mesures de SQUID

Connaissant l'anisotropie magnétique « single-ion » au sein du complexe moléculaire et la structure cristallographique du composé, nous pouvons en principe remonter à l'anisotropie magnétique du cristal, et dès lors, comparer nos résultats de PND aux mesures macroscopiques de magnétométrie SQUID. Les tenseurs de susceptibilité locale sur les trois autres sites équivalents de Fe^{3+} dans la maille sont reliés par les opérations de symétrie du cristal. On montre dans la Figure 7-16, en projection suivant les trois directions cristallographiques, la représentation des ellipsoïdes magnétiques, tracés pour les quatre molécules de la maille. Sur ces différentes projections, nous remarquons clairement que les axes locaux de facile aimantation sont préférentiellement orientés suivant l'axe cristallographique c, tandis que le plan (a,b) semble constituer un plan de difficile aimantation, comme le montre la projection suivant l'axe c dans la Figure 7-16.

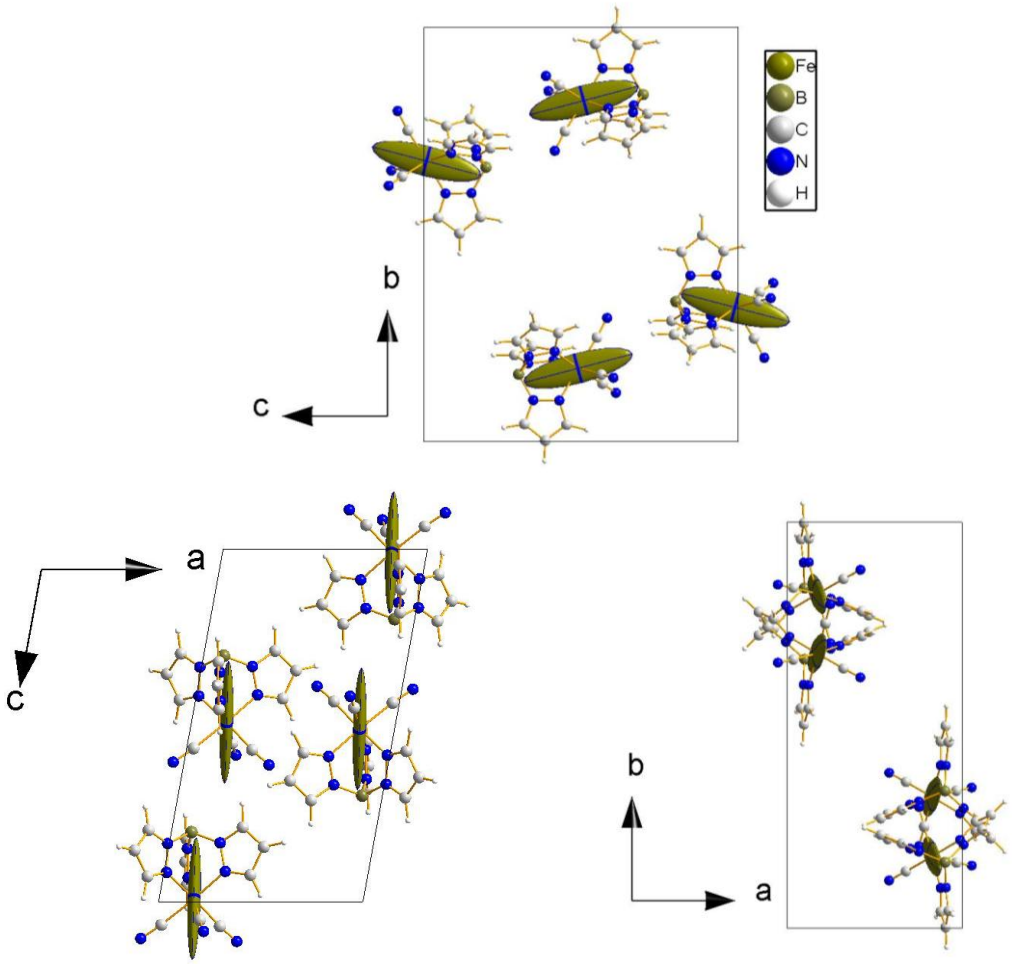


Figure 7-16 – Représentations des quatre ellipsoïdes magnétiques moléculaires dans la maille à $2K$, en projection suivant les trois directions cristallographiques.

Formellement, nous pouvons alors définir un tenseur de susceptibilité « bulk » associé à la maille du cristal, comme la somme normalisée des quatre tenseurs locaux. Dans la base $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})$ ce tenseur prend la forme suivante :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{\substack{maille \\ (i,j,k)}} = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{4}\overleftrightarrow{\chi}_i = \begin{pmatrix} 0{,}103(27) & 0 & 0{,}110(41) \\ 0 & 0{,}274(67) & 0 \\ 0{,}110(41) & 0 & 0{,}815(47) \end{pmatrix} [\mu_B/T] \qquad (7.7)$$

Les directions magnétiques propres et les valeurs propres associées à ce tenseur du cristal sont données dans le Tableau 7-17.

$\begin{pmatrix} 0{,}989 \\ 0 \\ -0{,}149 \end{pmatrix}$	$\chi_{m1} = 0{,}086\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\chi_{m2} = \chi_b = 0{,}274\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0{,}149 \\ 0 \\ 0{,}989 \end{pmatrix}$	$\chi_{m3} = 0{,}832\,\mu_B/T$

Tableau 7-17 – Valeurs propres et vecteurs propres du tenseur du cristal, déterminé par PND.

Nous constatons dans l'Eq. (7.7) que la symétrie monoclinique du cristal impose que les composantes χ_{12} et χ_{32} du tenseur de la maille s'annulent lorsque l'on somme les quatre tenseurs locaux. Cela a pour conséquence que l'axe b est nécessairement une direction magnétique propre à l'échelle du cristal (avec une susceptibilité propre égale à $\chi_b = \chi_{m2} = 0{,}274\ \mu_B/T$). Les deux autres directions magnétiques propres sont dès lors contenues dans le plan (a, c). Nous trouvons, d'après le Tableau 7-17, que l'axe de difficile aimantation χ_{m1} est très proche de l'axe a tandis que l'axe de facile aimantation χ_{m3} est perpendiculaire à a (précisément, nous trouvons que ces axes font respectivement un angle de $\phi_1 = 1{,}8°$ et $\phi_3 = 91{,}8°$ par rapport à l'axe a positif). En clair, nous trouvons que les directions magnétiques propres du cristal χ_{m1}, χ_{m2} et χ_{m3} sont respectivement orientées (à $2°$ près) suivant les axes a, b et c^*. Ces directions propres sont représentées en Figure 7-18 dans le système cristallin monoclinique.

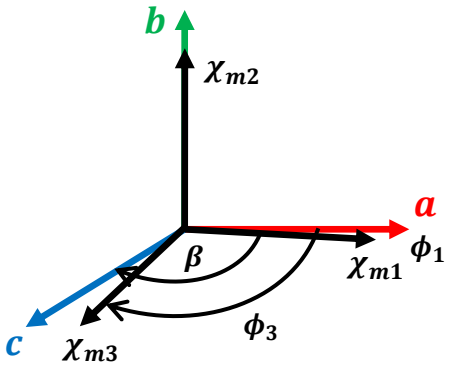


Figure 7-18 – Représentation des axes magnétiques propres du cristal χ_{m1}, χ_{m2} et χ_{m3}, déterminés par PND à $2K$, dans le repère cristallin monoclinique ($\beta = 100,34°$, $\phi_1 = 1,8°$ et $\phi_3 = 91,8°$).

Le fait que la direction de difficile aimantation du cristal soit trouvée très proche de l'axe a est parfaitement compatible avec les données macroscopiques de susceptibilité (voir Figures 7-11 et 7-12). Afin de comparer quantativement les résultats de PND avec les mesures d'aimantation macroscopiques, nous pouvons calculer, connaissant le tenseur de susceptibilité magnétique du

cristal à $2K$, la susceptibilité ou l'aimantation induite pour n'importe quelle direction du champ magnétique appliqué, et plus spécifiquement dans les directions (1) $\boldsymbol{B}_0 \parallel \boldsymbol{a}$, (2) $\boldsymbol{B}_0 \parallel [0,-1,1]$ et (3) $\boldsymbol{B}_0 \parallel [0,1,1]$ mesurées au SQUID. Les susceptibilités magnétiques peuvent être déterminées à partir du tenseur $\vec{\vec{\chi}}$ suivant n'importe quelle direction, déterminée par le champ appliqué $\boldsymbol{B}_0$, par la relation générale :

$$\chi = \frac{\boldsymbol{B}_0 \cdot \vec{\vec{\chi}} \cdot \boldsymbol{B}_0}{|\boldsymbol{B}_0|^2} \qquad (7.8)$$

Ainsi, le calcul des susceptibilités dans les trois directions (1), (2) et (3), pour lesquelles l'orientation du champ est donnée très précisément dans le Tableau 7-13, donne :

$$\begin{aligned} \chi_{(1)} &= 0{,}087(11)\,\mu_B/T \\ \chi_{(2)} &= 0{,}549(43)\,\mu_B/T \\ \chi_{(3)} &= 0{,}659(76)\,\mu_B/T \end{aligned} \qquad (7.9)$$

Ces valeurs de susceptibilité trouvées par PND peuvent alors être comparées aux courbes d'aimantation mesurées au SQUID. Dans la Figure 7-19, nous représentons, pour plus de commodité, les résultats de PND sous la forme de points d'aimantation à $1T$ (avec leur barre d'erreur associée) comparés aux courbes d'aimantation déjà donnés dans la Figure 7-12.

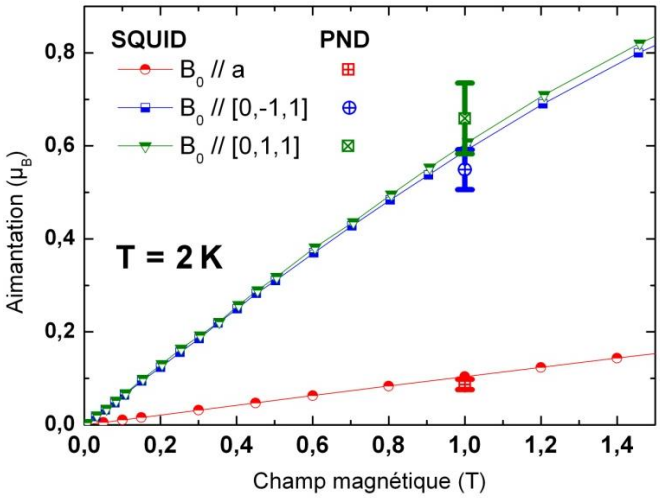


Figure 7-19 – Comparatif des résultats obtenus à $2K$ par magnétométrie SQUID (courbes continues) et par PND (points à 1T).

Bien que les barres d'erreur soient relativement grandes aux neutrons, nous constatons que l'accord est très satisfaisant pour les trois directions du champ magnétique appliqué. Bien entendu, l'intérêt de connaitre le tenseur de susceptibilité magnétique à $2K$ est de pouvoir prédire l'aimantation induite pour n'importe quelle direction du champ magnétique appliqué, et pas seulement suivant les seules directions (1), (2) et (3) mesurées au SQUID.

En conclusion, nous trouvons que les mesures de PND sont parfaitement compatibles avec les mesures macroscopiques, ce qui nous donne une grande confiance dans les résultats obtenus concernant l'anisotropie magnétique locale sur le Fe^{3+}. A l'échelle moléculaire, les résultats de PND dévoilent clairement : (a) l'existence d'un axe local de facile aimantation puisqu'une des valeurs propres domine nettement sur les deux autres $\chi_1 > \chi_2$ et χ_3 (voir Tableau 7-14), mais

surtout (b) que cet axe magnétique propre est relié au pseudo-axe de symétrie C_3 du complexe, qui correspond également à un axe d'élongation trigonale prononcée de l'octaèdre de coordination.

Enfin, à partir de ces mesures, il est possible de se raccrocher au modèle d'anisotropie uniaxiale de l'ion Fe^{3+} Bas-Spin développé, au début de ce chapitre, dans la section 7.2. En effet, comme la valeur propre χ_1 est celle qui s'écarte le plus de la valeur moyenne $[\chi_1 + \chi_2 + \chi_3]/3$, nous pouvons légitimement associer cette direction à l'axe principal d'anisotropie du système, c'est-à-dire poser : $\chi_{\parallel} = \chi_1 = 0{,}872\,\mu_B/T$ et $\chi_{\perp} = (\chi_2 + \chi_3)/2 = 0{,}160\,\mu_B/T$. Comme nous trouvons, à basse température $(2K)$, que $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, cela indique que le paramètre de distorsion uniaxiale Δ est nécessairement négatif dans ce composé.

7.4.3 - Mesures de RPE

Des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont également été effectuées sur un échantillon de poudre de ce composé, sur un spectromètre Bruker ELEXSYS (R. Lescouëzec, Comm. Pers.). Les mesures ont été réalisées en mode balayage du champ magnétique statique, dans la gamme $[0 - 1{,}5T]$, et à une fréquence d'absorption fixe de 9,4 GHz (bande X). Les spectres RPE obtenus sont présentés en Figure 7-20 pour plusieurs températures comprises entre $5K$ et $50K$.

Ces spectres montrent l'existence de trois pics d'absorption pour des valeurs de champ magnétique égales à : $B_{(A)} = 1{,}96\ kG$, $B_{(B)} = 5{,}95\ kG$ et $B_{(C)} = 11{,}73\ kG$. Comme le montre la Figure 7-21, ces trois transitions sont parfaitement expliquées dans le cadre du modèle de spin effectif 1/2, en considérant la levée de dégénérescence Zeeman anisotrope du doublet de Kramer fondamental de l'ion Fe^{3+} Bas-Spin, sous l'action du champ magnétique.

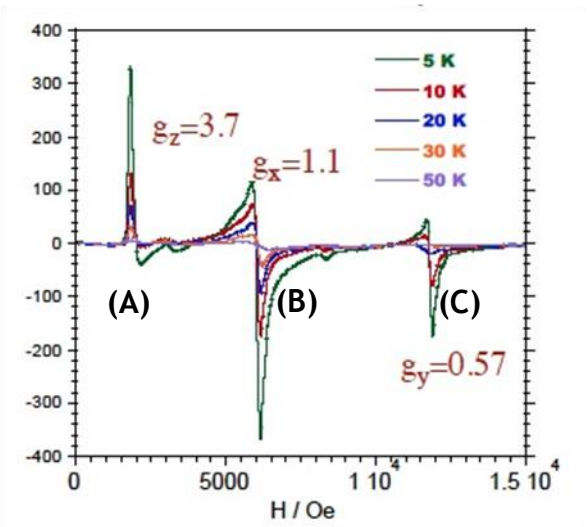


Figure 7-20 – Spectres RPE obtenus sur un échantillon de poudre dans la gamme de température 5K–50K (bande X).

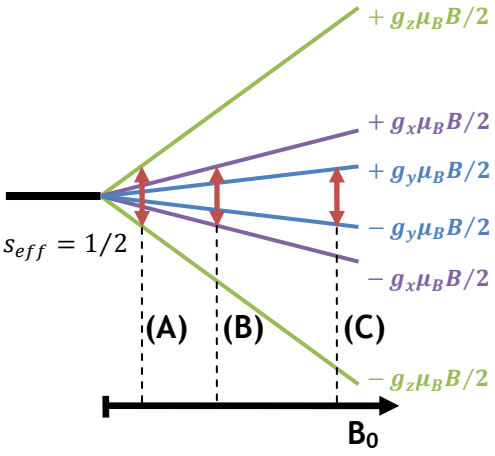


Figure 7-21 – Levée de dégénérescence Zeeman du doublet de Kramer fondamental suivant les différentes orientations du champ magnétique.

De cette manière, nous trouvons les trois valeurs propres du tenseur $\vec{\vec{g}}$ de Landé, à savoir : $g_z = 3{,}7$, $g_x = 1{,}1$ et $g_y = 0{,}57$. Nous pouvons alors tenter de relier ces valeurs aux paramètres Δ, κ et λ. Dans le cadre du modèle d'anisotropie uniaxiale développé dans la section 7.2, Bleaney et Figgis [19, 20] ont démontré que les facteurs de Landé $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ du doublet de Kramer fondamental s'expriment en fonction du paramètre $\nu = \Delta/\kappa\lambda$ par :

$$g_{\parallel} = \frac{2[1+\kappa-\delta^2]}{1+\delta^2} \quad et \quad g_{\perp} = \frac{2\left[\sqrt{2}\kappa\delta+\delta^2\right]}{1+\delta^2} \tag{7.10}$$

où :

$$\delta = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\nu + 0{,}5 - \sqrt{\nu^2+\nu+9/4}\right] \tag{7.11}$$

Les facteurs de Landé sont simulés dans la Figure 7-22 en fonction du paramètre de distorsion Δ et pour des valeurs $\kappa = 1$ et $\lambda = -440\ cm^{-1}$ fixées.

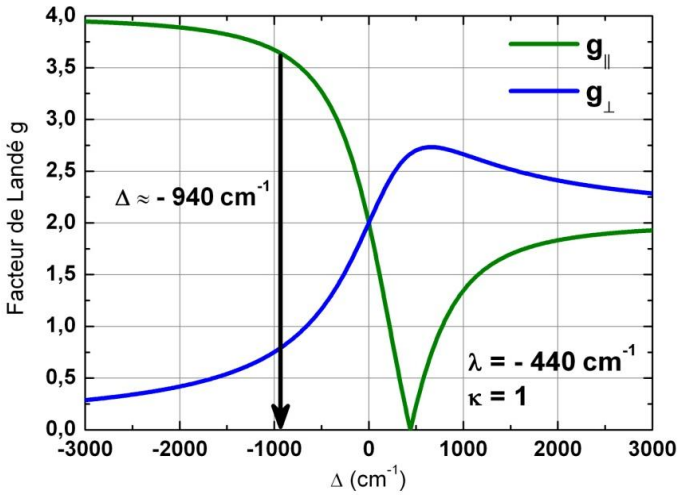


Figure 7-22 – Evolution des facteurs de Landé $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ du doublet de Kramer fondamental en fonction du paramètre de distorsion Δ (pour $\kappa = 1$ et $\lambda = -440\ cm^{-1}$ fixés).

Nous constatons que le seul moyen de rendre compte des transitions observées est de considérer le cas $\Delta < 0$. En se ramenant au modèle d'anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire en posant : $g_{\parallel} = g_z = 3{,}7$ et $g_{\perp} = (g_x + g_y)/2 = 0{,}84$, nous trouvons que les facteurs de Landé déterminés expérimentalement en RPE coïncident particulièrement bien avec la simulation pour $\Delta \approx -940\ cm^{-1}$ (voir Figure 7-22).

Cette valeur du paramètre de distorsion Δ se trouve être parfaitement compatible avec le résultat obtenu en diffraction de neutrons polarisés, à savoir que l'anisotropie magnétique est caractérisée par un axe local de facile aimantation prononcée dans ce complexe moléculaire. Ces données de RPE montrent également que le modèle d'une anisotropie magnétique uniaxiale est parfaitement valide dans ce composé.

7.5 - Conclusion

En conclusion, nous avons appliqué la méthode du tenseur de susceptibilité locale dans le complexe mononucléaire de Fe^{3+} Bas-Spin $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$, dans le but de caractériser, par diffraction de neutrons polarisés (PND), l'anisotropie magnétique à basse température ($2K$) et en champ faible. Dans ce composé, cette approche a permis de mettre en évidence l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation prononcée, et de clairement relier l'orientation de cet axe

magnétique propre au pseudo-axe de symétrie C_3 de la molécule qui passe par l'ion Fe^{3+} et l'atome de Bore. Les mesures de diffraction montrent que cet axe correspond également à un axe d'élongation remarquable de l'octaèdre de coordination du Fe^{3+}. De plus, ces résultats se sont révélés parfaitement compatibles avec les mesures macroscopiques d'aimantation ainsi qu'avec les données de RPE.

Bien que peu de molécules-aimants ou de chaines-aimants, construites à partir du précurseur $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$, aient été reportées jusque-là [6, 7, 8], il apparaît néanmoins que cette entité constitue une brique moléculaire idéale pour leur conception puisqu'elle admet l'existence d'un axe de facile aimantation prononcée, dont on connaît l'orientation. Ainsi, dans l'optique de concevoir une molécule-aimant de plus grande nucléarité à partir de ce précurseur, l'objectif est d'assembler d'autres briques moléculaires présentant un axe de facile aimantation, dont l'orientation soit idéalement parallèle à l'axe d'anisotropie du $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$.

La diffraction de neutrons polarisés est une technique qui permet de fournir des informations substantielles sur les processus magnétiques à l'échelle atomique. L'utilisation de la méthode du tenseur de susceptibilité locale fournit, en plus, une approche nouvelle, unique et directe pour déterminer les directions magnétiques propres des ions magnétiques et ainsi établir des corrélations magnéto-structurales dans les composés moléculaires paramagnétiques. Cette approche apporte donc des informations qui ne peuvent être obtenues à partir d'aucune autre technique expérimentale.

Références bibliographiques

[1] S. Wang, X. H. Ding, J. L. Zuo, X. Z. You, W. Huang, *Coordination Chemistry Reviews* 255, 1713 (2011)

[2] A. Mondal, S. Durdevic, L.-M. Chamoreau, Y. Journaux, M. Julve, L. Lisnard, R. Lescouëzec, *Chem. Commun.* 49, 1181 (2013)

[3] S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, Y. Song, S. Gao, X. Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3681 (2004)

[4] H. R. Wen, C. F. Wang, Y. Song, S. Gao, J. L. Zuo, X. Z. You, *Inorg. Chem.* 45, 8942 (2006)

[5] J. Z. Gu, L. Jiang, M. Y. Tan, T. B. Lu, *Journal of Molecular Structure* 890, 24 (2008)

[6] S. Wang, J. L. Zuo, H. C. Zhou, H. J. Choi, Y. Ke, J. R. Long, X. Z. You, *Angew. Chem.* 43, 5940 (2004)

[7] S. Wang, J. L. Zuo, S. Gao, Y. Song, H. C. Zhou, Y. Z. Zhang, X. Z. You, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8900 (2004)

[8] P. J. Ferko, S. M. Holmes, *Current Inorganic Chemistry* 3, 172 (2013)

[9] E. König, S. Kremer, *Theoret. chim. Acta (Berl.)* 23, 12 (1971)

[10] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New-York (1986)

[11] B. N. Figgis, *Trans. Faraday Soc.* 57, 198 (1961)

[12] R. Lescouëzec, J. Vaissermann, F. Lloret, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 41, 5943 (2002)

[13] H. Fukui, M. Ito, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *Inorg. Chem.* 29, 2868 (1990)

[14] J. D. Oliver, D. F. Mullica, B. B. Hutchinson, W. O. Milligan, *Inorg. Chem.* 19, 165 (1980)

[15] R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, R. Llusar, S. Uriel, *Inorg. Chem.* 40, 2065 (2001)

[16] R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 41, 818 (2002)

[17] T. H. Lu, H. Y. Kao, D. I. Wu, K. C. Kong, C. H. Cheng, *Acta Crystallogr.* C44, 1184 (1988)

[18] P. J. Brown, *International Tables for Crystallography*, Vol. C (1992)

[19] B. Bleaney, M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.* 69, B, 1216 (1956)

[20] B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc (A)*, 422 (1966)

Chapitre 8

Etude de l'anisotropie magnétique dans deux complexes de Co^{2+} Haut-Spin

Résumé

Dans ce huitième chapitre, nous avons utilisé la méthode du tenseur de susceptibilité magnétique locale, dans le but de caractériser, par diffraction de neutrons polarisés (PND), l'anisotropie magnétique à basse température ($2K$) dans deux complexes moléculaires de Co^{2+} Haut-Spin : un complexe mononucléaire $[Co(DMF)_6](BPh_4)_2$ et un complexe dinucléaire $[Co_2(sym-hmp)_2](BPh_4)_2$. L'objectif, comme dans le cas du composé de Fe^{3+} Bas-Spin du chapitre précédent, est d'établir des corrélations magnéto-structurales dans ces deux composés, mais également de mettre en évidence les différences de comportement magnétique qui peuvent exister entre un complexe mononucléaire, où seule une anisotropie « single-ion » intervient, et un complexe dinucléaire où existe en plus une interaction d'échange entre les deux ions. Bien que dans le cas du composé mononucléaire, l'existence d'un axe local de facile aimantation a pu être identifiée et reliée à un axe d'élongation trigonale de l'octaèdre de coordination, nous trouvons que la situation n'est pas aussi simple dans le cas du complexe dinucléaire. Notre analyse par PND du complexe dinucléaire a en effet permis de mettre en évidence la façon dont se manifeste localement, au niveau des axes magnétiques propres locaux des deux Co, la déviation au comportement « single-ion » due à l'interaction d'échange antiferromagnétique. Ainsi, du fait de la compétition entre ces deux contributions, il n'est pas possible de relier ces directions propres (notamment les axes locaux de facile aimantation) à des axes de distorsions remarquables des octaèdres de coordination. Pour les deux composés, l'analyse en PND permet d'appréhender avec une grande précision les propriétés magnétiques locales des ions et ces résultats, obtenus à l'échelle atomique, sont comparés aux mesures macroscopiques d'aimantation.

8.1 – Introduction, contexte et objectifs

Les complexes moléculaires de Co^{2+} Haut-Spin en symétrie octaédrique présentent généralement des propriétés magnétiques intéressantes qui dévient fortement de la loi de Curie du fait de l'existence d'un fort couplage spin-orbite au premier ordre dans l'état fondamental. En effet, l'ion Co^{2+} est l'ion $3d$ qui présente la contribution orbitale dans l'état fondamental la plus importante [1]. Cela mène en général à une anisotropie « single-ion » particulièrement prononcée et c'est la raison pour laquelle les complexes de Cobalt sont très intéressants à étudier pour leurs propriétés magnétiques, spécialement pour synthétiser des molécules-aimants.

Dans ce chapitre, nous avons entrepris d'étudier par diffraction de neutrons polarisés (PND) et en appliquant la méthode du tenseur de susceptibilité locale, deux complexes moléculaires de Co^{2+} Haut-Spin : un complexe mononucléaire $[Co(DMF)_6](BPh_4)_2$ et un complexe dinucléaire $[Co_2(sym-\mathrm{hmp})_2](BPh_4)_2$. Dans ces deux composés, les ions Co^{2+} sont en environnement octaédrique distordu. L'objectif, comme dans le cas du composé de Fe^{3+} Bas-Spin du chapitre précédent, est d'établir des corrélations magnéto-structurales dans ces deux composés, mais également de mettre en évidence les différences de comportement magnétique qui peuvent éventuellement exister entre un complexe mononucléaire, où seule une anisotropie « single-ion » intervient, et un complexe dinucléaire où existe en plus une interaction d'échange entre les deux ions. Dans le complexe dinucléaire, notre objectif est donc de déterminer, à partir de la mesure des tenseurs de susceptibilité locale par PND, dans quelle mesure les propriétés magnétiques locales des ions dévient du comportement « single-ion » à cause du couplage d'échange.

8.2 – Modélisation théorique des ions Co^{2+} Haut-Spin en coordination octaédrique

La modélisation théorique des propriétés magnétiques des ions Co^{2+} en coordination octaédrique est largement documentée dans la littérature, avec des modèles présentant différents degrés de sophistication. Ceci est également vrai pour les complexes polynucléaires dans lesquels plusieurs ions Co^{2+} sont en interaction. Dans cette partie, nous allons commencer par une description du modèle théorique que nous utiliserons tout au long de ce chapitre pour décrire les propriétés magnétiques des complexes mononucléaire et dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin en symétrie octaédrique.

8.2.1 – Complexe mononucléaire de Co^{2+} Haut-Spin

8.2.1.1 – Effet du champ de ligands octaédrique

Les deux termes de plus basse énergie de l'ion libre Co^{2+}, de configuration électronique $3d^7$, sont l'état fondamental ^{4}F ($L = 3, S = 3/2$) et l'état ^{4}P ($L = 1, S = 3/2$) séparé de ^{4}F par une énergie égale à $15B$, où B est le paramètre de Racah qui quantifie l'effet des répulsions électroniques intra-atomiques. L'écart en énergie entre ces deux états est typiquement de l'ordre de 15 000 cm^{-1} [2, 3]. L'effet du champ de ligands octaédrique $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$ est de lever la dégénérescence de l'état atomique

^4F en deux états orbitaux triplets $^4T_{1g}$ et $^4T_{2g}$ et un état orbital singulet $^4A_{2g}$ (voir Figure 8-1) ; le terme $^4T_{1g}$ qui résulte de la configuration $t_{2g}^5 e_g^2$, comme le montre la Figure 8-2, est celui de plus basse énergie.

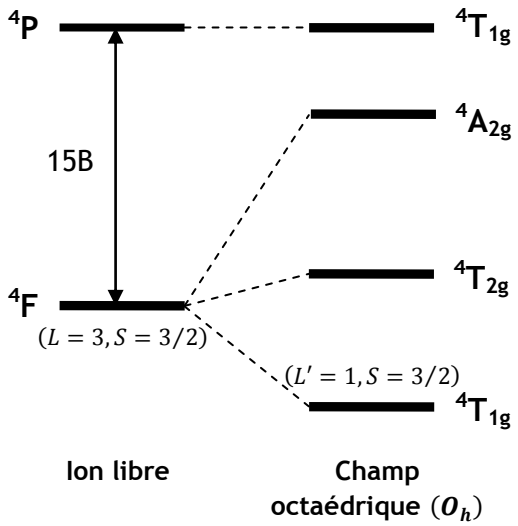


Figure 8-1 – Effet du champ de ligands octaédrique sur les termes ^4F et ^4P de l'ion libre Co^{2+} [2].

Du fait de l'occupation asymétrique des orbitales t_{2g} (Figure 8-2), le terme fondamental $^4T_{1g}$ peut être vu comme un état possédant un moment orbital fictif $L' = 1$ et un moment de spin $S = 3/2$. Il est donc douze fois dégénéré : $M_L = 0, \pm 1$ et $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$. Les deux autres états excités $^4T_{2g}$ et $^4A_{2g}$ sont relativement éloignés en énergie (supérieur à environ 8 000 cm^{-1} [2]) si bien qu'ils n'ont pas d'influence sur les propriétés magnétiques et peuvent légitimement être négligés.

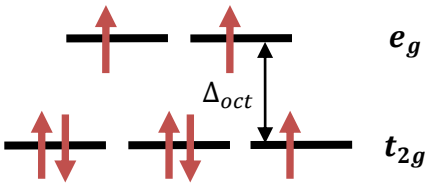


Figure 8-2 – Occupation des orbitales d dans l'état fondamental $^4T_{1g}$ issu de la configuration électronique $3d^7$.

L'état excité ^4P n'est quant à lui pas divisé par le champ octaédrique et résulte simplement en un état orbital triplet $^4T_{1g}$. Il en découle alors que les deux termes $^4T_{1g}$ issus des états ^4F et ^4P de l'ion libre sont mélangés par le champ de ligands cubique si bien que l'état fondamental possède majoritairement un caractère ^4F mais également un caractère ^4P. Ce mélange des états par le champ cubique constitue une source de réduction du moment orbital dans l'état fondamental qui est pris en compte dans le cadre de l'isomorphisme T-p (section 2.2.6).

8.2.1.2 - Effet d'une distorsion uniaxiale et du couplage spin-orbite

La levée de dégénérescence du terme $^4T_{1g}$ par l'effet d'une distorsion uniaxiale et du couplage spin-orbite peut être décrite par le hamiltonien du type (3.22) qui s'écrit dans le cas du Co^{2+} Haut-Spin [4, 5] :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \hat{V}_{dis} + \hat{\mathcal{H}}_{so} = \Delta\left(\hat{L}_z{}^2 - \frac{2}{3}\right) - \frac{3}{2}\kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \qquad \textit{(8.1)}$$

Le terme Zeeman pourra ensuite être traité comme une perturbation agissant sur les nouveaux états propres de $\hat{V}_{dis} + \hat{\mathcal{H}}_{so}$. Dans l'Eq. (8.1), le coefficient $-3/2$ dans le terme de couplage spin-orbite est lié à la description du moment orbital dans le cadre de l'isomorphisme T-p pour un terme fondamental $^4T_{1g}$ issu d'un état ^4F de l'ion libre (voir section 2.2.6) [2, 6, 7]. Le paramètre κ désigne ici le facteur de réduction orbitale qui prend en compte à la fois les effets de covalence et éventuellement le mélange des termes $^4T_{1g}(^4F)$ et $^4T_{1g}(^4P)$ par le champ cristallin cubique. Les valeurs typiques du facteur de réduction orbitale pour un ion Co^{2+} en symétrie octaédrique couvrent la gamme $0{,}60 - 0{,}95$ [2, 8]. Le paramètre de couplage spin-orbite mono-électronique pour un ion Co^{2+} vaut $\xi_{nl} = 533\ cm^{-1}$ [9], si bien que le paramètre poly-électronique λ dans l'état $^4T_{1g}$ est négatif (puisque les orbitales t_{2g} sont plus qu'à moitié remplies) et est estimé à :

$$\lambda = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \approx -177\ cm^{-1} \qquad \textit{(8.2)}$$

Lines a montré [4] que les éléments de matrice de $\hat{\mathcal{H}}'$ pour les états $|-M_L, -M_S\rangle$ sont les mêmes que ceux pour $|M_L, M_S\rangle$ si bien que $\hat{\mathcal{H}}'$ peut s'écrire sous la forme d'une matrice 6×6 dans la base des douze états $|M_L, M_S\rangle$ de $^4T_{1g}$:

$$\hat{\mathcal{H}}' = \begin{array}{c} \begin{matrix} |\pm1, \mp 1/2\rangle & |0, \pm 1/2\rangle & |\pm1, \mp 3/2\rangle & |\pm1, \pm 1/2\rangle & |0, \pm 3/2\rangle & |\pm1, \pm 3/2\rangle \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} \Delta/3 + 3\kappa\lambda/4 & -3\kappa\lambda\sqrt{2}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3\kappa\lambda\sqrt{2}/2 & -2\Delta/3 & -3\kappa\lambda\sqrt{6}/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3\kappa\lambda\sqrt{6}/4 & \Delta/3 + 9\kappa\lambda/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta/3 - 3\kappa\lambda/4 & -3\kappa\lambda\sqrt{6}/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3\kappa\lambda\sqrt{6}/4 & -2\Delta/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta/3 - 9\kappa\lambda/4 \end{pmatrix} \end{array} \qquad \textit{(8.3)}$$

La diagonalisation de cette matrice est cependant ardue puisqu'elle nécessite notamment la résolution d'une équation cubique. Il est donc très difficile d'obtenir une expression analytique des niveaux d'énergie, mais la résolution peut néanmoins se faire numériquement.

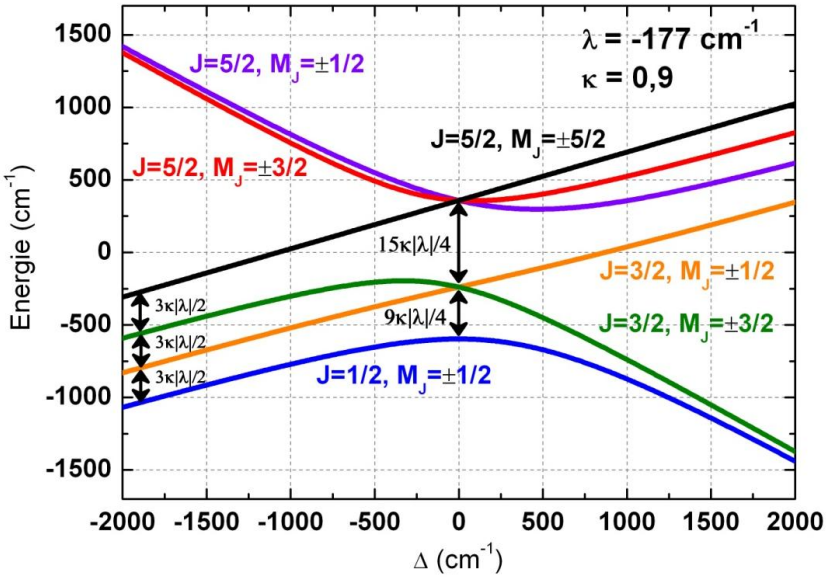


Figure 8-3 – Niveaux d'énergie des six doublets de Kramer, issus du terme $^4T_{1g}$ sous l'action du couplage spin-orbite et d'une distorsion uniaxiale, en fonction de Δ (pour $\lambda = -177\ cm^{-1}$ et $\kappa = 0,9$).

On trouve finalement que l'effet de la distorsion axiale et du couplage spin-orbite lève la dégénérescence de l'état $^4T_{1g}$ en six doublets de Kramer. Les niveaux d'énergie de ces six doublets de Kramer sont représentés dans la Figure 8-3, en fonction du paramètre Δ, pour $\kappa = 0{,}9$ et $\lambda = -177\ cm^{-1}$ fixés.

Plusieurs cas limites peuvent alors être considérés selon la valeur et le signe du paramètre Δ.

1) Dans le cas où l'octaèdre de coordination est très peu distordu, c'est-à-dire si l'effet du couplage spin-orbite est fort devant la distorsion uniaxiale ($|\Delta| \ll \kappa|\lambda|$), le spectre d'énergie peut se résumer à trois niveaux (voir diagramme 8-3 pour $\Delta = 0$) notés $J = 1/2$, $J = 3/2$ et $J = 5/2$ où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}' + \boldsymbol{S}$:

$$
\begin{aligned}
&E\left(J=\frac{1}{2}\right)=\frac{15}{4}\kappa\lambda \quad \left\{ |J=1/2\,,M_J=\pm 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|\pm 1,\mp 1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|0,\pm 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\pm 1,\mp 3/2\rangle \right. \\
&E\left(J=\frac{3}{2}\right)=\frac{3}{2}\kappa\lambda \quad \begin{cases} |J=3/2\,,M_J=\pm 1/2\rangle = \mp\frac{\sqrt{8}}{\sqrt{15}}|\pm 1,\mp 1/2\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{15}}|0,\pm 1/2\rangle \pm \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|\mp 1,\pm 3/2\rangle \\ |J=3/2\,,M_J=\pm 3/2\rangle = \pm\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|0,\pm 3/2\rangle \mp \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|\pm 1,\pm 1/2\rangle \end{cases} \\
&E\left(J=\frac{5}{2}\right)=-\frac{9}{4}\kappa\lambda \quad \begin{cases} |J=5/2\,,M_J=\pm 1/2\rangle = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}|\pm 1,\mp 1/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|0,\pm 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}|\mp 1,\pm 3/2\rangle \\ |J=5/2\,,M_J=\pm 3/2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|0,\pm 3/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|\pm 1,\pm 1/2\rangle \\ |J=5/2\,,M_J=\pm 5/2\rangle = |\pm 1,\pm 3/2\rangle \end{cases}
\end{aligned}
\qquad \textbf{(8.4)}
$$

2) Dans le cas contraire où la distorsion est grande devant le couplage spin-orbite ($|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$), celle-ci peut être considérée au premier ordre, et a pour effet de lever la dégénérescence du terme $^4T_{1g}$ en un état orbital singulet $^4A_{2g}$ $|0, M_S\rangle$ et un état orbital doublet ^4E_g $|\pm 1, M_S\rangle$. Le signe de Δ est alors crucial et va directement déterminer la nature de l'anisotropie magnétique attendue.

- Si Δ est positif, l'état fondamental est par définition l'état singulet $^4A_{2g}$ sans moment orbital et l'ion s'apparente alors à un système de spin pur $S = 3/2$. Le couplage spin-orbite, appliqué au second ordre, peut alors être décrit sous la forme d'un Zero-Field Splitting qui lève la dégénérescence du terme $^4A_{2g}$ en deux niveaux $|0, \pm 1/2\rangle$ et $|0, \pm 3/2\rangle$, comme l'indique la Figure 8-4.

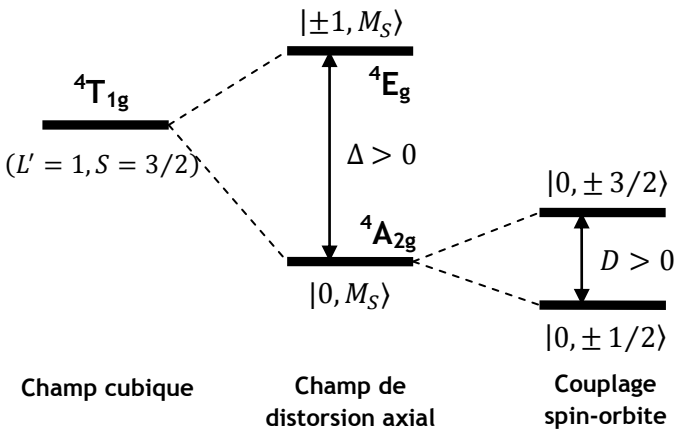


Figure 8-4 – Levée de dégénérescence du terme $^4T_{1g}$ dans le cas $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$ avec $\Delta > 0$.

On peut en effet montrer que les deux états $|J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle$ et $|J = 3/2\,, M_J = \pm 3/2\rangle$ de la Figure 8-3 tendent respectivement vers les états purs $|0, \pm 1/2\rangle$ et $|0, \pm 3/2\rangle$ quand $\Delta \gg \kappa|\lambda|$. Comme l'état $|0, \pm 1/2\rangle$ est celui de plus basse énergie, le signe du paramètre uniaxial D de ZFS est toujours positif et on s'attend dans ce cas à trouver un plan local de facile aimantation.

- Si le paramètre de distorsion Δ est négatif et tel que $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$, l'état fondamental est le doublet ^4E_g $|\pm 1, M_S\rangle$ et l'action du couplage spin-orbite (au second ordre) lève cette fois la dégénérescence de cet état en quatre doublets de Kramer équidistants (voir diagramme 8-3 pour $\Delta < 0$) ; le doublet $|\pm 1, \mp 3/2\rangle$ étant le fondamental comme l'indique la Figure 8-5. Dans le cas $\Delta < 0$, une forte contribution orbitale est donc attendue dans l'état fondamental, caractérisée par une anisotropie magnétique de type Ising (états $M_L = \pm 1$), c'est-à-dire un axe local de facile aimantation.

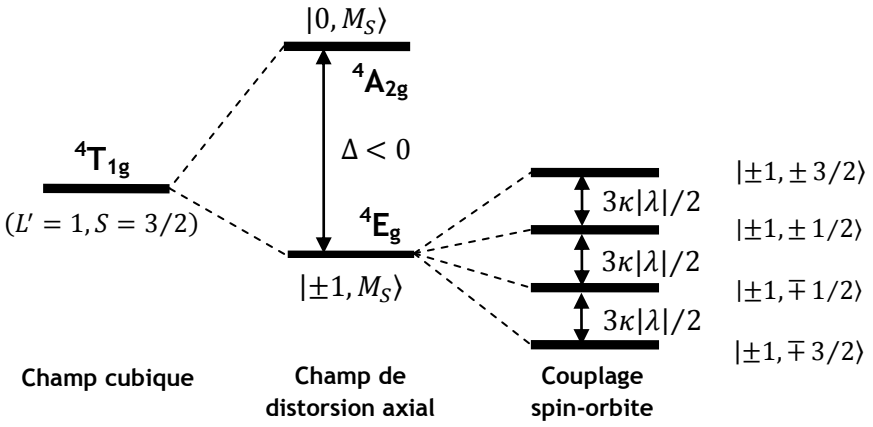


Figure 8-5 – Levée de dégénérescence du terme $^4T_{1g}$ dans le cas $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$ avec $\Delta < 0$.

8.2.1.3 - Modèle du spin effectif 1/2

Une approximation usuelle pour décrire le comportement magnétique des ions Co^{2+} Haut-Spin en symétrie octaédrique consiste à considérer que seul le doublet de Kramer fondamental $|J = 1/2\,, M_J = \pm 1/2\rangle$ est peuplé, ce qui n'est valide que pour une température inférieure à environ $30K$ [2] quelque soit la valeur de Δ. Comme cet état est dédoublé sous l'effet d'un champ magnétique, il peut être traité comme un état de spin effectif $S_{eff} = 1/2$. Les propriétés magnétiques peuvent alors être décrites par le hamiltonien phénoménologique suivant :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \mu_B \vec{g}_{eff} \boldsymbol{S}_{eff} \cdot \boldsymbol{B} \qquad \textit{(8.5)}$$

où $\vec{g}_{eff}$ est le tenseur de Landé associé au spin effectif. L'influence du moment orbital est directement incorporée dans les valeurs propres de $\vec{g}_{eff}$. Pour $\Delta = 0$, $\vec{g}_{eff}$ est isotrope et a pour valeur propre $g_{eff} = 4{,}33$ si $\kappa = 1$ [1]. Quand $\Delta > 0$, les deux valeurs propres sont telles que : $g_{eff,z} < g_{eff,\perp}$ et la condition inverse est vérifiée lorsque $\Delta < 0$ [10]. Cette approche du spin effectif est limitée puisqu'elle n'est valide à proprement parler qu'à très basse température, mais elle présente un énorme intérêt, notamment pour l'étude des systèmes polynucléaires de Co^{2+} [11-16].

8.2.2 – Complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin

Le traitement des propriétés magnétiques dans un complexe dinucléaire faisant intervenir au moins un ion magnétique pour lequel le moment orbital n'est pas éteint au premier ordre, est un sujet d'étude délicat. Aucun modèle général et communément accepté n'a pu être développé pour décrire parfaitement le comportement magnétique de tels complexes dinucléaires où une interaction d'échange existe entre les deux ions [1]. Ainsi, chaque exemple de ce type est traité de manière spécifique. Cependant, la grande majorité des études effectuées jusqu'à aujourd'hui portant sur ce type de problème traite le cas d'ions Co^{2+} en symétrie octaédrique ou quasi-octaédrique. Ainsi, différents modèles ont été proposés pour décrire ces systèmes qui reposent sur des approximations différentes et qui ont, par conséquent, des domaines de validité différents.

8.2.2.1 – Echange isotrope entre spins réels

La première approche a été proposée en 1971 par Lines et Ginsberg [8, 17] dans laquelle il est considéré que seul le couplage spin-orbite agit sur le terme fondamental $^4T_{1g}$ du champ de ligands octaédrique pour chaque ion Co^{2+}, tandis qu'un couplage d'échange isotrope (de type HDVV) est pris en compte entre les deux ions. Ce modèle n'est donc valide, à proprement parler, que si les deux ions Co^{2+} sont dans un environnement de haute-symétrie, parfaitement octaédrique, si bien qu'aucune anisotropie magnétique ne peut être introduite dans cette approche.

Plus récemment, en 2001, Sakiyama a introduit une anisotropie magnétique en prenant en compte une distorsion uniaxiale de l'octaèdre de coordination pour deux ions Co équivalents (approche exactement identique à celle des monomères) et considérant un échange isotrope entre les spins réels $S = 3/2$, dans l'approximation où le paramètre d'échange isotrope $\mathcal{J}$ est très petit devant l'écart d'énergie entre les deux premiers doublets de Kramer [18, 19]. Bien que ce modèle soit, par hypothèse, applicable sur toute la gamme de température, la question de sa validité se pose néanmoins puisqu'il a été montré qu'une interaction d'échange isotrope (de type HDVV) entre des ions dont le moment orbital n'est pas complètement éteint n'est en général pas applicable [20-23] (cf. section 3.2.2).

8.2.2.2 – Echange anisotrope entre spins effectifs 1/2

Une autre approche consiste à décrire l'interaction entre les ions Co^{2+} par un hamiltonien d'échange phénoménologique anisotrope entre les spins effectifs $1/2$, c'est-à-dire une interaction qui intervient seulement entre les doublets de Kramer de plus basse énergie. Ce type d'approche a été assez largement utilisée pour décrire les propriétés magnétiques des complexes polynucléaires de Co^{2+} à basse température [11-16]. Cette approche phénoménologique s'avère être la seule utilisable pour décrire de manière satisfaisante les systèmes étendus de Co^{2+}. Son principal inconvénient reste cependant le grand nombre de paramètres inconnus (composantes des tenseurs $\overleftrightarrow{\mathcal{J}}$ et $\overleftrightarrow{g}$). En 2003, une étude théorique a néanmoins permis de relier ces différents paramètres aux paramètres de base du problème, à savoir la constante de couplage spin-orbite, les paramètres de distorsion axiale et rhombique du champ cristallin et le facteur de réduction orbitale [24-26].

Modèle de Sakiyama pour les complexes dinucléaires de Co^{2+} Haut-Spin

En 2006, un modèle analytique complet a été élaboré par Sakiyama pour décrire la susceptibilité magnétique dans un composé dinucléaire de Co^{2+}, où une interaction d'échange anisotrope est considérée entre les deux spins effectifs $1/2$ des ions Cobalt en symétrie octaédrique et présentant chacun une distorsion uniaxiale [27-29]. Dans son modèle, en plus du couplage d'échange, le champ de distorsion uniaxiale et le couplage spin-orbite sont traités pour la première fois au même ordre de perturbation dans un complexe dinucléaire de Co^{2+}. Le hamiltonien utilisé pour décrire chacun des ions est celui donné par l'Eq. (8.1), et les deux ions Cobalt sont traités de manière similaire c'est-à-dire que les axes locaux de distorsion sont pris parallèles et que les paramètres « single-ion » sont fixés sur toute la gamme de température, tels que : $\Delta = \Delta_1 = \Delta_2$, $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ et $\kappa = \kappa_1 = \kappa_2$.

Dans le cadre de ce modèle, et bien que l'interaction d'échange entre les spins réels ait été supposée isotrope ($\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$), l'origine microscopique de l'anisotropie de l'interaction d'échange entre les spins effectifs $s = 1/2$ apparaît être liée à l'anisotropie « single-ion ». Comme les axes locaux d'anisotropie des deux Co sont considérés parallèles, alors l'anisotropie globale de la molécule est axiale et le hamiltonien qui permet de décrire l'interaction d'échange entre les spins effectifs se met sous la forme [27] :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff,z} s_{1,z} s_{2,z} - 2\mathcal{J}_{eff,\perp} s_{1,\perp} s_{2,\perp} \qquad \textbf{(8.6)}$$

où : $\mathcal{J}_{eff,z} = \alpha_z^2 \mathcal{J}$ et $\mathcal{J}_{eff,\perp} = \alpha_\perp^2 \mathcal{J}$. Le paramètre $\mathcal{J}$ désigne ici la constante de couplage entre les spins réels et α_z et $\alpha_\perp$ sont des coefficients associés à la fonction d'onde du doublet de Kramer fondamental pour les deux Co [27]. L'Eq. (8.6) peut également s'écrire sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff} \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 + D_{eff} s_{1,z} s_{2,z} \qquad \textbf{(8.7)}$$

où $\mathcal{J}_{eff} = \mathcal{J}_{eff,\perp}$ et $D_{eff} = \mathcal{J}_{eff,\perp} - \mathcal{J}_{eff,z}$. Cette interaction d'échange entre les doublets de Kramer fondamentaux a pour effet de générer un état singulet non magnétique et un état triplet ; ce dernier subissant à son tour un éclatement en un singulet et un doublet sous l'effet de l'anisotropie uniaxiale. Cet effet est montré dans la Figure 8-6. Le paramètre de Zero-Field Splitting associé à cet état triplet, noté D_{tri}, s'exprime en fonction du paramètre d'échange anisotrope D_{eff} par : $D_{tri} = D_{eff}/2$ [28]. En l'absence de distorsions uniaxiales locales, le terme D_{eff} s'annule et on retombe dans le cas d'un échange isotrope entre les spins effectifs. Dans ce cas particulier, on montre que $\alpha_z = \alpha_\perp = 5/3$ et $\mathcal{J}_{eff} = 25\mathcal{J}/9$ [27].

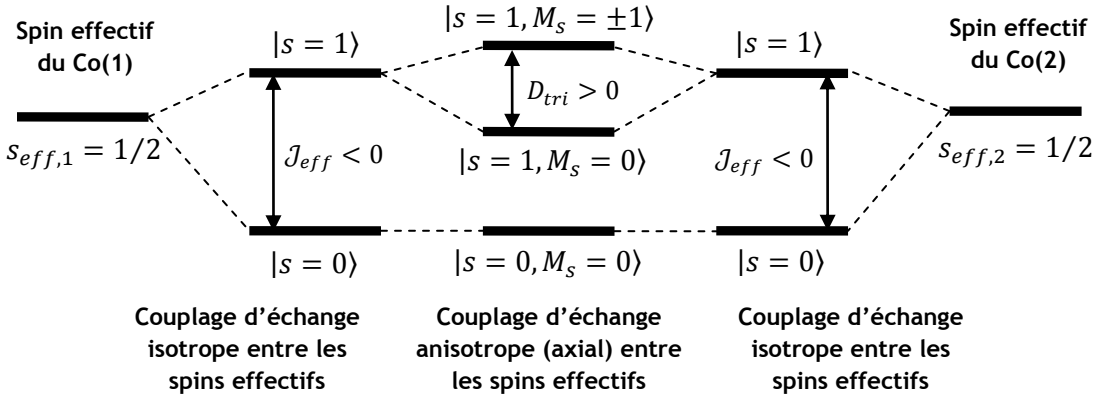


Figure 8-6 – Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie sous l'action du couplage d'échange entre les deux spins effectifs en symétrie axiale (dans le cas $\mathcal{J}_{eff} < 0$ et $D_{tri} > 0$).

Enfin, ce modèle théorique a été étendu au cas plus général où les axes locaux de distorsion des deux Co ne sont pas parallèles entre eux. Deux angles d'inclinaison ψ et ϕ ont donc été introduits pour décrire l'inclinaison des repères locaux (x', y', z') par rapport au repère moléculaire (x, y, z) [30]. L'anisotropie globale de la molécule doit cette fois faire intervenir un terme rhombique et le hamiltonien d'échange (8.6) s'écrit de manière plus générale, dans le repère (x, y, z) lié à la molécule :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff,z} s_{1,z} s_{2,z} - \mathcal{J}_{eff,x} s_{1,x} s_{2,x} - \mathcal{J}_{eff,y} s_{1,y} s_{2,y} \qquad \textbf{(8.8)}$$

ou encore :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff} \boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 + D_{eff} s_{1,z} s_{2,z} + E_{eff} s_{1,y} s_{2,y} \qquad \textbf{(8.9)}$$

avec : $\mathcal{J}_{eff} = \mathcal{J}_{eff,x}$, $D_{eff} = \mathcal{J}_{eff,x} - \mathcal{J}_{eff,z}$ et $E_{eff} = \mathcal{J}_{eff,x} - \mathcal{J}_{eff,y}$ [30]. C'est ce modèle élaboré par le Pr. Sakiyama que nous utiliserons par la suite pour décrire la susceptibilité magnétique dans notre étude du complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin.

8.3 - Etude d'un complexe mononucléaire de Co^{2+} Haut-Spin

8.3.1 - Présentation du composé et mesures structurales

Le premier composé moléculaire de Co^{2+} Haut-Spin que nous avons étudié $[Co(DMF)_6](BPh_4)_2$ est un complexe mononucléaire dans lequel l'ion Cobalt en symétrie octaédrique est entouré par six ligands DMF où $[DMF = N,N-diméthylformamide]$ [31]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pca2_1$ avec des paramètres de maille : $a = 30{,}240(1)$Å, $b = 9{,}239(1)$Å et $c = 22{,}073(1)$Å. La symétrie du complexe cationique $[Co(DMF)_6]^{2+}$ se rapproche de celle du groupe ponctuel S_6 comme le montre les Figures 8-7 et 8-8.

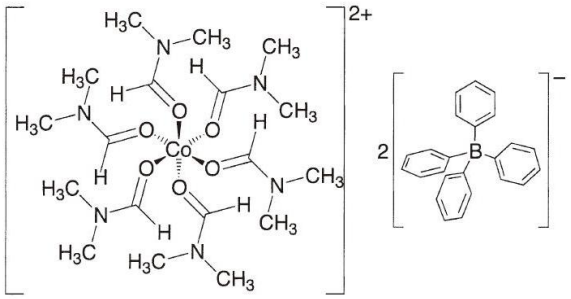


Figure 8-7 – Structure chimique du composé $[Co(DMF)_6](BPh_4)_2$ tirée de [31].

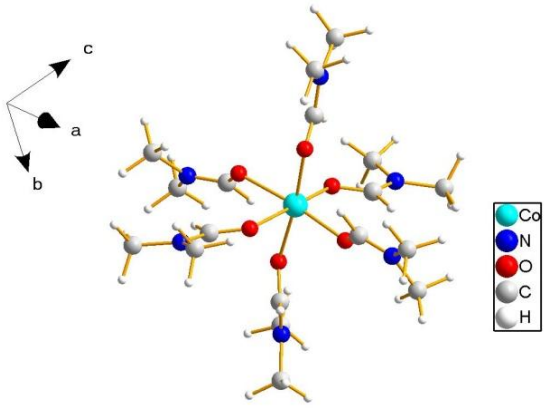


Figure 8-8 – Structure du complexe cationique $[Co(DMF)_6]^{2+}$.

Le composé a été synthétisé par l'équipe du Pr. Sakiyama à l'université Yamagata au Japon, en suivant le protocole décrit dans la référence [31]. Les mesures de diffraction de neutrons ont été

réalisées sur le plus gros monocristal obtenu, de taille $[4 \times 3 \times 3]\, mm^3$. Les mesures structurales ont été effectuées dans un premier temps aux rayons X à une température de 90K [31] puis en neutrons (non polarisés) au Laboratoire Léon Brillouin sur le diffractomètre 4-cercles 5C-2 pour une température de 10K.

		Structure Neutrons (10K)	Structure RX (90K)
	Atomes	Distance (Å) (déviation en % par rapport à la valeur moyenne 4,181Å)	Distance (Å) (déviation en % par rapport à la valeur moyenne 4,175Å)
Axes C_4	O1 - O4	4,1677(1) (-0,31%)	4,142(2) (-0.79%)
	O2 - O5	4,1599(2) (-0,50%)	4,193(2) (+0.43%)
	O3 - O6	4,2157(4) (+0,84%)	4,190(2) (+0.35%)
	Faces triangulaires	Distance (Å) (déviation en % par rapport à la valeur moyenne 2,414Å)	Distance (Å) (déviation en % par rapport à la valeur moyenne 2,410Å)
Axes C_3	O1-O2-O3 / O4-O5-O6	2,441(1) (+1,12%)	2,460(4) (+2.06%)
	O1-O2-O6 / O3-O4-O5	2,391(1) (-0,95%)	2,383(4) (-1.11%)
	O2-O3-O4 / O1-O5-O6	2,470(2) (+1,53%)	2,451(4) (+1.70%)
	O1-O3-O5 / O2-O4-O6	2,355(1) (-2,44%)	2,346(4) (-2.65%)

Tableau 8-9 – Longueurs des axes C_4 et C_3 de l'octaèdre de coordination, déterminées à partir des mesures de neutrons non polarisés (10K) et de RX (90K).

Ces mesures montrent que l'octaèdre de coordination du Co est régulier et assez proche d'un octaèdre parfait. Les trois axes C_4 de l'octaèdre sont en effet trouvés sensiblement de la même longueur, que ce soit en neutrons ou aux rayons X (déviations inférieures à 1%). Cependant, nous constatons l'existence un peu plus marquée, parmi les axes C_3, de deux axes d'élongation et deux axes de compression (voir Tableau 8-9). Ces distorsions restent cependant assez faibles (de l'ordre de quelques pourcents). Les quatre axes C_3 sont représentés sur la Figure 8-10 où les deux axes de compression sont représentés en noir et les deux axes d'élongation en vert.

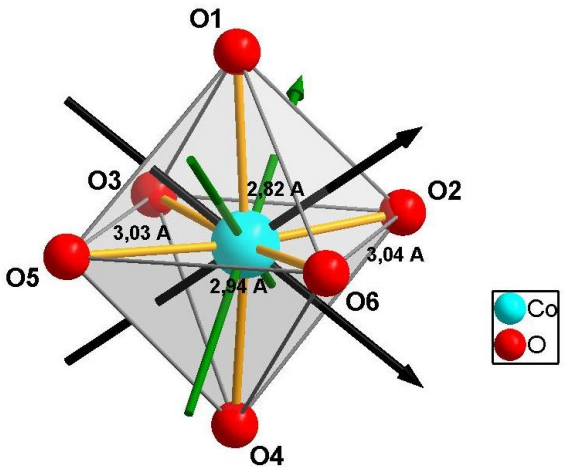


Figure 8-10 – Octaèdre de coordination de l'ion Co^{2+} et représentation des axes C_3 (compression en noir et élongation en vert), tiré de la structure neutrons (10K).

De ces légères distorsions trigonales, il en résulte que l'octaèdre de coordination se retrouve légèrement comprimé dans la direction O2-O3 et O5-O6 où les distances $O-O$ sont respectivement de 2,82Å et 2,94Å, et légèrement allongé dans la direction perpendiculaire O2-O6 et O3-O5 (respectivement 3,04Å et 3,03Å).

8.3.2 - Mesures de magnétométrie SQUID

Des mesures de magnétométrie ont été réalisées sur un monocristal par J.-F. Jacquot (CENG, Grenoble) et D. Luneau (LMI, Lyon), sur un SQUID Quantum Design au CEA Grenoble. L'échantillon a été placé sur un goniomètre permettant de faire tourner le cristal autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique, sur une gamme angulaire $[0° - 240°]$. Trois séries de mesures ont été effectuées autour des trois axes cristallographiques. Les données expérimentales ont toutes été corrigées de la susceptibilité diamagnétique calculée pour ce composé à $\chi_{dia} = -7{,}05 \times 10^{-4}\, cm^3/mol$ à partir des constantes de Pascal.

Les mesures résolues en angle autour des trois axes cristallographiques sont présentées en Figure 8-11. Ces mesures montrent que les axes magnétiques propres du cristal correspondent bien aux axes cristallographiques, comme attendu pour un composé orthorhombique. De plus, nous observons que $\chi_a > \chi_b > \chi_c$ ce qui signifie que l'axe a correspond à l'axe de facile aimantation à l'échelle du cristal, tandis que l'axe c est l'axe de difficile aimantation. Nous constatons néanmoins que la valeur de la susceptibilité magnétique trouvée pour $c \| B$ est différente d'après les mesures en rotation autour des axes a et b (points marqués (3) et (4) dans la Figure 8-11). Cette différence est très certainement liée à une mauvaise orientation du cristal, probablement lors de la mesure autour de l'axe a (courbe rouge).

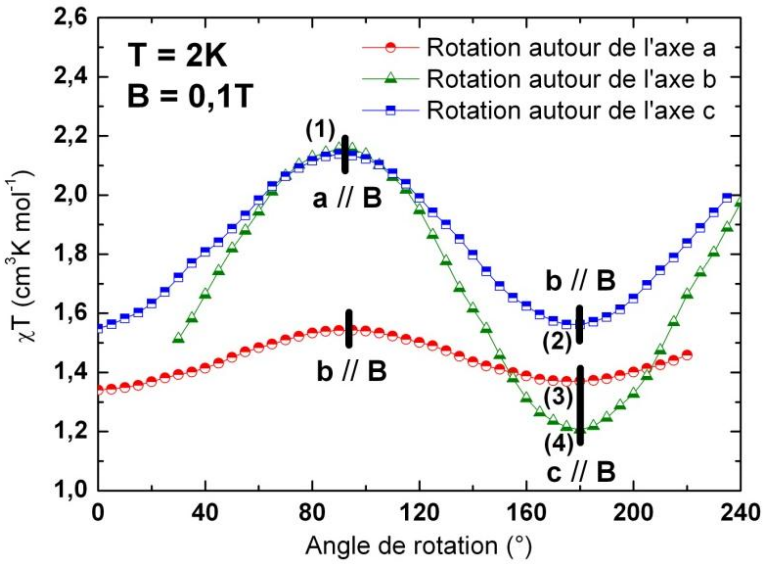


Figure 8-11 – Evolution du produit χT en fonction de l'angle de rotation autour des trois axes cristallographiques $(2K, 0, 1T)$.

La dépendance en température du produit χT suivant les trois axes cristallins et sous un champ de $0{,}1\ T$ est montrée dans la Figure 8-12. Ces mesures ont été effectuées aux points (1) $a \| B$, (2) $b \| B$ et (3) $c \| B$, reportés dans la Figure 8-11. La moyenne de ces trois mesures, qui est équivalente à une mesure sur poudre (courbe noire sur la Figure 8-12), montre une valeur de χT égale à $2{,}99\, cm^3K/mol$ à 300K. Cette valeur est supérieure à la valeur de $1{,}875\, cm^3K/mol$ attendue pour un spin $S = 3/2$ seul et relativement proche de la valeur $3{,}375\, cm^3K/mol$ attendue si ce moment de spin et le moment orbital $(L = 3)$ existaient indépendamment. Nous observons suivant chacune des directions la décroissance de χT quand la température diminue, et la valeur moyenne atteint $1{,}68\, cm^3K/mol$ à 2K. Cette déviation par rapport à un comportement purement paramagnétique peut être attribuée au couplage spin-orbite qui intervient au premier ordre dans l'état fondamental $^4T_{1g}$.

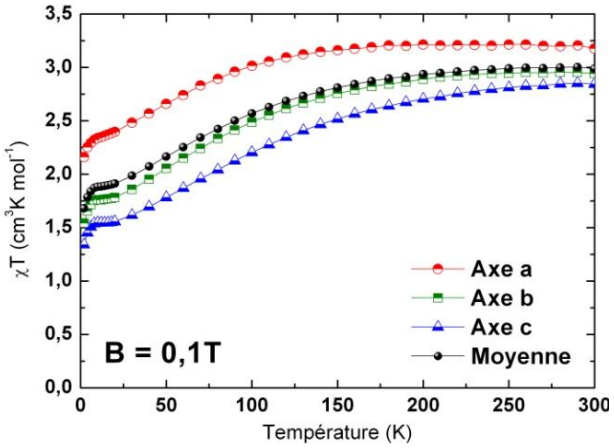


Figure 8-12 – Evolution du produit χT en fonction de la température sous un champ de $0,1T$.

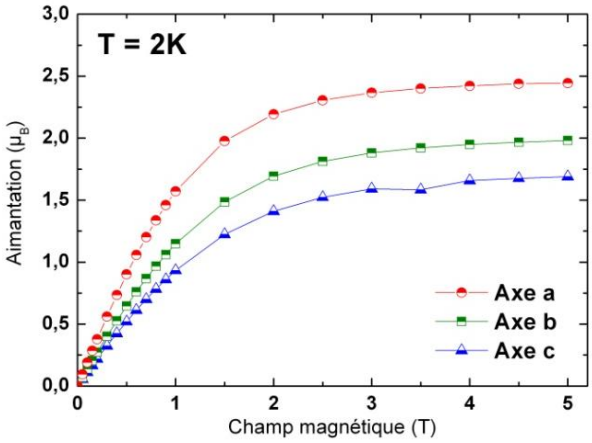


Figure 8-13 – Courbes d'aimantation mesurées à $2K$.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, mesurée à $2K$, sont présentées en Figure 8-13. Nous constatons immédiatement que l'axe a est bien l'axe de facile aimantation du cristal (moment à saturation de $2{,}45\mu_B$ par Co à $5T$), tandis que l'axe c correspond à l'axe de difficile aimantation ($1{,}69\mu_B$ à $5T$). Il est à noter que la mesure de la courbe d'aimantation pour l'axe $c\|B$ a été réalisée au point (3) (cf. Figure 8-11), ce qui signifie que l'on surestime très certainement la valeur de l'aimantation suivant cette direction. L'ensemble de ces mesures effectuées sur un monocristal montrent donc clairement l'existence d'une anisotropie magnéto-cristalline dans ce composé.

8.3.3 - Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND)

Nous avons ensuite réalisé les mesures de diffraction de neutrons polarisés sur ce composé en champ magnétique faible ($1T$), dans le but de déterminer le tenseur de susceptibilité locale sur le site du Co en utilisant la méthode décrite précédemment. Ces expériences ont été réalisées sur le diffractomètre à neutrons chauds 5C-1 ($\lambda = 0{,}84$Å) au Laboratoire Léon Brillouin.

Les rapports de flipping ont été collectés à $2K$ pour trois directions différentes du champ magnétique appliqué, notées **(1)**, **(2)** et **(3)**, dans le but de pouvoir affiner simultanément les six composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité sur le Co. Pour réaliser l'affinement, le facteur de forme magnétique du Co a été pris sphérique et déterminé à partir de l'expression paramétrée donnée par Brown [32]. Le facteur de structure nucléaire pour chaque réflexion de Bragg est déduit de la structure à 10K déterminée auparavant sur le même cristal. La polarisation du faisceau de neutrons incidents sur 5C-1 a été préalablement estimée à la valeur $P^+ = P^- = 0{,}88$.

Le résultat complet de l'affinement des six composantes indépendantes du tenseur, effectué à l'aide du programme CHILSQ [33] sur l'ensemble des trois jeux de rapports de flipping, est montré dans le Tableau 8-14. Dans ce tableau, les composantes du tenseur de susceptibilité et du champ magnétique sont données dans la base orthonormée $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$ liée au repère cristallographique $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$.

Collecte	(1)	(2)	(3)
Direction du champ magnétique appliqué (1T)	$B = \begin{pmatrix} -0{,}845 \\ 0{,}522 \\ 0{,}072 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} 0{,}836 \\ 0{,}549 \\ 0{,}017 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} -0{,}499 \\ -0{,}243 \\ 0{,}832 \end{pmatrix}$
Résultat de l'affinement du tenseur de susceptibilité sur le Co (μ_B/T)	$\overleftrightarrow{\chi}_{\substack{Co \\ (i,j,k)}} = \begin{pmatrix} 1{,}594(70) & -0{,}264(92) & -0{,}394(98) \\ -0{,}264(92) & 1{,}02(15) & 0{,}40(30) \\ -0{,}394(98) & 0{,}40(30) & 0{,}651(80) \end{pmatrix}$		
Nombre de raies de Bragg indépendantes utilisées pour l'affinement	118	168	102
χ^2	11,8	13,2	8,97

Tableau 8-14 – Résultats de l'affinement du tenseur de susceptibilité locale à $2K$.

Les vecteurs propres, toujours exprimés dans la base $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$, et les valeurs propres associées (données en μ_B/T) sont présentés dans le Tableau 8-15.

Vecteurs propres $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$	Valeurs propres	Déviation (%) par rapport à $[\chi_1 + \chi_2 + \chi_3]/3$
$\begin{pmatrix} -0{,}822 \\ 0{,}417 \\ 0{,}388 \end{pmatrix}$	$\chi_1 = 1{,}914\,\mu_B/T$	+75,9%
$\begin{pmatrix} 0{,}540 \\ 0{,}787 \\ 0{,}300 \end{pmatrix}$	$\chi_2 = 0{,}991\,\mu_B/T$	-8,9%
$\begin{pmatrix} 0{,}181 \\ -0{,}456 \\ 0{,}872 \end{pmatrix}$	$\chi_3 = 0{,}360\,\mu_B/T$	-66,9%

Tableau 8-15 – Valeurs propres et vecteurs propres du tenseur de susceptibilité du Co.

Nous remarquons l'existence de trois valeurs propres très différentes avec un axe local de facile aimantation $\chi_1 = 1{,}914\,\mu_B/T$ et un axe de difficile aimantation $\chi_3 = 0{,}360\,\mu_B/T$. En traçant l'ellipsoïde magnétique associé au tenseur de susceptibilité du Cobalt dans la Figure 8-16, nous constatons en effet qu'il possède une forme nettement allongée dans la direction associée à χ_1.

Si nous voulons nous rapporter à un modèle d'anisotropie uniaxiale, le fait que la valeur propre la plus élevée ($\chi_1 = 1{,}914\,\mu_B/T$) soit également la plus éloignée (en valeur absolue) de la moyenne des trois valeurs propres $[\chi_1 + \chi_2 + \chi_3]/3 = 1{,}088\,\mu_B/T$ (voir Tableau 8-15) montre l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation qui domine légèrement dans ce complexe. Les deux autres directions peuvent alors être assimilées un plan local de difficile aimantation : $\chi_\perp = (\chi_2 + \chi_3)/2 = 0{,}68\,\mu_B/T$.

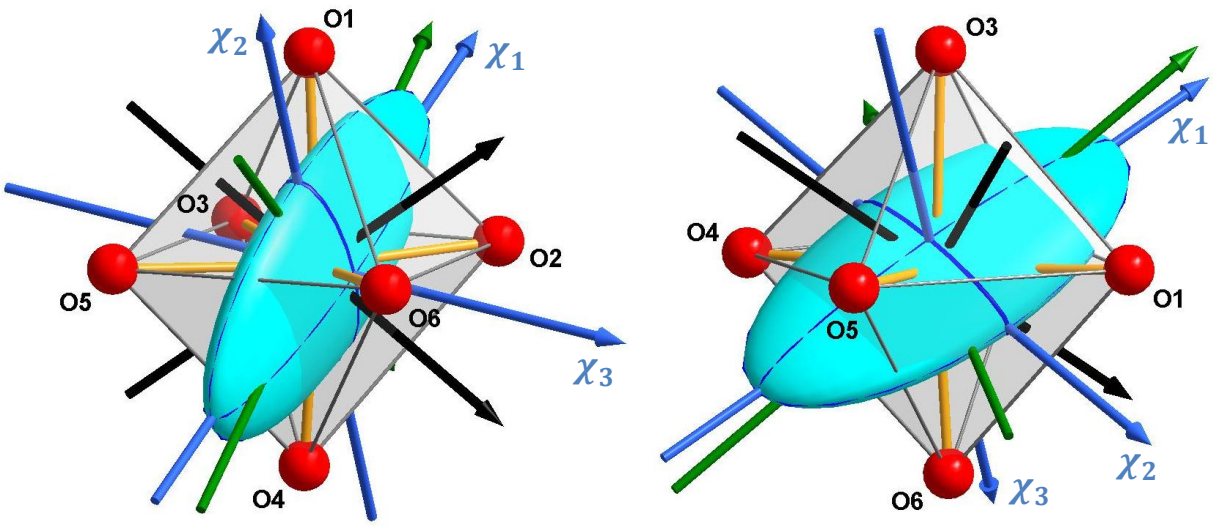


Figure 8-16 – Représentations de l'ellipsoïde de susceptibilité magnétique à l'intérieur de l'octaèdre de coordination du Co à $2K$. Les axes verts et noirs sont respectivement les axes d'élongation et de compression trigonales déjà indiqués dans la Figure 8-10. Les axes bleus désignent les directions magnétiques propres χ_1, χ_2 et χ_3.

Nous remarquons sur la Figure 8-16 que l'axe local de difficile aimantation χ_3 est quasiment parallèle à la direction de compression O2-O3 ou O5-O6 de l'octaèdre que nous avions mentionnée auparavant. Cette direction est en effet comprise entre les deux axes de compression trigonale. Dans le même temps, les deux autres directions magnétiques propres χ_1 et χ_2 sont évidemment contenues dans le plan perpendiculaire à cette direction de compression. Surtout, nous constatons, de manière assez remarquable, que l'axe local de facile aimantation χ_1 coïncide quasiment avec l'axe d'élongation trigonale de l'octaèdre (O1-O2-O3 / O4-O5-O6). Nous trouvons un angle d'environ 8,1° entre les deux, qui se situe vraisemblablement dans les barres d'erreur expérimentales.

A noter que l'affinement du tenseur sur le Cobalt a également été réalisé en considérant les premiers voisins ($O1 - O6$). Des populations de spin à peine significatives sont trouvées sur les Oxygènes $O4$, $O5$ et $O6$, mais les composantes du tenseur sur le Cobalt ne sont que très légèrement modifiées et les directions et valeurs propres ne sont pas changées.

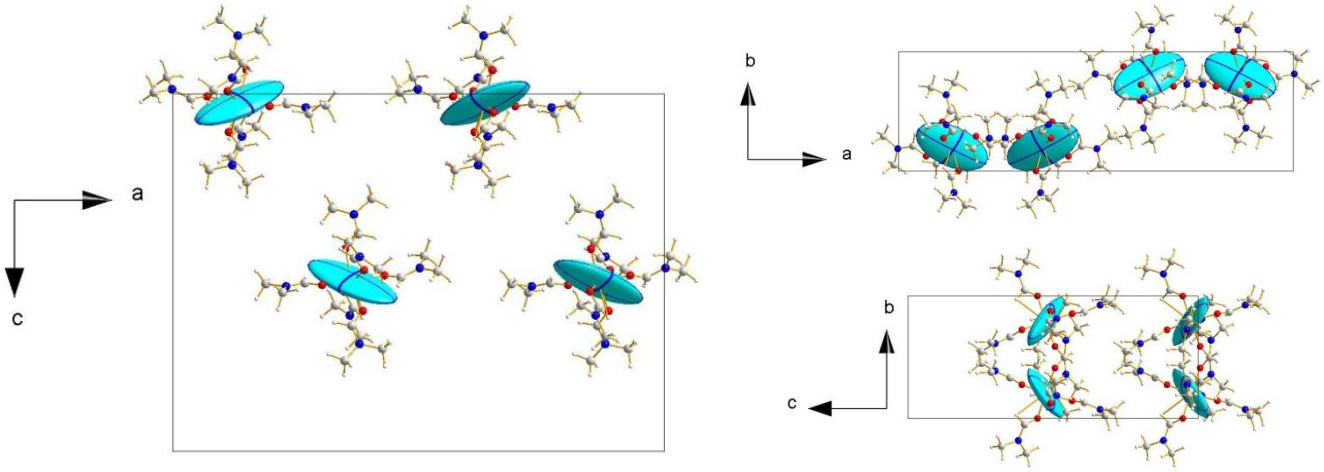


Figure 8-17 – Projections de la maille élémentaire dans les trois directions cristallographiques à $2K$.

On montre dans la Figure 8-17, la représentation des ellipsoïdes magnétiques sur les quatre sites de Co dans la maille (qui sont reliés par les opérations de symétrie du cristal), en projection suivant les trois directions cristallographiques. Sur ces différentes projections, nous voyons assez clairement que les axes moléculaires de facile aimantation sont préférentiellement orientés suivant l'axe a, tandis que le plan (b, c) constitue un plan de difficile aimantation.

Afin de préciser ce constat et de comparer les résultats obtenus par PND, à l'échelle atomique, aux mesures macroscopiques de magnétométrie, nous pouvons construire un tenseur de susceptibilité « bulk » comme la somme des quatre tenseurs locaux de la maille. Dans la base $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ ce tenseur prend la forme suivante :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{maille} = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{4} \overleftrightarrow{\chi}_i = \begin{pmatrix} 1{,}594(70) & 0 & 0 \\ 0 & 1{,}02(15) & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}651(80) \end{pmatrix} [\mu_B/T] \qquad \textbf{(8.10)}$$

Comme attendu, nous constatons que la structure orthorhombique du cristal impose que ce tenseur soit diagonal dans la base liée au repère cristallographique. En effet, de par la symétrie du cristal, les composantes extra-diagonales des tenseurs locaux s'annulent quand on les somme deux à deux. Nous retrouvons alors sur le tenseur final de la maille les mêmes composantes diagonales que pour les tenseurs locaux. Les résultats de diffraction de neutrons polarisés sont donc en accord avec ceux obtenus par magnétométrie, à savoir que l'axe a est l'axe de facile aimantation à l'échelle du cristal (avec une susceptibilité magnétique égale à $\chi_a = 1{,}59(7)\,\mu_B/T$) tandis que l'axe c correspond à l'axe cristallographique de difficile aimantation ($\chi_c = 0{,}65(8)\,\mu_B/T$). Ces valeurs trouvées par PND selon les axes a, b et c sont comparées aux courbes d'aimantation mesurées au magnétomètre à SQUID dans la Figure 8-18. Nous représentons les résultats de PND sous la forme de points d'aimantation à $1T$ (champ pour lequel ont été réalisées les mesures) auxquels est associée leur barre d'erreur. Nous trouvons finalement des résultats parfaitement comparables pour les axes a et b mais nous trouvons une aimantation et donc une susceptibilité magnétique plus petite aux neutrons suivant l'axe c. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé dans la section 8.3.2, une forte incertitude concerne la courbe d'aimantation mesurée au SQUID suivant cet axe c, où nous suspectons une mauvaise orientation du cristal.

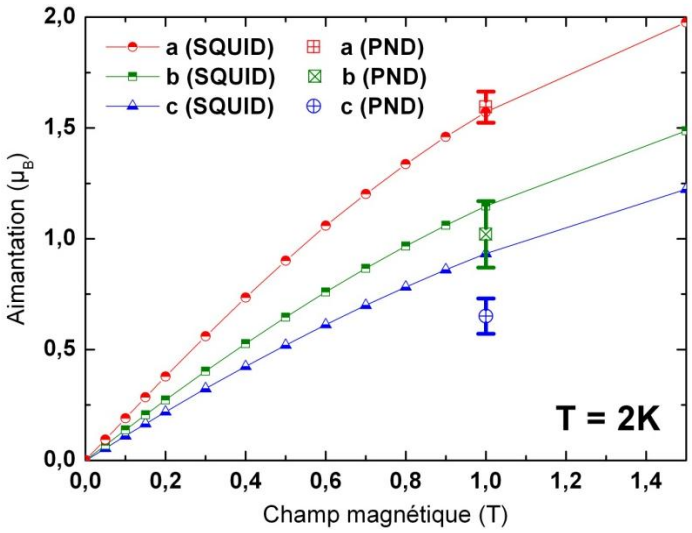


Figure 8-18 – Comparatif des résultats obtenus à $2K$ par magnétométrie SQUID (courbes continues) et par diffraction de neutrons polarisés (points à $1T$).

Les résultats obtenus à partir de ces deux techniques (SQUID et PND) nécessitent d'être discutés. Les mesures SQUID ont l'avantage de pouvoir déterminer la valeur du moment magnétique global avec une très grande précision, mais l'orientation du cristal au cours de ces mesures peut être assez approximative, notamment du fait de la mise en place manuelle de l'échantillon selon l'orientation désirée et de la précision du goniomètre. Nous rencontrons la situation inverse au cours des expériences de PND, où la direction du champ magnétique appliqué est connue avec une grande précision relativement aux axes cristallographiques (puisque déterminée à partir de la matrice d'orientation du cristal), mais où l'incertitude sur la valeur du moment magnétique reste importante et caractérisée par de grandes barres d'erreur (comme indiqué en Figure 8-18).

8.3.4 - Comparaison à la simulation théorique et conclusions

A partir de ces résultats de PND, nous pouvons tenter de rendre compte des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur monocristal, à partir d'un modèle d'anisotropie uniaxiale utilisant le hamiltonien donné par l'Eq. (8.1) auquel est ajouté l'opérateur Zeeman :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \Delta\left(\hat{L}_z{}^2 - \frac{2}{3}\right) - \frac{3}{2}\kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + \mu_B\left(-\frac{3}{2}\kappa\boldsymbol{L} + g_S\boldsymbol{S}\right)\cdot\boldsymbol{B} \qquad \textit{(8.11)}$$

D'après les mesures de PND, nous savons que l'axe principal d'anisotropie (axe z) doit être pris suivant l'axe trigonal (O1-O2-O3 / O4-O5-O6). A partir de cette considération, le meilleur ajustement des courbes de susceptibilité magnétique, effectué par le Pr. Sakiyama, est montré dans la Figure 8-19. Les paramètres obtenus sont : $\Delta = -191\ cm^{-1}$, $\lambda = -163\ cm^{-1}$ et $\kappa = 0{,}78$. La valeur négative trouvée pour le paramètre Δ signifie bien, comme nous l'avons indiqué dans la section théorique 8.2.1.2, que cet axe trigonal correspond à un axe moléculaire de facile aimantation. De plus, le fait que la valeur de Δ soit assez faible en valeur absolue (du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite $|\Delta| \sim |\lambda|$) signifie que cet axe local de facile aimantation est relativement peu prononcé, en parfait accord avec ce qui est trouvé par PND. Dans cette approche d'anisotropie uniaxiale, les mesures de PND donnent en effet les résultats suivants : $\chi_z = \chi_1 = 1{,}914\,\mu_B/T$ et $\chi_\perp = (\chi_2 + \chi_3)/2 = 0{,}68\,\mu_B/T$.

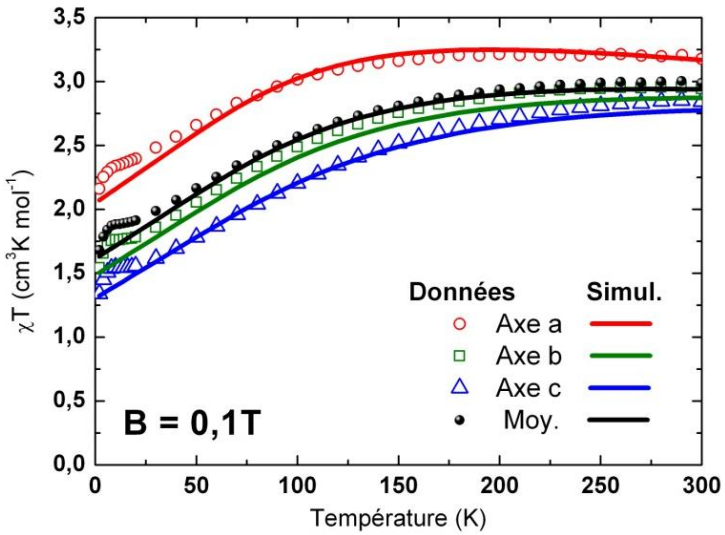


Figure 8-19 – Résultat de l'ajustement opéré sur les courbes de susceptibilité magnétique utilisant l'Eq. (8.11).

Finalement, l'ajustement des courbes de susceptibilité par ce modèle théorique est satisfaisant et semble montrer que l'approximation d'une anisotropie uniaxiale est valide dans ce composé. Cependant, nous constatons que ce modèle ne permet pas de rendre compte du petit plateau observé à basse température (aux alentours de $15K$) sur les courbes de susceptibilité. Ce plateau peut probablement trouver son origine dans des interactions intermoléculaires.

D'après la valeur des paramètres trouvée à partir de l'ajustement, la transition magnétique entre l'état fondamental $|J = 1/2, M_J = \pm 1/2\rangle$ et le premier état excité $|J = 3/2, M_J = \pm 1/2\rangle$ (voir section 8.2.1.2) est attendue vers $\delta E = 246\, cm^{-1} = 30{,}5\, meV$ dans ce composé. Une bonne manière de confirmer l'ensemble de ces résultats serait d'effectuer des mesures de spectroscopie, par exemple de diffusion inélastique de neutrons (INS) sur un spectromètre thermique.

En conclusion, les mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) utilisant l'approche du tenseur de susceptibilité locale montrent, dans ce complexe mononucléaire de Co^{2+} Haut-Spin, l'existence d'un axe local de facile aimantation, trouvé très proche de l'axe d'élongation trigonale (O1-O2-O3 / O4-O5-O6) de l'octaèdre de coordination du Cobalt. Ainsi, ces mesures prouvent que cet axe particulier joue un rôle essentiel dans l'anisotropie des propriétés magnétiques de ce complexe, puisqu'il oriente l'axe moléculaire de facile aimantation. Une relation magnéto-structurale claire a donc été mise en évidence dans ce composé.

Les mesures SQUID ont permis de déterminer la valeur des susceptibilités magnétiques propres du cristal suivant les trois directions cristallographiques, mais ne permettent ici en aucun cas d'accéder à l'anisotropie magnétique locale (car la symétrie triclinique du site du Cobalt est inférieure à la symétrie du cristal). Nous trouvons que le tenseur de susceptibilité magnétique du cristal, obtenu à partir des mesures de PND, est compatible avec les mesures SQUID effectuées suivant les différents axes cristallographiques.

8.4 - Etude d'un complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin

Nous avons réalisé une étude similaire sur un complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin $[Co_2(sym - \mathrm{hmp})_2](BPh_4)_2$ où *sym*–hmp$^-$ = 2,6 – bis[(2-hydroxyethyl)methylaminomethyl] – 4 – methylphenolate, dans lequel les deux ions Cobalt sont également en symétrie octaédrique distordue et admettent en plus un couplage d'échange antiferromagnétique. Des mesures antérieures de magnétométrie et de diffraction de neutrons polarisés à fort champ ($7T$) ont été effectuées sur ce composé en 2011 par Borta et al. [34, 35]. Notre présente analyse de PND en champ faible ($1T$), qui a pour but de déterminer les tenseurs de susceptibilité locale sur les deux ions de Co, constitue donc une continuation de cette étude et nous allons rappeler ici, dans un premier temps, les résultats (des mesures structurales et magnétiques) déjà obtenus pour ce composé.

8.4.1 - Présentation du composé et mesures structurales

La structure obtenue en diffraction de neutrons non-polarisés à $20K$ sur le diffractomètre 4-cercles 5C-2 montre que ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $(C2/c)$ avec des paramètres de maille : $a = 22{,}823(5)$Å, $b = 19{,}155(5)$Å, $c = 17{,}585(5)$Å et $\beta = 96{,}43(5)°$ [34, 35]. Les cations $[Co_2(sym-\text{hmp})_2]^{2+}$ présentent un axe de symétrie C_2 le long de l'axe $Co-Co$; ces axes coïncidant également avec l'axe b du cristal. Comme le montre la Figure 8-20, les deux ions Co^{2+} sont chacun au centre d'un octaèdre distordu formé par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote. Ils sont liés entre eux via les deux oxygènes pontants $(O19)$.

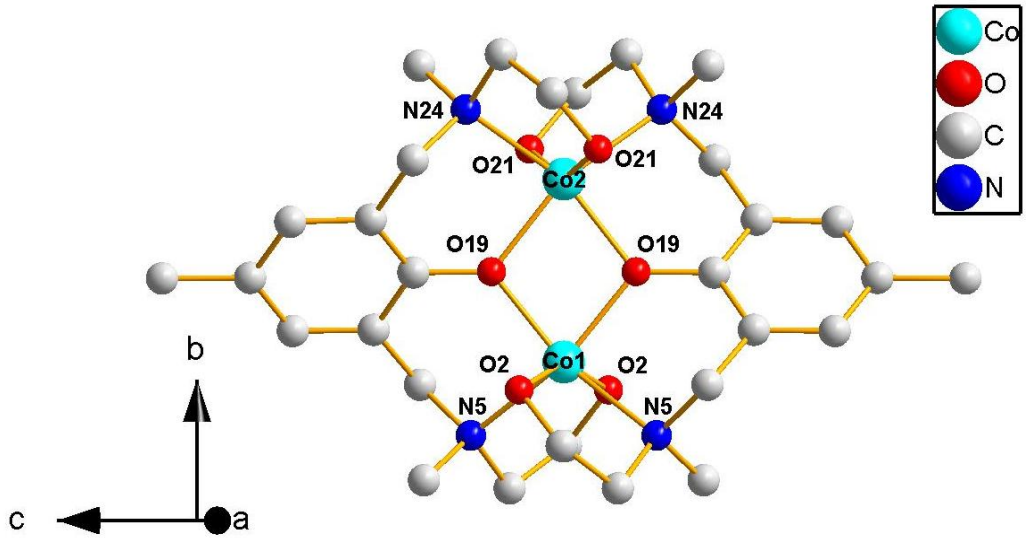


Figure 8-20 – Structure du complexe cationique $[Co_2(sym-\text{hmp})_2]^{2+}$ [35]. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Les deux ions Co^{2+} et les deux oxygènes pontants sont contenus dans un plan remarquable de la molécule. Ce plan est mis en évidence dans la Figure 8-21. Nous verrons par la suite que ce plan moléculaire semble jouer un rôle important dans l'anisotropie des propriétés magnétiques globales de ce complexe.

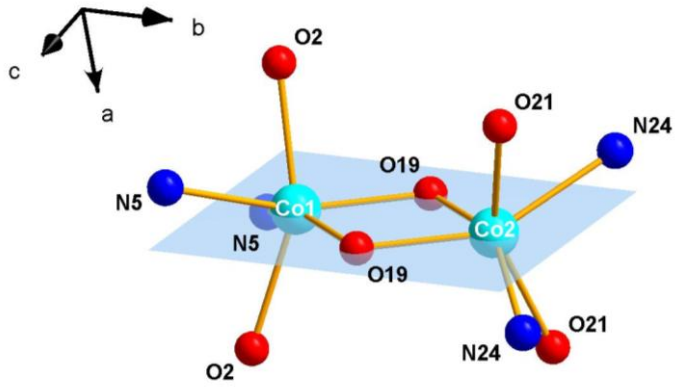


Figure 8-21 – Représentation du plan du pont moléculaire.

Si nous regardons de plus près les géométries de coordination des deux Co, nous constatons qu'elles sont très proches puisque les angles et les distances inter-atomiques répertoriés dans le Tableau 8-22, sont très similaires dans les deux cas.

Paramètres de maille (20K)	$a = 22{,}823(5)$Å, $b = 19{,}155(5)$Å, $c = 17{,}585(5)$Å, $\beta = 96{,}43(5)°$		
Octaèdre autour du Co1		**Octaèdre autour du Co2**	
$d_{Co1-O19}$ (Å)	2,028(1)	$d_{Co2-O19}$ (Å)	2,059(1)
d_{Co1-O2} (Å)	2,156(5)	$d_{Co2-O21}$ (Å)	2,157(5)
d_{Co1-N5} (Å)	2,252(7)	$d_{Co2-N24}$ (Å)	2,233(7)
d_{N5-N5} (Å)	3,699(4)	$d_{N24-N24}$ (Å)	3,746(1)
d_{O2-O2} (Å)	4,200(6)	$d_{O21-O21}$ (Å)	4,184(6)
$\alpha_{O19-Co1-O19}$ (°)	77,8(1)	$\alpha_{O19-Co2-O19}$ (°)	76,4(1)
$\alpha_{O2-Co1-O2}$ (°)	153,8(2)	$\alpha_{O21-Co2-O21}$ (°)	151,8(1)
$\alpha_{N5-Co1-N5}$ (°)	110,5(1)	$\alpha_{N24-Co2-N24}$ (°)	114,0(1)

Tableau 8-22 – Distances et angles caractéristiques des octaèdres de coordination autour des ions $Co1$ et $Co2$, tirés de la structure déterminée aux neutrons (20K).

Nous remarquons cependant, d'après les données structurales, que ces géométries locales sont inclinées l'une par rapport à l'autre d'un angle de 37° autour de l'axe $Co - Co$. Ceci est clairement mis en évidence sur la vue en projection dans le plan (a, c) montrée dans la Figure 8-23(b). Néanmoins, nous constatons que les octaèdres de coordination ne sont pas inclinés suivant n'importe quelle direction, mais de manière symétrique par rapport à la normale à ce plan (voir Figure 8-23). En première approximation, nous pourrons donc considérer que les deux Co ont exactement le même environnement (distances $Co - N$ et $Co - O$ semblables) mais incliné d'un angle structural égal à 37°.

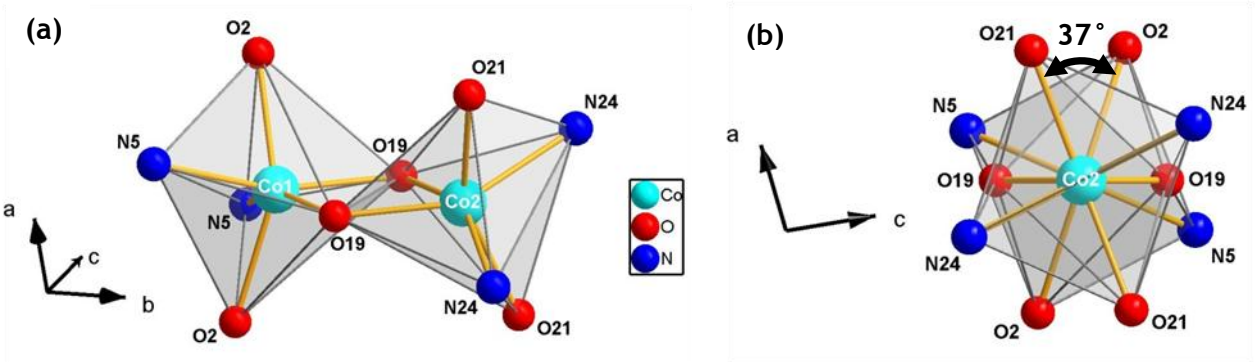


Figure 8-23 – Représentations des octaèdres de coordination (a) : vue en perspective ; (b) : vue en projection dans le plan (a, c).

Au niveau de la maille, le groupe d'espace $C2/c$ implique l'existence d'un centre d'inversion, d'un axe de symétrie C_2 parallèle à l'axe b ou encore des axes $Co - Co$ et d'un plan de glissement. Les deux sites de Co sont alors en position spéciale dans la maille, avec une symétrie locale monoclinique. Ceci constitue une caractéristique très intéressante du point de vue des propriétés magnétiques locales. Le fait que la symétrie locale sur les sites de Co soit la même que la symétrie du cristal implique en effet que le tenseur de susceptibilité du cristal correspond exactement à la somme des deux tenseurs locaux. Autrement dit, étudier les propriétés magnétiques macroscopiques du cristal revient à étudier les propriétés magnétiques d'une molécule individuelle. Nous utiliserons cette propriété par la suite, pour déterminer, à partir de mesures de magnétométrie SQUID, le tenseur de susceptibilité magnétique moléculaire.

L'empilement des molécules est montré dans la Figure 8-24 en projection suivant les axes cristallographiques a et b.

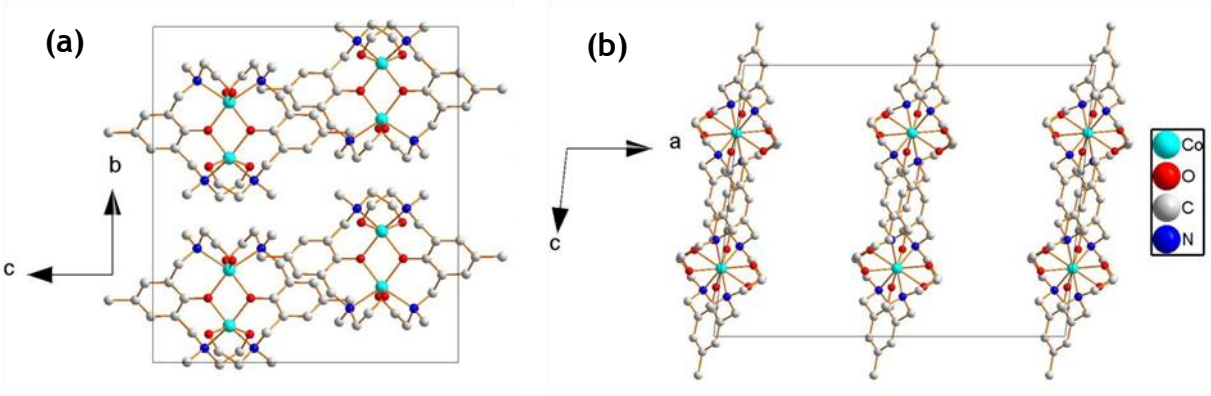


Figure 8-24 – Représentations de la maille élémentaire en projection (a) suivant l'axe a et (b) suivant l'axe b.

Au cours de notre étude, nous serons amenés à utiliser différents axes de coordonnées, à savoir un repère moléculaire (x, y, z) associé à la structure globale de la molécule, deux repères locaux (x_i', y_i', z_i') associés respectivement aux ions $Co(i)$ $(i = 1, 2)$ et un système $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ lié au repère cristallographique, dans lequel sera réalisé l'affinement des tenseurs de susceptibilité. Ces différents repères sont représentés dans la Figure 8-25. L'axe y du repère moléculaire correspond à l'axe $Co - Co$, tandis que l'axe z est celui passant par les deux oxygènes pontants $O19$ du complexe. Enfin, l'axe x désigne donc l'axe perpendiculaire au plan du pont de la molécule. Nous avons vu que l'axe $Co - Co$ (axe y) coïncide également avec l'axe b du cristal. Les axes cristallographiques a et c se retrouvent proches des axes moléculaires respectifs x et z, comme le montre la Figure 8-25 (b). Enfin, comme nous le verrons dans la section 8.4.4, les repères locaux sont définis tels que $y_i' = y = b$ et un angle d'inclinaison ψ est défini entre les axes z_i' et z.

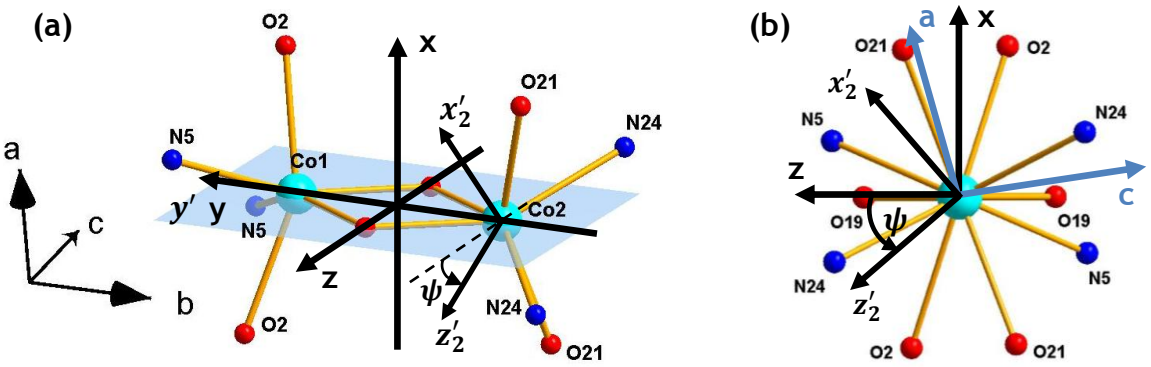


Figure 8-25 – Définition du repère moléculaire (x, y, z), du repère local sur le Co2 (x_2', y_2', z_2') et du repère cristallographique (a, b, c) représentés (a) en perspective ; (b) en projection dans la plan perpendiculaire à $y = y_2' = b$ [34].

8.4.2 - Mesures de magnétométrie SQUID

Des mesures de magnétométrie SQUID ont dans un premier temps été réalisées par Borta et al. [34, 35] à la fois sur un échantillon de poudre et sur un monocristal. Ces résultats antérieurs sont présentés dans les sections 8.4.2.1 et 8.4.2.2. Dans le cadre de notre présente étude à bas champ,

nous avons également été amenés à effectuer des mesures résolues en angle autour de l'axe b du cristal, qui sont exposées dans la section 8.4.2.3.

8.4.2.1 - Mesures sur poudre

Les résultats des mesures effectuées sur un échantillon de poudre, sont présentés dans les Figures 8-26 et 8-27.

La susceptibilité magnétique montre une dépendance en température assez particulière puisque nous remarquons l'existence d'un palier au-dessous de $50K$ suivi d'une forte remontée à très basse température. Ce comportement en température avait déjà été observé en 2007 par Sakiyama et al. sur le même complexe $[Co_2(sym-\mathrm{hmp})_2]^{2+}$ qui cristallisait dans une autre phase triclinique [30]. Cette forte remontée de la susceptibilité avait dans un premier temps été attribuée à la présence d'impuretés paramagnétiques, mais devant la reproductibilité des mesures, une analyse théorique plus poussée a montré que ce comportement est en réalité parfaitement expliqué par l'existence d'un angle d'inclinaison entre les axes de distorsion locaux des deux Co [30]. Nous reviendrons sur cet effet dans la description du modèle théorique, dans la section 8.4.4.2.

Dans l'insert de la Figure 8-26, nous voyons que le produit χT décroit fortement quand la température diminue. Cette décroissance qui intervient à haute température est liée à la fois au couplage spin-orbite du premier ordre (anisotropie « single-ion ») mais aussi – à basse température, au-dessous de $50K$ – à l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux Co, ce qui conduit à un état fondamental non-magnétique. Le produit χT passe ainsi d'une valeur de $5{,}85\,cm^3K/mol$ à $300K$ (comprise entre $3{,}75\,cm^3K/mol$ attendu pour deux spins $3/2$ indépendants et $6{,}75\,cm^3K/mol$ si les moments de spin et les moments orbitaux existaient indépendamment) à une valeur de $0{,}34\,cm^3K/mol$ à $2K$.

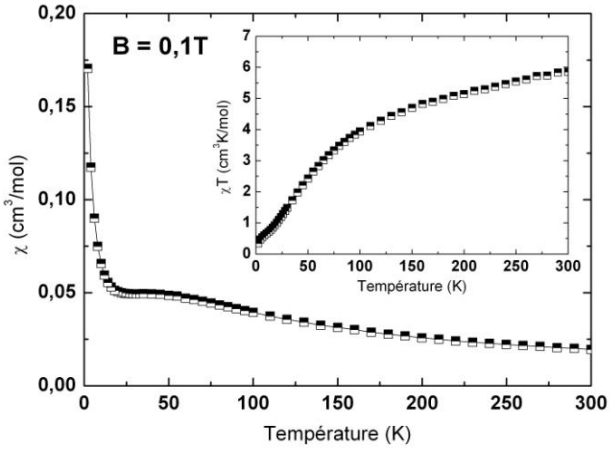


Figure 8-26 – Susceptibilité magnétique sur poudres en fonction de la température ($B = 0,1T$) [35].

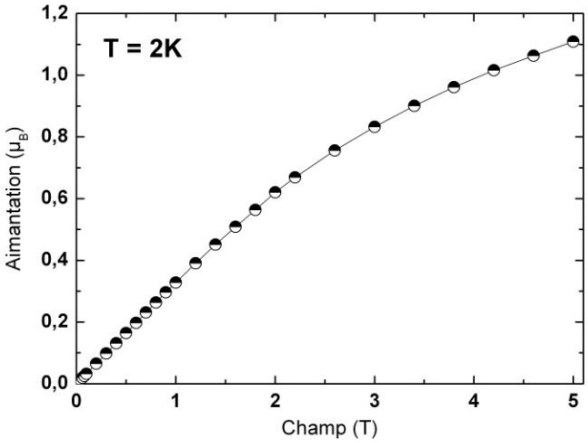


Figure 8-27 – Aimantation en fonction du champ magnétique mesurée sur poudres à $2K$ [35].

L'évolution de l'aimantation à $2K$ en fonction du champ magnétique est montrée dans la Figure 8-27. Pour un champ de $5T$, l'aimantation atteint une valeur de $1{,}11\,\mu_B$, très loin de la valeur d'environ $4\,\mu_B$ attendue à saturation à très basse température (deux spins effectifs $1/2$ avec un facteur de Landé $g \sim 4$). Cela signifie que l'état singulet non-magnétique est majoritairement peuplé même pour un champ de $5T$. De plus, nous n'observons pas de point d'inflexion de la courbe d'aimantation en fonction du champ qui serait le signe d'un croisement des états dû à

l'application du champ et qui a été observé dans d'autres complexes dinucléaires de Co^{2+} ayant un faible couplage antiferromagnétique [36]. Tout cela tend à supposer que le couplage antiferromagnétique est significatif dans ce complexe.

8.4.2.2 - Mesures sur monocristal

La forte anisotropie magnétique observée dans ce composé a également été mise en évidence par des mesures SQUID sur monocristal. La variation de la susceptibilité magnétique, mesurée sous un champ de $0{,}1T$, en fonction de la température dans la gamme $[2K - 300K]$ et suivant les trois axes cristallographiques, est montrée dans la Figure 8-28.

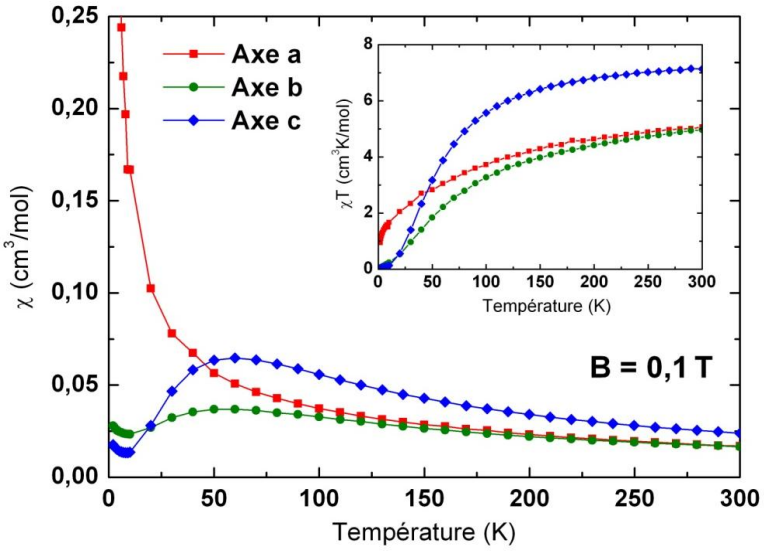


Figure 8-28 – Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée sur monocristal sous un champ de $0,1T$ [34].

Nous constatons un comportement très différent de la susceptibilité selon la direction du champ magnétique appliqué. A haute température, au-dessus de $50K$, la susceptibilité magnétique suivant l'axe c est la plus élevée, ce qui indique qu'il s'agit de l'axe cristallographique de facile aimantation. Au-dessous de $50K$, lorsque le couplage d'échange prend effet entre les deux ions, nous constatons que χ_c atteint un maximum puis a tendance à chuter fortement tandis que χ_a continue d'augmenter, si bien que l'axe a devient, à basse température, l'axe cristallographique de facile aimantation. Le couplage d'échange semble donc avoir, dans ce composé, un effet anisotrope et particulièrement important suivant l'axe c, puisque la susceptibilité s'annule quasiment dans cette direction à très basse température. La susceptibilité magnétique χ_b selon l'axe b reste quant à elle relativement faible et quasiment constante sur toute la gamme de température.

8.4.2.3 - Mesures résolues en angle

Dans le cadre de notre présente étude, nous avons réalisé des mesures complémentaires, au CEA Grenoble, dans le but de déterminer les directions magnétiques propres du cristal, qui coïncident, comme nous l'avons souligné, avec celles des dimères. Nous savons d'après la structure monoclinique du cristal que l'axe b correspond nécessairement à une direction magnétique propre

que nous noterons χ_{m2}. Les deux autres directions magnétiques propres χ_{m1} et χ_{m3}, perpendiculaires à la première, peuvent alors se situer n'importe où dans le plan (a, c). Nous avons donc réalisé des mesures magnétiques supplémentaires à $2K$ et sous un champ de $0{,}1T$ en faisant tourner le cristal autour de l'axe b pour avoir successivement les axes a et c suivant le champ ; en commençant avec le champ parallèle à l'axe a pour $\phi = 0°$. Le résultat de la mesure est montré dans la Figure 8-29. Nous remarquons que les directions magnétiques propres χ_{m1} et χ_{m3} qui correspondent respectivement au maximum et au minimum de la courbe, sont relativement proches des axes cristallographiques a et c et font un angle respectif de $\phi_1 = 15°$ et $\phi_3 = 105°$ par rapport à l'axe a positif. L'orientation de ces directions magnétiques propres dans le système cristallin monoclinique est représentée dans la Figure 8-30.

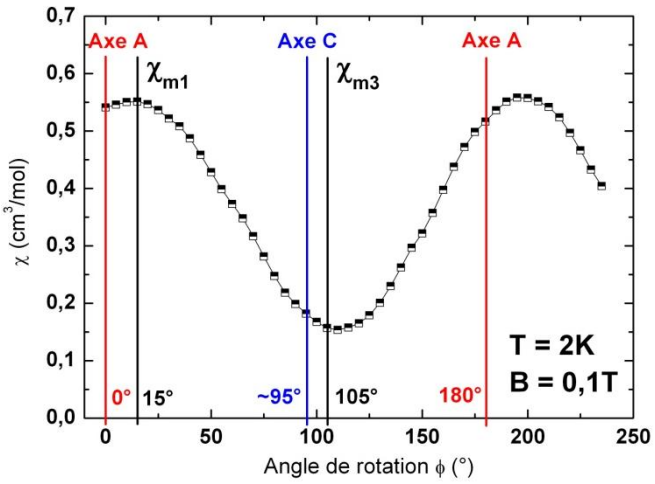


Figure 8-29 – Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de l'angle de rotation autour de l'axe b, à $2K$ et sous un champ de $0,1T$.

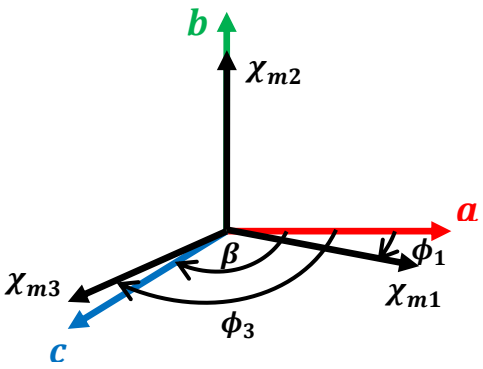


Figure 8-30 – Représentation des axes magnétiques propres du cristal à $2K$ déterminés au SQUID ($\phi_1 = 15°$ et $\phi_3 = 105°$).

La précision de ces mesures angulaires est néanmoins limitée du fait du montage et de l'orientation manuelle du cristal, de la précision du goniomètre ou encore du nombre de points de mesure effectué. L'erreur sur la valeur de ces angles peut être estimée à au moins $\pm 10°$. Les courbes d'aimantation à $2K$ suivant chacun des axes cristallographiques et suivant les directions propres χ_{m1} et χ_{m3} sont montrées dans la Figure 8-31. Les mesures ont été réalisées jusqu'à un champ $1T$ (champ pour lequel les expériences de PND ont été menées pour ce composé).

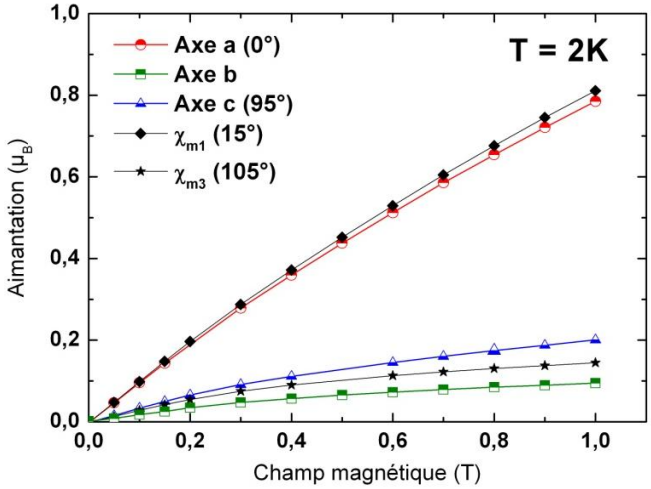


Figure 8-31 – Courbes d'aimantation à $2K$ suivant les directions a, b, c, χ_{m1} et χ_{m3}.

Les valeurs des susceptibilités magnétiques propres χ_{m1}, $\chi_{m2} = \chi_b$ et χ_{m3} ont été déterminées à partir des courbes d'aimantation de la Figure 8-31, pour un champ de $1T$, en accord avec les mesures de PND. Ces valeurs correspondent aux composantes diagonales du tenseur de susceptibilité du cristal (identique à celui de la molécule) exprimé dans la base de ses vecteurs propres :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{\substack{molécule \\ (vec.\ p.)}} = \begin{pmatrix} \chi_{m1} = 0{,}811 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{m2} = \chi_b = 0{,}095 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{m3} = 0{,}145 \end{pmatrix} [\mu_B/T] \qquad \textbf{(8.12)}$$

Nous pouvons ensuite effectuer un changement de base pour exprimer le tenseur dans la base $(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$ dans laquelle seront notamment effectués les affinements par le programme CHILSQ à partir des données de PND :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{\substack{molécule \\ (\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})}} = \begin{pmatrix} 0{,}795 & 0 & 0{,}103 \\ 0 & 0{,}095 & 0 \\ 0{,}103 & 0 & 0{,}161 \end{pmatrix} [\mu_B/T] \qquad \textbf{(8.13)}$$

Nous pouvons alors tracer l'ellipsoïde magnétique associé à ce tenseur, et ainsi comparer l'orientation des directions magnétiques propres avec la structure de la molécule. L'ellipsoïde magnétique de la molécule globale est tracé dans la Figure 8-32.

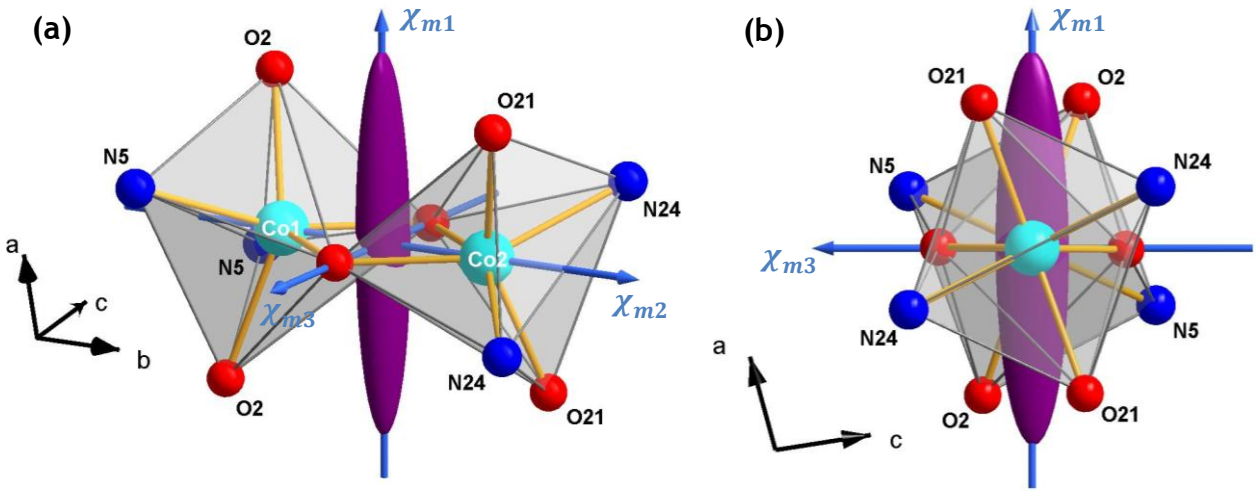


Figure 8-32 – Représentation de l'ellipsoïde magnétique de la molécule obtenu à $2K$ à partir des mesures SQUID. Les axes bleus sont les directions magnétiques propres χ_{m1}, $\chi_{m2} = \chi_b$ et χ_{m3} de la molécule. (a) : vue en perspective ; (b) : vue en projection dans le plan (a,c).

Nous constatons de manière assez remarquable que l'axe moléculaire de facile aimantation ($\chi_{m1} = 0{,}811\ \mu_B/T$) est parfaitement perpendiculaire au plan du pont de la molécule, tandis que l'axe χ_{m3} passe parfaitement via les deux oxygènes pontants. Nous trouvons donc que les directions magnétiques propres $(\chi_{m1},\chi_{m2},\chi_{m3})$ du complexe coïncident parfaitement aux axes du repère moléculaire (x,y,z) défini dans la Figure 8-25. La Figure 8-33 montre, en projection dans le plan (a,c), la représentation des ellipsoïdes magnétiques pour les quatre dimères dans la maille. On voit clairement sur cette projection que l'axe a est bien l'axe cristallographique de facile aimantation à $2K$, comme l'indiquent à la fois les courbes d'aimantation (Figure 8-31) et les courbes de susceptibilité magnétique (Figure 8-28).

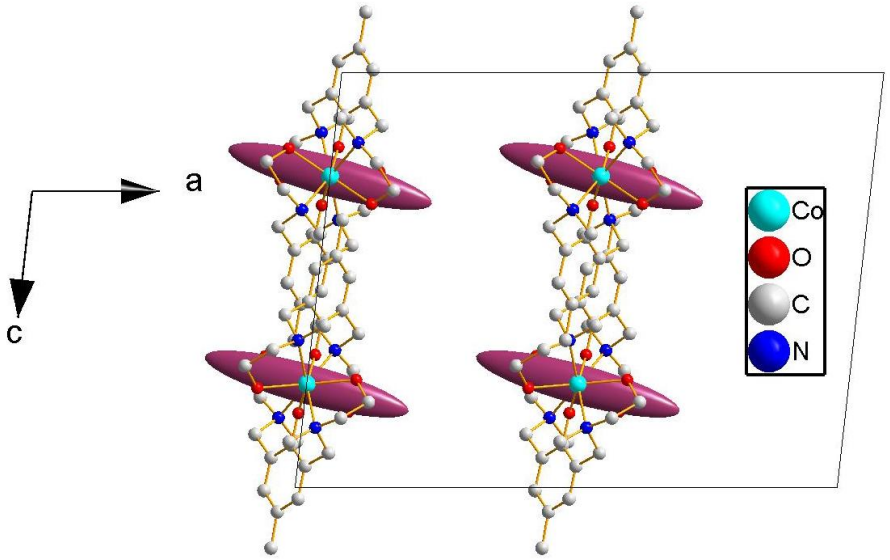


Figure 8-33 – Représentation des ellipsoïdes magnétiques moléculaires de la maille à $2K$, en projection dans le plan (a, c).

8.4.3 - Mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND)

Les mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) ont été réalisées sur le diffractomètre 5C-1 au Laboratoire Léon Brillouin, sur un monocristal de taille $[5 \times 9 \times 3]\, mm^3$. Trois collectes de rapports de flipping, notées (1), (2) et (3), ont été effectuées à $2K$ pour un champ magnétique de $1T$, appliqué respectivement très proche des axes cristallographiques a, b et c. De la même manière que pour le composé mononucléaire de Co^{2+}, nous avons considéré, dans l'affinement des tenseurs, un facteur de forme magnétique sphérique pour les deux Cobalt. Les facteurs de structure nucléaires ont été déterminés à partir de la structure à $20K$ réalisée sur le même cristal. La polarisation du faisceau incident sur 5C-1 est mesurée à : $P^+ = P^- = 0{,}88$.

8.4.3.1 - Affinement non-contraint

Dans un premier temps, nous avons réalisé un affinement non-contraint des tenseurs de susceptibilité magnétique sur les deux sites de Co à partir des trois jeux de rapport de flipping collectés à $2K$. Le résultat complet de cet affinement effectué à partir du programme CHILSQ [33] est montré dans le Tableau 8-34. Les composantes des tenseurs et du champ magnétique dans ce tableau sont toutes exprimées dans la base orthonormée $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}) \parallel (\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$.

Les valeurs propres et vecteurs propres calculés pour chacun des tenseurs sont répertoriés dans le Tableau 8-35. Comme les deux sites de Co dans la molécule sont en symétrie monoclinique, seules les quatre composantes indépendantes χ_{11}, χ_{22}, χ_{33} et χ_{31} des tenseurs locaux doivent être affinées ; les deux autres composantes étant nécessairement nulles. Ceci implique alors que l'axe b (qui coïncide à l'axe $Co - Co$ pour chaque dimère) correspond à une direction magnétique propre pour les deux ions, et donc également pour la molécule, mais aussi pour le cristal, du fait du groupe d'espace de ce composé.

Collecte	(1)	(2)	(3)
Direction du champ magnétique appliqué (1T)	$B = \begin{pmatrix} 0{,}983 \\ 0{,}069 \\ -0{,}168 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} -0{,}047 \\ 0{,}998 \\ -0{,}042 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} 0{,}107 \\ -0{,}077 \\ 0{,}991 \end{pmatrix}$
Nombre de raies de Bragg indépendantes utilisées pour l'affinement.	479	352	357
Résultat de l'affinement du tenseur de susceptibilité sur le $Co1$ (μ_B/T)	$\overleftrightarrow{\chi}_{Co1} = \begin{pmatrix} 0{,}219(39) & 0 & 0{,}506(78) \\ 0 & -0{,}004(45) & 0 \\ 0{,}506(78) & 0 & 0{,}064(39) \end{pmatrix}$		
Résultat de l'affinement du tenseur de susceptibilité sur le $Co2$ (μ_B/T)	$\overleftrightarrow{\chi}_{Co2} = \begin{pmatrix} 0{,}356(44) & 0 & -0{,}311(80) \\ 0 & 0{,}020(49) & 0 \\ -0{,}311(80) & 0 & -0{,}046(37) \end{pmatrix}$		
χ^2	2,47	2,70	3,12

Tableau 8-34 – Résultats de l'affinement non-contraint des tenseurs de susceptibilité locale à partir des trois collectes de rapports de flipping ($2K$, $1T$).

Nous trouvons alors, de manière assez remarquable, que les valeurs propres associées à cette direction magnétique propre b commune (encadré rouge dans le Tableau 8-35) sont quasiment nulles pour les deux Co (dans les barres d'erreur). Cela signifie que les moments magnétiques locaux n'ont pas de composante suivant cette direction b et qu'ils sont donc toujours contenus dans le plan (a, c). Cela met clairement en évidence l'existence d'une anisotropie planaire des propriétés magnétiques dans ce composé. Ce résultat vient naturellement confirmer la faible susceptibilité magnétique observée au SQUID suivant l'axe b dans toute la gamme de température.

Co1			Co2	
$\begin{pmatrix} 0{,}759 \\ 0 \\ 0{,}651 \end{pmatrix}$	$0{,}653\,\mu_B/T$	Plan (a, c)	$\begin{pmatrix} -0{,}878 \\ 0 \\ 0{,}478 \end{pmatrix}$	$0{,}525\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0{,}651 \\ 0 \\ -0{,}759 \end{pmatrix}$	$-0{,}370\,\mu_B/T$		$\begin{pmatrix} 0{,}478 \\ 0 \\ 0{,}878 \end{pmatrix}$	$-0{,}215\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$-0{,}004\,\mu_B/T$	Axe b	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$0{,}020\,\mu_B/T$

Tableau 8-35 – Valeurs propres et vecteurs propres associés aux tenseurs de susceptibilité magnétique du $Co1$ et du $Co2$.

Dans le plan (a, c) (encadré vert dans le Tableau 8-35), nous remarquons que les directions magnétiques propres sont cette fois différentes pour les deux Co, mais nous constatons surtout l'existence d'une valeur propre positive et négative pour chacun des Co. L'existence de ces valeurs propres négatives qui marquent la déviation des propriétés magnétiques locales par rapport à un comportement paramagnétique (purement « single-ion »), ne peut être attribuée qu'au couplage antiferromagnétique entre les deux Co. Il s'agit donc de la signature du fort couplage qui existe à $2K$ entre les deux ions. Cela implique également qu'il n'est pas possible de représenter la réponse magnétique des deux ions sous la forme d'un simple ellipsoïde, comme nous l'avons fait dans le cas des monomères de Fe^{3+} (chapitre 7) et de Co^{2+} puisque la surface quadratique qui permet de

représenter ce genre de tenseur (avec au moins une valeur propre négative) n'est plus un ellipsoïde mais un hyperboloïde.

Nous pouvons ensuite déduire un tenseur de susceptibilité magnétique moléculaire, défini comme la somme des deux tenseurs locaux. Nous trouvons :

$$\underset{(\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k})}{\overleftrightarrow{\chi}_{molécule}} = \overleftrightarrow{\chi}_{Co1} + \overleftrightarrow{\chi}_{Co2} = \begin{pmatrix} 0{,}58(6) & 0 & 0{,}20(11) \\ 0 & 0{,}02(7) & 0 \\ 0{,}20(11) & 0 & 0{,}02(5) \end{pmatrix} [\mu_B/T] \qquad \textbf{\textit{(8.14)}}$$

Du fait du groupe d'espace du cristal, ce tenseur moléculaire est le même que le tenseur du cristal. Nous pouvons alors directement comparer ce tenseur (8.14) obtenu par PND au tenseur moléculaire de l'Eq. (8.13) déterminé à partir des mesures SQUID résolues en angle. Les valeurs propres et vecteurs propres du tenseur (8.14) sont donnés dans le Tableau 8-36, toujours relativement à la base $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$.

$\begin{pmatrix} 0{,}954 \\ 0 \\ 0{,}301 \end{pmatrix}$	$\chi_{m1'} = 0{,}637\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} -0{,}301 \\ 0 \\ 0{,}954 \end{pmatrix}$	$\chi_{m3'} = -0{,}044\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\chi_{m2'} = 0{,}016\,\mu_B/T$

Tableau 8-36 – Valeurs propres et vecteurs propres du tenseur moléculaire obtenu par l'affinement non-contraint (PND).

Ces valeurs propres et vecteurs propres ($\chi_{m1'}$, $\chi_{m2'}$, $\chi_{m3'}$) doivent être comparés à ceux obtenus à partir des mesures SQUID (χ_{m1}, χ_{m2}, χ_{m3}). Nous trouvons que les directions magnétiques propres de la molécule déterminées par PND sont très proches de celles trouvées par les mesures SQUID (et représentées dans la Figure 8-30). A titre de comparaison, les directions $\chi_{m1'}$ et $\chi_{m3'}$ du Tableau 8-36 font un angle par rapport à l'axe a positif respectivement de $\phi_{1'} = 23°$ et $\phi_{3'} = 113°$ (au lieu de $\phi_1 = 15°$ et $\phi_3 = 105°$ trouvés au SQUID, cf. Figure 8-30) ; soit une différence de 8° très certainement incluse dans les barres d'erreur expérimentales.

Cependant, nous trouvons par PND des valeurs propres sensiblement plus petites que celles mesurées au SQUID. Nous avons en effet : $\chi_{m1'} = 0{,}637\,\mu_B/T < \chi_{m1} = 0{,}811\,\mu_B/T$, $\chi_{m2'} = 0{,}016\,\mu_B/T < \chi_{m2} = 0{,}095\,\mu_B/T$ et $\chi_{m3'} = -0{,}044\,\mu_B/T < \chi_{m3} = 0{,}145\,\mu_B/T$. Il est à noter également que la composante $\chi_{m3'}$ est trouvée négative, ce qui est évidemment contraire à ce que nous attendons pour un complexe paramagnétique. Cependant, cette valeur n'est certainement pas significative en raison des larges barres d'erreur qui affectent les composantes du tenseur.

Nous avons également essayé un affinement en considérant les premiers voisins pour chacun des atomes de Cobalt. Une population de spin à peine significative est trouvée sur le seul atome $N5$, et le résultat n'est absolument pas changé en ce qui concerne les tenseurs de susceptibilité sur les Co.

8.4.3.2 - Affinement contraint

La stratégie que nous avons finalement suivie consiste à utiliser le tenseur de susceptibilité de la molécule obtenu à partir des mesures de magnétométrie SQUID pour contraindre l'affinement des deux tenseurs locaux sur les Co. Ainsi, à partir du tenseur de l'Eq. (8.13), nous pouvons poser les contraintes suivantes sur les composantes des tenseurs locaux exprimés dans la base $(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$:

$$\begin{aligned} \chi_{Co1_{11}} + \chi_{Co2_{11}} &= \chi_{molécule_{11}} = 0{,}795\,\mu_B/T \\ \chi_{Co1_{22}} + \chi_{Co2_{22}} &= \chi_{molécule_{22}} = 0{,}095\,\mu_B/T \\ \chi_{Co1_{33}} + \chi_{Co2_{33}} &= \chi_{molécule_{33}} = 0{,}161\,\mu_B/T \\ \chi_{Co1_{31}} + \chi_{Co2_{31}} &= \chi_{molécule_{31}} = 0{,}103\,\mu_B/T \end{aligned} \qquad \textit{(8.15)}$$

L'affinement des deux tenseurs sur les Co, utilisant les mêmes paramètres et les trois mêmes jeux de données de rapports de flipping que précédemment, donne le résultat résumé dans le Tableau 8-37.

Collecte	(1)	(2)	(3)
Direction du champ magnétique appliqué (1T)	$B = \begin{pmatrix} 0{,}983 \\ 0{,}069 \\ -0{,}168 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} -0{,}047 \\ 0{,}998 \\ -0{,}042 \end{pmatrix}$	$B = \begin{pmatrix} 0{,}107 \\ -0{,}077 \\ 0{,}991 \end{pmatrix}$
Nombre de raies de Bragg indépendantes utilisées pour l'affinement	479	352	357
Tenseur obtenu par l'affinement pour le $Co1$ (μ_B/T)	$\vec{\vec{\chi}}_{Co1} = \begin{pmatrix} 0{,}309(27) & 0 & 0{,}458(60) \\ 0 & 0{,}030(37) & 0 \\ 0{,}458(60) & 0 & 0{,}135(28) \end{pmatrix}$		
Tenseur obtenu par l'affinement pour le $Co2$ (μ_B/T)	$\vec{\vec{\chi}}_{Co2} = \begin{pmatrix} 0{,}485(27) & 0 & -0{,}356(60) \\ 0 & 0{,}064(37) & 0 \\ -0{,}356(60) & 0 & 0{,}025(28) \end{pmatrix}$		
χ^2	2,56	2,68	3,13

Tableau 8-37 – Résultats de l'affinement contraint des tenseurs de susceptibilité magnétique locale à partir des trois collectes de rapports de flipping ($2K$, $1T$).

Nous constatons que le résultat de l'affinement contraint pour les deux tenseurs est relativement proche de celui obtenu sans contraintes (Tableau 8-34) et que les paramètres d'accord χ^2 ne sont pas beaucoup détériorés. La somme des deux tenseurs obtenus donne évidemment le tenseur moléculaire de l'Eq. (8.13) qui est représenté sous forme d'ellipsoïde dans les Figures 8-32 et 8-33. Les valeurs propres et vecteurs propres associés à chacun des deux tenseurs locaux sont répertoriés dans le Tableau 8-38.

Nous trouvons que l'axe b est évidemment toujours une direction magnétique propre commune pour les deux Co avec des valeurs propres très faibles. Dans le plan (a, c), nous voyons l'existence d'un axe local de facile aimantation pour les deux Cobalt avec des valeurs propres similaires de l'ordre de $0{,}68\,\mu_B/T$ tandis que l'autre direction est associée à des valeurs propres négatives, mais plus petites en valeur absolue (c'est-à-dire que les moments magnétiques locaux ont tendance à s'opposer au champ magnétique appliqué suivant ces directions particulières).

Co1			Co2	
$\begin{pmatrix}0{,}770\\0\\0{,}638\end{pmatrix}$	$0{,}688\,\mu_B/T$	Plan (a,c)	$\begin{pmatrix}-0{,}878\\0\\0{,}478\end{pmatrix}$	$0{,}679\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix}0{,}638\\0\\-0{,}770\end{pmatrix}$	$-0{,}244\,\mu_B/T$		$\begin{pmatrix}0{,}478\\0\\0{,}878\end{pmatrix}$	$-0{,}169\,\mu_B/T$
$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$	$0{,}030\,\mu_B/T$	Axe b	$\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$	$0{,}064\,\mu_B/T$

Tableau 8-38 – Valeurs propres et vecteurs propres associés aux tenseurs de susceptibilité magnétique du $Co1$ et du $Co2$ (déterminés à partir de l'affinement contraint).

Bien qu'il ne soit pas possible de représenter les tenseurs locaux sous forme d'ellipsoïde (à cause de l'existence des valeurs propres négatives), nous pouvons néanmoins tracer les directions magnétiques propres dans le plan (a, c) pour les deux Co.

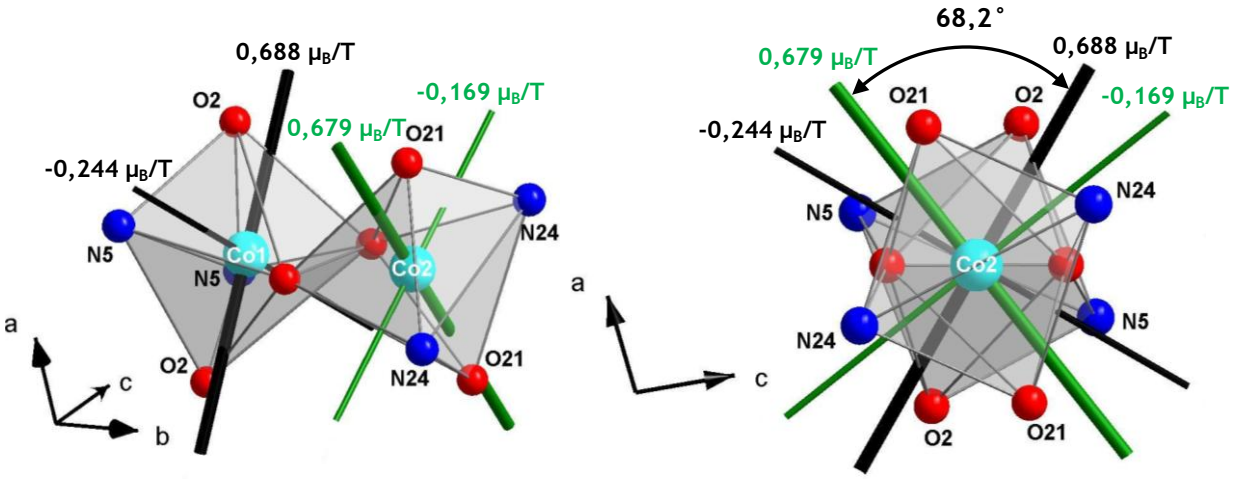


Figure 8-39 – Représentations des directions magnétiques propres des deux Cobalt à $2K$ ($Co1$: axes noirs et $Co2$: axes verts). A gauche : vue en perspective ; à droite : vue en projection dans le plan (a, c).

Sur la Figure 8-39, les axes noirs correspondent aux axes magnétiques propres du $Co1$ et les axes verts à ceux du $Co2$. Les axes épais sont ceux associés aux valeurs propres positives (qui correspondent aussi aux axes locaux de facile aimantation) tandis que les axes fins désignent les directions propres associées aux valeurs propres négatives. Nous constatons l'existence d'un angle d'inclinaison d'environ 68,2° entre les directions magnétiques propres des deux Cobalt. Ces directions sont inclinées de manière symétrique par rapport au plan moléculaire qui contient les deux Co et les deux O pontants. Aussi, nous remarquons que les axes de facile aimantation (axes épais sur la Figure 8-39) sont préférentiellement orientés suivant la direction perpendiculaire à ce plan tandis que les axes de valeurs propres négatives (axes fins) sont plutôt orientés suivant le plan du pont.

D'après l'orientation des axes magnétiques propres, nous pouvons également remarquer que le couplage d'échange antiferromagnétique se manifeste préférentiellement suivant le plan du pont de la molécule, et plus particulièrement suivant la direction z (c'est-à-dire l'axe des oxygènes pontants $O19 - O19$). En effet, du fait de l'orientation préférentielle des directions de valeurs

propres négatives suivant cette direction z, nous trouvons que les composantes des moments tendent toujours à s'orienter de manière antiparallèle suivant cette direction particulière. Ceci est particulièrement bien mis en évidence lorsque l'on trace les moments magnétiques locaux. En effet, comme les tenseurs de susceptibilité magnétique sont connus pour les deux Co, il est possible de tracer les moments magnétiques induits à $2K$ dans n'importe quelle direction du champ magnétique appliqué. Les Figures 8-40 et 8-41 montrent les cas particuliers d'un champ magnétique de $1T$ orienté respectivement suivant les axes c et a.

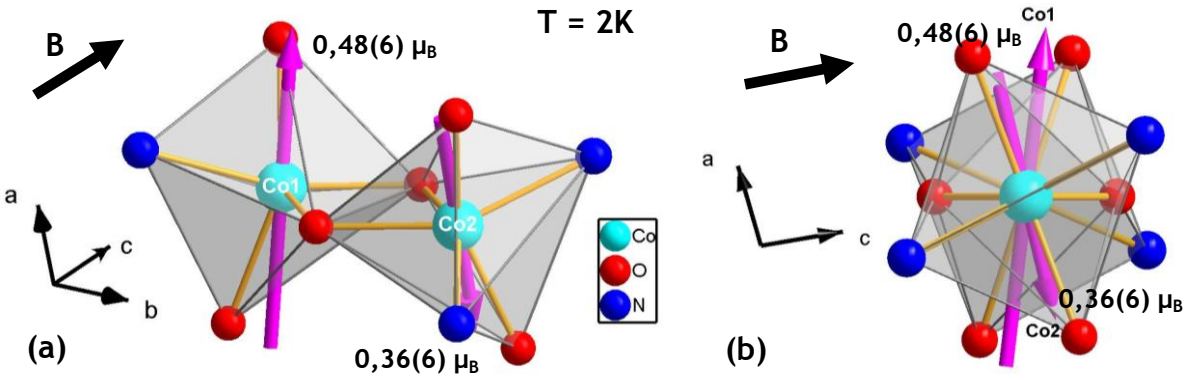


Figure 8-40 – Moments magnétiques induits à $2K$ par un champ de $1T$ orienté suivant l'axe c. (a) : vue en perspective ; (b) : vue en projection dans le plan (a, c).

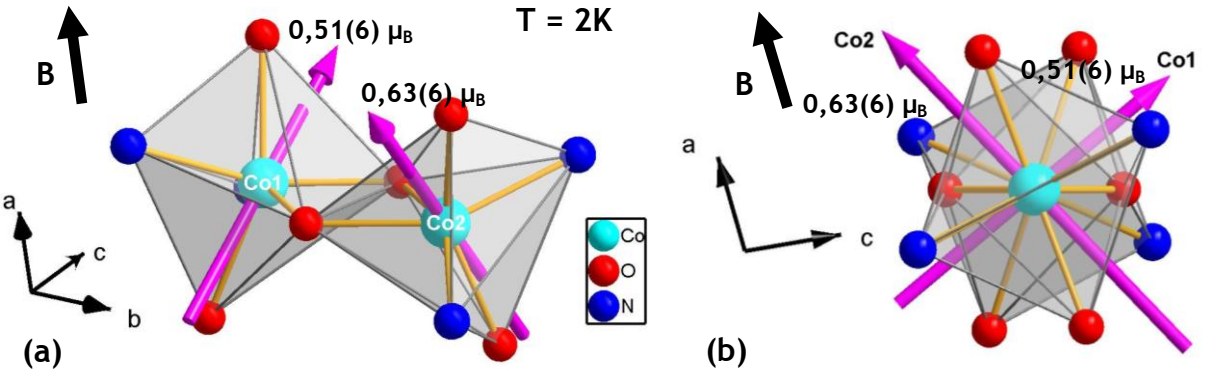


Figure 8-41 – Moments magnétiques induits à $2K$ par un champ de $1T$ orienté suivant l'axe a. (a) : vue en perspective ; (b) : vue en projection dans le plan (a, c).

Quand le champ est appliqué suivant l'axe c du cristal (Figure 8-40), les moments magnétiques sont quasiment antiparallèles selon la direction perpendiculaire au plan du pont de la molécule, si bien que la résultante de l'aimantation suivant le champ se trouve être quasiment nulle. Dans le cas où le champ est appliqué selon l'axe a (Figure 8-41) les moments ont cette fois plutôt tendance à suivre l'orientation du champ, mais en gardant toujours leur composante suivant z opposée, si bien que l'aimantation résultante est plus élevée.

Cette étude montre donc clairement l'existence dans ce composé d'une anisotropie de l'interaction d'échange entre les deux Co. L'échange antiferromagnétique se manifeste ainsi préférentiellement suivant l'axe moléculaire z, qui est lui-même très proche de l'axe c du cristal, et comme le laisse également supposer les courbes de susceptibilité mesurées au magnétomètre à SQUID dans la gamme des basses températures.

8.4.4 - Comparaison à la simulation théorique et conclusions

Une simulation théorique des courbes de susceptibilité magnétique mesurées sur le monocristal a été effectuée par le Pr. Sakiyama à l'aide de son modèle théorique décrit dans la section 8.2.2. Dans ce modèle, les deux ions Co^{2+} Haut-Spin sont en géométrie octaédrique et admettent chacun un axe local de distorsion caractérisé par le paramètre Δ. Le hamiltonien « single-ion » utilisé pour chacun des ions est celui donné par l'Eq. (8.11) et les deux Cobalt sont traités de manière similaire c'est-à-dire que les paramètres « single-ion » sont fixés sur toute la gamme de température, tels que : $\Delta = \Delta_1 = \Delta_2$, $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2$ et $\kappa = \kappa_1 = \kappa_2$.

L'interaction d'échange est introduite dans le modèle sous la forme d'un couplage anisotrope qui prend effet uniquement entre les doublets de Kramer de plus basse énergie des deux Co, c'est-à-dire entre les deux spins effectifs $s = 1/2$. Le hamiltonien d'échange prend la forme de l'Eq. (8.8), à savoir :

$$\mathcal{H}_{ex} = -\mathcal{J}_{eff,x} s_{1x} s_{2x} - \mathcal{J}_{eff,y} s_{1y} s_{2y} - \mathcal{J}_{eff,z} s_{1z} s_{2z} \qquad \textit{(8.16)}$$

où (x, y, z) fait ici référence au système de coordonnées moléculaire représenté sur la Figure 8-25. Habituellement, les directions propres de l'opérateur d'échange sont pris identiques à celles des hamiltoniens « single-ion ». Or, dans cette analyse, l'échange est considéré relativement au repère moléculaire (x, y, z), tandis que l'anisotropie locale est traitée dans un repère local (x', y', z') propre à chaque Co. Ainsi, un angle d'inclinaison ψ a également été introduit dans le modèle pour tenir compte de l'inclinaison des deux symétries axiales locales autour de la direction $y = y'$ (voir Figure 8-25). L'introduction de cet angle d'inclinaison entre les axes de distorsion locaux z' des Co conduit à une symétrie moléculaire rhombique qui justifie l'expression donnée par l'Eq. (8.16) pour l'opérateur d'échange.

Le résultat de l'ajustement est montré dans la Figure 8-42. Les paramètres obtenus sont [34] : $\Delta = -418\ cm^{-1}$, $\lambda = -173\ cm^{-1}$, $\kappa = 0{,}78$, $\mathcal{J}_{eff,x} = -19{,}3\ cm^{-1}$, $\mathcal{J}_{eff,y} = -37{,}4\ cm^{-1}$, $\mathcal{J}_{eff,z} = -82{,}8\ cm^{-1}$ et $\psi = 19{,}5°$.

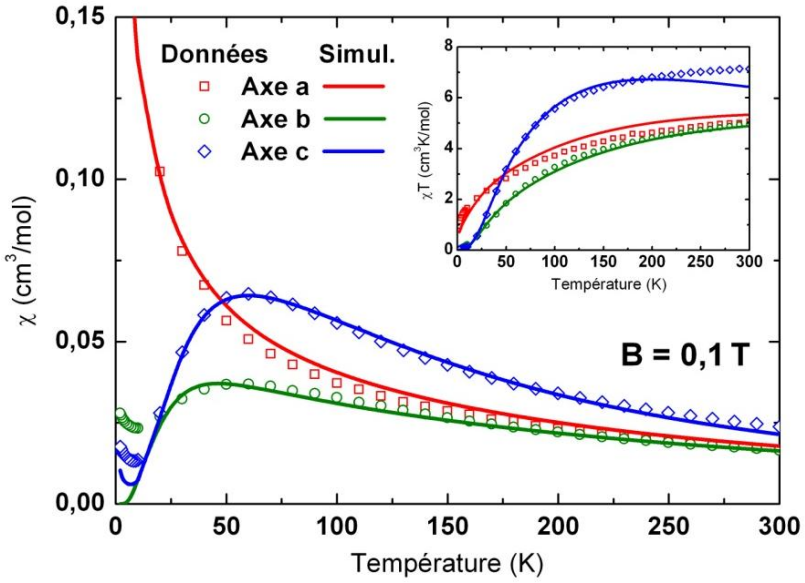


Figure 8-42 – Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée sur monocristal sous un champ de $0,1T$. Le résultat des simulations théoriques est tracé en ligne continue [34].

La simulation théorique aboutie finalement à un angle de rotation entre les axes d'anisotropie locaux z' des deux Co (qui correspondent à des axes de facile aimantation puisque $\Delta < 0$) égal à $2\psi = 39°$. Cet angle se trouve être très proche de l'inclinaison des géométries locales (37°) observée en diffraction. Ces axes locaux de facile aimantation sont donc trouvés, d'après la simulation, préférentiellement orientés suivant l'axe moléculaire z (proche de l'axe c), ce qui permet de parfaitement décrire la susceptibilité magnétique à haute température où l'axe c est l'axe cristallographique de facile aimantation. A basse température, au-dessous de 50K, l'effet du couplage d'échange intervient dans ce modèle sous la forme de trois paramètres indépendants et tel que : $|\mathcal{J}_{eff,z}| > |\mathcal{J}_{eff,x}|\ et\ |\mathcal{J}_{eff,y}|$. Autrement dit, et comme attendu, l'échange est très anisotrope et particulièrement fort suivant l'axe z.

Cependant, il est très délicat de comparer les directions magnétiques propres obtenues par la simulation et celles obtenues expérimentalement par PND. Dans la simulation, ces directions caractérisées par les paramètres « single-ion » tels que Δ et ψ sont fixées par les données à haute température et considérées comme constantes dans toute la gamme de température ; l'effet du couplage d'échange intervenant par l'intermédiaire de paramètres supplémentaires et indépendants. Or, les directions magnétiques propres mises en évidence par PND dans la Figure 8-39 à $2K$ résultent des effets combinés de l'anisotropie « single-ion » et du couplage d'échange entre les deux ions. Ces mesures de PND donnent ainsi accès à une vue d'ensemble des propriétés magnétiques à basse température et montrent directement comment la compétition entre ces deux contributions se manifeste au niveau des directions magnétiques propres des deux Co. Il n'est pas possible d'avoir une telle vue d'ensemble par l'intermédiaire de la simulation théorique puisque les paramètres « single-ion » et ceux liés à l'interaction d'échange, agissent de manière complètement indépendante.

Des mesures complémentaires de diffusion inélastique de neutrons seraient particulièrement intéressantes à effectuer pour ce composé, dans le but de mesurer les transitions magnétiques liées à l'anisotropie de l'interaction d'échange (comme celles montrées dans la Figure 8-6 dans le cas particulier d'une anisotropie uniaxiale). Ces données permettraient de déterminer sans ambiguïté les trois paramètres d'échange anisotrope $\mathcal{J}_{eff,x}$, $\mathcal{J}_{eff,y}$ et $\mathcal{J}_{eff,z}$; comme cela a déjà été fait dans d'autres complexes polynucléaires de Co^{2+} à basse température [11-16].

En conclusion, il est possible d'imaginer deux cas limites possibles pour expliquer les propriétés magnétiques observées, à basse température, dans ce complexe dinucléaire :

1) Le premier est celui pour lequel l'anisotropie « single-ion » domine largement devant le couplage d'échange. Ce cas s'apparenterait alors à celui de deux ions Co^{2+} indépendants. Du point de vue des tenseurs de susceptibilité locale pour les deux ions, on s'attendrait à obtenir des valeurs propres positives (c'est-à-dire un comportement paramagnétique), et des directions magnétiques propres qui suivent l'orientation des géométries locales, c'est-à-dire qui soient inclinées entre elles d'un angle d'environ 37° (angle structural). Ce cas est représenté schématiquement dans la Figure 8-43 (a).

2) Dans le cas limite contraire où l'échange antiferromagnétique est très grand devant l'anisotropie « single-ion » (Figure 8-43 (b)), on peut montrer que les directions magnétiques propres tendraient cette fois à s'orienter à 90° avec, pour chaque Cobalt, une valeur propre positive et une valeur propre négative (égales en valeur absolue). On peut en effet montrer que si ces deux conditions

sont remplies, les moments magnétiques induits seraient toujours parfaitement antiparallèles, quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué.

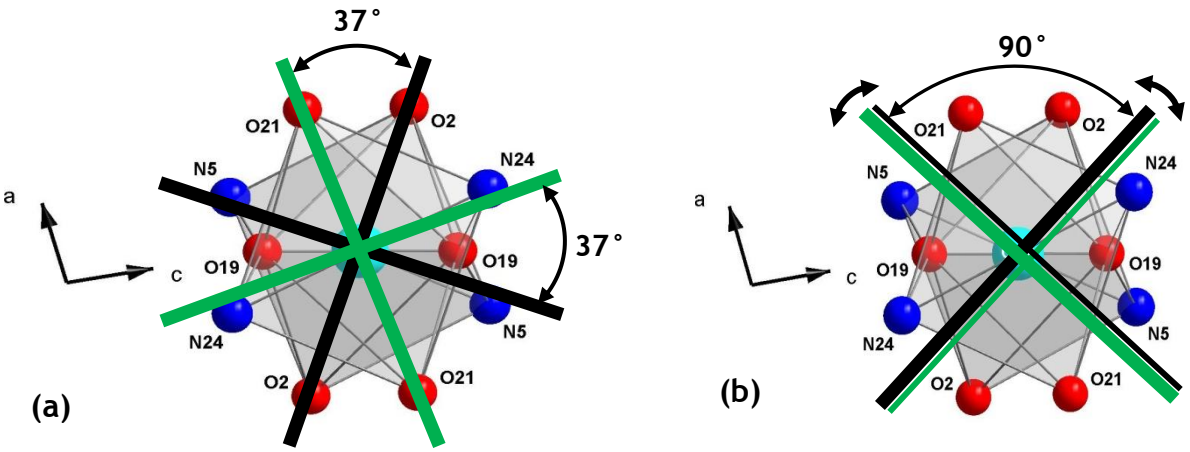


Figure 8-43 – Orientation attendue des directions magnétiques propres du $Co1$ (axes noirs) et du $Co2$ (axes verts) dans les deux cas limites où : (a) l'anisotropie « single-ion » domine ; (b) l'échange antiferromagnétique domine (axes épais : valeurs propres positives ; axes fins : valeurs propres négatives.

Or, nous observons expérimentalement un résultat intermédiaire (voir Figure 8-39) avec une valeur propre positive et négative pour chaque Co et un angle d'inclinaison des directions magnétiques propres égal à 68,2°, intermédiaire entre 37° et 90°. Ce résultat montre bien la compétition qui existe entre ces deux contributions et cela confirme également que l'échange joue un rôle primordial, au même titre que l'anisotropie « single-ion », pour expliquer l'anisotropie des propriétés magnétiques à basse température dans ce composé.

8.5 - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude par diffraction de neutrons polarisés (PND) dans le but de caractériser d'un point de vue microscopique, en utilisant la méthode du tenseur de susceptibilité locale, l'anisotropie magnétique à basse température dans deux complexes mononucléaire et dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin.

Dans le cas du composé mononucléaire, l'existence d'un axe local de facile aimantation relativement peu prononcé a pu être clairement reliée à un axe d'élongation trigonale de l'octaèdre de coordination. Le tenseur de susceptibilité locale obtenu par PND permet de rendre compte de manière satisfaisante de l'anisotropie magnétique observée dans ce composé, à partir des mesures de magnétométrie SQUID. Enfin, les résultats de PND se trouvent également être en accord avec la simulation théorique opérée, pour ce composé mononucléaire, sur les courbes de susceptibilité magnétique.

Une telle tentative pour établir des relations magnéto-structurales dans un complexe mononucléaire est assez simple puisque l'anisotropie des propriétés magnétiques ne peut dépendre, dans ce cas, que des caractéristiques structurales locales de l'ion. Nous avons vu dans ce chapitre que la situation n'est cependant pas si simple dans le cas du complexe dinucléaire puisque les

propriétés magnétiques des deux Cobalt dépendent maintenant de la compétition entre l'anisotropie « single-ion » et le couplage d'échange antiferromagnétique qui existe entre eux.

Notre analyse par PND du complexe dinucléaire a ainsi permis de mettre clairement en évidence la façon dont se manifeste localement, la déviation au comportement « single-ion » due à l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux Co. Nous avons en effet, d'une part, mis en évidence l'existence d'une anisotropie planaire dans ce composé puis trouvé, dans le plan (a, c), un angle d'inclinaison entre les directions magnétiques propres des deux Co (68,2°) plus important que l'angle d'inclinaison des géométries locales (37°) attendu si les deux ions n'étaient pas couplés, c'est-à-dire si la seule anisotropie « single-ion » intervenait. Surtout, l'existence de valeurs propres négatives suivant certaines directions propres marque la déviation par rapport à un comportement purement paramagnétique. Aussi, à partir de l'orientation des directions magnétiques propres des deux ions, nous avons également pu comprendre dans quelle mesure cette interaction d'échange est anisotrope, puisqu'elle se manifeste, à basse température, principalement suivant l'axe des oxygènes pontants, forçant les composantes des moments magnétiques locaux à s'opposer dans cette direction particulière du complexe.

Il est à noter que des mesures de spectroscopie seraient, dans le cas de ces deux composés, très utiles pour confirmer les résultats obtenus et déterminer avec précision la valeur de certains paramètres dans nos simulations théoriques. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons (INS) constitueraient ainsi une suite logique dans l'étude de ces deux composés.

Pour résumer, cette étude en diffraction de neutrons polarisés a permis de montrer clairement les effets de la compétition qui existe entre l'anisotropie « single-ion » et l'échange antiferromagnétique à basse température ($2K$) sur les propriétés magnétiques locales des ions Co^{2+}. Cependant, on s'attend logiquement, dans le cas du dimère, à ce que cette compétition soit différente en fonction de la température, comme le laisse penser les mesures macroscopiques de susceptibilité magnétique. Au-dessus de $50K$, l'agitation thermique doit en effet surpasser l'effet du couplage d'échange $k_B T > |\mathcal{J}|$ et seule l'anisotropie « single-ion » doit dès lors intervenir. On constate d'après les données de susceptibilité, que l'axe c devient dans ce cas l'axe cristallographique de facile aimantation. Dans une étude ultérieure, il pourrait donc être intéressant de suivre l'évolution par PND de l'anisotropie magnétique dans ce composé en fonction de la température. A haute température, nous devons logiquement nous attendre à une réorientation des directions magnétiques propres des deux Co qui doivent cette fois être inclinées d'un angle proche de 37° et dans une direction proche de l'axe c.

Références bibliographiques

[1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New-York (1993)

[2] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, E. Pardo, *Inorganica Chimica Acta* 361, 3432 (2008)

[3] A. Palii, O. Reu, S. Ostrovsky, S. Klokishner, B. Tsukerblat, Z.-M. Sun, J.-G. Mao, A. Prosvirin, H.-H. Zhao, K. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 14729 (2008)

[4] M. E. Lines, *Phys. Rev.* 131, 546 (1963)

[5] B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. (A)*, 2086 (1968)

[6] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, London (1961)

[7] A. Palii, B. Tsukerblat, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *International Reviews in Physical Chemistry* 29, 135 (2010)

[8] M. E. Lines, *J. Chem. Phys.* 55, 2977 (1971)

[9] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New-York (1986)

[10] A. Abragam, M. H. L. Price, *Proc. Roy. Soc.* (London) Ser. A206, 173 (1951)

[11] E. Coronado, M. Drillon, P. R. Nugteren, L. J. de Jongh, D. Beltran, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3907 (1988)

[12] J. M. Clemente-Juan, H. Andres, M. Aebersold, J. J. Borras-Almenar, E. Coronado, H. U. Güdel, H. Büttner, G. Kearly, *Inorg. Chem.* 36, 2244 (1997)

[13] H. Andres, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. M. Clemente, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, M. Zolliker, *Chem. Phys. Lett.* 289, 224 (1998)

[14] H. Andres, J. M. Clemente-Juan, M. Aebersold, H. U. Güdel, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, J. Melero, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10028 (1999)

[15] H. Andres, J. M. Clemente-Juan, R. Basler, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. J. Borras-Almenar, A. Gaita, E. Coronado, H. Büttner, S. Janssen, *Inorg. Chem.* 40, 1943 (2001)

[16] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Giménez-Saiz, H. U. Güdel, A. Sieber, R. Bircher, H. Mutka, *Inorg. Chem.* 44, 3389 (2005)

[17] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 5, 45 (1971)

[18] H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2027 (2001)

[19] H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2705 (2001)

[20] M. Drillon, R. Georges, *Phys. Rev. B* 24, 1278 (1981)

[21] D. I. Khomskii, K. I. Kugel, *Sov. Phys. Usp.* 136, 231 (1982)

[22] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Palii, B. Tsukerblat, *J. Phys. Chem. A* 102, 200 (1998)

[23] S. M. Ostrovsky, R. Werner, D. A. Brown, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* 353, 290 (2002)

[24] A. Palii, B. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, J. J. Borras-Almenar, *J. Chem. Phys.* 118, 2027 (2003)

[25] A. Palii, B. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, J. J. Borras-Almenar, *Inorg. Chem.* 42, 2455 (2003)

[26] A. Palii, B. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, J. J. Borras-Almenar, *Polyhedron 22*, 2537 (2003)

[27] H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* 359, 2097 (2006)

[28] H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* 360, 715 (2007)

[29] H. Sakiyama, *J. Comput. Chem. Jpn.* 6, 123 (2007)

[30] K. Tone, H. Sakiyama, M. Mikuriya, M. Yamasaki, Y. Nishida, *Inorg. Chem. Com.* 10, 944 (2007)

[31] K. Abe, Y. Chiba, D. Yoshioka, R. Yamaguchi, M. Mikuriya, H. Sakiyama, *X-ray Struct. Anal. Online* 28, 65 (2012)

[32] P. J. Brown, *International Tables for Crystallography*, Vol. C (1992)

[33] P. J. Brown, J. C. Matthewman, *Cambridge crystallography subroutine library-mark* 4 (2000)

[34] A. Borta, B. Gillon, A. Gukasov, A. Cousson, D. Luneau, E. Jeanneau, I. Ciumacov, H. Sakiyama, K. Tone, M. Mikuriya, *Phys. Rev. B* 83, 184429 (2011)

[35] A. Borta, *Matériaux magnétiques moléculaires : chimie de coordination de systèmes polymétalliques à base d'éléments d et f*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2009)

[36] A. B. Boeer, Thèse de doctorat, University of Manchester (2009)

Chapitre 9

Etude du complexe moléculaire à transition de spin $Mn^{3+}(pyrol)_3tren$

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié, par diffusion inélastique de neutrons (INS), diffraction de neutrons sur poudres et mesures de magnétométrie, les propriétés magnétiques du complexe mononucléaire à transition de spin $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$. Ce composé moléculaire présente une transition de spin thermo-induite abrupte autour de $T_{1/2} = 47K$ entre un état Haut-Spin (HS, ^5E_g, $S = 2$) et un état Bas-Spin (BS, $^3T_{1g}$, $S = 1$), admettant une petite hystérésis estimée à $\Delta T = 1{,}5K$. C'est la première fois qu'une étude des propriétés magnétiques par INS est reportée dans un complexe moléculaire à transition de spin, dans les deux phases HS et BS. Ces mesures INS ont permis de proposer un hamiltonien de spin anisotrope pour rendre compte des propriétés magnétiques dans les deux états. Dans la phase Haut-Spin, le spectre inélastique à 56K et en champ nul fait apparaître cinq transitions magnétiques de basse énergie, parfaitement compatibles avec un état fondamental de spin pur $S = 2$ admettant un Zero-Field Splitting (ZFS). Les paramètres d'anisotropie $D = -5{,}74(3)\ cm^{-1}$ et $|E| = 0{,}48(2)\ cm^{-1}$ ont été déduits avec une grande précision et sont parfaitement compatibles avec ceux déjà obtenus à partir de mesures RPE. Dans la phase Bas-Spin, un unique pic magnétique est observé à 4,87 meV. Malgré l'existence d'un moment orbital non-nul ($L' = 1$) dans l'état fondamental $^3T_{1g}$, nous montrons, du fait de l'existence d'une forte compression trigonale de l'octaèdre de coordination du Mn^{3+}, que les propriétés magnétiques sont parfaitement décrites par un modèle d'hamiltonien de spin pur $S = 1$. Le pic magnétique observé correspond à la transition $\Delta M_S = +1$ dans l'état fondamental $S = 1$, dont la dégénérescence est levée par un grand terme d'anisotropie uniaxiale $D = 39{,}28\ cm^{-1}$.

9.1 - Introduction et objectifs

9.1.1 - Présentation du composé : structure et propriétés

Le complexe mononucléaire $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ où $(Hpyrol)_3tren = tris(1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl)amine$ est le premier complexe moléculaire à transition de spin de configuration d^4, découvert par Sim et Sinn en 1981 [1]. Il fait partie aujourd'hui de la famille très restreinte des composés à transition de spin d^4 et plus particulièrement de Mn^{3+} connus à ce jour, et a donc été assez largement étudié jusqu'à présent. Il a été montré que ce complexe présente une transition de spin thermo-induite abrupte et complète entre l'état Haut-Spin (^5E_g) et l'état Bas-Spin ($^3T_{1g}$) autour de $T_{1/2} = 47K$, à la fois par des mesures de susceptibilité magnétique [1] et de capacité calorifique [2]. Cette température de transition est connue pour être une des plus basses observée pour un complexe à transition de spin [3].

Plus récemment, depuis 2006, d'autres complexes de Mn^{3+} à transition de spin ont été découverts pour lesquels les ligands sont des bases de Schiff hexadentates N_4O_2 [4-7]. Ces composés présentent des transitions de spin très graduelles et souvent incomplètes tandis qu'un fort effet Jahn-Teller est observé dans la phase Haut-Spin caractérisée par un axe de compression marqué suivant les deux oxygènes. Un complexe $[MnL1](PF_6)$ montrant une transition de spin très abrupte et complète autour d'une température de $130K$ (hystérésis de $8K$) avec un champ de ligand N_4O_2 a cependant été observé [8]. Pour ce complexe, il est supposé que la force motrice de la transition de spin est liée à l'existence de liaisons hydrogènes qui lient les complexes entre eux selon une chaine 1D et par l'intermédiaire des contre-ions PF_6^-. Ces liaisons participent alors à stabiliser l'espèce Bas-Spin. En chauffant, ces liaisons s'affaiblissent ce qui provoque une transition abrupte vers l'état Haut-Spin.

Dans le cas du $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$, il a été suggéré, sur la base d'une étude de spectroscopie Raman [9, 10], que le complexe ne suit pas un comportement conventionnel de transition de spin, pour lequel la contribution d'origine vibrationnelle de l'entropie est importante ; comme ce qui est observé pour la majorité des composés à transition de spin notamment de Fe^{2+}. La force motrice de la transition de spin est ici plutôt attribuée à l'existence d'un désordre structural important dans la phase HS, associé à un fort effet Jahn-Teller dynamique le long des trois axes $N_1 - Mn - N_2$ (voir Figure 9-1), qui disparaît dans l'état Bas-Spin. La symétrie trigonale de la molécule (qui a été mise en évidence par diffraction) donnerait ainsi lieu à trois configurations de déformation structurale équivalentes en énergie dans la phase HS. Le désordre structural serait alors dû à une réorientation de la structure moléculaire d'une configuration à une autre. Ce fort effet Jahn-Teller survient naturellement dans les systèmes d^4 Haut-Spin en symétrie trigonale, car un champ de ligand trigonal ne permet pas de lever la dégénérescence des orbitales e_g (voir section 2.2.7). Cette distorsion Jahn-Teller dynamique dans la phase Haut-Spin a été révélée à la fois par des mesures diélectriques [9, 10], des mesures RPE haute-fréquence [11, 12] ainsi que par spectroscopie optique à fort champ magnétique [13].

A noter que des mesures sous fort champ magnétique ont également montré qu'il est possible de transiter de l'état Bas-Spin vers l'état Haut-Spin par l'application d'un champ magnétique [2, 14, 15]. Ainsi, il a par exemple été montré qu'un champ magnétique de $23\ T$ pouvait induire, dans ce composé, une diminution de la température de transition d'environ $1{,}5K$ [2].

La structure cristallographique de ce composé a été déterminée par DRX à la fois dans la phase Haut-Spin (293K et 60K) et dans la phase Bas-Spin (30K) par Guionneau et al. [16]. Le composé

cristallise dans le groupe d'espace cubique $I\bar{4}3d$ et aucune transition structurale n'est observée au cours de la transition de spin et dans toute la gamme de température. La contraction de la maille entre 293K et 30K a été estimée à 4,7%, dont 2% peuvent être attribués à la seule transition de spin et 2,7% à la contraction thermique.

Dans ce complexe, l'ion Mn est en symétrie octaédrique et est entouré par six atomes d'azote. Une caractéristique principale est qu'il n'existe que deux distances $Mn-N$ différentes au sein de l'octaèdre, notées $Mn-N_1$ pour les trois azotes appartenant aux ligands $pyrrole$ et $Mn-N_2$ pour ceux du ligand $tren$ (voir Figure 9-1). Il en résulte que la molécule présente un axe de symétrie C_3 selon la direction [1,1,1] qui passe par l'ion manganèse et l'atome d'azote du ligand $tren$ qui n'est pas lié au Mn (Figure 9-1). L'environnement de coordination de l'ion Mn^{3+} est proche de l'octaèdre parfait avec un angle de twist φ estimé à environ $\varphi = 9{,}2\,°$ autour de cet axe C_3 [1]. Cette symétrie moléculaire reste inchangée sur toute la gamme de température et quelque soit l'état de spin.

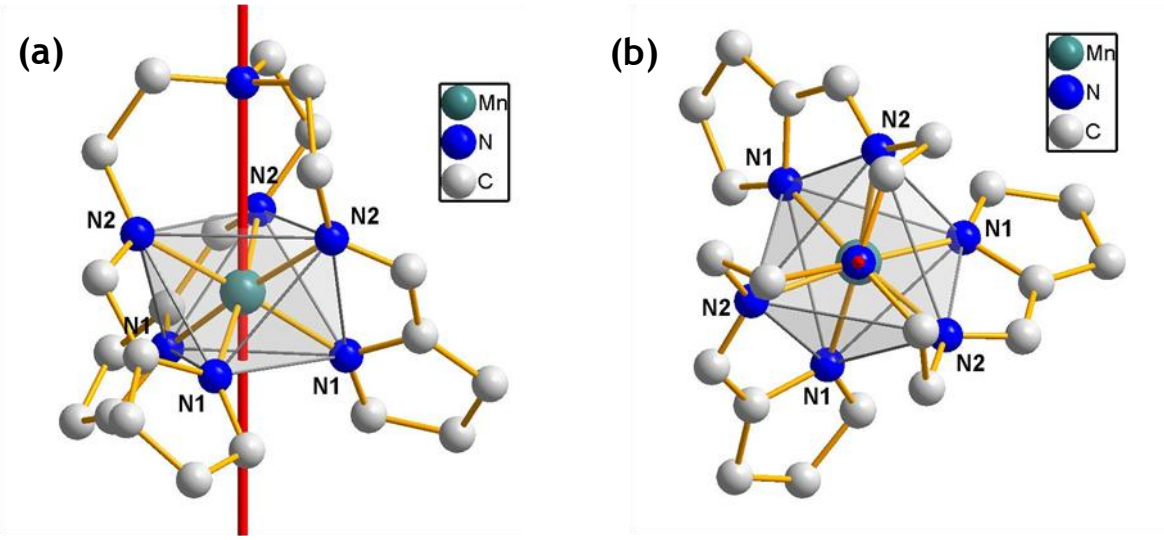


Figure 9-1 – Représentations de la structure du complexe $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ dans la phase Bas-Spin (30K), tirée de [16]. (a) Représentation en rouge de l'axe de compression trigonale de la molécule ; (b) Vue en projection suivant cet axe C_3.

Il apparaît néanmoins que le polyèdre de coordination gagne légèrement en symétrie dans la phase Bas-Spin et se rapproche un peu plus de la symétrie d'un octaèdre parfait. Il est possible de quantifier cette déviation à un octaèdre parfait en définissant un paramètre d'octaédricité Θ [17], défini comme la somme des déviations par rapport à 60° des 24 angles de twist possibles :

$$\Theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \varphi_i| \qquad (9.1)$$

Si $\Theta = 0\,°$, la symétrie est parfaitement octaédrique et nous avons : $\Theta = 24 \times 60 = 1440\,°$ pour une symétrie de prisme trigonal pure. Les liaisons $Mn-N$ sont en moyenne plus courtes dans la phase BS à 30K d'environ 0,1Å par rapport à la phase HS à 60K, ce qui correspond à un raccourcissement d'environ 5% (voir Tableau 9-2).

Les données de DRX montrent également que l'octaèdre de coordination présente une forte compression selon l'axe moléculaire C_3, dans les deux phases. Cette distorsion structurale peut être caractérisée de différentes manières. On constate que la longueur de l'axe trigonal qui lie les faces

triangulaires $(N_1N_1N_1)$ et $(N_2N_2N_2)$ est en effet plus courte d'environ 0,3Å par rapport à la longueur des trois autres axes trigonaux de l'octaèdre, soit une compression d'environ 10% par rapport à la longueur moyenne. Ces différentes caractéristiques structurales sont résumées dans le Tableau 9-2. Il apparaît que la forte compression trigonale mise en évidence en diffraction dans la phase Haut-Spin résulte de la moyenne temporelle des trois configurations de distorsion dues à l'effet Jahn-Teller dynamique le long des axes $N_1 - Mn - N_2$. Dans la phase Bas-Spin, cette distorsion apparaît être statique.

	Haut-Spin (60K)	Bas-Spin (30K)
Paramètre de maille a(Å)	20,101(4)	19,958(1)
Volume de l'octaèdre V(Å³)	11,8(1)	10,4(1)
d_{Mn-N1} (Å)	2,054(2)	1,975(2)
d_{Mn-N2} (Å)	2,121(2)	2,027(2)
d_{N1-N2} (Å)	4,166(3)	3,996(3)
Θ (°)	239	199
Longueur de l'axe trigonal de compression $d_{(N1N1N1)-(N2N2N2)}$ (Å)	2,138 (-10,39%)*	2,079 (-9,37%)**
Longueur des trois autres axes trigonaux de l'octaèdre (Å)	2,469 (+3,48%)*	2,366 (+3,14%)**

Tableau 9-2 – Principales caractéristiques structurales des phases HS et BS à 60K et 30K (tirées des mesures DRX effectuées par Guionneau et al. [16]).

**Déviation en % par rapport à la longueur moyenne (2,386 Å)*
*** Déviation en % par rapport à la longueur moyenne (2,294 Å)*

Enfin, un mot doit être dit sur le caractère très abrupt de la transition de spin observé dans ce composé. Les mesures de diffraction X ont montré l'existence de « contacts » intermoléculaires $C - C$ entre les unités moléculaires [16]. Ceci constitue une piste qui pourrait expliquer la forte coopérativité, ou autrement dit, le fort couplage magnéto-élastique qui existe entre les molécules et qui serait à l'origine de la transition de spin abrupte révélée par les mesures de magnétométrie. Aussi, aucun chemin d'échange intermoléculaire ne semble exister entre les ions Mn^{3+} ; les distances $Mn - Mn$ étant d'au moins 7,40Å dans les deux phases. Du point de vue magnétique, les molécules peuvent donc raisonnablement être considérées comme indépendantes les unes par rapport aux autres.

9.1.2 - Objectif de l'étude et motivations

Seulement très peu d'études ont été réalisées dans ce complexe à transition de spin pour caractériser les propriétés magnétiques dans les deux phases, excepté des mesures de magnétométrie [1] ainsi que des mesures de RPE dans la phase Haut-Spin [11, 12]. Les propriétés magnétiques de la phase Bas-Spin, pourtant la plus intéressante car présentant un moment orbital non-nul au premier ordre, restent pour l'heure assez méconnue dans ce complexe ainsi que dans les autres composés d^4 à transition de spin connus à ce jour.

L'étude de ce composé par diffusion inélastique de neutrons (INS) a donc pour but d'approfondir notre connaissance et de caractériser parfaitement les propriétés magnétiques locales dans les deux états HS et BS. En particulier, l'objectif est de mettre en évidence la relation qui existe entre la

levée de dégénérescence de l'état fondamental en champ nul (dans les deux phases HS et BS) et les distorsions structurales locales mises en évidence par diffraction. Un intérêt particulier sera bien-sûr apporté à la phase Bas-Spin puisqu'elle est, de manière générale, encore assez méconnue, car très rarement observée dans les complexes des ions de transition d^4.

La diffusion inélastique de neutrons a prouvé être une technique parfaitement adaptée pour sonder les excitations magnétiques dans les composés à base moléculaire, notamment pour caractériser l'état fondamental de molécules-aimants telles que Mn_{12} [18] ou encore les interactions d'échange anisotropes dans des composés moléculaires de Co^{2+} (cf. chapitre 8). Son principal intérêt est de pouvoir sonder, de manière directe, les transitions entre états magnétiques, que ce soit en champ nul ou sous champ magnétique.

A notre connaissance, ce travail constitue la première étude par diffusion inélastique de neutrons sur un complexe moléculaire à transition de spin pour lequel les excitations magnétiques sont sondées dans les deux phases HS et BS. A noter que la température de transition relativement basse de ce composé en fait un bon candidat pour l'étude par INS, car il permet de sonder à la fois la phase BS et HS à des températures relativement basses, ce qui est plutôt favorable pour mesurer les excitations magnétiques de basse énergie.

9.2 - Aspects théoriques sur la transition de spin pour un ion d^4

Nous allons évoquer dans cette partie les origines et les aspects théoriques de la transition de spin pour un ion d^4 en symétrie octaédrique. Nous justifierons alors les modèles théoriques que nous utiliserons par la suite pour décrire les propriétés magnétiques du composé $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ dans les phases Haut-Spin et Bas-Spin.

9.2.1 - Transition de spin pour un ion d^4

L'état fondamental d'un ion libre de configuration électronique d^4 est l'état ^{5}D ($L = 2, S = 2$) et le premier état excité est l'état ^{3}H ($L = 5, S = 1$). Ces deux termes sont séparés par une énergie liée à la répulsion inter-électronique estimée à $4B + 4C \approx 20B$ (où B et C sont les paramètres de Racah pour lesquels on peut considérer l'approximation $C \approx 4B$). Sous l'influence d'un champ de ligands de symétrie octaédrique ($\Delta_{oct} = 10Dq$), le terme fondamental ^{5}D de l'ion libre se retrouve scindé en deux états : un état orbital doublet ^5E_g pour lequel le moment orbital peut être considéré comme complètement éteint au premier ordre $(L' = 0, S = 2)$ et un état orbital triplet, $^5T_{2g}$ $(L' = 1, S = 2)$ de moment orbital fictif $L' = 1$ et d'énergie plus élevée (voir diagramme de Tanabe-Sugano 9-3). Le premier terme excité ^{3}H de l'ion libre est quant à lui divisé par le champ cubique en trois états, l'état de plus basse énergie étant l'état triplet orbital $^3T_{1g}$ $(L' = 1, S = 1)$ pour lequel les quatre électrons occupent les orbitales t_{2g} (voir Figure 9-4).

En situation de champ faible ($\Delta_{oct} \ll B$), le terme fondamental est l'état ^5E_g (Haut-Spin) issu du terme ^{5}D de l'ion libre. Dans la situation inverse de champ fort où $\Delta_{oct} \gg B$, c'est l'état $^3T_{1g}$ (Bas-Spin) issu du terme ^{3}H qui devient l'état fondamental, comme le montre le diagramme de Tanabe-

Sugano de la Figure 9-3. Le point de croisement de ces deux états est obtenu approximativement pour un champ de ligands égal à : $\Delta_{oct} \sim 6B + 5C \sim 26B$. Si l'on compare cette condition de croisement des états HS et BS avec celle par exemple des ions d^6, pour lesquels $\Delta_{oct} \sim 2{,}5B + 4C \sim 18{,}5B$, nous constatons que l'existence d'un croisement entre les états HS et BS dans le cas des ions d^4 demande de très forts champs cristallins. C'est la raison principale pour laquelle l'état Bas-Spin des ions de configuration électronique d^4 n'est que très rarement observé ou, autrement dit, il n'existe que très peu de complexes d^4 à transition de spin.

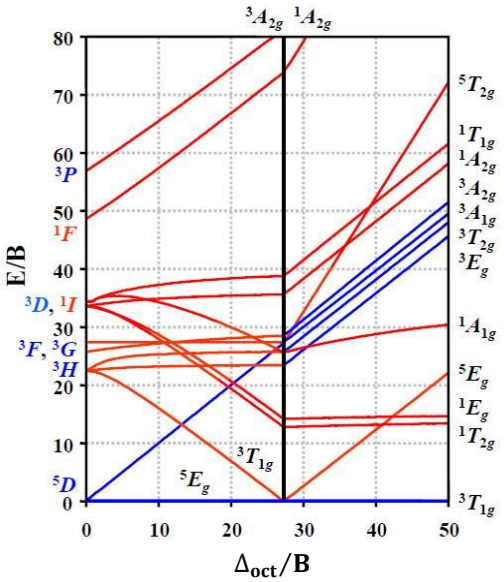


Figure 9-3 – Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de transition de configuration d^4 dans un champ de ligands octaédrique.

Pour un ion Mn^{3+}, les paramètres de Racah valent approximativement : $B = 1140\ cm^{-1}$ et $C = 3675\ cm^{-1}$ [19], si bien que le croisement des états HS et BS est atteint pour un champ de ligands cubique d'environ $\Delta_{oct} = 25\ 215\ cm^{-1}$. La Figure 9-4 montre l'occupation des orbitales dans les états Haut-Spin ^5E_g $\left(L' = 0, S = 2\right)$ et Bas-Spin $^3T_{1g}$ $\left(L' = 1, S = 1\right)$ pour un ion d^4 soumis à un champ de ligands octaédrique.

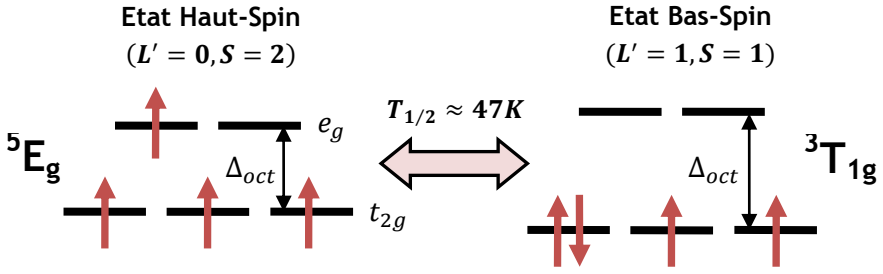


Figure 9-4 – Schéma des occupations orbitales dans les états HS et BS d'un ion de transition d^4 en symétrie octaédrique.

Nous constatons alors qu'un effet Jahn-Teller prononcé est attendu dans les composés d^4 Haut-Spin du fait de l'occupation asymétrique des orbitales e_g. Ce n'est par contre pas le cas dans la phase Bas-Spin puisque les états e_g demeurent inoccupés.

9.2.2 – Modélisation des états Haut-Spin et Bas-Spin pour un ion de transition d^4

9.2.2.1 – Etat Haut-Spin

La description de l'état fondamental ^5E_g dans la phase Haut-Spin est la plus simple car bien qu'il s'agisse d'un état orbital doublet, sa dégénérescence orbitale est complètement levée ($^5E \rightarrow {}^5B_1 + {}^5A_1$) par l'existence d'un champ de distorsion uniaxiale (effet Jahn-Teller), si bien qu'il peut être décrit comme un état sans moment orbital au premier ordre $\left(L' = 0, S = 2\right)$. Les propriétés magnétiques peuvent donc être modélisées dans le cadre d'un formalisme « spin-only » dans lequel on utilise le hamiltonien phénoménologique de spin suivant (voir section 3.1.1.3) :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \widehat{\mathcal{H}}_z = D\hat{S}_z^{\,2} + E\left(\hat{S}_x^{\,2} - \hat{S}_y^{\,2}\right) + \vec{g}\mu_B \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B} \qquad \textbf{(9.2)}$$

où D et E désignent respectivement le paramètre axial et rhombique de Zero-Field Splitting (ZFS) et $\vec{g}$ est le tenseur de Landé.

9.2.2.2 – Etat Bas-Spin

La description théorique de l'état fondamental $^3T_{1g}$ $\left(L' = 1, S = 1\right)$ dans la phase Bas-Spin est plus difficile que celle de l'état HS, puisque dans ce cas, le moment orbital n'est que partiellement éteint par le champ de ligands octaédrique. Une description utilisant un hamiltonien de spin de la forme (9.2) n'est donc à priori pas valable ici.

Il est au contraire d'usage de considérer, comme nous l'avons vu dans la section 3.1.2 du chapitre 3, un hamiltonien du type (3.22) pour lequel on calcule au même ordre de perturbation les effets combinés d'un champ de distorsion uniaxiale (Δ) et du couplage spin-orbite (λ) sur les états du champ cristallin octaédrique. L'effet Zeeman pourra par la suite être considéré comme une perturbation agissant sur ces nouveaux états. La considération d'un champ de distorsion axiale est pertinente dans le cas du $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ puisqu'il peut logiquement être assimilé à l'axe de compression trigonale de l'octaèdre. Le hamiltonien qui agit sur le terme fondamental $^3T_{1g}$ s'écrit sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}' = \hat{V}_{dis} + \widehat{\mathcal{H}}_{so} = \Delta\left(\hat{L}_z^{\,2} - \frac{2}{3}\right) - \kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \qquad \textbf{(9.3)}$$

où Δ est le paramètre de distorsion uniaxale, κ le facteur de réduction orbitale et λ la constante de couplage spin-orbite poly-électronique associée au terme $^3T_{1g}$. Le paramètre de couplage spin-orbite mono-électronique pour un ion Mn^{3+} vaut $\xi_{nl} = 360\ cm^{-1}$ [20] si bien que le paramètre poly-électronique dans l'état $^3T_{1g}$ est estimé à :

$$\lambda = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \approx -180\ cm^{-1} \qquad \textbf{(9.4)}$$

Le signe (-) dans l'Eq. (9.4) provient du fait que les orbitales t_{2g} sont plus qu'à moitié remplies dans l'état Bas-Spin. Par ailleurs, le signe (-) dans le terme $-\kappa\lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ de l'Eq. (9.3) provient de la description de l'opérateur de moment orbital dans le cadre de l'isomorphisme T-p pour un état $^3T_{1g}$ (voir section 2.2.6). Le hamiltonien (9.3) agissant sur les états $|M_L, M_S\rangle$ de $^3T_{1g}$ peut s'écrire sous la forme d'une matrice 6×6 :

$$\hat{\mathcal{H}}' = \begin{array}{c} \begin{matrix} |-1,1\rangle & |0,0\rangle & |1,-1\rangle & |\pm1,0\rangle & |0,\pm1\rangle & |\pm1,\pm1\rangle \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} \Delta/3+\kappa\lambda & -\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\kappa\lambda & -2\Delta/3 & -\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\kappa\lambda & \Delta/3+\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta/3 & -\kappa\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\kappa\lambda & -2\Delta/3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta/3-\kappa\lambda \end{pmatrix} \end{array} \qquad (9.5)$$

qui après diagonalisation conduit à six niveaux d'énergie, écrits sous la forme $E(J, M_J)$ [21, 22] où J est le nombre quantique associé au moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}' + \boldsymbol{S}$:

$$\begin{aligned} E(0,0) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3}+\kappa\lambda-\sqrt{(\Delta+\kappa\lambda)^2+8\kappa^2\lambda^2}\right) \\ E(1,0) &= \frac{\Delta}{3}+\kappa\lambda \\ E(1,\pm1) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3}-\sqrt{\Delta^2+4\kappa^2\lambda^2}\right) \\ E(2,0) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3}+\kappa\lambda+\sqrt{(\Delta+\kappa\lambda)^2+8\kappa^2\lambda^2}\right) \\ E(2,\pm1) &= \frac{1}{2}\left(-\frac{\Delta}{3}+\sqrt{\Delta^2+4\kappa^2\lambda^2}\right) \\ E(2,\pm2) &= \frac{\Delta}{3}-\kappa\lambda \end{aligned} \qquad (9.6)$$

Ces niveaux sont tracés dans la Figure 9-5 en fonction du paramètre de distorsion uniaxiale Δ et pour des valeurs $\lambda = -180\ cm^{-1}$ et $\kappa = 1$ fixées.

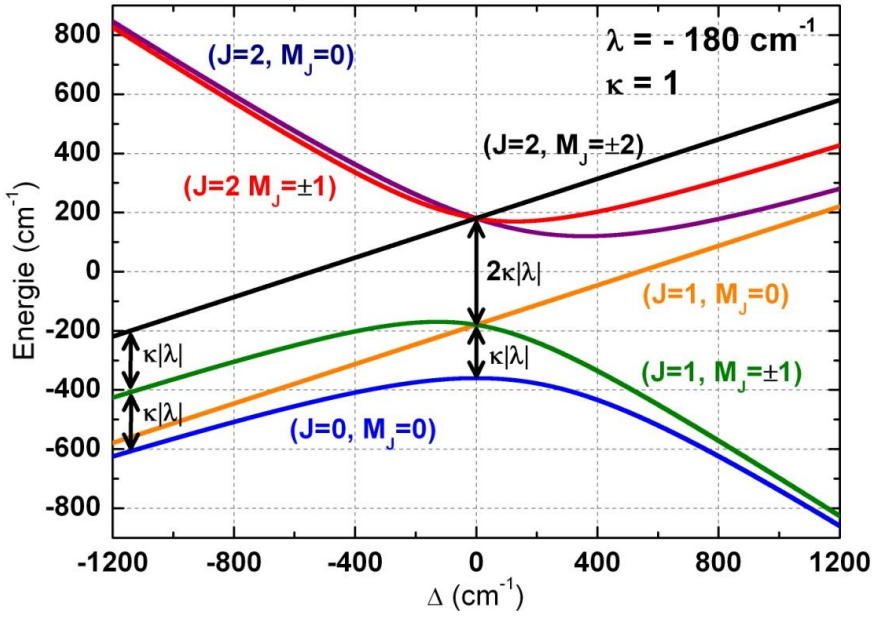


Figure 9-5 – Levée de dégénérescence du terme fondamental $^3T_{1g}$ d'un ion Mn^{3+} par un champ de distorsion uniaxiale et le couplage spin-orbite ($\lambda = -180\ cm^{-1}$ et $\kappa = 1$).

Nous voyons alors plusieurs cas limites se dessiner selon la valeur du gap Δ. Le premier cas limite est le cas de haute symétrie où l'effet de la distorsion est négligeable devant l'interaction de couplage spin-orbite ($|\Delta| \ll \kappa|\lambda|$). Dans ce cas, le spectre d'énergie se limite à trois niveaux (voir Figure 9-5 pour $\Delta = 0$) qui ont pour états propres :

$$
\begin{aligned}
E(J=0) &= 2\kappa\lambda \quad \left\{ |J=0, M_J=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1,-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|0,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|-1,1\rangle \right. \\
E(J=1) &= \kappa\lambda \quad \begin{cases} |J=1, M_J=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|-1,1\rangle \\ |J=1, M_J=\pm1\rangle = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}|\pm1,0\rangle \mp \frac{1}{\sqrt{2}}|0,\pm1\rangle \end{cases} \\
E(J=2) &= -\kappa\lambda \quad \begin{cases} |J=2, M_J=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1,-1\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|0,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-1,1\rangle \\ |J=2, M_J=\pm1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\pm1,0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|0,\pm1\rangle \\ |J=2, M_J=\pm2\rangle = |\pm1,\pm1\rangle \end{cases}
\end{aligned}
\qquad (9.7)
$$

Ce cas est isotrope du point de vue magnétique. L'effet d'une anisotropie est introduit par le paramètre de distorsion Δ. Dans le cas limite où cette distorsion est grande devant le couplage spin-orbite ($|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$), elle peut être considérée au premier ordre dans les Eqs. (9.5) et (9.6), et a pour effet de lever la dégénérescence du terme fondamental $^3T_{1g}$ en un état orbital singulet $^3A_{2g}$ $|0, M_S\rangle$ et un état orbital doublet ^3E_g $|\pm1, M_S\rangle$. Nous allons voir que l'anisotropie induite sur les propriétés magnétiques est qualitativement très différente selon que Δ soit positif ou négatif.

Si Δ est positif, l'état fondamental est par définition l'état singulet $^3A_{2g}$ sans moment orbital et l'ion d^4 dans sa phase Bas-Spin s'apparente alors à un système de spin pur $S = 1$. Le couplage spin-orbite, au second ordre, peut ensuite être décrit sous la forme d'un Zero-Field Splitting (ZFS) qui lève la dégénérescence de cet état en deux niveaux $|0,0\rangle$ et $|0,\pm1\rangle$ (voir Figure 9-6). En clair, lorsque Δ est positif et très grand, les deux états de plus basse énergie $|J=0, M_J=0\rangle$ et $|J=1, M_J=\pm1\rangle$ tendent à être des états purs sans moment orbital :

$$|J=0, M_J=0\rangle \rightarrow |0,0\rangle \quad et \quad |J=1, M_J=\pm1\rangle \rightarrow |0,\pm1\rangle \qquad (9.8)$$

Comme l'état non-magnétique $|0,0\rangle$ est celui de plus basse énergie, le signe du paramètre D de ZFS est nécessairement positif et on s'attend dès lors à avoir un plan local de facile aimantation.

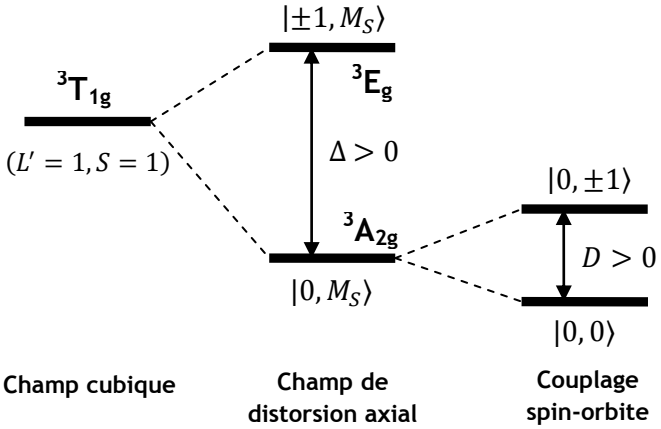


Figure 9-6 – Levée de dégénérescence du terme $^3T_{1g}$ dans le cas $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$ avec $\Delta > 0$.

Dans le cas contraire, un champ de distorsion négatif mène à un état fondamental orbital doublet ^3E_g $|\pm1, M_S\rangle$ pour lequel le moment orbital peut prendre deux orientations $M_L = \pm1$, définissant une anisotropie de type Ising, c'est-à-dire un axe local de facile aimantation. L'action du couplage spin-orbite conduit ensuite à quatre niveaux d'énergie (voir Figure 9-5 dans le cas $\Delta < 0$). Dans la

limite où $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$, les deux états de plus basse énergie $|J=0, M_J=0\rangle$ et $|J=1, M_J=0\rangle$ se retrouvent dégénérés et tendent vers [21, 22] :

$$\left.\begin{array}{l} |J=0, M_J=0\rangle \\ |J=1, M_J=0\rangle \end{array}\right\} \rightarrow \quad |\pm 1, \mp 1\rangle$$
$$|J=1, M_J=\pm 1\rangle \rightarrow |\pm 1, 0\rangle$$
$$|J=2, M_J=\pm 2\rangle = |\pm 1, \pm 1\rangle \qquad (9.9)$$

si bien que le spectre se résume alors à trois niveaux équidistants séparés par une énergie égale à $\kappa|\lambda|$, comme le montre la Figure 9-7.

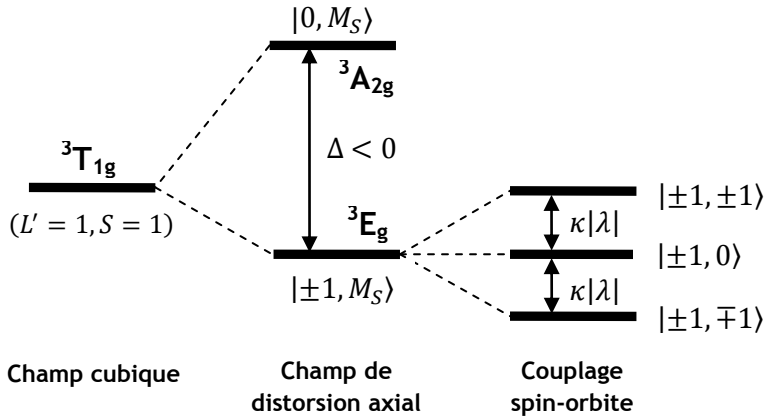


Figure 9-7 – Levée de dégénérescence du terme $^3T_{1g}$ dans le cas $|\Delta| \gg \kappa|\lambda|$ avec $\Delta < 0$.

9.3 - Mesures expérimentales

Le composé de $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ que nous avons utilisé pour toutes les mesures expérimentales qui vont suivre, a été synthétisé par l'équipe du Pr. Y. Garcia à l'Université Catholique de Louvain (UCL), selon le procédé décrit par Sim et Sinn [1] et sous la forme d'une poudre fine d'une masse d'environ 1,5 g.

9.3.1 - Diffraction de neutrons sur poudres

Nous avons dans un premier temps observé la variation structurale associée à la transition de spin thermo-induite par diffraction de neutrons sur le diffractomètre de poudres G4.1 au sein du Laboratoire Léon Brillouin. La longueur d'onde des neutrons est fixée à $\lambda = 2{,}42$Å et l'échantillon a été placé dans un porte-échantillon cylindrique étanche en vanadium faisant 6 mm de diamètre. Différentes mesures ont été effectuées à partir de 1,7K en remontant progressivement en température jusqu'à 60K. La Figure 9-8 montre les diffractogrammes obtenus à 1,7K et 60K où une différence assez nette des paramètres de maille est observée, associée à la fois à la transition de spin et à la dilatation thermique.

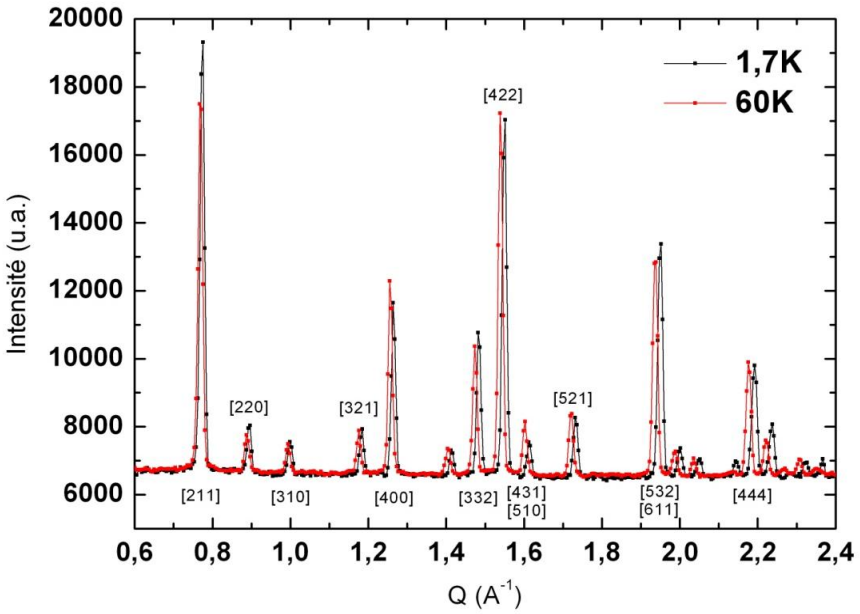


Figure 9-8 – Diagrammes de diffraction obtenus à 1,7K (noir) et 60K (rouge).

Comme le montre la Figure 9-9, on constate cependant que la différence des motifs de diffraction est particulièrement brutale entre 46K et 48K. Ceci est clairement mis en évidence au niveau des deux inserts de la Figure 9-9 où les diffractogrammes à 44K, 46K, 48K et 60K sont représentés, pour plus de clarté, autour de $Q = 1{,}55\ \text{Å}^{-1}$ et $Q = 2{,}10\ \text{Å}^{-1}$ (où $Q = 4\pi \sin(\theta_d)/\lambda$ désigne le module du vecteur de diffusion).

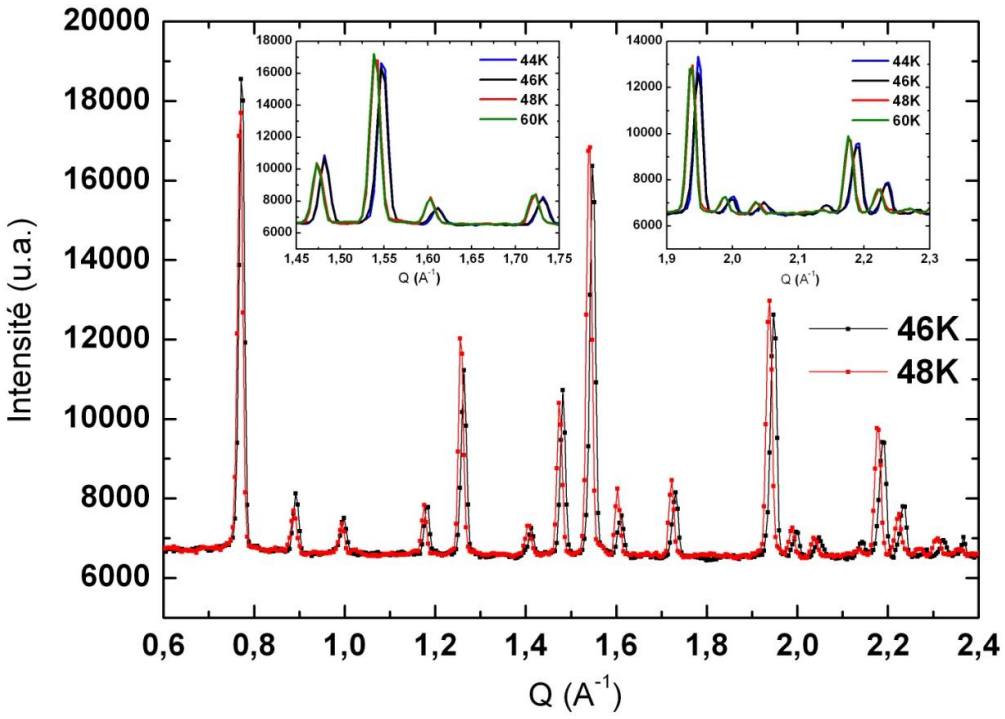


Figure 9-9 – Diagrammes de diffraction à 46K (noir) et 48K (rouge). Les deux inserts montrent, pour plus de clarté, les diffractogrammes sur des petites portions en Q à 44K (bleu), 46K (noir), 48K (rouge) et 60K (vert).

Nous remarquons que les pics de Bragg à 48K et 60K se superposent parfaitement et se retrouvent brutalement décalés vers les plus petites valeurs de Q par rapport à ceux mesurés à 44K et 46K. Ce décalage des pics de diffraction est la signature d'une augmentation des paramètres de maille, caractéristique d'une transition de spin de l'état BS vers l'état HS. Un affinement des diagrammes de diffraction à 46K et 48K à l'aide du logiciel FULLPROF [23] en mode « Profile Matching » montre une différence du paramètre de maille cubique de 0,1Å entre 46K et 48K : $a(46K) = 19{,}8928(4)$Å et $a(48K) = 19{,}9912(3)$Å. Ce décalage brutal des pics de Bragg entre 46K et 48K et le fait que nous n'observons pas d'élargissement ou de dédoublement des pics pour les différentes températures, semblent indiquer que la transition est : (1) très abrupte ; (2) quasiment complète lors d'une remontée en température entre 46K et 48K (avec une précision ici limitée par la diffraction de neutrons).

9.3.2 - Mesures de magnétométrie SQUID

Nous avons également réalisé des mesures de magnétométrie sur ce même échantillon de poudre sur un SQUID Quantum Design (MPMS) XL7 à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) à Paris. Une masse $m = 20{,}14\,mg$ de cette poudre a été placée dans une gélule puis bloquée à l'aide d'un couvercle mis en position renversée pour éviter autant que possible que l'échantillon puisse bouger au cours de la mesure. Une mesure de susceptibilité magnétique pour un champ de 500G a été effectuée sur la gamme de température $[2K - 300K]$ en descente puis en remontée en température. Le résultat de cette mesure est montré dans la Figure 9-10, sous les deux formes $\chi = f(T)$ et $\chi T = f(T)$.

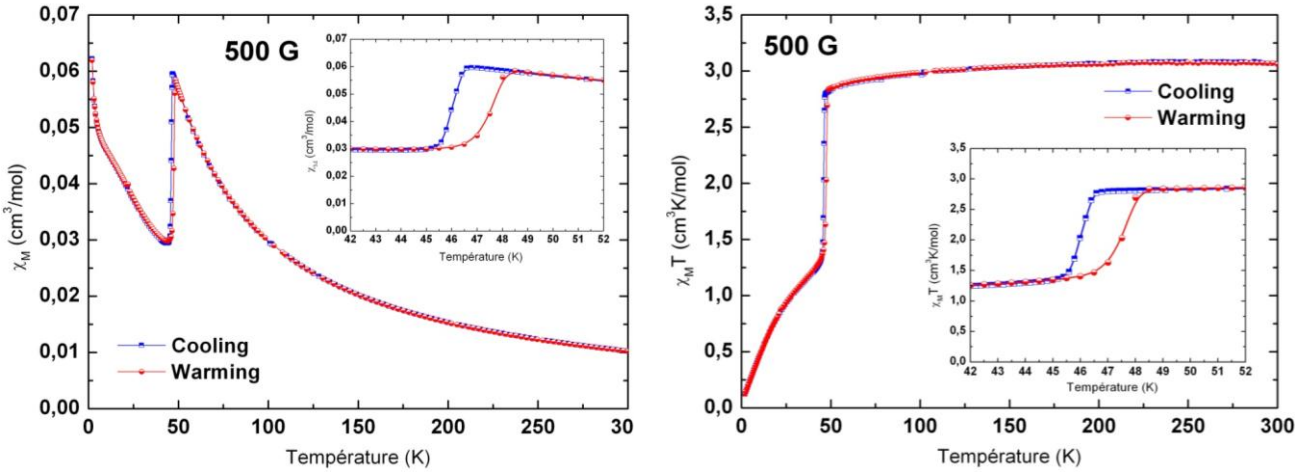


Figure 9-10 – Evolution de la susceptibilité magnétique, mesurée à 500G en descende et remontée en température, représentée sous la forme (a) $\chi = f(T)$ et (b) $\chi T = f(T)$.

La transition de spin abrupte est clairement visible sur les courbes de susceptibilité sur lesquelles on constate même l'existence d'un cycle d'hystérésis pour des vitesses de refroidissement et de chauffage lentes, respectivement de $0{,}1\,K/min$ et $0{,}2\,K/min$. En traçant la dérivée du produit χT par rapport à T dans la Figure 9-11, nous pouvons définir avec précision deux températures de transition $T_{down} = 46K$ et $T_{up} = 47{,}5K$ définissant un cycle d'hystérésis dont la largeur est estimée à $\Delta T = 1{,}5K$. Ces résultats et ces valeurs sont parfaitement compatibles avec les mesures de susceptibilité magnétique déjà publiées pour ce composé [1, 2]. De plus, les courbes de la Figure

9-11 confirment que la transition est très abrupte puisqu'elle semble se dérouler sur une gamme de température de seulement $2-3K$, que ce soit en descente ou en montée en température.

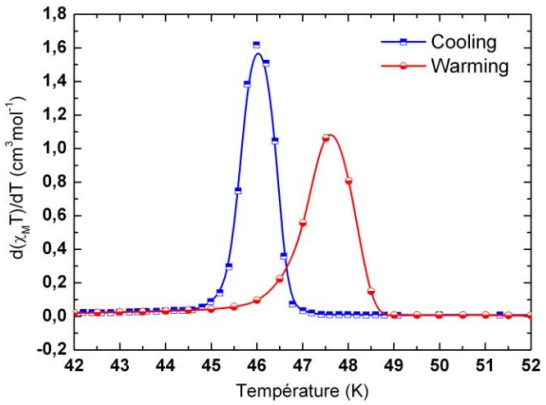


Figure 9-11 – Dérivée du produit χT en fonction de la température en refroidissant (courbe bleue) et en réchauffant (courbe rouge), pour des vitesses respectivement égales à $0,1\ K/min$ et $0,2\ K/min$.

Dans la phase Haut-Spin, le produit χT atteint une valeur de $3,06\ cm^3K/mol$ et forme un plateau sur quasiment toute la gamme de température $[50K-300K]$, même si l'on observe une très légère décroissance au-dessous de $100K$. Cette valeur est parfaitement compatible avec ce qui est attendu d'après la loi de Curie $\chi T = \mathcal{N}_A{\mu_{eff}}^2/3k_B = 3\ cm^3K/mol$ pour un système de spin pur $S=2$, sans moment orbital au premier ordre ($\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 4{,}9\ \mu_B$). Dans la phase Bas-Spin, nous remarquons par contre une très forte décroissance du produit χT quand la température diminue, qui est assurément le signe d'une anisotropie magnétique prononcée, due à un fort couplage spin-orbite. De plus, le fait que le produit χT tende vers zéro à très basse température semble indiquer que l'état fondamental du complexe dans sa phase Bas-Spin est non-magnétique ($M_L = 0$ et $M_S = 0$).

Nous avons également réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique, dans la gamme $[0-7T]$, à différentes températures allant de 2K à 60K, c'est-à-dire de part et d'autre de la transition. Le résultat de ces mesures est montré dans la Figure 9-12.

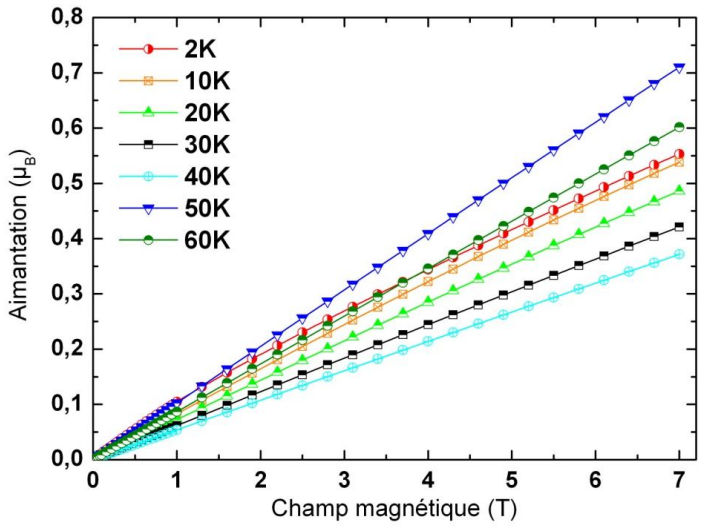


Figure 9-12 – Courbes d'aimantation obtenues entre 2K et 60K dans la gamme $[0-7T]$.

Nous remarquons immédiatement que, malgré l'effet de l'agitation thermique, l'aimantation à 50K et 60K (phase Haut-Spin) est supérieure à celle trouvée à plus basse température, dans la phase Bas-Spin. Un autre constat est que les courbes d'aimantation dans l'état Bas-Spin décrivent un comportement linéaire en champ et ce régime est observé même à très basse température (2K). L'aimantation à 2K atteint ainsi une valeur égale à $0{,}55\,\mu_B/molécule$ à 7T, loin de la valeur attendue à saturation pour un spin pur $S = 1$ ($2\,\mu_B/molécule$). Ceci constitue encore une preuve de l'existence d'une forte anisotropie magnétique attendue dans l'état Bas-Spin.

Dans l'état Haut-Spin, les mesures thermodynamiques sont bien-sûr inefficaces pour caractériser convenablement cette phase puisque qu'elle n'est observable qu'à haute température (au-dessus de 48K). Nous avons donc besoin d'autres techniques, notamment spectroscopiques, pour pouvoir la définir.

9.3.3 - Diffusion inélastique des neutrons

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur le spectromètre 3-axes 4F2 au sein du Laboratoire Léon-Brillouin. L'échantillon de poudre de masse $m = 1{,}45\,g$ a été placé dans un porte-échantillon cylindrique en aluminium de 10 mm de diamètre sur une hauteur d'environ 30 mm. La poudre a été comprimée à l'intérieur du cylindre au moyen de plaques d'aluminium superposées de sorte à éviter, autant que possible, que l'échantillon puisse bouger durant toute la durée de l'expérience. L'ensemble est placé dans un cryo-aimant pouvant appliquer un champ magnétique vertical jusqu'à 9T.

Au cours de l'expérience sur le spectromètre de neutrons froids 4F2, nous avons principalement utilisé deux configurations : une configuration à $k_f = 1{,}20\ Å^{-1}$ pour les scans nécessitant une grande résolution mais sur une gamme en énergie réduite (jusqu'à $6\,meV$) et une seconde configuration à $k_f = 1{,}55\ Å^{-1}$ pour sonder de plus grandes énergies de transfert (jusqu'à $10\,meV$) mais avec une moins bonne résolution. Dans la configuration $k_f = 1{,}20\ Å^{-1}$, l'ajustement gaussien de la ligne élastique (transfert d'énergie nul) donne une $FWHM$ de $0{,}08\,meV$, et de $0{,}23\,meV$ à $k_f = 1{,}55\ Å^{-1}$.

Nous avons réalisé l'ensemble des mesures à trois températures différentes : 5K, 40K (phase Bas-Spin) et 56K (phase Haut-Spin). Les températures de 40K et 56K ont été choisies pour être suffisamment proches de part et d'autre de la transition, dans le but de réduire au maximum les différences attendues en termes de population des densités d'état de phonons. Les spectres bruts de diffusion inélastique, dans la configuration $k_f = 1{,}55\ Å^{-1}$ et à $Q = 1{,}35\ Å^{-1}$, sont montrés dans la Figure 9-13, pour les trois températures 5K, 40K et 56K en champ nul. Sur la gamme de perte d'énergie du neutron $[0 - 10\,meV]$, nous observons clairement l'existence de cinq pics notés (A), (B), (C), (D) et (E) par ordre croissant d'énergie.

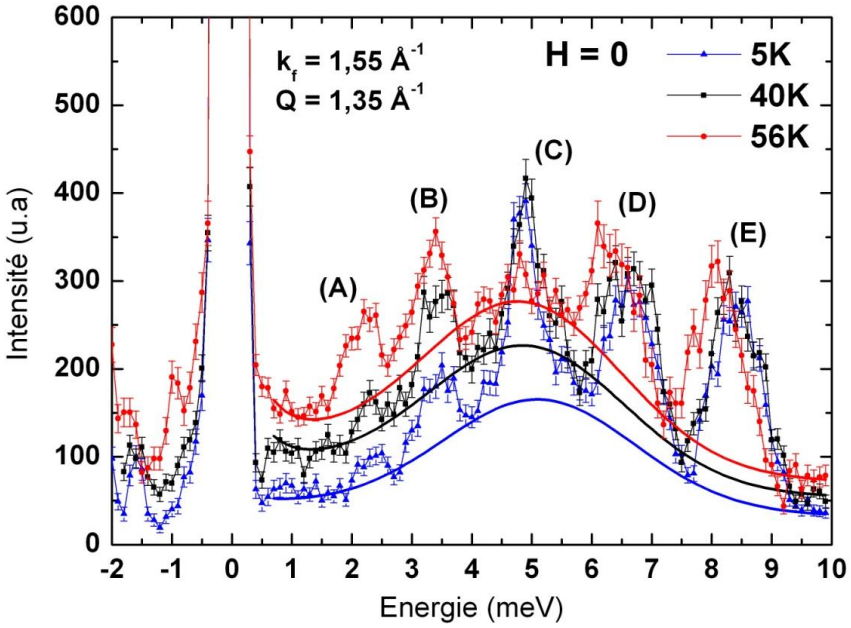


Figure 9-13 – Spectres inélastiques bruts obtenus en champ nul à 5K, 40K et 56K ($k_f = 1,55$ Å^{-1} et $Q = 1,35$ Å^{-1}) et représentation du bruit de fond gaussien considéré (lignes continues).

L'évolution en température de ces pics ressort mieux après la soustraction du bruit de fond, tracé dans la Figure 9-13 (lignes continues pour les trois températures). Ce bruit de fond prend la forme d'une large gaussienne centrée autour de 5 meV, dont l'intensité dépend de la température puisqu'elle suit parfaitement une statistique de Bose (nous montrons que cette intensité suit l'Eq. (5.48)). Cela signifie que cette quantité est très vraisemblablement liée à une densité d'état de phonons provenant à la fois de l'échantillon et du porte-échantillon. Le résultat après soustraction de cette contribution est montré dans la Figure 9-14, où nous arrivons parfaitement à superposer les spectres pour les trois températures.

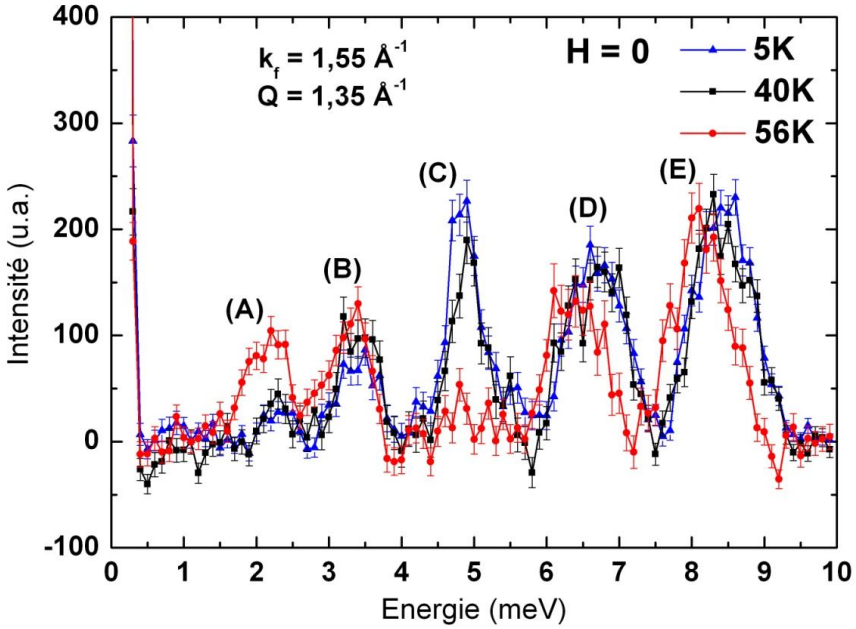


Figure 9-14 – Spectres inélastiques obtenus en champ nul après soustraction du bruit de fond, à 5K, 40K et 56K ($k_f = 1,55$ Å^{-1} et $Q = 1,35$ Å^{-1}).

Nous voyons alors immédiatement, sur les spectres corrigés de la Figure 9-14, que seuls les pics (A) et (C) ont une intensité qui présente une réelle dépendance en température, et plus particulièrement en fonction de l'état BS/HS de l'ion Mn^{3+}. Nous verrons par la suite que ces deux pics (A) et (C) constituent respectivement des transitions magnétiques caractéristiques des phases HS et BS.

Les pics relativement larges (B) (3,42 meV), (D) (6,68 meV) et (E) (8,45 meV) ne présentent pas une telle dépendance en température et peuvent très certainement être attribués à des modes de phonons du réseau cristallin. Plusieurs arguments permettent d'avancer cela. Nous verrons d'une part que ces pics sont strictement indépendants du champ magnétique (voir par ailleurs la Figure 9-22). De plus, nous remarquons que les pics (D) et (E) subissent un décalage vers les plus petites énergies d'environ 4% quand on transite de la phase BS vers la phase HS. Ce décalage en énergie est une caractéristique attendue dans un composé à transition de spin, pour lequel un allongement de la longueur des liaisons et des paramètres de maille doit nécessairement mener à un ramollissement des modes de phonons. Cela a notamment été suggéré par des calculs de DFT de spectres Raman dans des composés à transition de spin de Fe^{2+} [24]. Ce décalage observé est cependant moins net pour le pic (B).

9.3.3.1 - Caractérisation de la phase Haut-Spin

Comme l'état fondamental dans la phase Haut-Spin est un état de spin pur, l'anisotropie magnétique doit être relativement faible et les transitions magnétiques sont plutôt attendues à basse énergie. Nous voyons sur les spectres inélastiques de la Figure 9-14, mesurés à $k_f = 1{,}55$ Å^{-1}, que l'intensité du pic (A) vers 2,1 meV augmente fortement quand on transite vers l'état HS. Dans le but de mieux caractériser ce pic et éventuellement d'autres pics à plus basse énergie, il a été nécessaire de passer à une configuration de meilleure résolution ($k_f = 1{,}20$ Å^{-1}). Le spectre de diffusion inélastique de neutrons à 56K (phase Haut-Spin) et mesuré en champ nul dans cette configuration est montré dans la Figure 9-15.

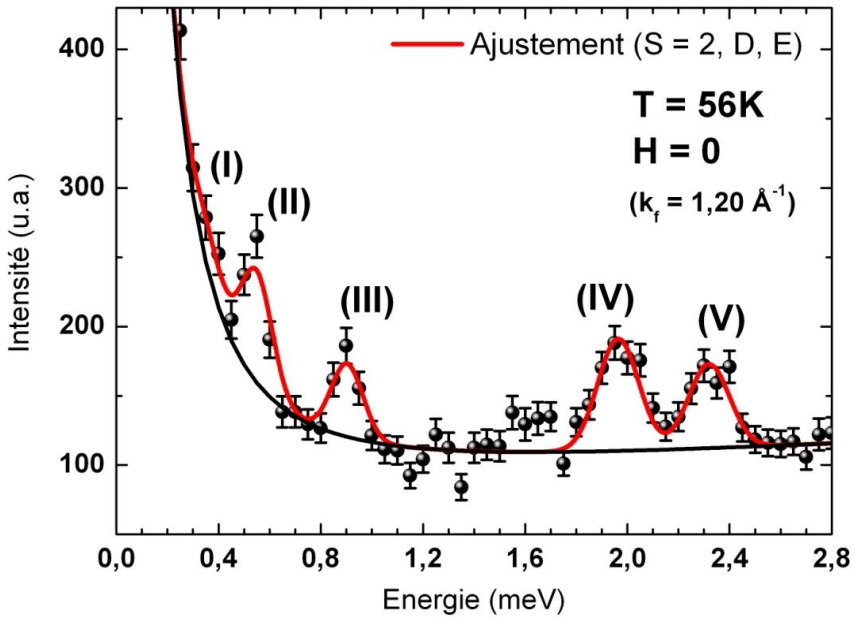


Figure 9-15 – Spectre de diffusion inélastique à 56K et en champ nul obtenu par intégration des spectres à $Q = 1,1$ Å^{-1} et $Q = 1,35$ Å^{-1} ($k_f = 1,20$ Å^{-1}).

Ce spectre résulte de la somme des spectres obtenus à $Q = 1{,}1\ \text{Å}^{-1}$ et $Q = 1{,}35\ \text{Å}^{-1}$ après avoir vérifié que la dépendance en Q des transitions inélastiques est plate dans cette gamme, comme attendu pour un monomère. Nous observons cinq transitions magnétiques dans la gamme $[0 - 2{,}8\ meV]$, numérotées par ordre croissant d'énergie I, II, III, IV et V. Le pic (A) que l'on observe à $k_f = 1{,}55\ \text{Å}^{-1}$ dans l'état HS (Figure 9-14) correspond donc aux pics IV et V non-résolus.

Nous pouvons rendre compte de manière très précise de toutes ces transitions en décrivant l'état fondamental ^5E_g de la phase Haut-Spin à l'aide du hamiltonien phénoménologique de spin donné par l'Eq. (9.2). Il conduit en effet, en champ nul, au diagramme des niveaux d'énergie représenté dans la Figure 9-16 qui permet d'identifier parfaitement l'ensemble des transitions mesurées expérimentalement à condition de prendre pour les paramètres de Zero-Field Splitting D et E les valeurs : $D = -0{,}712(4)\ meV$ $(-5{,}74\ cm^{-1})$ et $|E| = 0{,}059(2)\ meV$ $(0{,}48\ cm^{-1})$. Ces valeurs ont été obtenues avec une grande précision en ajustant simultanément la position et l'intensité des cinq pics. Le résultat de cet ajustement est reporté dans la Figure 9-15 (courbe rouge). Le bruit de fond (ligne noire continue) consiste en une fonction décroissante de type exponentiel (ligne élastique) et d'un bruit de fond plat.

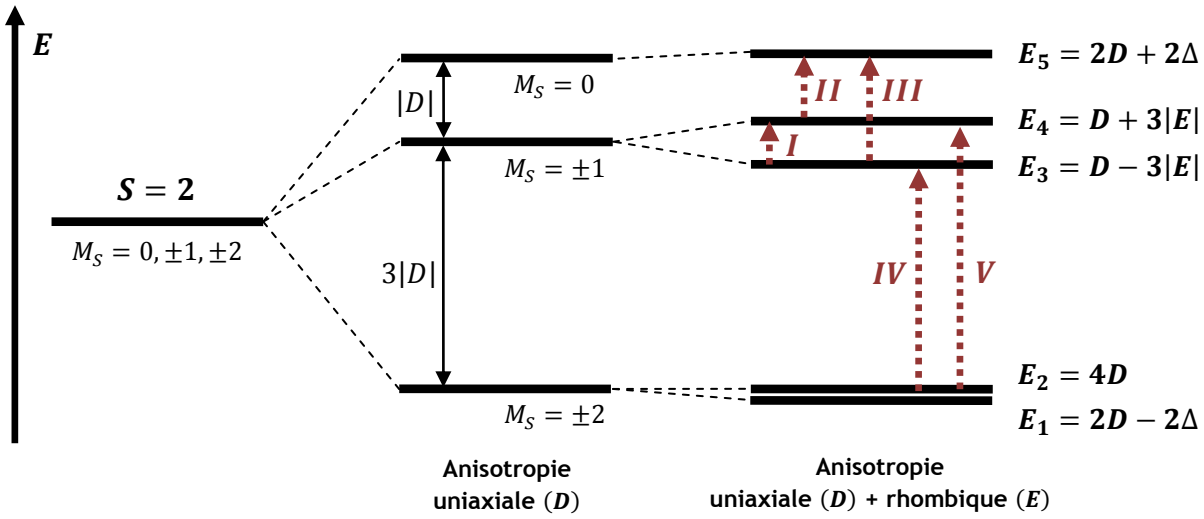


Figure 9-16 – Diagramme des niveaux d'énergie en champ nul pour un système $S = 2$ avec $D = -0{,}712\ meV$ et $|E| = 0{,}059\ meV$ $\left(\Delta = \sqrt{D^2 + 3E^2} = 0{,}719\ meV\right)$.

Il apparaît que les niveaux E_1 et E_2 sont ici extrêmement proches en énergie $(15\ \mu eV)$, si bien qu'ils sont considérés comme dégénérés dans notre analyse. Dans l'ajustement, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics $I - III$ vaut $0{,}13\ meV$ et augmente à $0{,}18\ meV$ pour les pics IV et V. Cela est dû à la fois à une perte de résolution quand l'énergie de transfert augmente mais aussi du fait que ces pics IV et V correspondent en réalité à deux transitions non-résolues. La position en énergie et l'intensité des transitions obtenues expérimentalement à partir de l'ajustement sont listées dans le Tableau 9-17. Les intensités théoriques ont été calculées à l'aide du logiciel MAGPACK [25] en faisant l'hypothèse d'un centre magnétique isolé de spin $S = 2$, à une température de 56K, et admettant un ZFS avec les paramètres tirés de l'ajustement. Nous trouvons que les intensités relatives des pics $II - V$ sont parfaitement compatibles avec la prédiction théorique. Nous trouvons cependant une intensité expérimentale plus petite qu'attendue pour le pic I à $0{,}36\ meV$. Cela est vraisemblablement lié au fait qu'il est situé en bordure de la ligne élastique et qu'il est par conséquent très difficile à simuler correctement.

Transitions	Energie (meV)	FWHM (meV)	Intensité expérimentale A_{exp}	Intensité théorique A_{calc}	A_{calc}/A_{exp} normalisée
$I - E_3 \rightarrow E_4$	0,356	0,13	40	0,115	1,26
$II - E_4 \rightarrow E_5$	0,549	0,13	112	0,348	1,16
$III - E_3 \rightarrow E_5$	0,903	0,13	75	0,317	0,85
$IV - (E_1, E_2) \rightarrow E_3$	1,966	0,18	108	0,391	1,00
$V - (E_1, E_2) \rightarrow E_4$	2,320	0,18	81	0,305	0,96

Tableau 9-17 – Paramètres obtenus à partir de l'ajustement et comparaison avec les intensités théoriques déterminées par le logiciel MAGPACK.

Il apparaît donc que l'analyse ne peut être correcte sans considérer l'existence du terme rhombique E qui provoque la levée de dégénérescence des états purs $M_S = \pm 1$ et $M_S = \pm 2$, comme le montre la Figure 9-16. Cette contribution rhombique a en effet pour conséquence de mélanger les états de spin tels que $\Delta M_S = \pm 2$, c'est-à-dire que les états purs $M_S = \pm 2$ peuvent se mélanger avec l'état $M_S = 0$ mais pas avec les états $M_S = \pm 1$; ces derniers étant par contre mélangés entre eux. Ainsi, si nous choisissons les valeurs $D = -0{,}712\ meV$ et $|E| = 0{,}059\ meV$, les fonctions d'onde des états $|\psi_1\rangle$ à $|\psi_5\rangle$ associés aux énergies E_1 à E_5 sont données ci-dessous :

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= 0{,}7053\ |-2\rangle - 0{,}0712\ |0\rangle + 0{,}7053\ |+2\rangle \\ |\psi_2\rangle &= 0{,}7071\ |-2\rangle - 0{,}7071\ |+2\rangle \\ |\psi_3\rangle &= 0{,}7071\ |-1\rangle - 0{,}7071\ |+1\rangle \\ |\psi_4\rangle &= 0{,}7071\ |-1\rangle + 0{,}7071\ |+1\rangle \\ |\psi_5\rangle &= 0{,}0504\ |-2\rangle + 0{,}9975\ |0\rangle + 0{,}0504\ |+2\rangle \end{aligned} \qquad \textit{(9.10)}$$

Comme les transitions INS suivent la règle de sélection usuelle $\Delta M_S = 0, \pm 1$, les transitions $(E_1, E_2) \rightarrow E_5$ et $E_3 \rightarrow E_4$ interdites en principe sont rendues possibles par l'intermédiaire de ce terme rhombique non nul. Ainsi, comme la transition $E_3 \rightarrow E_4$ est bien observée, nous devrions également nous attendre à voir apparaître la transition $(E_1, E_2) \rightarrow E_5$ vers 2,87 meV mais cela n'est pas le cas expérimentalement puisque l'intensité attendue est très faible, de l'ordre de 1% de celle des autres transitions observées. Enfin, un dernier mot doit être dit sur le signe du paramètre E. D'après l'Eq. (9.2), son signe dépend du choix des axes x et y et est donc complètement arbitraire. Il n'a par conséquent aucune incidence sur les propriétés thermodynamiques ou sur les transitions INS observées et nous nous limiterons donc à ne considérer que son amplitude $|E|$ dans cette analyse.

Ces données INS sont en accord avec les mesures de RPE à haut champ effectuées par Kimura et al. où les valeurs $D = -5{,}88\ cm^{-1}$ et $E = +0{,}50\ cm^{-1}$ (soit $D = -0{,}729\ meV$ et $E = 0{,}062\ meV$) ont été trouvées pour caractériser l'état fondamental de la phase Haut-Spin [11, 12]. La principale différence entre les mesures INS et les mesures de RPE est que la diffusion inélastique de neutrons est réalisée en champ nul, si bien que l'on s'affranchit de la connaissance ou de la détermination des facteurs de Landé. La détermination des paramètres de Zero-Field Splitting est dès lors plus précise.

Comme la phase Haut-Spin n'est observable qu'à haute température (au-dessus de 48K), la confrontation de ce modèle avec les mesures thermodynamiques est obsolète puisqu'à cette température, l'agitation thermique domine devant tous les effets liés au ZFS. Dans cette phase Haut-Spin, les données thermodynamiques sont ainsi parfaitement reproductibles en faisant l'hypothèse d'un modèle de spin $S = 2$ parfaitement isotrope, c'est-à-dire sans ZFS. Ainsi, comme

nous le montrons dans la Figure 9-18, les courbes d'aimantation à 50K et 60K sont parfaitement reproduites par des fonctions de Brillouin avec un facteur de Landé $g = 1{,}96$.

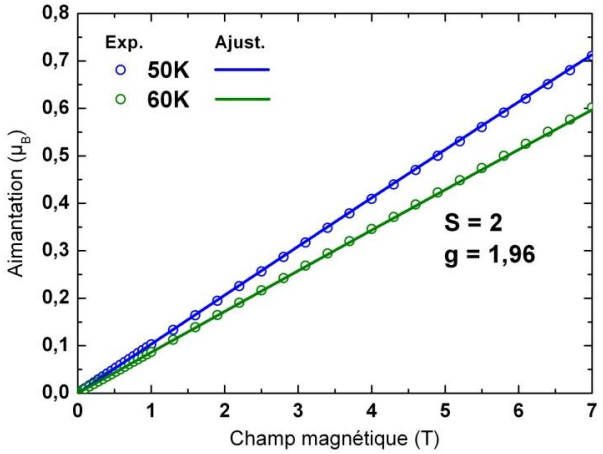


Figure 9-18 – Ajustement des courbes d'aimantation dans la phase Haut-Spin à 50K et 60K (fonctions de Brillouin, $S = 2$, $g = 1,96$).

La Figure 9-19 montre une simulation de la susceptibilité magnétique utilisant le modèle de l'Eq. (9.2) avec $S = 2$, en fixant les paramètres d'anisotropie D et E aux valeurs déterminées par INS et en prenant $g_x = g_y = g_z = 2$. Nous constatons que la très légère décroissance du produit χT dans la phase HS, au-dessous de 100K, n'est pas reproduite à l'aide de ce modèle. Cette décroissance peut vraisemblablement être attribuée à des effets de pré-transition où un faible nombre de molécules individuelles commencent à transiter avant qu'un processus collectif ne soit amorcé (voir [15] en faveur de ce scénario).

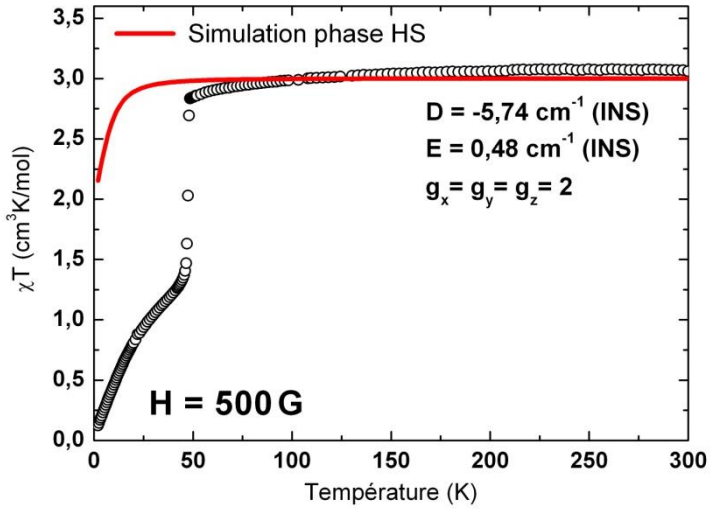


Figure 9-19 – Simulation de la susceptibilité magnétique dans l'état Haut-Spin utilisant l'Eq. (9.2). Les valeurs $D = -5,74\ cm^{-1}$ et $|E| = 0,48\ cm^{-1}$ sont déterminées à partir des résultats de INS et les facteurs de Landé sont fixés à 2.

La simulation de la Figure 9-19 pourrait néanmoins être améliorée en considérant un facteur de Landé anisotrope. Cette procédure mènerait cependant à une surparamétrisation du problème puisque la variation du produit χT reste très faible dans la gamme de température $[50K - 300K]$. Des données thermodynamiques à basse température seraient évidemment préférables pour tester ce genre de modèle.

9.3.3.2 - Caractérisation de la phase Bas-Spin

Dans la phase Bas-Spin, on montre que le pic (C) des spectres inélastiques 9-13 et 9-14, situé à 4,87 meV en champ nul, constitue la seule transition magnétique observée dans la gamme d'énergie $[0 - 10\,meV]$. Plusieurs arguments nous permettent d'appuyer cette affirmation. Le premier est la dépendance en température. Le spectre inélastique 9-14 montre en effet que le pic (C) est le seul présent à basse température qui disparaît lorsque l'on chauffe au-delà de la température de transition. Ceci est clairement mis en évidence dans la Figure 9-20 et plus particulièrement dans l'insert, où on montre que l'intensité brute au sommet du pic chute brutalement à la température de transition.

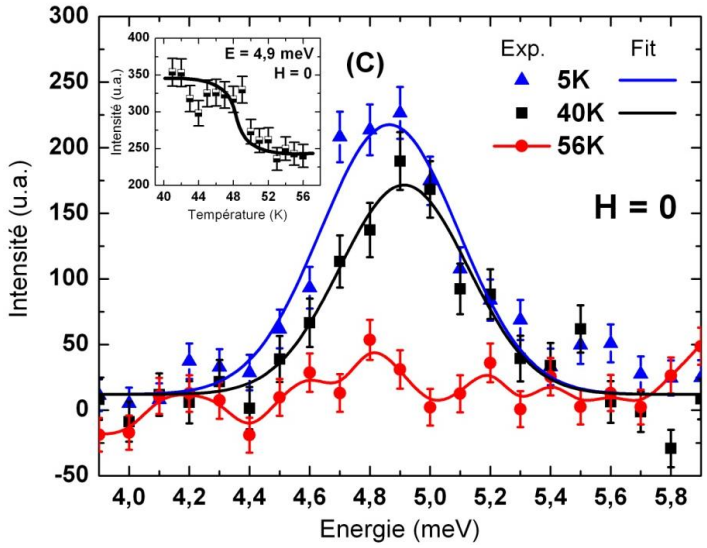


Figure 9-20 – Dépendance en température du pic (C) en champ nul. L'insert montre l'évolution de l'intensité brute au sommet du pic ($4,9\,meV$) en fonction de la température ($k_f = 1,55$ Å^{-1}).

Dans la Figure 9-20, nous constatons un très léger déplacement en énergie du pic entre les températures 5K et 40K, mais surtout une baisse de son intensité à 40K, parfaitement compatible avec une population des états suivant une statistique de Maxwell-Boltzmann. Les paramètres obtenus à partir des ajustements gaussiens du pic (C), montrés dans la Figure 9-20, sont résumés dans le Tableau 9-21.

	5K	40K
Energie (meV)	4,87(2)	4,91(2)
FWHM (meV)	0,54(4)	0,50(5)
Intensité	118(7)	85(7)

Tableau 9-21 – Paramètres des ajustements gaussiens obtenus pour le pic (C) en champ nul à 5K et 40K.

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) trouvées en champ nul pour ce pic, de l'ordre de 0,5 meV, sont compatibles avec la résolution attendue sur le spectromètre 4F2 à la configuration $k_f = 1,55$ Å^{-1}, estimée à environ 0,4 meV pour une énergie de transfert de 4,9 meV [26]. Cela semble indiquer qu'il s'agit bien d'une unique transition magnétique. Ce constat a également été fait à la configuration $k_f = 1,20$ Å^{-1} où la FWHM du pic (C) (0,28 meV) en champ nul est encore parfaitement compatible avec la résolution estimée à 0,26 meV (non montré ici).

Le deuxième argument concerne la dépendance en champ magnétique. Nous avons en effet réalisé des mesures complètes à 5K pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué (3T, 6T et 9T). Ces mesures sont montrées dans la Figure 9-22. Nous remarquons que le pic (C) est le seul pic qui présente une dépendance en champ magnétique dans la gamme d'énergie $[0 - 10\ meV]$.

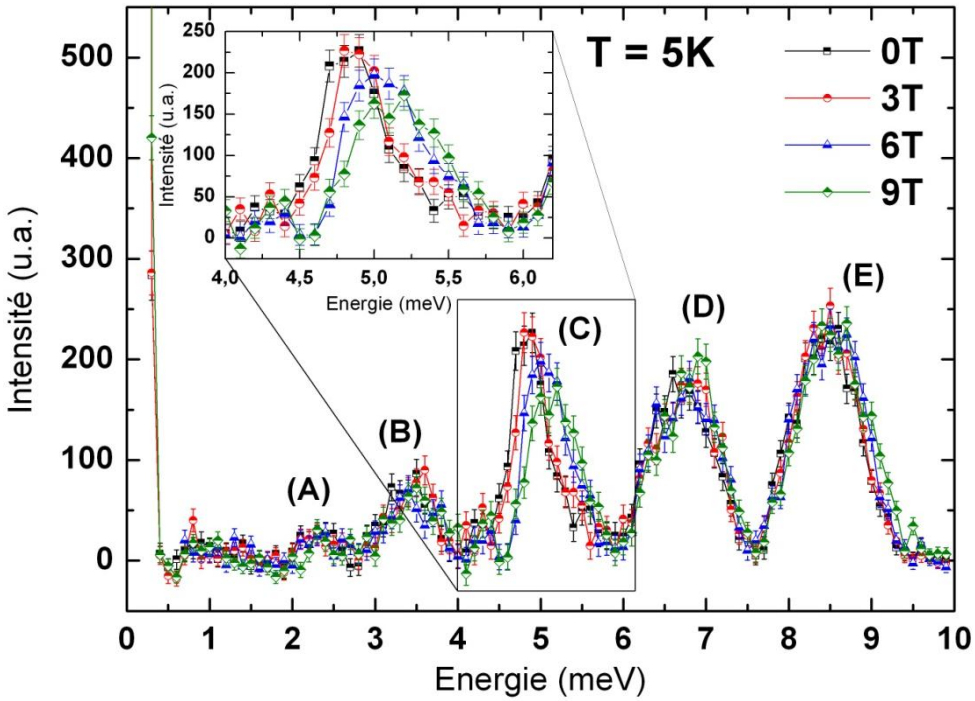


Figure 9-22 – Spectres inélastiques mesurés à 5K (phase Bas-Spin) pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué $[0 - 9T]$ ($k_f = 1,55$ Å^{-1}).

Nous observons en effet un déplacement global du pic qui passe d'une énergie moyenne de 4,87 meV à 0T à 5,17 meV sous 9T, ainsi qu'un net élargissement sous l'effet du champ magnétique. L'intensité intégrée du pic reste quant à elle constante pour toutes les valeurs de champ. Les paramètres des ajustements gaussiens du pic (C) sous les différentes valeurs de champ magnétique sont répertoriés dans le Tableau 9-23.

	0T	3T	6T	9T
Energie (meV)	4,87(2)	4,91(2)	5,09(2)	5,17(3)
FWHM (meV)	0,54(4)	0,54(4)	0,57(4)	0,66(5)
Intensité	118(7)	113(8)	116(8)	112(9)

Tableau 9-23 – Paramètres des ajustements gaussiens obtenus pour le pic (C) à 5K pour les différentes valeurs du champ magnétique appliqué.

Enfin, un dernier argument concerne la dépendance en Q de l'intensité du pic (C). On montre dans la Figure 9-24, la différence des intensités mesurées entre le sommet du pic (à 4,87 meV) et deux points placés de part et d'autre à sa base, pour différentes valeurs de Q. Nous constatons que cette intensité décroit grossièrement, comme attendu d'après l'expression de la section efficace différentielle de diffusion inélastique (voir section 5.2.2), comme le carré du facteur de forme magnétique de l'ion Mn^{3+}, déterminé, dans la Figure 9-24, à partir de l'expression paramétrée donnée par Brown [27].

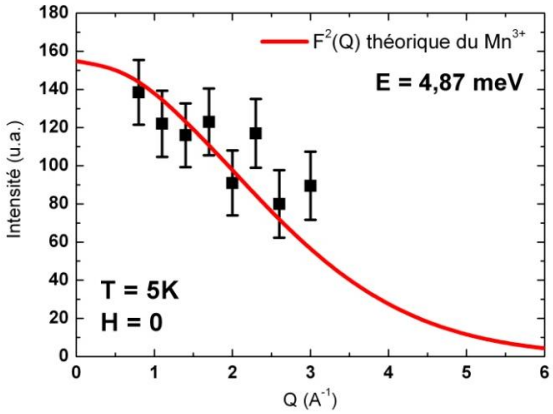


Figure 9-24 – Evolution de l'intensité du pic (C) en fonction de Q à $E = 4,87\ meV$, comparée au carré du facteur de forme magnétique de l'ion Mn^{3+} (courbe rouge).

Ces différentes considérations (dépendance en température, en champ magnétique et en Q) sont autant d'arguments qui montrent que le pic (C) à 4,87 meV (39,28 cm^{-1}) correspond bien à la seule transition magnétique observée dans la phase Bas-Spin.

9.3.3.3 - Interprétation des résultats dans la phase Bas-Spin

A) Deux scénarios possibles

Dans la phase Bas-Spin, nous savons d'après les mesures spectroscopiques que l'écart en énergie entre l'état fondamental et le premier état excité se situe en champ nul à $\delta E = 39,28\ cm^{-1}$. Dans le cadre du modèle développé dans la partie (9.2.2.2) pour décrire les propriétés magnétiques des ions d^4 Bas-Spin, cette valeur relativement faible tend à supposer que le champ de distorsion $|\Delta|$ dans ce composé est grand. En effet, nous constatons qu'un tel écart d'énergie entre l'état fondamental $|J = 0, M_J = 0\rangle$ et le premier état excité ne peut être observé que pour deux valeurs distinctes de Δ de signe opposé : $\Delta \approx -1400\ cm^{-1}$ ou $\Delta \approx +1000\ cm^{-1}$ (si on fixe $\kappa|\lambda| = 180\ cm^{-1}$). Ces deux transitions possibles sont montrées dans la Figure 9-25. Le fait que nous trouvions, dans les deux cas, $|\Delta| > \kappa|\lambda|$ est en accord avec la forte compression trigonale de l'octaèdre de coordination selon l'axe C_3 de la molécule, mise en évidence par les données structurales.

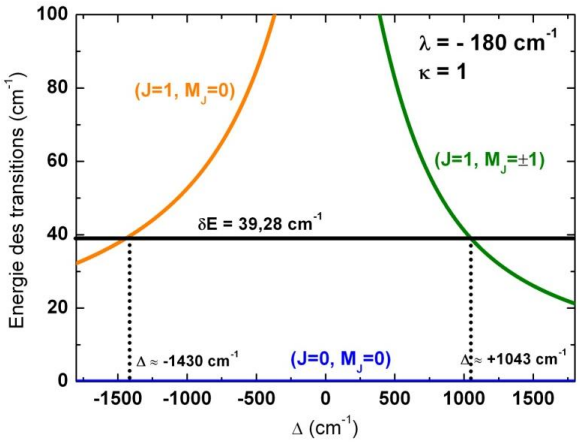


Figure 9-25 – Energies des transitions attendues entre l'état fondamental (axe des abscisses) et le premier état excité, en fonction de Δ ($\kappa|\lambda| = 180\ cm^{-1}$).

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ne nous disent rien sur le signe de cette distorsion Δ, et ne permettent donc pas de trancher entre ces deux scénarios, puisque les transitions INS $|J=0,M_J=0\rangle \rightarrow |J=1,M_J=\pm1\rangle$ pour $\Delta>0$ et $|J=0,M_J=0\rangle \rightarrow |J=1,M_J=0\rangle$ pour $\Delta<0$ sont toutes les deux autorisées d'après la règle de sélection des transitions inélastiques de neutrons.

Comme nous l'avons vu dans la section (9.2.2.2), les cas $\Delta>0$ et $\Delta<0$ mènent néanmoins à des propriétés magnétiques locales, au niveau de l'ion Mn^{3+}, radicalement différentes. Dans le cas $\Delta<0$, nous avons vu que l'état fondamental tend à être un état magnétique pour lequel le moment orbital peut prendre deux valeurs $M_L=\pm1$ (voir Figure 9-7), définissant une anisotropie de type Ising, et par conséquent un axe local de facile aimantation. Dans le cas contraire $\Delta>0$, l'état fondamental du champ cristallin est l'état orbital singulet $^3A_{2g}$ ($M_L=0$) pour lequel le moment orbital est complètement éteint. Dans ce dernier cas, l'état BS peut cette fois être décrit en bonne approximation suivant un formalisme de spin pur $S=1$ pour lequel le couplage spin-orbite mène à un ZFS avec un paramètre uniaxial D positif. On s'attend donc à avoir un état fondamental non-magnétique ($M_L=0, M_S=0$), comme le montre la Figure 9-6, et par ailleurs, un plan local de facile aimantation.

Or, comme nous l'avons fait remarquer auparavant, les données de susceptibilité magnétique montrent clairement que l'état fondamental dans la phase BS est non-magnétique (Figure 9-10). Il est en effet impossible de reproduire correctement l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température dans le cas $\Delta<0$. Au contraire, nous trouvons que la susceptibilité magnétique est parfaitement expliquée si l'on considère un hamiltonien de spin pur $S=1$ (comme nous l'autorise le cas $\Delta>0$) de la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}} = D\left(\hat{S}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + \vec{g}\mu_B \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B} \qquad \textit{(9.11)}$$

c'est-à-dire admettant un Zero-Field Splitting, caractérisé par un paramètre d'anisotropie uniaxiale D. Le paramètre D qui désigne ici l'écart d'énergie entre les états $|J=0,M_J=0\rangle$ et $|J=1,M_J=\pm1$ est nécessairement positif dans ce cas.

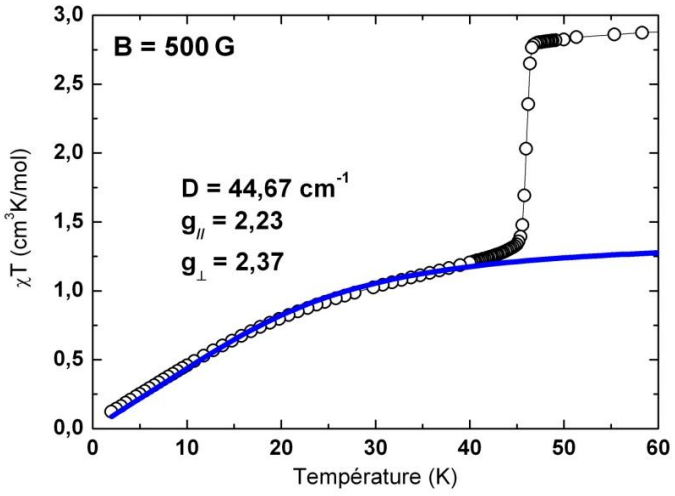


Figure 9-26 – Ajustement de la susceptibilité magnétique dans la phase Bas-Spin, sur la gamme de température $[2K-40K]$, à partir du modèle de l'Eq. (9.11).

Le meilleur ajustement des paramètres sur la gamme de température $[2K-40K]$, montré dans la Figure 9-26, donne un paramètre d'anisotropie $D=44{,}67\ cm^{-1}$ et un facteur de Landé moyen

$\langle g \rangle = 2{,}32$. La valeur du paramètre D obtenue par l'ajustement se trouve être très proche de la valeur de la transition magnétique observée en INS ($39{,}28\ cm^{-1}$). Ceci est donc un argument de poids en faveur du scénario $\Delta > 0$.

B) Etat Bas-Spin modélisé par un formalisme de spin pur S=1

Les données de susceptibilité magnétique tendent donc à montrer que le champ de distorsion uniaxiale Δ est positif pour le composé $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ dans l'état Bas-Spin. La transition magnétique observée en diffusion inélastique en champ nul, à $39{,}28\ cm^{-1}$, entre l'état fondamental $|J=0, M_J=0\rangle$ et le premier état excité $|J=1, M_J=\pm 1\rangle$, correspond pour le paramètre de distorsion Δ à une valeur déterminée numériquement : $\Delta = 1043\ cm^{-1}$ (pour $\kappa|\lambda| = 180\ cm^{-1}$ fixé). Avec ces paramètres Δ et $\kappa|\lambda|$ fixés, on montre que les deux niveaux de plus basse énergie peuvent s'écrire en fonction des états purs $|M_L, M_S\rangle$ sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} |J=0, M_J=0\rangle &= 0{,}186|1,-1\rangle - 0{,}965|0,0\rangle + 0{,}186|-1,1\rangle \\ |J=1, M_J=\pm 1\rangle &= \pm 0{,}165|\pm 1,0\rangle \mp 0{,}986|0,\pm 1\rangle \end{aligned} \qquad \textit{(9.12)}$$

c'est-à-dire qu'ils tendent bien vers des états purs sans moment orbital comme l'indique l'Eq. (9.8). Le hamiltonien de l'Eq. (9.11) est par conséquent parfaitement adapté pour décrire les propriétés magnétiques dans cet état. Dans le cadre de ce modèle de spin, la transition mesurée en champ nul donne alors directement la valeur du paramètre d'anisotropie uniaxiale $D = 39{,}28\ cm^{-1}$. Il est à noter également qu'aucun terme d'anisotropie rhombique n'est considéré dans l'Eq. (9.11) puisque l'on considère uniquement l'effet d'un champ de distorsion axiale dans notre modèle de départ. De plus, le fait que nous n'observons aucun dédoublement du pic (C) prouve qu'un modèle d'anisotropie axiale est ici parfaitement adapté. Ceci est le signe d'une symétrie quasiment parfaite dans le plan perpendiculaire à l'axe de distorsion, ce qui est attendu du fait de la symétrie C_3 de la molécule.

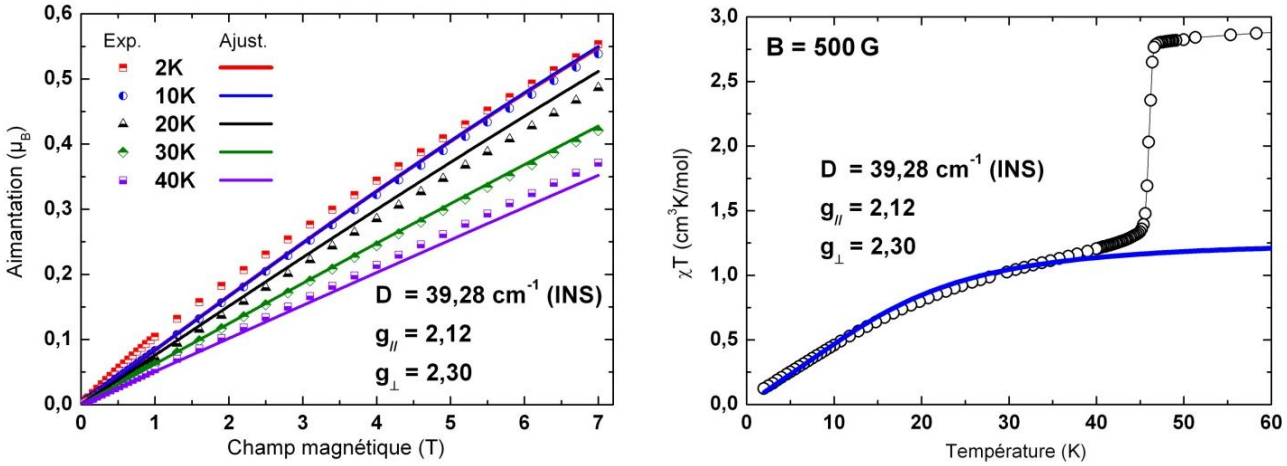


Figure 9-27 – Ajustement simultané des courbes d'aimantation $2K-40K$ (à gauche) et de la susceptibilité magnétique sur la gamme $[2-40K]$ (à droite) en utilisant le hamiltonien de l'Eq. (9.11) et en fixant $D = 39{,}28\ cm^{-1}$ à partir des données INS.

En fixant la valeur du paramètre d'anisotropie uniaxiale $D = 39{,}28\ cm^{-1}$ à partir des données INS, l'ajustement simultané des courbes d'aimantation dans la phase Bas-Spin ($2K-40K$) et de la susceptibilité magnétique dans la gamme de température $[2K-40K]$, en utilisant l'Eq. (9.11),

donne des résultats parfaitement satisfaisants avec des facteurs de Landé $g_{\parallel} = 2{,}12$ et $g_{\perp} = 2{,}30$. Le résultat de cet ajustement est montré dans la Figure 9-27.

En conclusion, les propriétés magnétiques du complexe $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ dans l'état Bas-Spin sont parfaitement décrites par un hamiltonien de spin pur $S = 1$ admettant un grand paramètre d'anisotropie $D = 39{,}28\ cm^{-1}$. Cette valeur importante pour D doit mener à une forte anisotropie des propriétés magnétiques dans la phase Bas-Spin, et plus particulièrement, à un plan local de facile aimantation prononcée.

C) Comportement sous champ magnétique

Pour tenter d'expliquer le comportement du pic (C) sous l'application du champ magnétique (voir Figure 9-22), nous pouvons calculer l'évolution attendue des transitions pour un système de spin $S = 1$ sous champ magnétique. En considérant seulement le terme d'anisotropie uniaxiale $D = 4{,}87\ meV$ et en prenant les valeurs typiques $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2$, l'évolution des transitions magnétiques – notées 1 et 2 pour un champ appliqué parallèle à l'axe d'anisotropie z, et 3 et 4 pour un champ perpendiculaire à z – est montrée dans la Figure 9-28.

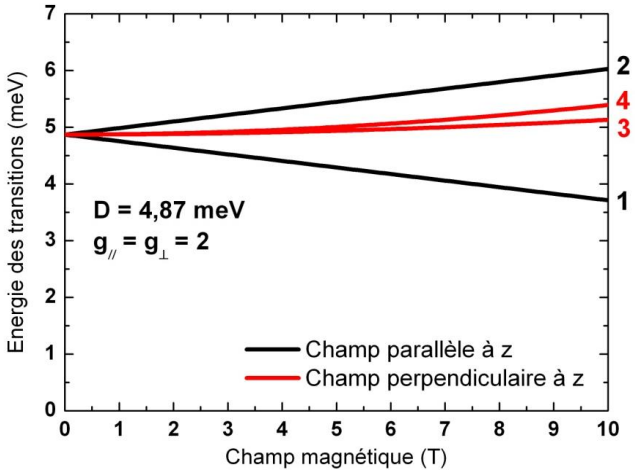


Figure 9-28 – Evolution attendue de l'énergie des transitions magnétiques pour un système de spin $S = 1$ admettant un axe d'anisotropie ($D = 4{,}87\ meV$, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$).

Les énergies attendue pour les transitions sont répertoriées dans le Tableau 9-29 pour les quatre valeurs de champ magnétique appliquées durant l'expérience.

	Transition 1 (meV)	Transition 2 (meV)	Transition 3 (meV)	Transition 4 (meV)
0T	4,87	4,87	4,87	4,87
3T	4,52	5,22	4,89	4,92
6T	4,17	5,56	4,97	5,06
9T	3,83	5,91	5,08	5,30

Tableau 9-29 – Energie calculée des transitions pour un système $S = 1$ sous champ magnétique ($D = 4{,}87\ meV$, $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$).

Nous constatons que les transitions magnétiques attendues pour un champ magnétique parallèle à l'axe z (1 et 2) s'écartent rapidement de la valeur 4,87 meV en champ nul pour atteindre 3,83 meV et 5,91 meV sous 9T. Les deux transitions magnétiques attendues pour un champ perpendiculaire à

l'axe z (3 et 4 en rouge sur la Figure 9-28) augmentent légèrement en énergie et s'écartent légèrement l'une de l'autre pour atteindre des valeurs de 5,08 meV et 5,30 meV à 9T. En termes de signal inélastique, nous attendons à ce que les transitions « parallèles » comptent pour un tiers de l'intensité totale, tandis que les transitions « perpendiculaires » doivent compter pour deux tiers.

Expérimentalement, nous trouvons que le pic (C) subit à la fois un décalage vers les plus hautes énergies ainsi qu'un élargissement sous l'action du champ magnétique (voir Figure 9-22). Bien que la résolution ne soit pas suffisante à $k_f = 1{,}55\ \text{Å}^{-1}$ pour mettre clairement en évidence plusieurs transitions magnétiques dans le pic (C) sous champ magnétique, il apparaît néanmoins que les transitions 1 et 2 (parallèles au champ magnétique) ne sont pas du tout observées. Au contraire, l'élargissement et le léger déplacement du pic (C) sont parfaitement expliqués si nous considérons uniquement les transitions 3 et 4 (perpendiculaires au champ). Le pic (C) atteint en effet une énergie moyenne de 5,17 meV sous 9T (voir Tableau 9-23) qui correspond parfaitement à la moyenne des transitions calculées 3 et 4 sous 9T (5,19 meV). De plus, le fait que l'intensité intégrée du pic (C) reste constante en fonction du champ magnétique est un argument supplémentaire qui démontre que seules les transitions 3 et 4, pour un champ perpendiculaire à l'axe z, sont effectivement observées.

Le fait que les transitions 1 et 2 (parallèles au champ magnétique) ne sont pas observées expérimentalement peut venir du fait qu'elles comptent seulement pour un tiers de l'intensité inélastique totale. Un autre argument serait d'évoquer une réorientation de l'échantillon de poudre sous l'action du champ magnétique, liée à l'existence d'un plan local de facile aimantation perpendiculaire à l'axe z, comme le suggère les résultats INS ($\Delta > 0$ et $D > 0$). Cet argument ne semble néanmoins pas recevable ici, puisque la maille cubique de ce composé doit annuler toute anisotropie magnétique résultante.

9.4 - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entrepris l'étude des propriétés magnétiques du complexe mononucléaire à transition de spin $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ dans les deux phases Haut-Spin (HS, ^5E_g, $S = 2$) et Bas-Spin (BS, $^3T_{1g}$, $S = 1$), à la fois par diffraction de neutrons sur poudre, diffusion inélastique de neutrons (INS) ainsi que par des mesures de magnétométrie.

Les mesures en diffraction de neutrons sur poudre et de magnétométrie SQUID ont permis dans un premier temps de confirmer que la transition de spin dans ce composé est complète, très abrupte autour de $T_{1/2} = 47K$, et qu'elle admet même une légère hystérésis estimée à $\Delta T = 1{,}5K$. Les premières expériences de diffusion inélastique de neutrons effectuées sur un composé moléculaire à transition de spin thermo-induite ont ensuite permis de proposer un modèle théorique d'hamiltonien de spin anisotrope, pour décrire les propriétés magnétiques dans chacun des deux états HS et BS.

Dans la phase Haut-Spin, l'observation de cinq transitions magnétiques de basse énergie en champ nul entre les niveaux de spin de l'état fondamental $S = 2$ a permis de déterminer les paramètres d'anisotropie $D = -5{,}74(3)\ cm^{-1}$ et $|E| = 0{,}48(2)\ cm^{-1}$ avec une grande précision. Ces résultats sont compatibles avec ceux déjà obtenus en RPE dans la phase HS par Kimura et al., et prédisent une anisotropie magnétique modérée dans cette phase. Cette anisotropie axiale (avec un paramètre

D négatif) est compatible avec l'effet Jahn-Teller dynamique, puisque cette anisotropie effective, le long de l'axe C_3 de la molécule, doit résulter de la moyenne temporelle et spatiale des trois directions de distorsion $N_1 - Mn - N_2$.

A basse température, dans la phase Bas-Spin, ces pics de basse énergie disparaissent et sont remplacés par un unique pic magnétique situé à $4{,}87\ meV = 39{,}28\ cm^{-1}$ en champ nul. Dans cette phase, l'existence d'un moment orbital non-nul ($L' = 1$) dans l'état fondamental $^3T_{1g}$ mène à une situation plus complexe où nous sommes cette fois amenés à considérer les effets combinés du couplage spin-orbite et d'un champ de distorsion uniaxiale. Dans le cas du $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$, nous démontrons que la forte compression trigonale de l'octaèdre de coordination, mise en évidence par les mesures structurales, provoque une extinction complète du moment orbital résiduel de l'état fondamental, et conduit en très bonne approximation à un hamiltonien de spin pur $S = 1$, pour lequel la transition magnétique observée $\Delta M_S = +1$ peut être identifiée en considérant un fort paramètre d'anisotropie uniaxiale $D = 39{,}28\ cm^{-1}$ positif. Ce modèle se trouve être en parfait accord avec les données INS et de susceptibilité magnétique. Ce fort paramètre D positif trouvé dans l'état Bas-Spin doit donc conduire à une forte anisotropie des propriétés magnétiques dans cet état et plus particulièrement à un plan local de facile aimantation prononcée. Il serait intéressant pour la suite, de confronter ces résultats à des mesures de diffraction de neutrons polarisés (PND) qui permettraient une caractérisation encore plus précise de l'anisotropie des propriétés magnétique dans ce complexe.

Bien que des mesures spectroscopiques ont déjà été rapportées dans le $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ ainsi que dans d'autres composés de Mn^{3+} dans leur phase Haut-Spin, la caractérisation et la modélisation de l'état Bas-Spin $^3T_{1g}$, beaucoup plus méconnue, à partir de techniques spectroscopiques telles que la diffusion inélastique de neutrons, sont rares. Cette étude montre notamment que la diffusion inélastique de neutrons (INS) se trouve être une technique à la fois directe et particulièrement bien adaptée pour étudier et caractériser les propriétés magnétiques des complexes à base moléculaire. L'originalité de l'étude menée dans ce chapitre repose également sur le fait que cette technique a été utilisée pour la première fois dans un complexe à transition de spin thermo-induite. D'autres études similaires pourront être poursuivies dans ce sens. Un projet ambitieux serait par exemple de caractériser, par cette méthode, un système photo-actif pour lequel la transition de spin serait induite par la lumière.

Références bibliographiques

[1] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 241 (1981)

[2] Y. Garcia, O. Kahn, J.-P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, M. Guillot, *Phys. Lett. A* 271, 145 (2000)

[3] Y. Garcia, P. Gütlich, *Top Curr. Chem.* 234, 49 (2004)

[4] G. G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Müller-Bunz, V. McKee, C. J. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7192 (2006)

[5] Z. Liu, S. Liang, X. Di, J. Zhang, *Inorg. Chem. Com.* 11, 783 (2008)

[6] S. Wang, M. Ferbinteanu, C. Marinescu, A. Dobrinescu, Q.-D. Ling, W. Huang, *Inorg. Chem.* 49, 9839 (2010)

[7] K. Pandurangan, B. Gildea, C. Murray, C. J. Harding, H. Müller-Bunz, G. G. Morgan, *Chem. Eur. J.* 18, 2021 (2012)

[8] P. N. Martinho, B. Gildea, M. M. Harris, T. Lemma, A. D. Naik, H. Müller-Bunz, T. E. Keyes, Y. Garcia, G. G. Morgan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12597 (2012)

[9] M. Nakano, G. Matsubayashi, T. Matsuo, *Phys. Rev. B* 66, 212412 (2002)

[10] M. Nakano, G. Matsubayashi, T. Matsuo, *Adv. Quantum Chem.* 44, 617 (2003)

[11] S. Kimura, T. Otani, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano, G. Matsubayashi, *J. Magn. Magn. Mater.* 272, 1102 (2004)

[12] S. Kimura, M. Hagiwara, Y. Narumi, M. Nakano, K. Kindo, *Journal of Physics: Conference Series*, 200, 022025 (2010)

[13] Y. Sawada, S. Kimura, K. Watanabe, M. Nakano, *J. Low. Temp. Phys.* 170, 424 (2013)

[14] S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano, G. Matsubayashi, *Phys. Rev. B* 72, 064448 (2005)

[15] J. L. Her, Y. Matsuda, M. Nakano, Y. Niwa, Y. Inada, *J. Appl. Phys.* 111, 053921 (2012)

[16] P. Guionneau, M. Marchivie, Y, Garcia, J. A. K. Howard, D. Chasseau, *Phys. Rev. B* 72, 214408 (2005)

[17] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst. B* 61, 25 (2005)

[18] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova, A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* 83, 628 (1999)

[19] R. Gopalan, V. Ramalingam, *Concise Coordination Chemistry*, p. 100, Vikas Publishing House (2001)

[20] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New-York (1986)

[21] A. Palii, S. Ostrovsky, S. Klokishner, B. Tsukerblat, C. Berlinguette, K. Dunbar, J. Galan-Mascaros, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 16860 (2004)

[22] B. Tsukerblat, A. Palii, S. Klokishner, S. Kunitsky, S. Klokishner, K. Dunbar, *J. Chem. Theory Comput.* 1, 668 (2005)

[23] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192, 55 (1993)

[24] S. Bonhommeau, N. Bréfuel, V. K. Palfi, G. Molnar, A. Zwick, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, J. S. Costa, J.-F. Létard, H. Paulsen, A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2909 (2005)

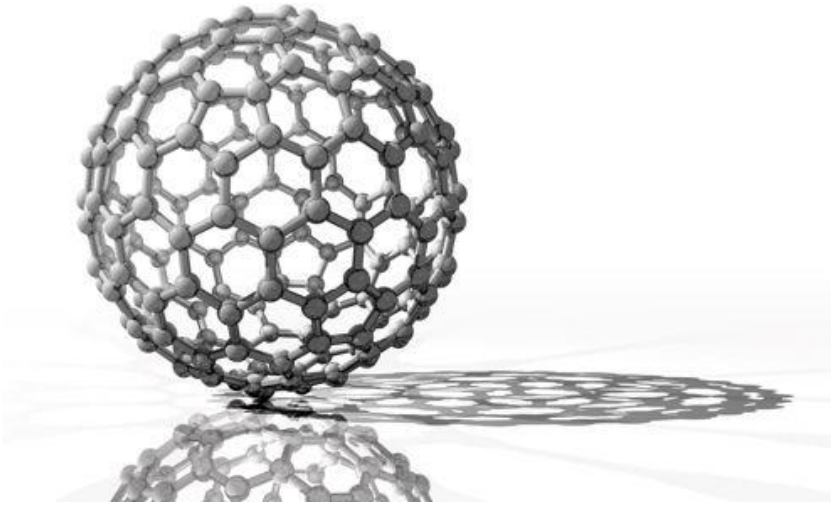
[25] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. of Computational Chemistry* 22, 985 (2001)

[26] B. Hennion, *Collection SFN* 10, 357 (2010)

[27] P. J. Brown, *International Tables for Crystallography*, Vol. C (1992)

4ème PARTIE :

Nanoparticules magnétiques à base moléculaire



Chapitre 10

Etude de nanoparticules de CsNiCr par diffusion de neutrons aux petits angles

Résumé

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié, principalement par diffraction de neutrons et diffusion aux petits angles (SANS), les propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules (ferromagnétiques) synthétisées à partir de l'analogue du bleu de Prusse $CsNiCr$. Nous avons dans un premier temps mis en évidence, à température ambiante, les facteurs de forme géométriques ainsi que les facteurs de structure de ces nanoparticules pour trois tailles différentes, et insérées dans deux matrices de nature différente avec des concentrations différentes de nanoparticules (CTA, PVP100 et PVP300). Nous montrons qu'un simple modèle de sphères dures, dont le diamètre correspond à celui déterminé par diffraction, suffit pour rendre compte des données de SANS dans PVP, mais que ce modèle trouve ses limites dans le milieu le plus concentré (CTA). Dans ce dernier, il apparaît qu'un modèle cœur-coquille est mieux adapté pour rendre compte des propriétés structurales. Un traitement simple nous a également permis de déterminer expérimentalement le facteur de structure $S(Q)$ dans PVP100 et CTA, qui a ensuite été modélisé en utilisant un modèle de champ moyen. Au-dessous de 80K-90K, ces nanoparticules deviennent ferromagnétiques et nous avons étudié leur comportement superparamagnétique à la fois par magnétométrie SQUID et par SANS pour les trois tailles de particules dans CTA. La contribution due au facteur de forme magnétique $\boldsymbol{f_M(Q)}$, qui apparaît à basse température, et qui est dépendante du champ magnétique, a été mise en évidence. Ces mesures ont révélé des comportements magnétiques très différents selon la taille des particules, mettant notamment en évidence la frontière monodomaine/multidomaine. De plus, nous avons montré que de fortes interactions magnétiques, majoritairement d'origine dipolaire, existent entre les particules, spécialement pour celles de plus petite taille.

10.1 – Introduction

10.1.1 – Contexte et état de l'art

Durant les 25 dernières années, l'étude de réseaux de coordination tridimensionnels a suscité un grand intérêt dans le domaine du magnétisme moléculaire, depuis notamment que des aimants à base moléculaire ont été découverts à température ambiante [1, 2]. Ces systèmes sont pour la grande majorité des réseaux bimétalliques, construits à partir de précurseurs hexacyanométallates, tels que les analogues du bleu de Prusse (PBA). Leur étude présente un grand intérêt du fait de la remarquable variété de propriétés magnétiques rencontrées, qui peuvent être influencées, dans certains cas, par un stimulus extérieur (voir notamment la section 1.2.1 du chapitre 1).

Depuis plus de 15 ans, il a été montré que ces systèmes magnétiques tridimensionnels à base moléculaire pouvaient également être élaborés et façonnés sous forme de nanoparticules de taille contrôlée. On désigne ces nouveaux systèmes magnétiques nano-structurés sous le nom de nanoparticules de coordination (CNP's). Les premières nanoparticules à base de PBA ont été obtenues par Yamada et al. [3] en 1997, puis par Moulik et al. [4] en 1999. Aujourd'hui, un excellent contrôle de la taille, de la composition et de la dispersité des nanoparticules est atteint, utilisant différentes techniques et stratégies de synthèse de type « bottom-up » [5].

Cette réduction de taille des systèmes magnétiques « bulk » vers des systèmes nanométriques ouvre la perspective à des propriétés très spécifiques ainsi qu'à de nouvelles applications et fonctionnalités à l'échelle nanométrique. Le principal intérêt recherché dans ces nouveaux systèmes réside dans le fait de pouvoir utiliser et contrôler la grande diversité des propriétés observées dans le matériau massif (ferromagnétisme et ferrimagnétisme, bistabilité magnétique, photomagnétisme, transfert de charge, électrochromisme) sur des objets de taille nanométrique que l'on pourrait par la suite intégrer et fonctionnaliser dans des dispositifs électroniques ou de spintronique. Ces systèmes pourraient par exemple entrer dans la fabrication d'inter-connecteurs entre des matériaux semi-conducteurs ou magnétiques, avec des applications possibles dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'optoélectronique.

La préparation de nanoparticules à partir de l'analogue $CoFe$ du bleu de Prusse a par exemple été rapportée utilisant différentes méthodes de synthèse [6–9] et l'effet photomagnétique a bien été observé au-dessous de 20K sur ces nanoparticules de différentes tailles. Cet effet photomagnétique a également été rapporté dans d'autres systèmes nanostructurés, à base de précurseurs octacyanomolybdates, tels que $CuNiMo$ [10] ou encore $Cs_{0,5}Cu_{1,75}Mo$ [11].

L'utilisation de nanoparticules pour de telles applications nécessite cependant d'être capable de les déposer sur des surfaces avec une très grande précision. Cette exigence est en passe d'être remplie, puisque le dépôt et l'organisation contrôlés de ces nanoparticules ont pu être réalisés avec une très grande précision sur différents substrats tels que des surfaces de Silicium [12, 13] ou encore sous la forme de films de Langmuir-Blodgett [14, 15].

10.1.2 – Problématiques

La préparation de ces systèmes à une échelle nanométrique conduit évidemment à de nouvelles problématiques. Un des principaux enjeux consiste à déterminer l'influence exacte de la réduction de taille sur les différentes propriétés habituellement rencontrées dans les composés moléculaires

massifs. L'évolution de la fraction du nombre d'atomes surface/volume peut en effet influencer de manière assez drastique leurs propriétés magnétiques.

Un exemple typique concerne les nanoparticules de Fe^{2+} à transition de spin telles que $[Fe(pyrazine)Pt(CN)_4]$ [16] ou $[Fe(NH_2-trz)_3]Br_2$ [17] pour lesquelles il a notamment été observé une disparition complète du cycle d'hystérésis au-dessous d'une certaine taille critique. Cet effet est lié à une modification de la coopérativité inhérente à la réduction de taille. Dans d'autres systèmes tels que $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, le cycle d'hystérésis est cependant conservé même pour de petites tailles ($6\,nm$) et les auteurs ont également montré qu'il est possible d'influencer les températures de transition et la largeur du cycle en jouant sur les tailles ou sur la composition des nanoparticules [18].

Un autre exemple concerne le cas de nanoparticules photo-commutables comme celles élaborées à partir de l'analogue $FeCo$ du bleu de Prusse, où l'une des problématiques consiste à déterminer l'influence de la réduction de taille sur les dynamiques de photo-excitation. Il serait également possible d'atteindre un meilleur rendement de photo-conversion sur des nanoparticules que pour le composé massif [5].

Dans le cas de nanoparticules ferri- ou ferromagnétiques (cas qui nous intéresse dans ce chapitre), l'effet de réduction de taille revêt également une importance capitale puisque celles-ci deviennent des monodomaines magnétiques au-dessous d'une certaine taille critique, faisant alors apparaître un comportement superparamagnétique. Les propriétés magnétiques des particules individuelles (température de Curie, champ coercitif, aimantation rémanente, température de blocage) seront dès lors fortement dépendantes de leur taille. Il est cependant relativement difficile d'étudier directement ce comportement superparamagnétique puisque ce dernier est fortement affecté par les différentes interactions entre particules (notamment celles d'origine dipolaire qui peuvent être particulièrement importantes). Cela nécessite alors d'être capable d'isoler les nanoparticules et de travailler dans des milieux très dilués (pour accéder aux propriétés d'une particule individuelle) soit en solution ou à l'aide de matrices polymères (telles que PVP : polyvinylpyrrolidone). Le comportement superparamagnétique des particules individuelles n'a donc été finalement que très peu observé [19]. Les interactions entre particules ont généralement pour effet d'accroître à la fois la température de blocage, le champ coercitif ou encore l'aimantation rémanente mesurés.

10.1.3 – Notre étude

10.1.3.1 – Nanoparticules de CsNiCr – Etat de l'art

Dans le cadre de cette thèse, notre étude s'est uniquement portée sur les nanoparticules ferromagnétiques de PBA de formule générale $Cs_2Ni_4[Cr(CN)_6]_{3,8}\cdot 3H_2O$, que l'on désignera toujours par la suite par $CsNiCr$. Ces nanoparticules sont synthétisées par l'équipe du Pr. T. Mallah à l'ICMMO au sein de l'Université d'Orsay où un contrôle précis de la taille des particules a été atteint [5]. Un des principaux avantages de ces nanoparticules est qu'elles sont parfaitement stables en solution, ce qui ouvre la possibilité de les étudier individuellement dans des milieux très dilués [20].

L'insertion de cations alcalins tels que Cs^+, qui occupent les sites tétraédriques de la structure cubique à faces centrées, influence fortement les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules, et permet, dans certaines conditions, d'obtenir et de stabiliser des particules

(chargées) de petite taille (inférieure à 10 nm de diamètre) [21]. Ainsi, une procédure systématique basée sur une stabilisation électrostatique permet d'obtenir des nanoparticules de $CsNiCr$ chargée de 6 nm de diamètre, avec une dispersion de taille relativement réduite, solubles en solution et présentant des surfaces nues [21]. Ces particules de 6 nm peuvent alors être considérées comme des « germes » sur lesquels il est possible d'opérer une croissance épitaxiale d'une couche de même composition permettant d'obtenir une série de nanoparticules de $CsNiCr$ de taille différente comprise entre 6 nm et 30 nm de diamètre [22]. Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre, obtenu par précipitation des particules dans l'acétone puis séchage [21].

Ces nanoparticules ont notamment été caractérisées par spectroscopie par perte d'énergie (EELS), diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par microscopie électronique en transmission (TEM). La Figure 10-1 montre une image TEM ainsi que le diagramme de distribution de taille pour des nanoparticules de taille nominale 30 nm [22]. Les images TEM montrent que les particules ont une forme cubique et présentent généralement une distribution de taille de l'ordre de $\Delta R/R \approx 15-20\%$ selon les différentes tailles nominales. L'analyse élémentaire montre aussi que ces nanoparticules ont des formules chimiques tout à fait comparables d'une taille à l'autre.

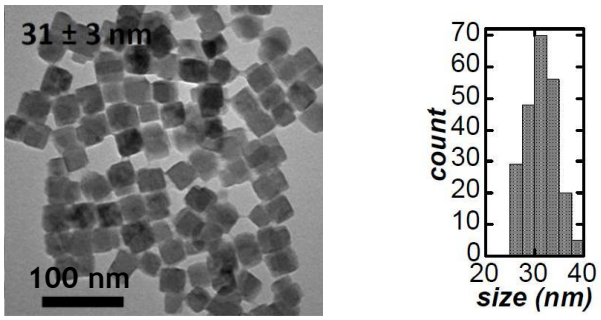


Figure 10-1 – Image TEM et diagramme de distribution de taille de nanoparticules de $CsNiCr$ de taille nominale 30 nm [22].

Pour récupérer les particules et éviter leur agrégation, différents agents de revêtement sont utilisés, utilisant soit des polymères organiques comme PVP (polyvinylpyrrolidone) ou par répulsion électrostatique par l'intermédiaire de contre-ions tels que CTA^+ (cétyltriméthylammonium). Les ions CTA^+ agissent comme un surfactant cationique qui se place à la surface des nanoparticules chargées négativement. Du fait de la faible longueur des chaînes de CTA ($\sim$ 2,5 nm), les particules stabilisées dans le CTA montrent néanmoins des signes d'agrégation même en solution et ne constituent sans doute pas le système idéal pour observer les propriétés magnétiques des particules individuelles [21]. Un comportement magnétique de type verre de spin pour des particules de 6 nm de diamètre a ainsi été reporté dans CTA [21].

Une autre possibilité consiste à ajouter dans la solution contenant le sel de Ni^{2+}, durant la réaction, un polymère organique tel que le PVP (polyvinylpyrrolidone). En effet, il a déjà été montré que le PVP évite l'agrégation des particules puisqu'il ne se coordonne pas avec les sites métalliques présents à la surface des particules [23, 24]. L'insertion de ces particules dans PVP permet ainsi d'atteindre des taux de dilution importants, ce qui facilite évidemment l'étude individuelle des particules [19].

Le composé de PBA $CsNi[Cr(CN)_6]$, sous sa forme de composé massif, présente un ordre ferromagnétique au-dessous d'une température de Curie $T_C = 90K$, du fait de l'interaction d'échange ferromagnétique qui existe entre les ions Cr^{3+} ($S = 3/2$) et Ni^{2+} ($S = 1$), à travers les

ponts cyanures [25]. Dans le composé massif, le champ coercitif H_c et l'aimantation rémanente M_r sont estimés à $H_c = 71\ G$ et $M_r = 7{,}6 \times 10^3\ cm^3 mol^{-1} G$ à $3K$ [25].

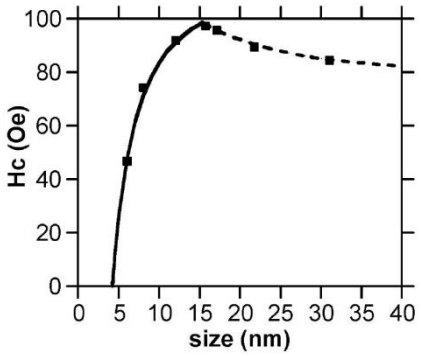


Figure 10-2 – Evolution du champ coercitif H_c à $2K$ en fonction de la taille des nanoparticules de $CsNiCr$ intégrées dans PVP [22].

Les nanoparticules de $CsNiCr$ dans PVP montrent, pour toutes les tailles, des courbes d'aimantation avec un cycle d'hystérésis à $2K$. Néanmoins, la mesure du champ coercitif H_c suggère l'existence de deux régimes en fonction de leur taille (voir Figure 10-2) [22] : un régime monodomaine superparamagnétique au-dessous d'une taille critique proche de $15\ nm$, au cours duquel H_c augmente nettement avec la taille, et un régime multidomaine au-dessus, où le champ coercitif diminue légèrement avec la taille.

10.1.3.2 - Intérêt et objectif de notre étude

Dans ce contexte, notre travail vise à mettre en évidence, principalement par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS), à la fois les effets de taille ainsi que les effets d'organisation et de concentration qui influent sur les propriétés structurales et magnétiques de ces nanoparticules de $CsNiCr$. Pour cela, notre étude s'est concentrée sur trois tailles nominales de nanoparticules que nous noterons toujours par la suite E[6], E[15] et E[30][9]. Le nombre entre crochets désigne le diamètre nominal (en nanomètres) des particules, attendu à partir de la synthèse. Néanmoins comme nous le verrons, les tailles réellement mesurées diffèrent sensiblement de ces valeurs. Ces tailles sont choisies en fonction de leur position par rapport à la transition monodomaine/multidomaine déterminée par la mesure du champ coercitif (cf. Figure 10-2).

Dans le but d'appréhender les effets d'organisation et éventuellement d'interaction entre ces nanoparticules, nous les avons étudiées dans deux matrices différents : (1) CTA, et dans PVP, pour deux concentrations différentes de nanoparticules telles que le rapport (2) $[PVP]/[Ni^{2+}] = 100$ noté PVP100, et (3) $[PVP]/[Ni^{2+}] = 300$ noté PVP300 ($[PVP]$ désigne ici la concentration calculée pour un monomère de PVP [21]). Notre étude se porte donc sur neuf échantillons au total (trois tailles de particules insérées dans trois milieux de concentration croissante PVP300, PVP100 et CTA).

Le SANS est une technique particulièrement bien adaptée pour sonder les propriétés structurales (diffusion nucléaire) et magnétiques de nanoparticules, d'une dizaine de nanomètres de diamètre,

[9] Référence SM100.

dispersées dans un milieu liquide ou dans une matrice de type polymère. Le lecteur pourra se référer à la section 5.3 du chapitre 5 où une introduction détaillée est dédiée à cette technique.

Notre étude se décompose en deux grandes parties. La première est dédiée à l'étude des propriétés structurales à température ambiante, à la fois par diffraction de neutrons et par SANS. L'objectif est de déterminer, pour les neuf échantillons, le facteur de forme nucléaire des nanoparticules (qui renseigne sur leur taille et leur morphologie), ainsi qu'un éventuel facteur de structure associé à l'existence de corrélations structurales. La deuxième partie de l'étude vise à sonder, par SANS, les propriétés magnétiques et superparamagnétiques des particules intégrées dans CTA, à basse température et sous champ magnétique. L'objectif est ici de mettre en évidence le facteur de forme magnétique des particules, qui permet idéalement de remonter à la distribution spatiale de l'aimantation.

10.1.3.3 – Quelques chiffres

Il est utile ici de récapituler les valeurs de quelques grandeurs dont nous aurons continuellement besoin au cours de ce travail, et plus particulièrement pour l'étude de SANS. Dans le Tableau 10-3 sont résumées les formules chimiques, les masses volumiques, et les densités de longueur de diffusion (SLD) nucléaire ϱ_N dans les trois « milieux » diffusants ($CsNiCr$, CTA et PVP) qui nous intéressent ici. Les SLD nucléaires et les intensités de diffusion incohérente I_{inc} sont calculées à partir de la masse volumique et de la formule chimique [26].

	Formule chimique	Masse volumique (g/cm^3)	Densité de longueur de diffusion (SLD) nucléaire $\varrho_N\ (cm^{-2})$	Diffusion incohérente théorique $I_{inc}\ (cm^{-1})$
Nanoparticules $CsNiCr$	$Cs_2Ni_4[Cr(CN)_6]_{3,8} \cdot 3H_2O$	$\rho_p = 1{,}93$	$+3{,}68 \times 10^{10}$	0,45
CTA^+ (cétyltriméthyl-ammonium)	$C_{19}H_{42}N^+$	$\rho_{CTA} = 0{,}86$	$-0{,}39 \times 10^{10}$	6,14
PVP (polyvinylpyrrolidone)	$[C_6H_9NO]_n$	$\rho_{PVP} = 1{,}20$	$+1{,}39 \times 10^{10}$	4,7

Tableau 10-3 – Formule chimique, masse volumique, densité de longueur de diffusion (SLD) nucléaire et diffusion incohérente théoriques des trois « milieux » d'intérêt au cours de cette étude.

A partir de ces valeurs, nous pouvons en déduire les différences de densité de longueur de diffusion nucléaire dans CTA et PVP, qui interviennent dans l'expression des intensités SANS :

$$\begin{aligned} \Delta\varrho_{N,PVP} &= \varrho_{N,(p)} - \varrho_{N,(PVP)} = 2{,}29 \times 10^{10} cm^{-2} \\ \Delta\varrho_{N,CTA} &= \varrho_{N,(p)} - \varrho_{N,(CTA)} = 4{,}07 \times 10^{10} cm^{-2} \end{aligned} \qquad \textit{(10.1)}$$

Par ailleurs, les densités de longueur de diffusion magnétique sont considérées comme strictement nulles dans CTA et PVP (milieux non-magnétiques).

10.2 – Etude structurale (300K)

10.2.1 – Diffraction de neutrons sur poudre

Nous avons effectué, dans un premier temps, des mesures de diffraction de neutrons à température ambiante, sur le diffractomètre de poudres G4.1 au Laboratoire Léon Brillouin, pour les trois échantillons E[6], E[15] et E[30] dans CTA, afin de caractériser précisément la taille des nanoparticules. Les diffractogrammes sont montrés dans la Figure 10-4. La longueur d'onde des neutrons incidents est fixée à $\lambda = 2{,}42$Å au moyen d'un monochromateur en graphite pyrolytique et le détecteur en BF_3 est composé de 800 cellules couvrant une ouverture angulaire horizontale de 80°. Nous remarquons clairement, sur les diagrammes de diffraction de la Figure 10-4, l'effet de taille des nanoparticules sur la largeur de pics de Bragg. Les affinements ont été réalisés à l'aide du logiciel FULLPROF [27] en mode « profile matching », c'est-à-dire que seule la position (paramètre de maille cubique) et la largeur des pics de Bragg (diamètre des nanoparticules) sont affinées, à partir de la seule connaissance du groupe d'espace, mais sans considérer les positions atomiques (intensité des pics).

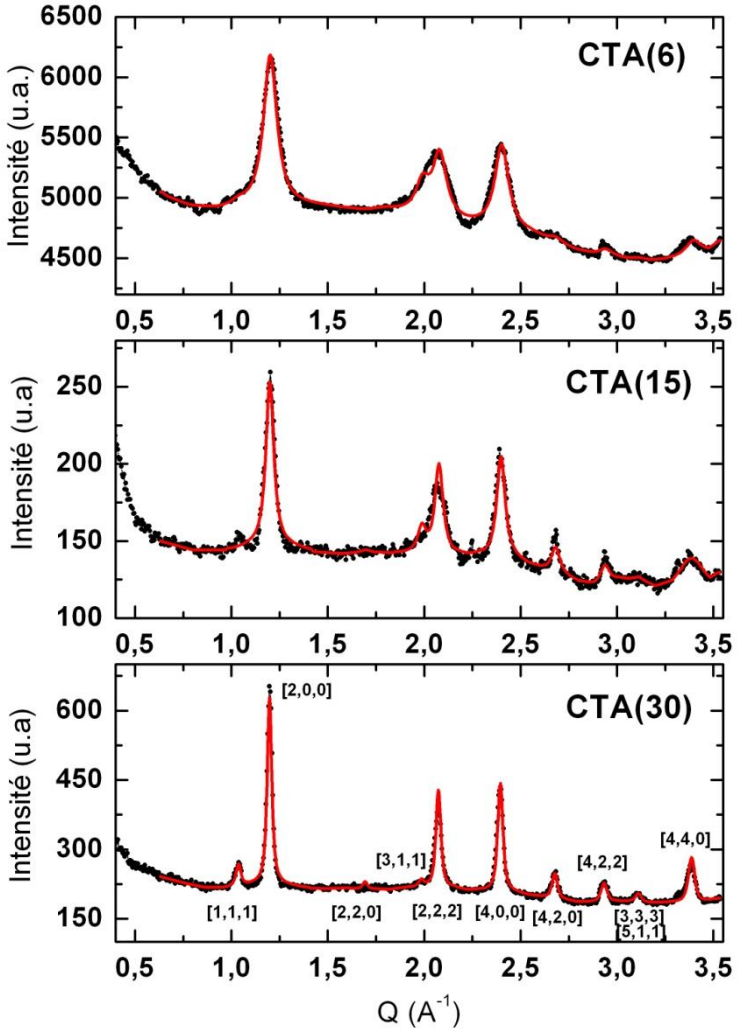


Figure 10-4 – Diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre mesurés à température ambiante pour les trois tailles de nanoparticules intégrées dans CTA. Les lignes rouges sont le résultat des affinements réalisés avec FULLPROF.

Le résultat des affinements (paramètre de maille a et diamètre moyen des nanoparticules $\langle D \rangle$) est résumé dans le Tableau 10-5, pour les trois échantillons. Pour déterminer le $\langle D \rangle$, nous considérons un cas isotrope où toutes les particules ont une forme sphérique et nous faisons l'hypothèse que l'élargissement des pics de Bragg est exclusivement dû à la taille finie des nanoparticules. Dans ce cas, leur diamètre moyen est donné par la formule suivante :

$$\langle D \rangle \left[\AA\right] = \frac{360\ \lambda \left[\AA\right]}{\pi^2 Y} \qquad \textit{(10.2)}$$

où λ est la longueur d'onde des neutrons et Y est le paramètre d'élargissement isotrope tiré de l'ajustement et défini comme la différence entre la FWHM observée et la FWHM associée à la résolution instrumentale.

Echantillons	a (Å)	$\langle D \rangle$ (nm)
E[6]	10,462(1)	4,84(5)
E[15]	10,480(1)	8,55(16)
E[30]	10,4954(5)	17,28(26)

Tableau 10-5 – Résultats des ajustements des données de diffraction de neutrons à température ambiante.

Les paramètres de maille trouvés sont comparables pour les trois échantillons et en accord avec les résultats obtenus précédemment par diffraction X sur poudres ($a = 10{,}51\ \AA$) [22]. Cependant, nous trouvons des tailles moyennes de nanoparticules inférieures à la taille nominale attendue à partir de la synthèse.

Des mesures complémentaires de microscopie électronique en transmission (TEM) ont confirmé des tailles de l'ordre $8 - 9\ nm$ pour les échantillons E[15] et de l'ordre de $15\ nm$ pour les E[30] (T. Mallah, communication personnelle). Ces tailles déterminées en TEM pour quelques particules viennent appuyer les résultats trouvés en diffraction de neutrons.

10.2.2 – Diffusion de neutrons aux petits angles

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été effectuées à température ambiante, sur les neufs composés ainsi que sur deux échantillons de PVP et de CTA purs, sur le spectromètre PAXY au Laboratoire Léon Brillouin. Les échantillons ont été placés dans des cellules circulaires dont le diamètre ($1\ cm$) est supérieur au diamètre du diaphragme placé devant l'échantillon ($\phi_{diaph} = 7mm$), et sont maintenus à l'aide d'un système de vissage entre deux vitres de quartz. Leur épaisseur est limitée à $1\ mm$ afin d'éviter une trop forte absorption ou encore les phénomènes de diffusions multiples. Nous avons réalisé les mesures, pour chaque échantillon, dans quatre configurations différentes : $(\lambda, D) = (4\text{Å}, 1{,}5m)$, $(5\text{Å}, 3m)$, $(9{,}5\text{Å}, 3m)$ et $(12\text{Å}, 6m)$ de telle sorte que la gamme totale accessible en Q soit $\left[0{,}004\text{Å}^{-1} - 0{,}4\text{Å}^{-1}\right]$. Les mesures de la cellule vide, de la transmission du faisceau et de l'efficacité du détecteur (utilisant un diffuseur isotrope tel que l'eau) ont aussi été réalisées pour chacune des configurations.

Les données sont représentées dans la Figure 10-6, après intégration circulaire de l'intensité mesurée sur le détecteur bidimensionnel, sous la forme $I(Q)$, pour les trois tailles de nanoparticules intégrées dans les trois milieux (CTA, PVP100 et PVP300). Elles ont été corrigées à

la fois de la transmission, du bruit de fond associé à la cellule vide ainsi que de l'efficacité du détecteur et sont finalement normalisées par la masse de l'échantillon.

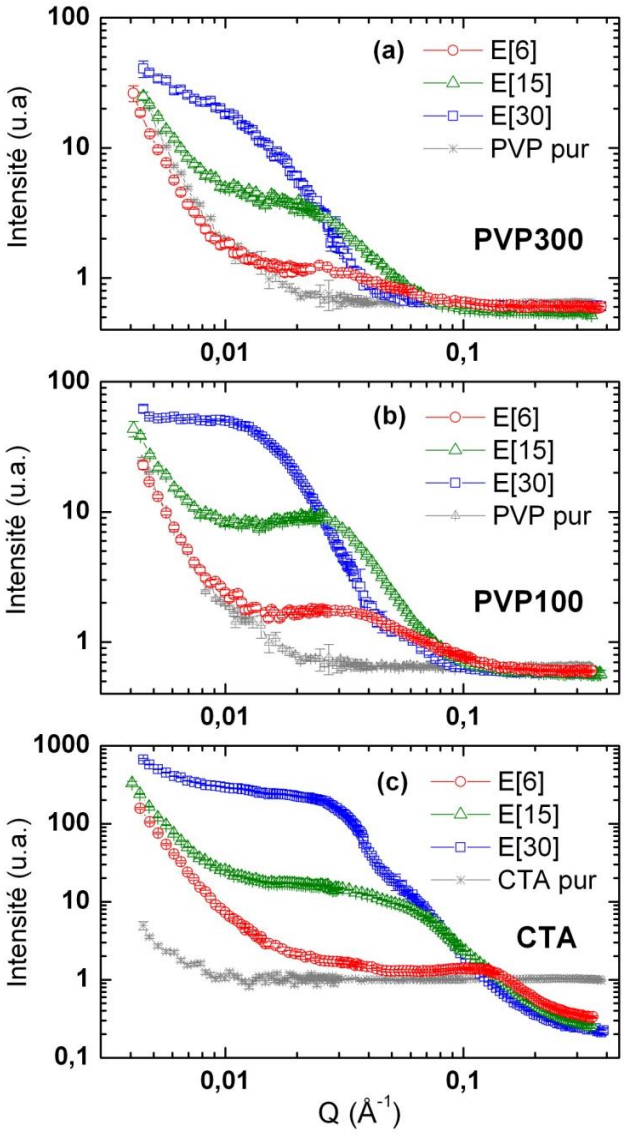


Figure 10-6 – Spectres de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) pour les tailles de nanoparticules E[6], E[15] et E[30], intégrées dans les trois milieux (a) PVP300, (b) PVP100 et (c) CTA. Le spectre du milieu pur est également montré dans chacun des cas.

10.2.2.1 - Description qualitative

Nous constatons immédiatement que les oscillations typiques du signal de SANS attendues dans le cas d'une solution monodisperse de nanoparticules (voir par exemple la Figure 5-8) sont ici complètement atténuées du fait : (1) de la résolution instrumentale (longueur d'onde incidente pas tout à fait monochromatique $\Delta\lambda$, pixellisation du détecteur et divergence naturelle du faisceau incident) ; (2) de la dispersion de taille des particules dans l'échantillon.

Dans la gamme des grands-Q, typiquement au-dessus de $0{,}1\text{Å}^{-1}$ pour PVP et $0{,}3\text{Å}^{-1}$ pour CTA, nous observons un signal plat qui est dû pour une grande part à la diffusion incohérente de

l'hydrogène des milieux (CTA ou PVP). Nous remarquons en particulier que le signal diffusé par les milieux purs, dans cette gamme des grands-Q, est supérieur à celui diffusé par les échantillons respectifs contenant des nanoparticules. Cela est flagrant dans le cas des échantillons de CTA (Figure 10-6 (c)) et très léger dans le cas du PVP (Figures 10-6 (a) et (b)). Cela s'explique par le fait que la diffusion incohérente associée aux nanoparticules (qui contiennent peu d'hydrogène) est relativement faible par rapport à celle du CTA et du PVP (voir Tableau 10-3), si bien qu'une fraction volumique ϕ élevée de nanoparticules (ce qui est le cas dans CTA) a tendance à réduire globalement ce signal incohérent.

En comparant la valeur du signal incohérent mesuré pour un échantillon d'eau, de $1\,mm$ d'épaisseur, avec le signal incohérent des échantillons pur de CTA et PVP (dont on a calculé les valeurs théoriques en cm^{-1} dans le Tableau 10-3), il est possible de normaliser les courbes en intensité absolue (exprimée en cm^{-1}) en appliquant un facteur correctif pour chacun des échantillons. Les courbes ainsi corrigées du signal incohérent sont montrées dans la Figure 10-7.

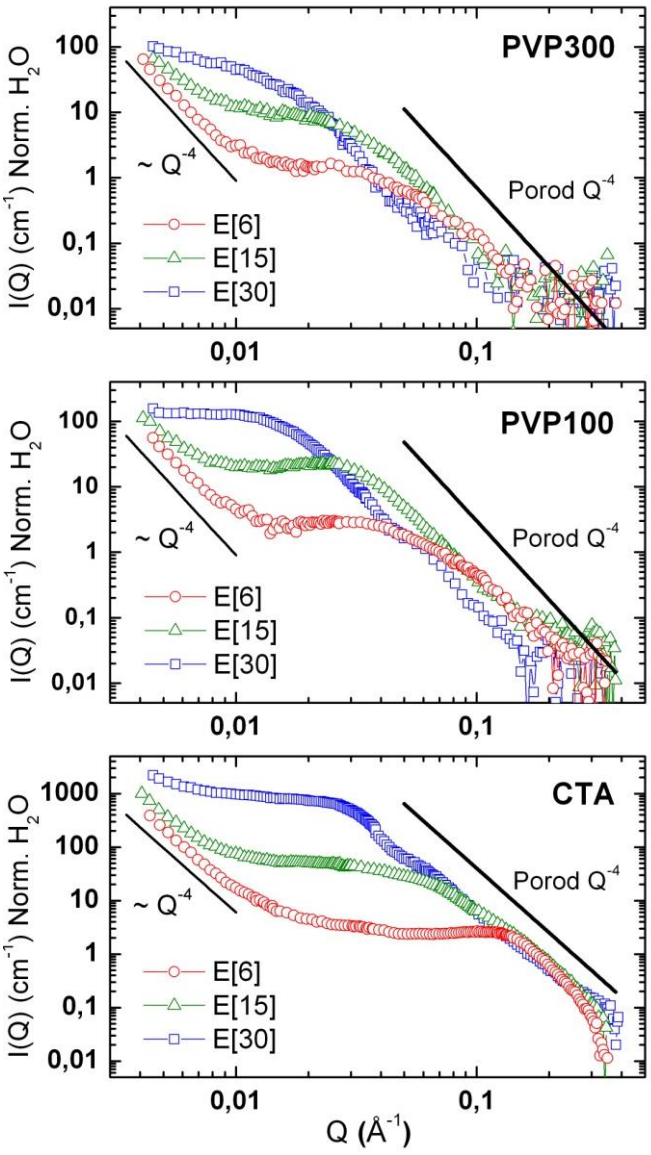


Figure 10-7 – Spectres de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) après soustraction du signal incohérent. Les intensités sont exprimées en cm^{-1} et un comportement en Q^{-4} du signal est mis en évidence dans la gamme des grands-Q (loi de Porod) et des petits-Q.

Cette procédure permet de mettre clairement en évidence la loi de Porod (voir section 5.3.2.2) qui stipule que l'intensité varie en Q^{-4} dans la gamme des grands-Q ($QR \gg 1$ où R désigne un rayon caractéristique des particules). Cette variation de l'intensité en Q^{-4} a pour origine l'existence d'interfaces entre les particules étudiées et le milieu [28].

Dans la gamme des petits-Q, et pour une matrice donnée, l'intensité diffusée tend à converger vers une unique valeur à $Q = 0$ pour les trois tailles de nanoparticules. Cela est lié au fait que l'intensité mesurée en SANS, dans la gamme des petits-Q, est principalement sensible aux variations de SLD à des échelles plus grandes que la taille des particules en question. Pour les échantillons E[6] et E[15], la forte remontée de l'intensité observée à petit-Q a lieu typiquement au-dessous de $0{,}01\text{Å}^{-1}$, tandis qu'elle est à peine perceptible pour les échantillons E[30] pour lesquels elle semble intervenir au-dessous de $0{,}004\text{Å}^{-1}$. Pour les deux tailles E[6] et E[15] (que ce soit dans CTA ou PVP), on montre dans la Figure 10-7 que cette remontée de l'intensité peut approximativement être modélisée par une loi de puissance du type $I \propto Q^{-4}$ (l'exposant peut néanmoins varier vers $-3{,}5$ selon la gamme de Q considérée). Elle signale l'existence, à grande échelle, d'hétérogénéités dans les échantillons. Comme cette remontée est également mise en évidence dans les échantillons purs de CTA et PVP (voir Figure 10-6), il semblerait qu'elle soit majoritairement liée à un effet du milieu, plutôt qu'un effet associé aux particules. Cette remontée de l'intensité à bas-Q a déjà été observée dans des systèmes similaires et a été attribuée soit à des micro-craquelures de la matrice polymère [29, 30], ou à une agrégation à longue portée des nanoparticules [31]. Dans cette gamme de Q, les modèles de particules individuelles échouent complètement pour décrire les données.

La gamme des Q intermédiaires est caractérisée par l'existence d'un plateau plus ou moins prononcé suivant les échantillons, indiquant un régime de Guinier valide pour $QR \ll 1$ (cf. section 5.3.2.1). Par exemple, dans les échantillons de CTA, le plateau commence à $Q = 0{,}1\text{Å}^{-1}$ pour E[6], $Q = 0{,}05\text{Å}^{-1}$ pour E[15] et $Q = 0{,}025\text{Å}^{-1}$ pour E[30]. Nous remarquons également la présence de « coudes » dans ce domaine des Q intermédiaires, spécialement marqués dans les échantillons de CTA et dans une moindre mesure dans PVP100, mais qui semblent totalement absents dans PVP300. Ces coudes semblent indiquer l'existence d'une certaine corrélation structurale entre les nanoparticules dans ces échantillons et/ou d'une morphologie complexe des particules. C'est par conséquent dans cette gamme intermédiaire en Q que se trouve l'essentiel de l'information que nous allons chercher à extraire.

10.2.2.2 – Simulation des données

Avant d'analyser les données, nous rappelons que l'intensité (d'origine nucléaire) diffusée aux petits angles par une assemblée de particules sphériques et identiques peut s'écrire sous la forme (cf. Eqs. (5.56) et (5.57) dans le chapitre 5) :

$$I(\boldsymbol{Q}) = n_p {f_N}^2(\boldsymbol{Q}) S(\boldsymbol{Q}) = \phi V_p (\Delta\varrho_N)^2 {F_{géo}}^2(\boldsymbol{Q}) S(\boldsymbol{Q}) \qquad \textbf{\textit{(10.3)}}$$

Dans l'Eq. (10.3), $\phi = n_p V_p$ est la fraction volumique de particules de volume V_p (n_p est le nombre de particule par unité de volume), $\Delta\varrho_N$ est la différence de densité de longueur de diffusion nucléaire (contraste) entre les particules et le milieu, et $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ et $S(\boldsymbol{Q})$ sont respectivement le facteur de forme géométrique des particules et le facteur de structure. Tout le travail ici, va consister à modéliser correctement $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ et $S(\boldsymbol{Q})$ pour les neuf échantillons.

A) Modèle de sphères pleines indépendantes

Nous considérons dans un premier temps un modèle de particules sphériques pleines dont le rayon suit une distribution gaussienne d'écart-type ΔR_0 autour d'une valeur moyenne R_0. Les particules sont considérées comme complètement indépendantes, c'est-à-dire que l'on néglige pour l'instant un quelconque facteur de structure ($S(Q) = 1$). La description se fait alors uniquement en termes de facteur de forme des particules individuelles. Nous précisons dès à présent qu'un modèle de sphère est très vraisemblablement suffisant pour décrire ce type de nanoparticules (dont la forme se révèle être cubique sur les images TEM ; voir Figure 10-1) car la résolution instrumentale n'est de toute façon pas suffisante pour distinguer la forme exacte des nano-objets (discerner par exemple entre un cube et une sphère).

Le résultat des ajustements (réalisés à l'aide du programme PASINET [32]) pour les échantillons de PVP300 et PVP100 est montré dans la Figure 10-8, et les paramètres sont répertoriés dans le Tableau 10-10. Pour cet ajustement, le rayon des particules a été fixé à la valeur obtenue en diffraction de neutrons (Tableau 10-5).

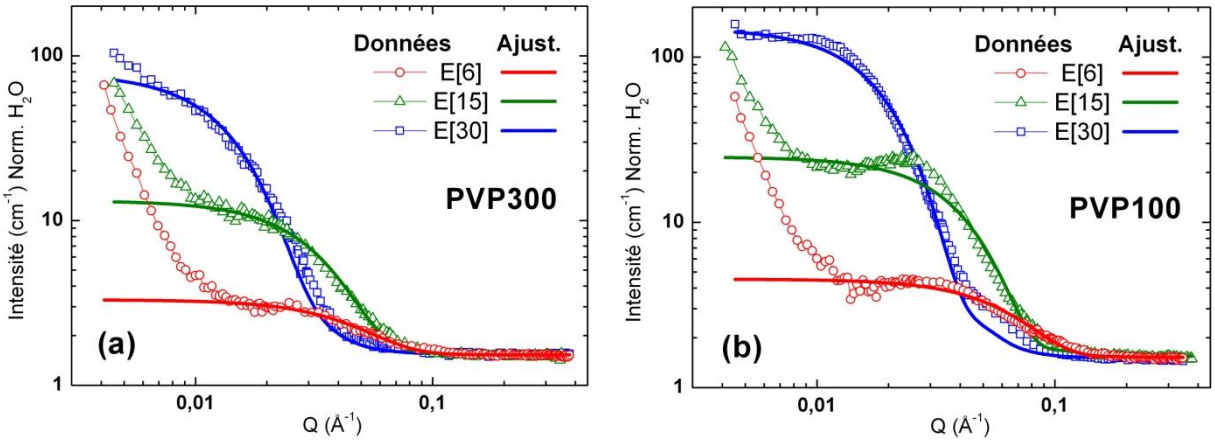


Figure 10-8 – Résultats des ajustements réalisés à partir d'un modèle de sphères pleines indépendantes (rayon des particules fixés) dans (a) PVP300 et (b) PVP100.

Nous constatons que l'accord est très satisfaisant dans le cas des PVP300 mais se dégrade sensiblement pour les PVP100, pour lesquels nous sommes incapables de reproduire correctement les coudes dans la région des Q intermédiaires. Un ajustement avec ce modèle très simple se révèle être strictement impossible pour les échantillons de CTA.

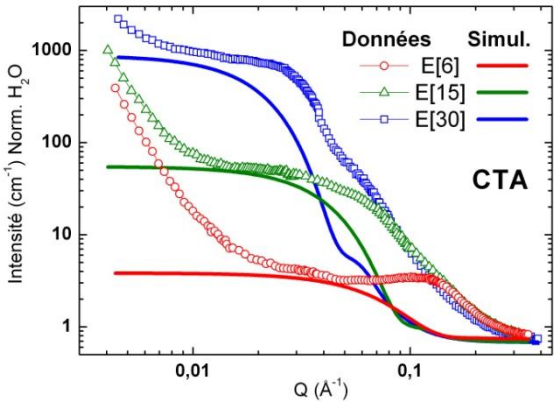


Figure 10-9 – Simulation des spectres de SANS dans CTA (modèle de sphères pleines indépendantes avec le rayon des particules fixés).

La Figure 10-9 est une simulation, réalisée à partir de ce modèle, qui montre que ce modèle de sphères pleines n'est pas du tout adapté pour les échantillons de CTA. Nous verrons plus loin que cet écart est modélisé avec succès à l'aide d'un modèle cœur-coquille, qui est plus approprié dans CTA.

Les deux paramètres déterminés à partir des ajustements sont la dispersion de taille des nanoparticules $\Delta R_0/R_0$ et l'intensité théorique diffusée à $Q = 0$. D'après l'Eq. (10.3), cette intensité peut s'exprimer simplement sous la forme (${F_{géo}}^2(Q = 0) \rightarrow 1$) :

$$I(Q = 0) = \phi\, V_p(\Delta\varrho_N)^2 \qquad \textit{(10.4)}$$

Connaissant la différence de densité de longueur de diffusion nucléaire $\Delta\varrho_N$ (voir Eq. (10.1)) et le volume V_p des particules, il est possible de remonter à la fraction volumique ϕ. Nous trouvons à partir des ajustements (voir Tableau 10-10) que cette fraction volumique est d'environ $5-6\%$ dans PVP300 et est de l'ordre de 10% dans PVP100 (jusqu'à 13,6% dans E[15] PVP100). Ceci permet de confirmer que le taux de dilution des nanoparticules est relativement peu important dans ces deux milieux. Cependant, les données dans PVP100 laissent à penser qu'il existe tout de même des corrélations structurales entre les particules, qui dégradent l'accord χ^2 dans le modèle des sphères indépendantes.

Echantillons	$I(Q=0)$ (cm^{-1})	R_0 (nm) fixé	Dispersion de taille $\Delta R_0/R_0$	χ^2	ϕ
E6 PVP300	1,77 (5)	2,42	0,48 (2)	0,77	5,7%
E15 PVP300	11,66 (16)	4,28	0,35 (1)	1,85	6,8%
E30 PVP300	76,73 (77)	8,64	0,39 (1)	0,40	5,4%
E6 PVP100	3,01 (6)	2,42	0,252 (8)	2,23	9,7%
E15 PVP100	23,31	4,28	0,194 (6)	18,89	13,6%
E30 PVP100	147,99	8,64	0,261 (3)	19,55	10,5%

Tableau 10-10 – Résultats des ajustements effectués pour les échantillons de PVP300 et PVP100 à l'aide d'un modèle de sphères pleines non-corrélées.

Nous constatons par ailleurs que la dispersion de taille obtenue en SANS semble être sensiblement supérieure à celle déterminée à partir d'images de TEM. Cet écart peut avoir pour origine un effet de lissage associé à la distribution de longueur d'onde incidente ($\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 10% sur PAXY).

B) Détermination expérimentale du facteur de structure du système de particules

A partir du traitement effectué auparavant, considérant des particules individuelles sphériques, nous arrivons au constat que les échantillons de PVP300 peuvent être regardés comme des systèmes de référence pour lesquels le facteur de structure a une influence négligeable sur les données de SANS. Nous avons également déterminé que cela n'est sans doute pas le cas dans les échantillons de PVP100 et, certainement pas non plus, dans ceux de CTA. Comme dans le cas de particules identiques et sphériques, l'intensité mesurée s'écrit comme le produit (indépendant) du carré du facteur de forme des particules et du facteur de structure (cf. Eq. (10.3)), il est possible d'extraire $S(Q)$ dans un milieu concentré (PVP100 et CTA) à partir de la mesure de l'intensité

absolue, connaissant le facteur de forme des particules ; celui-ci étant déterminé à partir de l'intensité mesurée dans un milieu parfaitement dilué (PVP300).

Ainsi, dans l'hypothèse où : (1) $S(Q) = 1$ dans PVP300 et où (2) on considère des particules (pour une taille donnée) parfaitement identiques dans les deux systèmes (facteurs de forme identiques), le facteur de structure dans les échantillons de PVP100 peut être déterminé expérimentalement par :

$$S_{PVP100}(Q) = \frac{I_{PVP100}(Q)}{I_{PVP300}(Q)} \times \frac{\phi_{PVP300}}{\phi_{PVP100}} \qquad (10.5)$$

Le rapport des intensités mesurées est simplement pondéré par le rapport des fractions volumiques dans les deux échantillons. Pour les échantillons de CTA, il faut également tenir compte des différences de SLD nucléaires entre les particules et les milieux respectifs, c'est-à-dire :

$$S_{CTA}(Q) = \frac{I_{CTA}(Q)}{I_{PVP300}(Q)} \times \frac{\phi_{PVP300}}{\phi_{CTA}} \left(\frac{\Delta\varrho_{N,PVP}}{\Delta\varrho_{N,CTA}}\right)^2 \qquad (10.6)$$

La Figure 10-11 montre les facteurs de structure expérimentaux $S(Q)$ obtenus pour les échantillons de PVP100 et de CTA en appliquant cette procédure.

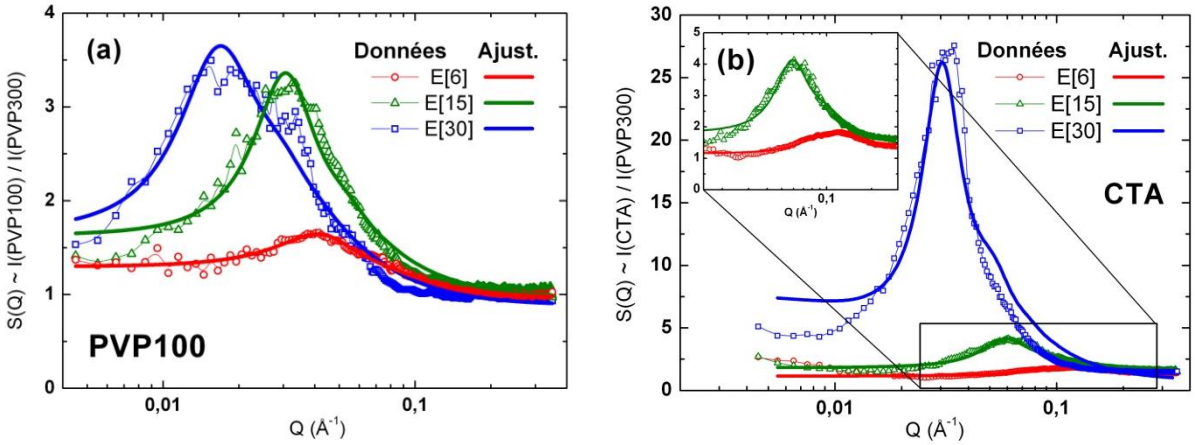


Figure 10-11 – Facteurs de structure expérimentaux déterminés dans les trois échantillons de PVP100 (a) et de CTA (b) à partir des Eqs. (10.5) et (10.6) et ajustements en utilisant le modèle de champ moyen de l'Eq. (10.7).

Pour chacun des six échantillons, nous constatons l'existence d'un pic de structure plus ou moins bien défini, qui caractérise l'organisation des nanoparticules. Dans les deux milieux (PVP100 et CTA), nous constatons un décalage du pic vers les petits-Q à mesure que la taille des nanoparticules augmente, accompagné d'un accroissement de l'intensité du pic (particulièrement visible pour l'échantillon E[30] CTA). Pour les nanoparticules E[6] (PVP100 et CTA), nous constatons que le pic de structure est peu prononcé et assez large.

Nous pouvons tenter de rendre compte de ces facteurs de structure expérimentaux à partir d'un modèle de champ moyen où intervient la notion de distance moyenne entre les particules. Cette approche consiste à considérer le système comme une solution diluée d'objets entre lesquels règnent des répulsions de courte-portée, traitées en théorie des perturbations (champ moyen ou approximation de type RPA – Random Phase Approximation) [33–35]. Le facteur de structure $S(Q)$ peut alors s'exprimer sous la forme $S(Q) = [1 + K(Q)]^{-1}$ où $K(Q)$ est une fonction qui dépend du potentiel d'interaction, du facteur de forme géométrique $F_{géo}(Q)$ des objets ainsi que de

leur concentration (distance moyenne entre particules). Dans ce modèle phénoménologique est introduit un rayon effectif $R^* \geq R_0$ qui permet de rendre compte des interactions de répulsion à longue portée entre les particules (d'origines électrostatique ou dues à la matrice). La fonction qui décrit le facteur de structure dans ce cas prend la forme suivante :

$$S(Q) = 1 + \frac{A_0\left(1 + Q^2{\xi_0}^2\right)^{-1}}{1 + B_0 {F_{géo}}^2(QR^*)} \qquad \textit{(10.7)}$$

où A_0 est un paramètre d'échelle (amplitude du pic) et B_0 est un scalaire qui dépend du potentiel d'interaction entre deux particules à travers la matrice ($B_0 = 0$ pour des particules parfaitement indépendantes). ξ_0 définit une longueur d'exclusion entre les particules voisines ($\xi_0 \leq R_0$) et $F_{géo}(QR^*) = 3j_1(QR^*)/QR^*$ est le facteur de forme géométrique de sphères de rayon R^*. La différence entre R_0 et R^* donne une indication de la répulsion entre les particules. Dans l'expression (10.7), les paramètres B_0 et R^* contrôlent essentiellement la position et la largeur du pic de structure, tandis que ξ_0 est responsable de l'amortissement aux grands-Q puisqu'il opère dans la gamme : $Q = 2\pi/\xi_0 \geq 2\pi/R_0$. Le résultat des ajustements des facteurs de structure expérimentaux montrés dans la Figure 10-11, par ce modèle de champ moyen, est résumé dans le Tableau 10-12.

Echantillons	A_0	B_0	R^* (nm)	ξ_0 (nm)	χ^2
E[6] PVP100	1,4 (1)	3,1 (2)	8,78 (11)	2,23 (8)	0,0007
E[15] PVP100	6,4 (4)	8,5 (6)	13,02 (11)	3,97 (18)	0,007
E[30] PVP100	4,0 (1)	4,1 (3)	23,59 (49)	3,78 (11)	0,010
E[6] CTA	1,0 (1)	5 (2)	4,12 (17)	0,44 (5)	0,019
E[15] CTA	6,8 (4)	11,8 (9)	6,96 (6)	1,91 (9)	0,018
E[30] CTA	171 (27)	24 (2)	13,76 (11)	7,58 (67)	1,45

Tableau 10-12 – Résultats des ajustements des facteurs de structure expérimentaux dans PVP100 et CTA, par le modèle de champ moyen de l'Eq. (10.7).

Nous remarquons dans la Figure 10-11, que l'ajustement des pics de structure est parfaitement satisfaisant pour les trois tailles de particules dans PVP100, mais se dégrade légèrement pour E[6] et E[15] dans CTA et devient très mauvais pour E[30] CTA.

Nous constatons que la distance ξ_0 est semblable pour tous les échantillons (de l'ordre de $1 - 3\,nm$, excepté pour E[30] CTA où l'ajustement n'est cependant pas satisfaisant). Ce paramètre définit une distance inter-particule minimale (répulsion de courte-portée). Nous trouvons que le rayon effectif R^* est proportionnel au rayon moyen R_0 des particules (déterminé par diffraction de neutrons) et que ce coefficient dépend du milieu : $R^*/R_0 \approx 3$ dans PVP100 et $R^*/R_0 \approx 1{,}6$ dans CTA (voir Tableau 10-13), signe que la concentration de particules est significativement plus élevée dans CTA. Le fait que R^* soit sensiblement supérieur au rayon R_0 traduit l'existence d'interactions répulsives entre les particules, c'est-à-dire que les particules ne peuvent pas s'approcher indéfiniment les unes par rapport aux autres. Comme R^*/R_0 est semblable dans un milieu donné, cet effet de « répulsion » est vraisemblablement dû à la matrice elle-même, qui impose de fortes contraintes stériques sur les particules.

De plus, la position Q_{max} du maximum des pics de structure de la Figure 10-11, donne, pour chaque échantillon, une distance moyenne typique entre les centres des particules $\langle d \rangle = 2\pi/Q_{max}$ qui est récapitulée dans le Tableau 10-13. Nous pouvons alors en déduire une distance $\delta = \langle d \rangle -$

$2R_0$ entre deux particules voisines supérieure à 10 nm dans PVP100 et de l'ordre du nanomètre dans CTA. Pour ces derniers, la longueur δ semble correspondre à la longueur des chaînes de CTA ($\sim$ 2,5 nm).

Echantillons	R^*/R_0	$\langle d\rangle = 2\pi/Q_{max}\ (nm)$	$\delta = \langle d\rangle - 2R_0\ (nm)$
E[6] PVP100	3,63	14,9	10,06
E[15] PVP100	3,04	20,4	11,84
E[30] PVP100	2,73	33,9	16,62
E[6] CTA	1,70	5,2	0,36
E[15] CTA	1,63	10,6	2,04
E[30] CTA	1,59	20,0	2,72

Tableau 10-13 – Principales caractéristiques tirées des facteurs de structure expérimentaux (R_0 : rayon structural issu de la diffraction de neutrons ; δ : distance de séparation, bord à bord, entre deux particules).

C) Simulation des courbes dans PVP100 et CTA

A partir de la détermination (par le modèle de champ moyen) du facteur de structure pour les trois tailles de particules dans PVP100 et CTA, il est possible de simuler les intensités diffusées pour ces six échantillons en multipliant $S(Q)$ par le facteur de forme nucléaire des particules, déterminé, pour chacune des tailles, par les mesures dans PVP300. Le résultat des ces simulations est montré dans la Figure 10-14.

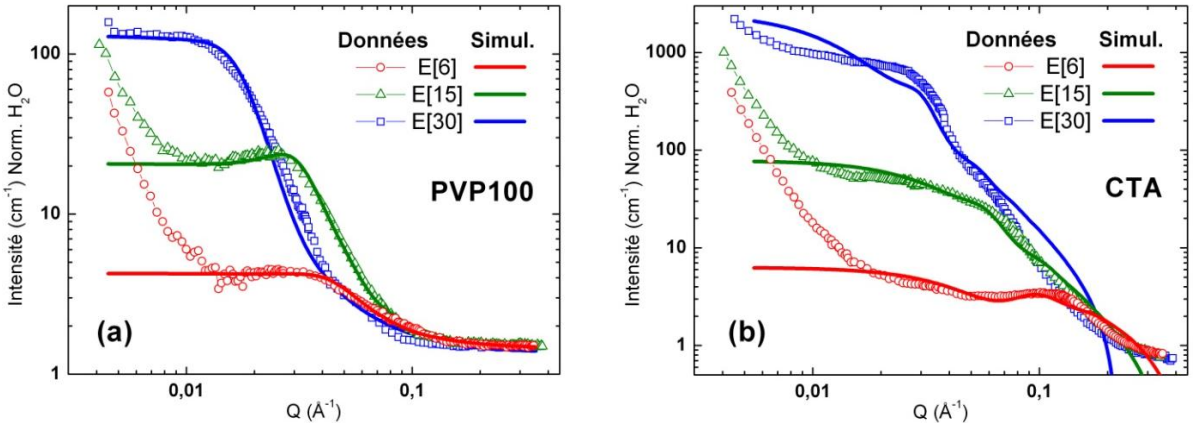


Figure 10-14 – Simulations des spectres de SANS dans (a) PVP100 et (b) CTA à partir du facteur de forme déterminé dans PVP300 (R_0 connus) et du facteur de structure modélisé à partir du modèle de champ moyen (paramètres du Tableau 10-12).

Dans ces simulations, nous rappelons que les paramètres caractéristiques du facteur de forme des particules, à savoir ϕ (fraction volumique de particules), R_0 (rayon) et $\Delta R_0/R_0$ (dispersion de taille) sont ceux donnés dans le Tableau 10-10, pour les échantillons de PVP300. Nous constatons que l'accord est très bon pour les trois échantillons de PVP100, et dans une moindre mesure pour les échantillons E[6] et E[15] dans CTA, où les coudes dans la gamme des Q intermédiaires sont très bien reproduits. La simulation échoue par contre complètement dans le cas de E[30] CTA. Cela est lié au fait que l'ajustement du facteur de structure par le modèle du champ moyen (Figure 10-11 (b)) n'est pas du tout satisfaisant.

Cette procédure qui consiste à extraire expérimentalement le facteur de structure semble en effet quelque peu hasardeuse dans le cas des échantillons de CTA, puisque ce milieu est

intrinsèquement différent de PVP (pris ici comme référence). Ces deux milieux ne sont en effet pas simplement caractérisés par des fractions volumiques ou des SLD différentes (qui sont par ailleurs prises en compte dans l'Eq. (10.6)), mais également par une organisation et un agencement différent autour des particules. Alors que le PVP constitue un milieu (neutre) assez homogène, les ions CTA^+, chargés positivement, s'agglomèrent autour des particules pour contrebalancer leur charge négative. Cette différence structurale entre les deux milieux vient naturellement altérer la détermination expérimentale de $S(Q)$ proposée ici dans CTA. Nous arrivons donc aux limites de cette méthode et le modèle de sphères pleines semble également obsolète dans le cas des échantillons de CTA, comme le montre la Figure 10-9.

D) Modèle cœur-coquille dans CTA

Un moyen raisonnable de modéliser les données de SANS pour les échantillons de CTA consiste à considérer un modèle cœur-coquille dans lequel les particules (de rayon R_0 et de SLD ϱ_0) sont entourées d'une couche d'épaisseur t et de SLD ϱ_1 de CTA^+ fortement concentré, le tout évoluant dans un milieu de SLD ϱ_2 qui pourrait être du CTA résiduel de plus faible concentration. Une représentation schématique de ce modèle est montrée dans la Figure 10-15.

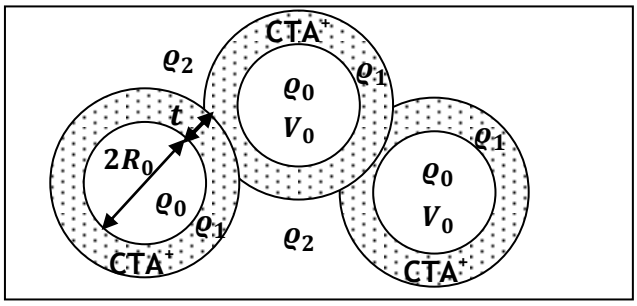


Figure 10-15 – Représentation schématique des nanoparticules dans CTA et définition des grandeurs utilisées dans le modèle cœur-coquille.

Pour éviter tout risque de surparamétrisation du problème, nous décidons de fixer certains paramètres tels que le rayon moyen R_0 (à partir des données de diffraction) et la SLD ϱ_0 des particules, ainsi que la SLD ϱ_2 du milieu 2 qui correspond, dans notre modèle, à du CTA avec une densité habituelle (voir Tableau 10-3). Le résultat des ajustements pour les trois tailles de particules est montré dans la Figure 10-16 et les paramètres sont récapitulés dans le Tableau 10-17.

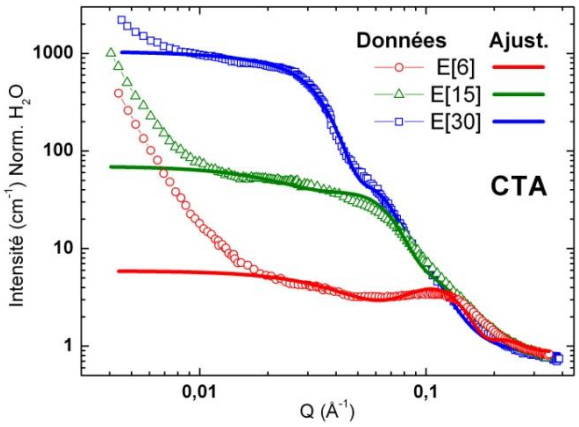


Figure 10-16 – Spectres de diffusion des neutrons aux petits angles des échantillons de CTA et résultats des ajustements à partir du modèle cœur-coquille.

Nous constatons que les résultats sont satisfaisants pour les trois tailles à condition de considérer pour la coquille une épaisseur qui varie de 0,83(8) nm à 2,71(9) nm pour les particules E[6] à E[30] et une densité de longueur de diffusion ϱ_1 relativement grande et négative (voir Tableau 10-17). Ces valeurs négatives de SLD sont incompatibles avec celles des nanoparticules (qui sont positives) et pourraient s'expliquer par une concentration accrue de CTA autour des particules, éventuellement liée à un enchevêtrement de chaînes entre particules voisines.

Echantillon	$I(Q=0)$ (cm^{-1})	I_{inc} (cm^{-1})	R_0 (nm)	dR_0/R_0	t (nm)	ϱ_2 $(10^{10}\ cm^{-2})$	ϱ_1 $(10^{10}\ cm^{-2})$	ϱ_0 $(10^{10}\ cm^{-2})$	χ^2
E[6] CTA	5,1(5)	0,82(3)	2,42	0,17(1)	0,83(8)	-0,39	-3,7(4)	3,68	35,6
E[15] CTA	69(3)	0,84(3)	4,28	0,27(1)	1,32(8)	-0,39	-3,8(2)	3,68	38,0
E[30] CTA	1042(13)	0,81(2)	8,64	0,21(1)	2,71(9)	-0,39	-2,46(7)	3,68	72,2

Tableau 10-17 – Paramètres des ajustements opérés sur les échantillons de CTA à partir du modèle cœur-coquille.

Dans le modèle cœur-coquille, l'intensité théorique à $Q = 0$ est donnée par l'expression (voir Eq. (5.66)) :

$$I_{coeur-coquille}(Q=0) = n_p {f_N}^2(Q=0) = \phi \frac{[V_0(\varrho_0 - \varrho_1) + V_1(\varrho_1 - \varrho_2)]^2}{V_1} \qquad \textit{(10.8)}$$

où V_1 est le volume total de la particule (cœur + coquille) et ϕ est la fraction volumique de nanoparticules. Le calcul de la fraction volumique par cette méthode s'avère cependant trop instable puisqu'une très faible variation de la densité de longueur de diffusion ϱ_1 induit de larges variations pour ϕ. Un autre moyen d'estimer ϕ consiste à comparer l'intensité incohérente trouvée pour chacun des échantillons (voir Tableau 10-17) avec le signal incohérent théorique attendu pour un échantillon entièrement constitué de nanoparticules ($\phi = 1, I_{inc} = 0{,}45\ cm^{-1}$) et un échantillon de CTA pur ($\phi = 0, I_{inc} = 6{,}14\ cm^{-1}$) (cf. Tableau 10-3). On en déduit alors, dans le Tableau 10-18, des fractions volumiques comprises entre 80% et 90%, très largement supérieures à celles déterminées dans PVP (cf. Tableau 10-10).

Echantillons	ϕ
E[6] CTA	81%
E[15] CTA	84%
E[30] CTA	88%

Tableau 10-18 – Fractions volumiques déterminées à partir du niveau de signal incohérent dans les échantillons de CTA.

10.2.3 - Conclusions

Cette étude structurale, à température ambiante, par diffraction de neutrons et diffusion aux petits angles a permis de caractériser le facteur de forme géométrique des nanoparticules de $CsNiCr$ de différentes tailles, ainsi que leur facteur de structure dans différents milieux et pour différentes concentrations.

Les mesures en diffraction de neutrons ont tout d'abord permis de déterminer, avec une très bonne confiance, le rayon moyen R_0 des nanoparticules pour les trois échantillons E[6], E[15] et E[30] (Tableau 10-5). Les tailles trouvées se révèlent être assez nettement inférieures aux tailles nominales, spécialement pour E[15] et E[30], mais en accord avec des mesures complémentaires de

microscopie électronique en transmission (TEM). Le rayon des particules a dès lors été fixé à partir de ces mesures de diffraction, pour rendre compte des différentes données de petits angles, qui permettent d'avoir accès à d'autres paramètres tels que la fraction volumique, la dispersion de taille ou encore l'organisation moyenne des particules.

Les données de SANS dans PVP300 (milieu le plus dilué) sont très bien reproduites à l'aide d'un facteur de forme géométrique sphérique et sans facteur de structure $S(Q) = 1$, bien que la dispersion de taille soit trouvée relativement grande. En considérant ce système comme référence, nous avons alors pu déterminer expérimentalement le facteur de structure dans les échantillons plus concentrés de PVP100 et CTA. En simulant le pic de structure à l'aide d'un modèle de champ moyen, nous avons pu remonter à certaines informations substantielles concernant l'organisation et les « interactions » entre les particules dans ces deux milieux. Alors que le modèle de sphères pleines est parfaitement satisfaisant pour décrire les nanoparticules dans PVP, il atteint ses limites dans le cas du CTA. Nous trouvons en effet que les données de SANS sont mieux décrites par l'intermédiaire d'un modèle cœur-coquille, où la coquille d'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm apparaît être du CTA fortement concentré, en accord avec la nature chargée des nanoparticules de $CsNiCr$ qui forcent l'agglomération des ions CTA^+.

En conclusion, l'organisation des nanoparticules dans CTA apparaît être un réseau assez compact où la distance δ entre les particules est de l'ordre de quelques nanomètres, tandis que les échantillons de PVP définissent un milieu beaucoup plus dilué où les interactions entre les particules sont très faibles (PVP100) voire quasiment absentes (PVP300).

10.3 – Etude des propriétés magnétiques

La seconde partie de notre travail est dédiée à l'étude du comportement magnétique, à basse température et sous champ, des trois échantillons E[6], E[15] et E[30] dans CTA. Le composé de PBA $CsNiCr$ admet un ordre ferromagnétique interne, à l'intérieur des particules, au-dessous d'une température de Curie $T_C = 90K$ [25] et un comportement superparamagnétique a été reporté pour les nanoparticules de petite taille [19, 21, 22]. Nous commencerons ici par un bref rappel des propriétés superparamagnétiques.

10.3.1 – Introduction et superparamagnétisme

Le superparamagnétisme désigne un comportement typique des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques qui apparaît au-dessous de la température de Curie T_C, lorsqu'ils sont structurés sous forme de nanoparticules. Au-dessous d'une certaine taille critique, la solution la plus favorable énergétiquement est celle où tous les moments magnétiques sont alignés par le couplage d'échange, formant comme un macro-spin. On dit que la nanoparticule devient alors un monodomaine magnétique où tous les spins individuels se comportent à l'unisson. Si cette nanoparticule présente de l'anisotropie magnétique, qui peut être d'origine magnéto-cristalline ou liée à la forme de la particule (anisotropie de forme), le macro-spin aura tendance à s'orienter

préférentiellement suivant l'une des deux directions formées par l'axe de facile aimantation. Comme montré dans la Figure 10-19, ces deux orientations privilégiées peuvent être décrites sous la forme de deux puits de potentiel, séparés par une barrière d'énergie Δ.

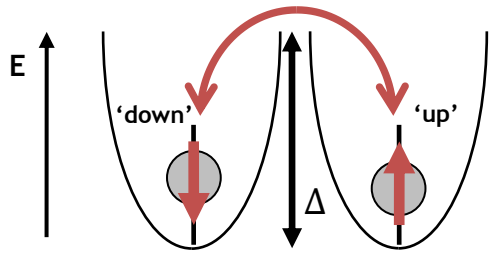


Figure 10-19 – Représentation du régime superparamagnétique sous la forme d'un double puits de potentiel.

Dans une certaine gamme de température $T_B < T < T_C$, l'aimantation peut se renverser spontanément entre ces deux orientations sous l'influence de l'agitation thermique, on parle alors de régime superparamagnétique. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel τ_N. Il est donné selon une loi de type Arrhenius :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \qquad (10.9)$$

où $\tau_0 \approx 10^{-11} - 10^{-9} s$ est un temps de relaxation caractéristique du système qui dépend des interactions spin-phonons et Δ est la hauteur de la barrière d'énergie à franchir. Cette barrière d'énergie s'écrit souvent en fonction du volume V_p de la nanoparticule sous la forme :

$$\Delta = K V_p \qquad (10.10)$$

où K est la constante d'anisotropie uniaxiale (énergie par unité de volume). En l'absence de champ magnétique appliqué, si le temps de mesure de l'aimantation est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel, leur aimantation apparaît être nulle. L'effet d'un champ magnétique aura, par contre, pour effet de privilégier une des deux directions, conduisant à une aimantation résultante non-nulle.

Au-dessous d'une certaine température T_B, le temps de renversement τ_N devient très long et l'aimantation se retrouve idéalement bloquée. C'est uniquement dans ce régime de blocage à basse température que l'aimantation présente un cycle d'hystérésis en fonction du champ magnétique appliqué, définissant une bistabilité magnétique. La frontière T_B entre le régime superparamagnétique et le régime de blocage reste généralement assez floue puisqu'elle dépend de la durée de la mesure de l'aimantation. Si on appelle τ_m le temps que prend cette mesure, la température de blocage peut être définie comme la température pour laquelle $\tau_N = \tau_m$, c'est-à-dire :

$$T_B = \frac{\Delta}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \qquad (10.11)$$

D'après l'Eq. (10.11), la température de blocage est proportionnelle à la barrière d'énergie Δ. Pour les techniques usuelles de magnétométrie (SQUID, VSM), ce temps de mesure est typiquement de l'ordre de la seconde. En pratique, il existe plusieurs façon d'évaluer T_B. Une première consiste à mesurer l'évolution de l'aimantation en fonction de la température après refroidissement en champ nul (ZFC). La température à laquelle la ZFC atteint son maximum correspond

approximativement à la température de blocage. Un autre moyen consiste à déterminer la température pour laquelle le cycle d'hystérésis observé à basse température se ferme complètement. Enfin, il est également possible d'avoir accès à la barrière d'énergie Δ par des mesures de susceptibilité AC.

Il est important de préciser qu'au-dessus d'une certaine taille critique D_{cr}, les particules quittent ce régime monodomaine puisque la solution la plus favorable énergétiquement est alors celle qui consiste à former des domaines magnétiques. Le blocage de l'aimantation dans ce type de particules est alors un effet essentiellement lié à la stabilisation des parois de domaines. Il a été montré que cette taille critique D_{cr} varie comme [36, 37] :

$$D_{cr} \sim \frac{\sqrt{\mathcal{J}K}}{{M_s}^2} \qquad (10.12)$$

où $\mathcal{J}$ est la constante de couplage d'échange entre les atomes magnétiques, K est la constante d'anisotropie uniaxiale et M_s désigne l'aimantation à saturation de la particule.

10.3.2 - Mesures de magnétométrie SQUID

Nous avons réalisé des mesures de magnétométrie sur un SQUID Quantum Design MPMS XL7, pour les trois tailles de nanoparticules E[6], E[15] et E[30] insérées dans CTA. Dans les trois cas, nous avons placé environ 30 mg d'échantillon dans une gélule que nous avons bloqué à l'aide d'un couvercle mis en position renversée. Nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction de la température sur la gamme $[2K - 130K]$ et sous un champ magnétique de $100G$, après un refroidissement sous champ (FC) et en champ nul (ZFC). Le résultat de ces mesures est présenté dans la Figure 10-20.

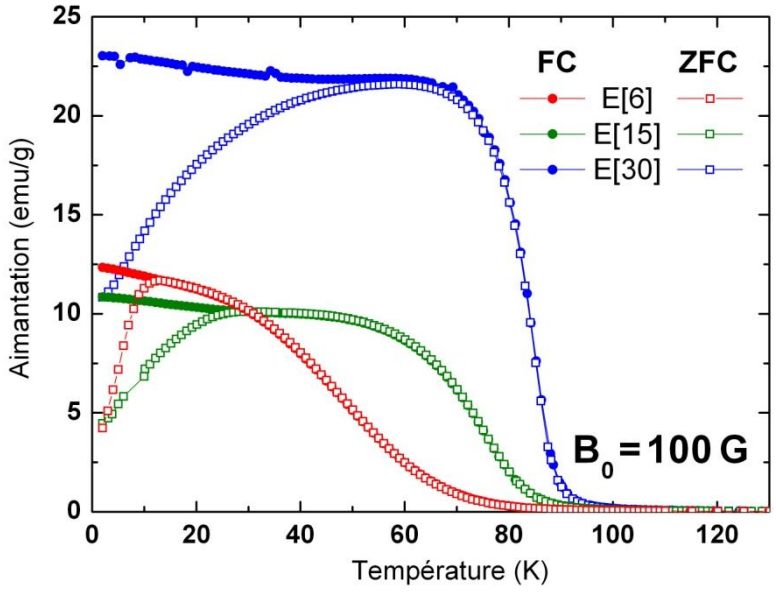


Figure 10-20 – Mesures FC/ZFC sous un champ de $100G$ pour les trois tailles de nanoparticules E[6], E[15] et E[30] insérées dans CTA.

Dans les trois cas, nous observons la forte augmentation de l'aimantation au-dessous de la température de Curie $T_C \approx 90K$ qui marque le passage dans la phase ordonnée. Cette température

de transition semble néanmoins diminuer avec la réduction de taille des particules, puisqu'elle semble approche plutôt $80K$ pour E[6]. Nous remarquons que la température pour laquelle la ZFC atteint son maximum ($\sim$ température de blocage T_B) augmente avec la taille des nanoparticules. Ces températures sont répertoriées dans le Tableau 10-22. Ce blocage progressif de l'aimantation peut être attribué au comportement superparamagnétique (cas où les nanoparticules sont monodomaines) et à la stabilisation de multidomaines et/ou à l'influence d'interactions dipolaires à longue portée, dans le cas de particules de plus grande taille.

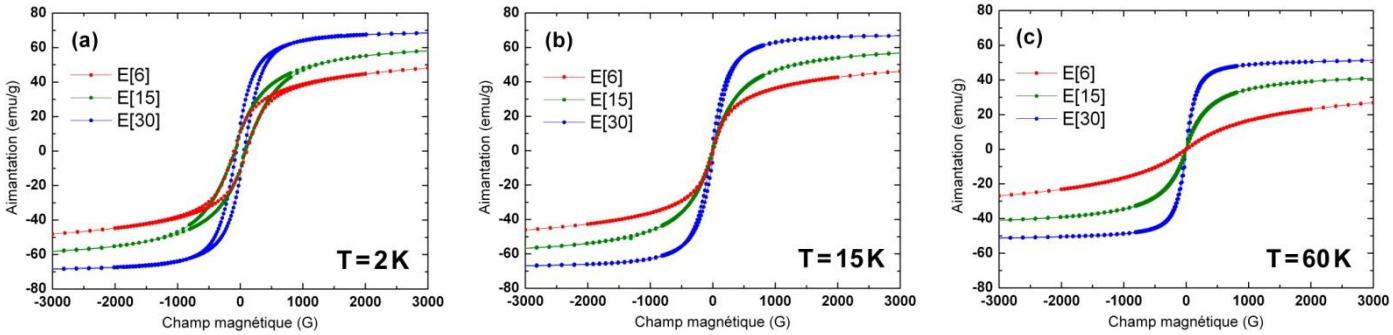


Figure 10-21 – Aimantation en fonction du champ magnétique : (a) 2K, (b) 15K et (c) 60K.

Nous avons également réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique sur la gamme $[-3kG;\ +3kG]$, pour trois températures différentes $2K$, $15K$ et $60K$ (Figure 10-21). A $2K$, nous remarquons clairement l'existence d'un cycle d'hystérésis pour les trois échantillons. La largeur de ces cycles est caractérisée par le champ coercitif B_c, défini comme le champ magnétique nécessaire à appliquer pour retourner l'aimantation. La valeur de ce champ (cf. Tableau 10-22) est trouvée proche de $100\ Oe$ pour E[6] et E[15] et $63\ Oe$ pour E[30] à $2K$ dans CTA. A $2K$, nous trouvons que l'aimantation est saturée, pour les trois tailles de particules, avec un champ magnétique d'environ $2{,}5\ kG$. Les valeurs de l'aimantation à saturation et des rapports M_r/M_s (où M_r désigne l'aimantation rémanente) sont également récapitulées dans le Tableau 10-22.

Echantillons	Température de blocage T_B	Champ coercitif B_c à $2K$	Aimantation à saturation M_s à $2K$	M_r/M_s à $2K$
E[6]	12K	104 Oe	50 emu/g	0,23
E[15]	27K	97 Oe	60 emu/g	0,18
E[30]	52K	63 Oe	69 emu/g	0,22

Tableau 10-22 – Récapitulatif des températures de blocage et des valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation à $2K$ déterminées au SQUID dans les échantillons de CTA.

Il est intéressant de remarquer ici que le rapport M_r/M_s à $2K$ est de l'ordre 0,2 pour ces nanoparticules. Cette valeur trouvée inférieure à 0,5 (valeur attendue pour un ensemble de nanoparticules indépendantes, dont les axes d'anisotropie sont orientés aléatoirement) signifie d'après [38] que ces particules sont dans un régime où le terme d'anisotropie est faible devant le terme d'énergie magnétostatique. Aussi, il semble important de rappeler que les valeurs récapitulées dans le Tableau 10-22 ne caractérisent vraisemblablement pas le comportement magnétique individuel des particules, puisque des interactions dipolaires doivent exister entre elles dans le CTA.

A partir de la fraction volumique ϕ de nanoparticules estimée dans chacun des échantillons de CTA (cf. Tableau 10-18) et connaissant la masse des échantillons $m_{éch}$ mesurés au magnétomètre à

SQUID, il est possible de rapporter l'aimantation mesurée en $\mu_B/particule$. La masse totale m_p de nanoparticules peut en effet être calculée à partir des masses volumiques (répertoriées dans le Tableau 10-3) et de la fraction ϕ par la relation suivante :

$$m_p = m_{éch}\frac{\phi\rho_p}{\phi\rho_p + (1-\phi)\rho_{CTA}} \qquad (10.13)$$

Connaissant le volume moyen V_p des particules, il est possible de déduire la masse d'une particule $m_{1p} = \rho_p V_p$ et par conséquent le nombre théorique de particules m_p/m_{1p} dans l'échantillon mesuré. De cette façon, les valeurs de l'aimantation à saturation exprimées en $\mu_B/particule$ à partir des mesures SQUID sont données dans le Tableau 10-23.

Dans ce tableau, ces valeurs sont comparées aux valeurs théoriques attendues. Ces dernières sont calculées à partir du volume de la maille élémentaire ($a = 10{,}48$Å) et connaissant le nombre d'atomes de Ni ($S_{Ni} = 1$) et de Cr ($S_{Cr} = 3/2$) par maille (4 atomes de Ni et 3,8 atomes de Cr en moyenne). La densité d'aimantation moyenne dans les nanoparticules est trouvée égale à : $M_p \approx 1{,}69 \times 10^{22}\ \mu_B/cm^3$ (où un facteur de Landé moyen $\langle g\rangle = 2$ est considéré ici). A partir du volume des particules, nous pouvons alors calculer une aimantation théorique totale portée par chaque particule.

Echantillons	Aimantation à saturation mesurée à $2K$ ($\mu_B/particule$)	Aimantation à saturation théorique ($\mu_B/particule$)
E[6]	712	1040
E[15]	4450	5550
E[30]	41200	45660

Tableau 10-23 – Aimantation à saturation ($\mu_B/particule$) mesurée au SQUID et calculée théoriquement pour une densité d'aimantation M_p constante dans tout le volume des particules.

Nous constatons que l'aimantation mesurée est inférieure à l'aimantation théorique si la densité d'aimantation M_p est prise constante dans tout le volume des particules. Cela peut être dû : (1) à une légère surestimation de la fraction volumique ϕ dans chacun des échantillons et/ou (2) à l'existence d'une couche d'aimantation réduite à la surface des particules qui aurait tendance à faire baisser la densité d'aimantation globale des particules.

10.3.3 – Diffusion de neutrons aux petits angles à basse température

10.3.3.1 – Théorie SANS pour des particules superparamagnétiques

La diffusion d'origine magnétique mesurée en SANS est sensible à l'aimantation des nanoparticules via leur facteur de forme magnétique. Celui-ci traduit la transformée de Fourier de la distribution spatiale de l'aimantation dans la particule mais aussi celle des champs dipolaires induits. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 5 (section 5.3), l'intensité totale diffusée aux petits angles par une assemblée de particules magnétiques identiques et sphériques fait apparaître la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ du facteur de forme magnétique $\boldsymbol{f}_{\vec{M}}^{\perp}(\boldsymbol{Q})$ des nano-objets. Si nous négligeons pour l'instant le facteur de structure $S(\boldsymbol{Q})$, l'intensité diffusée s'écrit sous la forme (cf. Eq. (5.56) du chapitre 5) :

$$I(\boldsymbol{Q}) = n_p \left[{f_N}^2(\boldsymbol{Q}) + {\boldsymbol{f}_M^{\perp}}^2(\boldsymbol{Q}) \right] \qquad \textit{(10.14)}$$

Dans le cas de particules superparamagnétiques, le terme $f_M^{\perp 2}(\boldsymbol{Q})$ peut s'écrire en fonction du facteur de forme total ${f_M}^2(\boldsymbol{Q})$ sous la forme d'une somme de deux contributions, l'une dépendante et l'autre indépendante de l'orientation du champ magnétique appliqué. Si nous appelons α l'angle entre le champ magnétique et le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$, nous pouvons écrire [39] :

$$f_M^{\perp 2}(\boldsymbol{Q}) = 2{f_M}^2(\boldsymbol{Q}) \frac{\mathcal{L}(X)}{X} + \sin^2 \alpha \, {f_M}^2(\boldsymbol{Q}) \left(1 - 3 \frac{\mathcal{L}(X)}{X} \right) \qquad \textit{(10.15)}$$

où : $\mathcal{L}(X) = \coth(X) - 1/X$ désigne la fonction de Langevin associée au macro-spin des particules. L'argument X est donné par :

$$X = \frac{M_p V_p \, B_{local}}{k_B T} \qquad \textit{(10.16)}$$

où $M_p \approx 1{,}69 \times 10^{22} \ \mu_B/cm^3$ est la densité d'aimantation à l'intérieur des particules de volume V_p de $Cs_2Ni_4[Cr(CN)_6]_{3,8}$ et B_{local} est le champ magnétique local effectivement ressenti par les particules (somme du champ appliqué et du champ engendré par toutes les particules voisines). Le premier terme dans l'Eq. (10.15), qui ne dépend pas de l'orientation du champ magnétique, est lié aux fluctuations superparamagnétiques, tandis que le second terme désigne la contribution induite par l'application d'un champ magnétique. En utilisant les Eqs. (5.59) et (5.60), on parvient à l'expression suivante pour le facteur de forme magnétique total $f_M(\boldsymbol{Q})$ des particules :

$$f_M(\boldsymbol{Q}) = \bar{\varrho}_{M,(p)} V_p F_{géo}(\boldsymbol{Q}) = p \, \frac{M_p}{\mu_B} V_p F_{géo}(\boldsymbol{Q}) \qquad \textit{(10.17)}$$

où $F_{géo}(\boldsymbol{Q})$ est le facteur de forme géométrique magnétique des particules.

Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant la direction des neutrons incidents, c'est-à-dire suivant $\boldsymbol{k}_i$, comme ce sera le cas dans nos expériences, on peut considérer en très bonne approximation en SANS que le champ est perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$. En posant $\alpha = 90°$, l'Eq. (10.15) se simplifie :

$$f_M^{\perp 2}(\boldsymbol{Q}) = {f_M}^2(\boldsymbol{Q}) \left(1 - \frac{\mathcal{L}(X)}{X} \right) = p^2 \frac{{M_p}^2}{{\mu_B}^2} {V_p}^2 {F_{géo}}^2(\boldsymbol{Q}) \left(1 - \frac{\mathcal{L}(X)}{X} \right) \qquad \textit{(10.18)}$$

A noter qu'en champ strictement nul ($X \to 0$), la fonction $\mathcal{L}(X)/X \to 1/3$ et l'Eq. (10.18) devient :

$$f_M^{\perp 2}(\boldsymbol{Q}) = \frac{2}{3} {f_M}^2(\boldsymbol{Q}) \qquad \textit{(10.19)}$$

Enfin, en champ saturant, lorsque $X \to \infty$, la fonction $\mathcal{L}(X)/X \to 0$ et il vient simplement :

$$f_M^{\perp 2}(\boldsymbol{Q}) = {f_M}^2(\boldsymbol{Q}) \qquad \textit{(10.20)}$$

Pour mettre en évidence le facteur de forme magnétique des particules, il est commode de travailler en différence entre des spectres 1 et 2, mesurés à deux températures (T_1, T_2) et/ou deux valeurs différentes de champ magnétique (B_1, B_2). Ces deux spectres sont alors respectivement caractérisés par des arguments X_1 et X_2. Le fait de travailler en différence permet en effet, d'après l'Eq. (10.14), de s'affranchir du facteur de forme nucléaire :

$$I(X_1) - I(X_2) = n_p \left[{f_M^{\perp}}^2(X_1) - {f_M^{\perp}}^2(X_2) \right] = n_p p^2 \frac{{M_p}^2}{{\mu_B}^2} {V_p}^2 {F_{géo}}^2(\boldsymbol{Q}) \left[\frac{\mathcal{L}(X_2)}{X_2} - \frac{\mathcal{L}(X_1)}{X_1} \right] \qquad \textit{(10.21)}$$

10.3.3.2 – Résultats

Nous avons effectué une série de mesures de SANS à basse température, dans la gamme $[2K - 120K]$, pour les trois tailles de particules E[6], E[15] et E[30] insérées dans CTA. Les échantillons sont montés dans un porte-échantillon en cuivre et sont maintenus entre deux vitres de quartz. Le tout est placé dans un cryostat orienté de façon à ce que le champ magnétique $\boldsymbol{B}_0$ soit appliqué dans la direction des neutrons incidents ($\boldsymbol{B}_0 \| \boldsymbol{k}_i$). Pour cette étude, réalisée postérieurement de celle à température ambiante, nous avons utilisé deux nouveaux échantillons notés E[6](b)[10] et E[30](b)[11]. Comme précédemment, ces nouveaux composés ont été caractérisés par diffraction de neutrons (diffractogrammes non montrés ici). Les tailles moyennes des particules, pour les trois échantillons utilisés pour l'étude SANS à basse température, sont récapitulées dans le Tableau 10-24. L'échantillon E[15] est le même que celui utilisé pour les études précédentes.

Echantillons	$\boldsymbol{a}$ ($\boldsymbol{Å}$)	$\langle \boldsymbol{D} \rangle$ ($\boldsymbol{nm}$)
E[6](b)	10,490(2)	4,90(8)
E[15]	10,480(1)	8,55(16)
E[30](b)	10,5191(5)	27,81(69)

Tableau 10-24 – Résultats de l'affinement des données de diffraction de neutrons, des échantillons E[6](b), E[15] et E[30](b) utilisés pour l'étude de SANS à basse température.

Nous trouvons une taille moyenne parfaitement comparable à celle de l'ancien échantillon pour E[6](b) (voir le Tableau 10-5), mais une taille nettement plus grande pour E[30](b), qui est donc plus proche de la valeur nominale attendue à partir de la synthèse.

a) Nanoparticules de 8,6 nm de diamètre (E[15] CTA)

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série de mesures pour l'échantillon E[15] en remontée en température à partir de 3K jusqu'à 120K, idéalement en champ nul. Cependant, on estime que le champ magnétique n'est pas tout à fait nul à l'intérieur de la bobine et qu'il existe un champ rémanent proche de 100G[12]. Ces mesures sont présentées en Figure 10-25. Nous remarquons que l'effet en température est relativement faible, bien qu'une intensité diffusée apparaisse à basse température au-dessous de $Q = 0{,}06 Å^{-1}$, comme le montre notamment l'insert de la Figure 10-25.

[10] Référence SM146

[11] Référence SM143

[12] Ce champ rémanent de la bobine est difficile à mesurer précisément. Une très bonne estimation a été réalisée par l'observation du réseau de vortex dans un supraconducteur. La position des pics de Bragg renseigne sur le pas du réseau, donc la densité de vortex et en conséquence la valeur du champ magnétique.

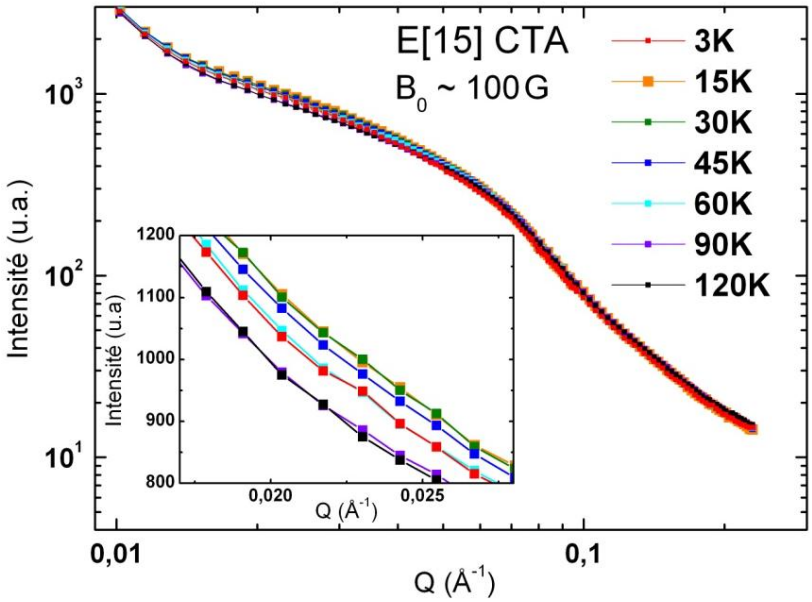


Figure 10-25 – Spectres de diffusion des neutrons aux petits angles mesurés sous un champ proche de 100G et pour différentes températures dans la gamme $[3K - 120K]$.

Cet effet peut être mis en évidence en traçant la différence des intensités par rapport à 120K. Ces différences ΔI sont tracées, pour chaque température, dans la Figure 10-26. Dans la Figure 10-26, les intensités ont été mises à l'échelle (exprimées en cm^{-1}) en ajustant, dans la gamme des grands-Q ($Q > 0{,}06 Å^{-1}$) et à l'aide d'un facteur numérique commun, les courbes obtenues sur celle déterminée à 300K pour ce même échantillon.

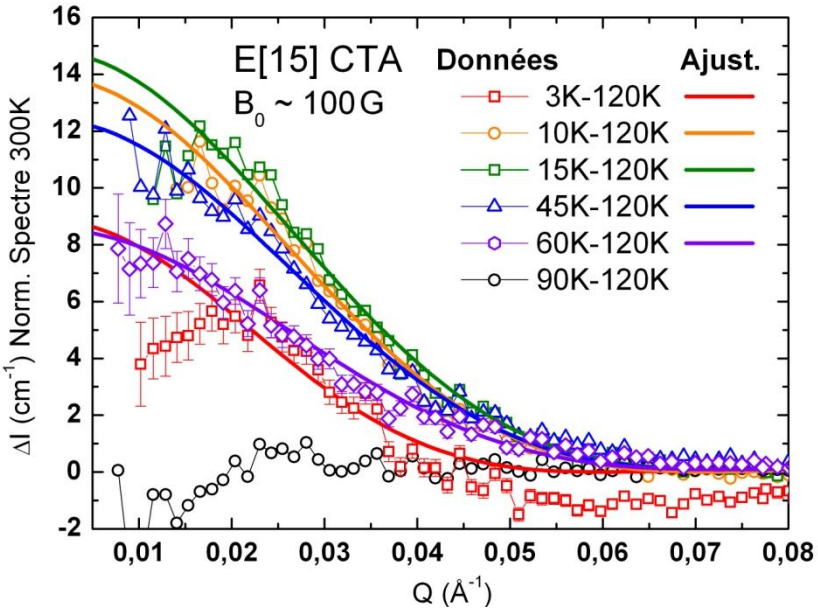


Figure 10-26 – Différences des intensités mesurées ΔI par rapport à 120K pour chaque température et ajustements à partir de l'Eq. (10.22). Par souci de clarté, toutes les températures ne sont pas tracées.

Nous voyons clairement que l'évolution de ΔI en fonction de la température n'est pas monotone. La différence d'intensité ΔI croît en effet entre 3K et 15K, atteint un maximum pour 15K et diminue ensuite progressivement avec la température pour devenir nulle à 90K, en accord avec les mesures de magnétométrie SQUID qui montrent que le système n'est plus dans un régime

superparamagnétique à 90K. Comme l'indique l'Eq. (10.21), la dépendance en Q de ces différences d'intensité est directement déterminée par le carré du facteur de forme géométrique magnétique ${F_{géo}}^2(Q)$ des particules. Nous pouvons alors rendre compte des ΔI par une fonction du type :

$$\Delta I = A_0 \, {F_{géo}}^2(Q) \qquad \textit{(10.22)}$$

où A_0 est le facteur qui regroupe tous les termes indépendants de Q dans l'Eq. (10.21) :

$$A_0 = n_p p^2 \frac{{M_p}^2}{{\mu_B}^2} {V_p}^2 \left[\frac{\mathcal{L}(X_2)}{X_2} - \frac{\mathcal{L}(X_1)}{X_1}\right] \qquad \textit{(10.23)}$$

Nous pouvons alors faire l'hypothèse d'un modèle de sphère pleine dans lequel le facteur de forme géométrique magnétique des particules est donné par (cf. Eq. (5.65)) :

$$F_{géo}(Q) = \frac{3 j_1(Q R_m)}{Q R_m} \qquad \textit{(10.24)}$$

où nous considérons ici un rayon « magnétique » noté R_m. A partir de ce modèle, l'ajustement des différences ΔI pour chaque température est montré dans la Figure 10-26 et les valeurs des paramètres A_0 et R_m sont répertoriées dans le Tableau 10-27 pour chaque température.

Température	A_0 (cm^{-1})	R_m (nm)
3K	8,57(60)	7,5(4)
5K	11,8(9)	7,3(5)
10K	13,91(77)	6,3(3)
15K	15,04 (44)	6,2(2)
30K	13,79(16)	5,9(1)
45K	12,08(14)	6,0(1)
60K	8,27(11)	6,1(1)

Tableau 10-27 – Résultat des ajustements des différences d'intensité $I(T) - I(120K)$ pour E[15] CTA.

Comme nous l'avons souligné auparavant, nous remarquons que le paramètre A_0 atteint un maximum vers 15K. De plus, nous trouvons que le seul moyen de rendre compte des données, et en particulier de la dépendance en Q, est de considérer un rayon magnétique R_m de l'ordre de $6 - 7\,nm$, donc sensiblement supérieur au rayon structural $R_0 = 4{,}28\,nm$ déterminé par diffraction de neutrons sur ce même échantillon. En outre, nous constatons que ce rayon décroit légèrement avec la température pour atteindre, à partir de 15K, une valeur constante et environ égale à $6\,nm$. Une hypothèse que l'on pourrait avancer est que les neutrons sont sensibles à l'induction magnétique totale produite par les nanoparticules et que le champ de fuite dipolaire augmente la taille apparente des particules. Aussi, ce résultat pourrait également signifier les limites de notre modèle qui consiste à découpler le facteur purement géométrique du facteur d'aimantation dans les Eqs. (10.17) ou (10.21), autrement dit à considérer une distribution d'aimantation constante dans tout le volume des particules. Le résultat trouvé dans le cadre de notre modèle pourrait donc également révéler une distribution non uniforme de l'aimantation à l'intérieur des particules.

La valeur du paramètre A_0 dépend principalement du moment magnétique total porté par chaque particule et sa dépendance en température est pilotée par le terme entre crochet dans l'Eq. (10.23). L'évolution en température du facteur A_0 déterminée à partir de l'ajustement des courbes ΔI, est représentée dans la Figure 10-28.

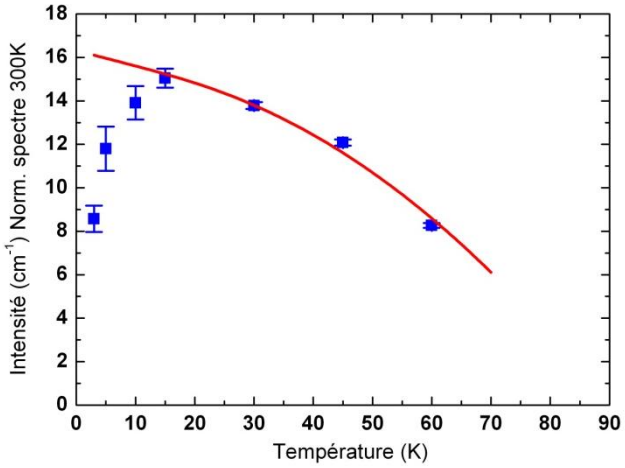


Figure 10-28 – Evolution en température du facteur A_0 et ajustement à partir de l'Eq. (10.22) (courbe rouge).

Nous pouvons alors tenter de rendre compte de l'évolution de ce terme à partir d'une fonction du type de celle de l'Eq. (10.23), à savoir :

$$A_0(T) = \beta\left(\frac{\mathcal{L}(X_2)}{X_2} - \frac{\mathcal{L}(X)}{X}\right) \; avec \; X_2 = \frac{M_p V_p \, B_{local}}{k_B T_2} \; et \; X = \frac{M_p V_p \, B_{local}}{k_B T} \qquad \textit{(10.25)}$$

Connaissant la fraction volumique de nanoparticules $\phi = 84\%$ (même échantillon que l'étude à température ambiante) et en considérant l'aimantation théorique attendue pour ces particules $M_p V_p \approx 5550\,\mu_B$, nous pouvons fixer le paramètre β dans l'Eq. (10.25) : $\beta = \phi p^2 {M_p}^2 V_p / {\mu_B}^2 = 5{,}74\ cm^{-1}$. Le meilleur ajustement de A_0 en fonction de la température, montré dans la Figure 10-28, est alors obtenu dans la gamme de température $[15K - 90K]$. Il permet de déterminer la valeur du paramètre γ qui intervient dans les arguments X_2 et X, et qui est défini tel que :

$$\gamma = \frac{M_p V_p \, B_{local}}{k_B} = 5{,}17(5)K \qquad \textit{(10.26)}$$

Nous arrivons alors à un champ local estimé à $B_{local} \approx 13{,}9\ G$. Cette valeur est trouvée plus petite que la valeur du champ rémanent de la bobine supraconductrice, mais semble tout à fait raisonnable. Ce résultat montre que le comportement superparamagnétique des nanoparticules E[15] est parfaitement mis en évidence dans la gamme de température $[15K - 90K]$ à l'aide de ce modèle simple. Cependant, comme le montre la Figure 10-28, le modèle ne permet pas du tout de décrire le comportement magnétique au-dessous de $T = 15K$. Au-dessous de cette température, le système semble en effet sortir du régime superparamagnétique, ce qui est sans doute lié à l'existence d'interactions dipolaires qui se manifestent à basse température entre les particules. Cette hypothèse demande évidemment à être confrontée à une modélisation plus poussée.

b) Nanoparticules de 4,9 nm de diamètre (E[6](b) CTA)

Nous avons réalisé le même type de mesures en fonction de la température pour l'échantillon E[6](b) dans CTA. Le champ magnétique appliqué est toujours estimé à $100G$ dans la direction de $\boldsymbol{k}_i$. Les spectres mesurés pour les différentes températures sont représentés dans la Figure 10-29. Comme pour l'échantillon E[15], nous constatons clairement l'apparition d'une intensité diffusée supplémentaire aux petits-Q, dans la gamme $Q < 0{,}06 - 0{,}08 Å^{-1}$. Cette intensité croît

continuellement jusqu'à 2K lorsque la température diminue. En outre, cet effet apparaît être nettement plus fort que pour E[15].

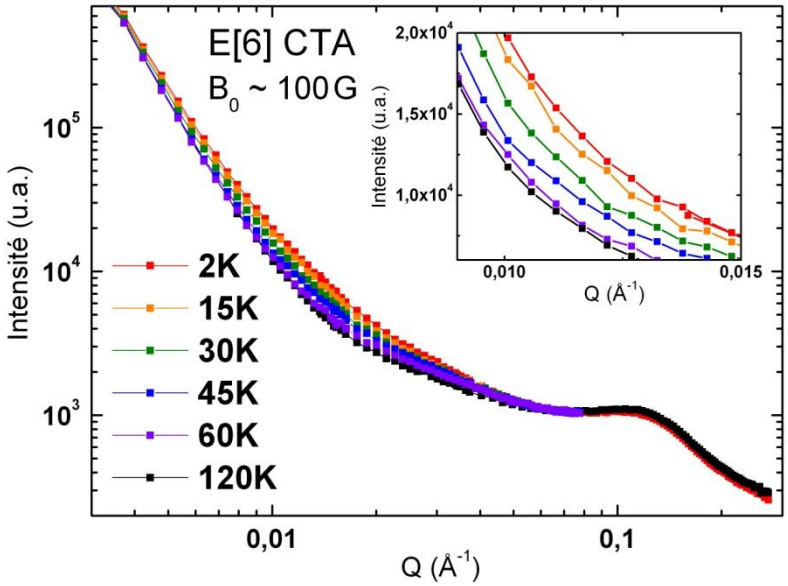


Figure 10-29 – Spectres de SANS mesurés sous un champ proche de 100G et pour différentes températures dans la gamme $[2K - 120K]$ pour E[6](b) CTA.

La Figure 10-30 montre la différence ΔI par rapport à 120K des intensités diffusées pour chacune des températures.

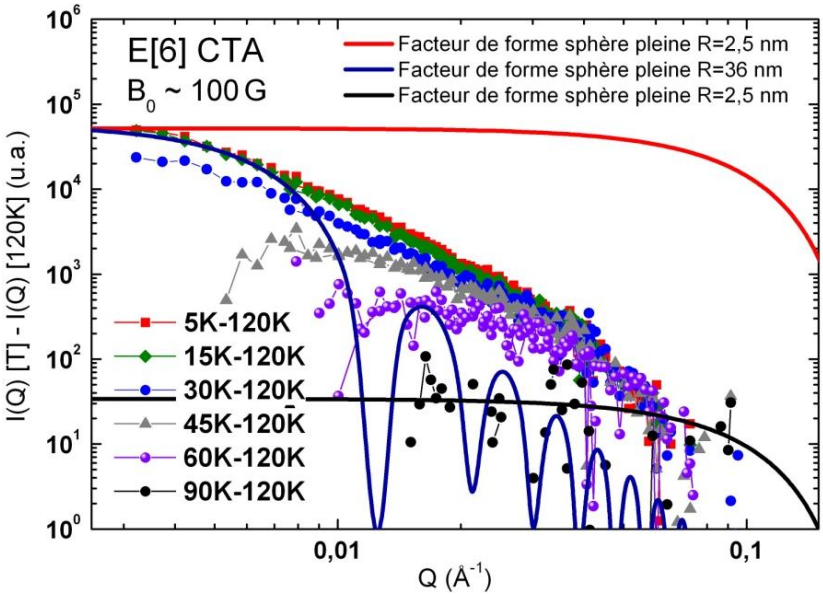


Figure 10-30 – Différences des intensités mesurées par rapport à 120K pour chaque température pour E[6](b) CTA.

Ces différences sont quasiment identiques à 2K, 5K et 15K et diminuent ensuite progressivement avec la température. Nous constatons néanmoins que l'évolution de ces intensités ΔI est très différente de celle observée pour l'échantillon E[15]. Elles semblent en effet diverger aux petits-Q (les intensités sont représentées en échelle logarithmique dans la Figure 10-30) de telle sorte qu'il est strictement impossible de reproduire les données (comme nous l'avons fait pour E[15]) en considérant un facteur de forme géométrique simplement modélisé par une sphère de rayon R_m

proche du rayon structural $R_0 \approx 2{,}5\ nm$ (ligne continue rouge dans la Figure 10-30). Cela semble néanmoins mieux fonctionner pour les données à plus haute température, notamment pour la différence d'intensité $90K - 120K$ (ligne continue noire dans la Figure 10-30). Il apparaît que les données à basse température ne peuvent être décrites que par un facteur de forme sphérique de rayon beaucoup plus grand. A titre d'exemple, nous avons représenté dans la Figure 10-30, le facteur de forme d'une sphère pleine de rayon $R_m = 36\ nm$ qui s'approche mieux des données observées, au moins dans le régime de Guinier (courbe continue bleue).

Il semble assez difficile d'apporter une interprétation satisfaisante des données pour les plus basses températures. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. L'une d'elles consiste à considérer que ce comportement est lié à la formation d'agrégats qui grossissent à mesure que la température diminue sous l'effet de corrélations dipolaires croissantes. Ces agrégats se présenteraient alors comme des entités magnétiques, composés des particules initiales, qui se comportent d'un point de vue magnétique comme des particules de rayon nR_0 où $n = 3; 5; 7; etc$ (par exemple pour un arrangement de type hexagonal). Nous montrons dans la Figure 10-32 qu'il est possible de rendre compte des intensités ΔI en considérant des facteurs de forme de sphère pleine dont le rayon croît continuellement, et qui s'ajoutent successivement à mesure que la température diminue. Les facteurs de forme utilisés pour reproduire les données sont répertoriés dans le Tableau 10-31

Température	Facteur de forme considéré	Préfacteur
90K	$F_1 = a \times F_{géo}(Q, R_m = 2{,}5\ nm)$	$a = 20$
60K	$F_2 = b \times F_{géo}(Q, R_m = 5\ nm)$	$b = 250$
45K	$F_3 = c \times F_{géo}(Q, R_m = 10\ nm) + F_2$	$c = 1000$
30K	$F_4 = d \times F_{géo}(Q, R_m = 20\ nm) + F_3$	$d = 9000$
15K, 10K, 5K	$F_5 = e \times F_{géo}(Q, R_m = 40\ nm) + F_4$	$e = 2{,}5 \times 10^6$

Tableau 10-31 – Facteurs de forme magnétiques utilisés pour reproduire les différences ΔI pour les différentes températures pour E[6](b) CTA (avec $\Delta R_m / R_m = 0{,}2$).

et la simulation, pour chaque température, est montrée dans la Figure 10-32.

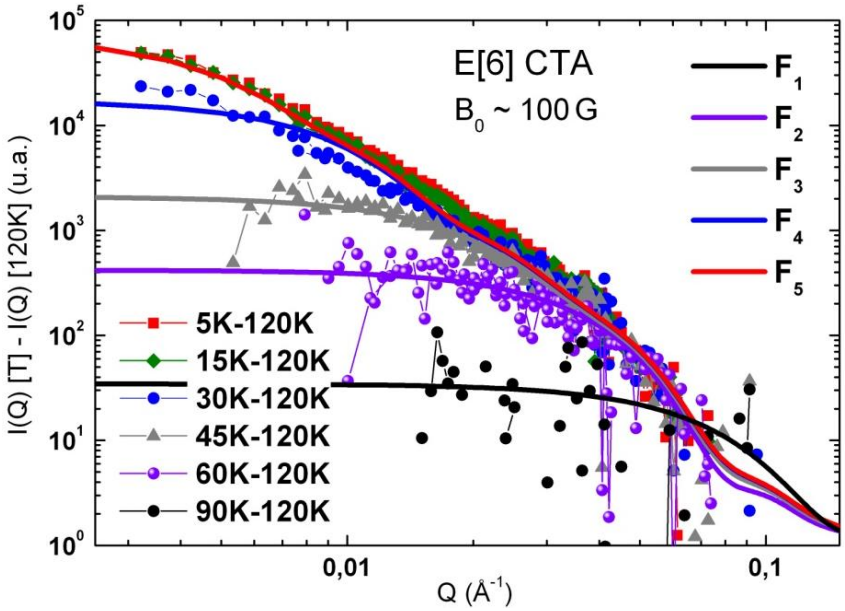


Figure 10-32 – Différences des intensités mesurées par rapport à 120K pour chaque température pour E[6](b) CTA et essai de simulation en considérant la formation d'amas de taille croissante à mesure que la température diminue.

Le modèle proposé ici est évidemment simpliste puisque l'on a utilisé, pour chaque température, une distribution discrète de tailles arbitrairement choisies. Ce modèle permet néanmoins de rendre compte efficacement du phénomène observé. Un moyen de l'améliorer pourrait être de considérer une distribution continue de taille d'agrégats.

Dans tous les cas, il est clair que le comportement observé à basse température pour les nanoparticules E[6](b) dans CTA ne correspond pas au comportement superparamagnétique attendu pour des particules individuelles. Cela est indiqué à la fois par la valeur des différences d'intensité ΔI ainsi que par la dépendance en Q de ces intensités. L'effet observé pour ce système ressemble à des comportements de type verre de spin, voire même de superferromagnétisme, qui résultent de fortes interactions dipolaires entre les particules individuelles [37, 40, 41]. Il est à noter que ce comportement de type verre de spin a déjà été reporté pour les nanoparticules de $CsNiCr$ de 6nm de diamètre dans CTA par des mesures de susceptibilité AC [21].

c) Nanoparticules de 28 nm de diamètre (E[30](b) CTA)

Enfin, des mesures similaires ont également été effectuées pour l'échantillon E[30](b) dans CTA. Les spectres de diffusion aux petits angles mesurés pour différentes températures comprises entre $120K$ et $2K$, sont montrés dans la Figure 10-33.

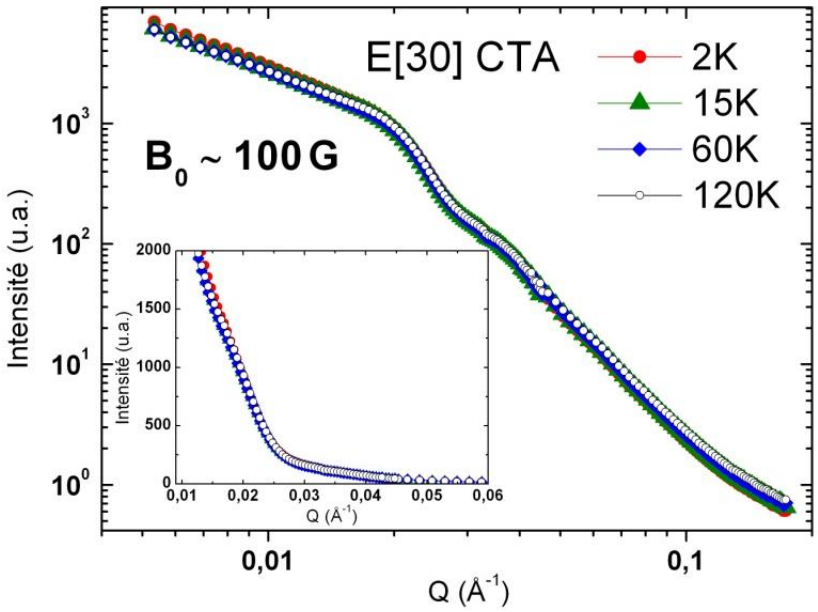


Figure 10-33 – Spectres de diffusion aux petits angles mesurés sous un champ magnétique proche de 100G et pour différentes températures dans la gamme $[2K - 120K]$ pour E[30](b) CTA.

Cette fois, nous constatons qu'aucune intensité significative n'apparaît en diminuant la température, et cela sur toute la gamme de Q. Pour ces échantillons, aucune intensité d'origine magnétique n'est mesurée ce qui est compatible avec le fait que ces particules, de rayon $R_0 = 13{,}9\ nm$, sont toutes dans un régime multidomaine.

10.3.4 – Conclusions

Les mesures à basse température et sous faible champ magnétique ($\sim 100G$) ont permis de révéler des comportements magnétiques très différents selon la taille des particules insérées dans CTA. Pour les plus petites particules E[6](b) de 4,9 nm de diamètre, le signal magnétique observé est relativement fort et semble clairement résulter de la manifestation d'un phénomène collectif entre les particules en interaction. Les données en température sont en effet correctement modélisées si nous considérons la formation d'agrégats de particules dont la taille croît progressivement à mesure que la température diminue. A 2K, il est ainsi nécessaire de considérer la formation d'amas de taille $R_m = 40\,nm$, soit plus de quinze fois le rayon structural $R_0 = 2{,}4\,nm$. Cet effet est caractéristique d'un comportement de type verre de spin qui résulte de fortes interactions dipolaires entre les particules.

Pour les E[15] de diamètre 8,6 nm, le comportement superparamagnétique des particules individuelles dans la gamme $[15K - 90K]$ a été clairement mis en évidence. Pour ces particules, nous trouvons en effet que l'évolution en température de l'intensité diffusée d'origine magnétique dans la gamme $[15K - 90K]$ est parfaitement compatible avec un comportement superparamagnétique tel que décrit par l'Eq. (10.21). De plus, dans cette gamme de température, les données sont correctement reproduites, à condition de considérer un rayon magnétique $R_m \approx 6\,nm > R_0 = 4{,}28\,nm$ sensiblement supérieur au rayon structural. Au-dessous de $15K$, les particules sortent du régime superparamagnétique, ce qui se caractérise par un gel progressif de l'aimantation, lié vraisemblablement à des interactions dipolaires naissantes. Il semble néanmoins étonnant que les interactions dipolaires soient trouvées nettement plus fortes pour les particules E[6](b) que pour E[15]. Cet effet est peut-être lié à un meilleur compactage des petites particules qui favoriserait les corrélations dipolaires en $1/r^3$. Ce constat est cependant loin d'être évident d'après les mesures structurales effectuées à haute température (voir Tableau 10-13) même si la distance δ entre les particules est bien trouvée légèrement plus faible dans E[6] que pour E[15] et E[30].

Enfin, aucun effet notable n'est observé à basse température pour les plus grosses particules E[30](b) de 28 nm de diamètre, signe d'un comportement multidomaine qui annule l'aimantation résultante à l'intérieur des particules.

Beaucoup de questions restent en suspens dans cette étude où il apparaît la nécessité d'utiliser des modèles plus sophistiqués pour décrire les différents phénomènes observés (par exemple, la considération d'une distribution de l'aimantation non uniforme à l'intérieur des particules) ou encore pour la description de l'effet des interactions dipolaires (superparamagnétisme modifié, modèle de verre de spin, superferromagnétisme).

10.4 – Conclusion

Ces premières mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) effectuées sur des systèmes magnétiques nano-structurés à base moléculaire ont permis de mettre en évidence les effets de taille, d'organisation et de concentration sur les propriétés structurales et magnétique de ces particules. Cette technique s'est en effet révélée parfaitement adaptée pour caractériser la distribution de taille, mais également les compositions chimiques lorsqu'il est possible de

quantifier les densités de longueur de diffusion des différents composants du milieu (par exemple : cœur/coquille/matrice pour les échantillons de CTA), ainsi que les effets d'interaction (structurale et magnétique) entre les particules. En effet, la gamme de Q sondée en SANS, allant de 10^{-3}Å^{-1} à $0{,}5\text{Å}^{-1}$, permet de couvrir une large gamme de taille effective, ce qui donne accès aux organisations multi-échelles (des particules isolées jusqu'aux agrégats de grande taille).

Les mesures structurales, à température ambiante, ont permis de caractériser le facteur de forme géométrique des nanoparticules de $CsNiCr$ de différentes tailles, ainsi que leur facteur de structure dans deux milieux et pour différentes concentrations. Ces mesures donnent alors accès à la taille, la morphologie et l'organisation de ces nanoparticules dans les différents échantillons. Les mesures à basse température dans les échantillons de CTA ont mis en évidence le facteur de forme magnétique des particules ainsi que des différences notables dans leur comportement magnétique en fonction de leur taille. En effet, alors que le comportement superparamagnétique des particules individuelles a été observé pour E[15], les données pour E[6](b) montrent l'existence de fortes interactions magnétiques entre les particules (vraisemblablement un comportement de type verre de spin). Enfin, les particules E[30](b) apparaissent être dans un régime parfaitement multidomaine.

Pour éviter ces effets collectifs qui compliquent fortement l'interprétation des données, nous avons essayé des mesures semblables, à basse température, sur l'échantillon E[15] dans PVP100 (milieu beaucoup plus dilué). Cependant, du fait de la très faible concentration de nanoparticule dans ce milieu, aucun signal magnétique significatif n'a pu être mesuré. De tels résultats seraient extrêmement intéressants puisqu'ils permettraient d'accéder idéalement aux propriétés magnétiques des particules isolées, quelle que soit leur taille. Pour ce type de système très dilué, il serait judicieux d'effectuer les mesures en SANS polarisé (SANSPOL). L'utilisation des neutrons polarisés et la mesure des intensités I^+ et I^- permet en effet une étude plus fine en augmentant la sensibilité de la mesure du signal magnétique et en s'affranchissant directement de la partie purement nucléaire. On pourrait alors espérer remonter à la densité d'aimantation $M(\boldsymbol{r})$ à l'intérieur des particules individuelles comme cela a déjà été fait récemment [42].

Références bibliographiques

[1] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* 252, 1415 (1991)

[2] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* 378, 701 (1995)

[3] S. Yamada, K. Kuwabara, K. Koumoto, *Mater. Sci. Eng. B* 49, 89 (1997)

[4] S. P. Moulik, G. C. De, A. K. Panda, B. B. Bhowmik, A. R. Das, *Langmuir* 15, 8361 (1999)

[5] L. Catala, F. Volatron, D. Brinzei, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 48, 3360 (2009)

[6] J. G. Moore, E. J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal, A. E. Stiegman, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2741 (2003)

[7] M. Yamada, M. Arai, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9482 (2004)

[8] F. A. Frye, D. M. Pajerowski, N. E. Anderson, J. Long, J.-H. Park, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Polyhedron* 26, 2273 (2007)

[9] D. M. Pajerowski, F. A. Frye, D. R. Talham, M. W. Meisel, *New J. Phys.* 9, 222 (2007)

[10] D. Brinzei, L. Catala, C. Mathonière, W. Wernsdorfer, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3778 (2007)

[11] S. Brossard, F. Volatron, L. Lisnard, M.-A. Arrio, L. Catala, C. Mathonière, T. Mallah, C. Cartier dit Moulin, A. Rogalev, F. Wilhelm, A. Smekhova, P. Sainctavit, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 222 (2012)

[12] B. Fleury, F. Volatron, L. Catala, D. Brinzei, E. Rivière, V. Huc, C. David, F. Miserque, G. Rogez, L. Baraton, S. Palacin, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 47, 1898 (2008)

[13] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos, S. Tatay, L. Catala, J. A. Plaza, *Adv. Funct. Mater.* 22, 3625 (2012)

[14] M. Clemente-Leon, E. Coronado, A. Lopez-Muñoz, D. Repetto, C. Mingotaud, D. Brinzei, L. Catala, T. Mallah, *Chem. Mater.* 20, 4642 (2008)

[15] M. Clemente-Leon, E. Coronado, A. Lopez-Muñoz, D. Repetto, L. Catala, T. Mallah, *Langmuir* 28, 4525 (2012)

[16] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* 47, 6584 (2008)

[17] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.*, 4327 (2008)

[18] J. R. Galan-Mascaros, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.* 49, 5706 (2010)

[19] L. Catala, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Chem. Commun.*, 1018 (2006)

[20] L. Catala, T. Gacoin, J.-P. Boilot, E. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Adv. Mater.* 15, 826 (2003)

[21] D. Brinzei, L. Catala, N. Louvain, G. Rogez, O. Stéphan, A. Gloter, T. Mallah, *J. Mater. Chem.* 16, 2593 (2006)

[22] Y. Prado, L. Lisnard, D. Heurtaux, G. Rogez, A. Gloter, O. Stéphan, N. Dia, E. Rivière, L. Catala, T. Mallah, *Chem. Commun.* 47, 1051 (2011)

[23] T. Ould-Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J. M. Broto, *Chem. Mater.* 11, 526 (1999)

[24] L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot, T. Mallah, *Chem. Commun.* 6, 746 (2005)

[25] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 9213 (1992)

[26] Voir : http://sld-calculator.appspot.com

[27] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* 192, 55 (1993)

[28] G. Porod, *In Small Angle X-ray Scattering*, éd. O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, Londres (1982)

[29] J. Rottler, M. O. Robbins, *Phys. Rev. E* 68, 011801 (2003)

[30] H. H. Kausch, G. H. Michler, *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 2577 (2007)

[31] K. Butter, A. Hoell, A. Wiedenmann, A. V. Petukhov, G.-J. Vroege, *J. Appl. Cryst.* 37, 847 (2004)

[32] Voir : http://didier.lairez.fr/pasinet2/doku.php

[33] J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.* 27, 595 (1994)

[34] M. J. Park, K. Char, T. P. Lodge, *Macromolecules* 38, 2449 (2005)

[35] V. M. Garamus, J. S. Pedersen, H. Kawasaki, H. Maeda, *Langmuir* 16, 6431 (2000)

[36] R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, R841 (2003)

[37] S. Bedanta, W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 013001 (2009)

[38] H. Qu, J. Y. Li, *Phys. Rev. B* 68, 212402 (2003)

[39] M. Hennion, I. Mirebeau, *J. Phys. IV France* 9 (1999)

[40] O. Petracic, *Superlattices and Microstructures* 47, 569 (2010)

[41] S. Morup, M. F. Hansen, C. Frandsen, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1, 182 (2010)

[42] S. Disch, E. Wetterskog, R. P. Hermann, A. Wiedenmann, U. Vainio, G. Salazar-Alvarez, L. Bergström, T. Brückel, *New Journal of Physics* 14, 013025 (2012)

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, une grande part de notre travail s'est portée sur l'étude et la caractérisation de l'anisotropie locale des propriétés magnétiques dans des complexes moléculaires à base de métaux de transition. L'étude de l'anisotropie magnéto-cristalline connaît actuellement un intérêt grandissant dans le domaine du magnétisme moléculaire, parce que sa compréhension et sa maîtrise à l'échelle atomique, est indispensable, notamment dans l'optique de concevoir des molécules-aimants avec de plus hautes températures de blocage. Un des objectifs de ce travail consiste à établir des relations magnéto-structurales dans le but de mettre en évidence les caractéristiques structurales des ions qui peuvent conduire à une forte anisotropie locale.

La méthode novatrice du tenseur de susceptibilité magnétique locale que nous avons utilisée en diffraction de neutrons polarisés (PND), à basse température et en champ faible, nous a permis de caractériser de manière directe l'anisotropie magnétique locale dans trois complexes moléculaires de transition en coordination octaédrique. Cette technique donne directement accès à l'orientation des directions magnétiques propres ainsi qu'aux valeurs de susceptibilité associées pour chaque ion magnétique dans la maille. Cette méthode permet ainsi d'établir des corrélations magnéto-structurales claires et directes dans ces composés moléculaires paramagnétiques, en reliant les axes magnétiques propres à l'environnement de coordination et aux caractéristiques structurales des ions magnétiques. Nous avons appliqué cette méthode dans un complexe de Fe^{3+} Bas-Spin et dans deux complexes de Co^{2+} Haut-Spin (mononucléaire et dinucléaire) qui présentent un moment orbital non nul dans l'état fondamental et par conséquent une anisotropie magnétique potentiellement prononcée.

Dans le cas du complexe mononucléaire de Fe^{3+} Bas-Spin $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$, nous avons déterminé l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation particulièrement prononcée ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 5{,}45$), très proche du pseudo-axe de symétrie C_3 de la molécule qui passe par l'ion Fe^{3+} et l'atome de Bore. D'après les mesures structurales, ce pseudo-axe de symétrie correspond également un axe d'élongation remarquable de l'octaèdre de coordination du Fe^{3+}.

Pour le complexe mononucléaire de Co^{2+} Haut-Spin $[Co(DMF)_6]$, un axe moléculaire de facile aimantation (cette fois relativement peu prononcée $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 2{,}83$) a été trouvé très proche d'un axe d'élongation trigonale de l'octaèdre de coordination. Bien que la distorsion ne soit pas spécialement prononcée, ces mesures prouvent que cet axe particulier joue un rôle essentiel dans l'anisotropie des propriétés magnétiques de ce complexe puisqu'il oriente l'axe moléculaire de facile aimantation.

Pour ces deux composés, nous avons également pu relier l'amplitude de l'anisotropie trouvée par PND au paramètre de distorsion uniaxiale Δ déterminé par RPE dans le cas du $[Fe\{Tp\}(CN)_3]$ et par magnétométrie pour $[Co(DMF)_6]$ (voir Tableau récapitulatif 11-1). Dans les deux cas, la nature de l'anisotropie magnétique déterminée par PND (axes de facile aimantation dominants) est en

accord avec le signe du paramètre Δ, et la forte valeur de Δ mise en évidence pour le composé de Fe^{3+} est en plus parfaitement compatible avec l'existence d'un axe de facile aimantation prononcée ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 5{,}45$).

Nous avons ensuite montré que l'établissement de telles corrélations magnéto-structurales n'était pas aussi aisé dans le cas du complexe dinucléaire de Co^{2+} Haut-Spin puisque les propriétés magnétiques locales des deux Cobalt dépendent cette fois de la compétition entre l'anisotropie « single-ion » et le couplage d'échange antiferromagnétique qui existe entre eux. Notre analyse par PND a ainsi permis, dans ce cas, de mettre clairement en évidence la façon dont se manifeste localement, la déviation au comportement « single-ion » due à l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux Co (angle d'inclinaison entre les directions magnétiques propres locales et susceptibilité propre négative suivant certaines de ces directions). La direction et l'amplitude de ces axes magnétiques locaux ont également permis de mettre en évidence l'anisotropie de l'interaction d'échange, qui se manifeste, dans ce composé, préférentiellement dans la direction du plan du pont moléculaire qui lie les deux Co. Nous avons ainsi montré que l'échange joue un rôle primordial, au même titre que l'anisotropie « single-ion », pour expliquer l'anisotropie des propriétés magnétiques observée à basse température dans ce composé.

Composés	Propriétés structurales	Propriétés magnétiques locales déterminées par PND	Paramètres d'anisotropie Δ et/ou D
$[Fe^{3+}\{Tp\}(CN)_3]$ Fe^{3+} Bas-Spin ($^2T_{2g}$)	- Symétrie octaédrique - Pseudo-axe C_3 et élongation trigonale suivant cet axe (+3,73%)	Axe de facile aimantation prononcée ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 5{,}45$) suivant le pseudo-axe C_3	RPE : $\Delta = -940\ cm^{-1}$
$[Co^{2+}(DMF)_6]$ Co^{2+} Haut-Spin ($^4T_{1g}$)	- Symétrie octaédrique - Axe d'élongation trigonale (+1,12%)	Axe de facile aimantation peu prononcée ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 2{,}83$) suivant l'axe d'élongation trigonale	Magnétométrie : $\Delta = -191\ cm^{-1}$
$[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ Mn^{3+} Bas-Spin ($^3T_{1g}$)	- Symétrie octaédrique - Axe C_3 et compression trigonale suivant cet axe (-9,37%)	A faire	INS : $\Delta = 1043\ cm^{-1}$ $D = 39{,}28\ cm^{-1}$
$[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$ Mn^{3+} Haut-Spin (^5E_g)	- Symétrie octaédrique - Axe C_3 et compression trigonale suivant cet axe (-10,39%) (effet Jahn-Teller dynamique)	A faire	INS : $D = -5{,}74(3)\ cm^{-1}$ ($\lvert E\rvert = 0{,}48(2)\ cm^{-1}$)

Tableau 11-1 – Récapitulatif des résultats de caractérisation structurale et d'anisotropie magnétique obtenus dans les complexes mononucléaires au cours de cette thèse.

Dans le cas du complexe à transition de spin thermo-induite $[Mn^{3+}(pyrol)_3tren]$, nous avons utilisé la diffusion inélastique des neutrons (INS) afin de caractériser précisément les propriétés magnétiques locales dans les deux états HS et BS. Cette étude a permis de proposer des modèles d'hamiltonien de spin anisotrope, pour décrire les propriétés magnétiques dans chacune des phases ; modèles à partir desquels nous pouvons prédire la nature de l'anisotropie magnétique locale. Alors que l'anisotropie axiale (modérée) déterminée dans l'état Haut-Spin (avec un paramètre D négatif) semble résulter de la moyenne temporelle et spatiale de l'effet Jahn-Teller

dynamique prédit dans cette phase, l'état Bas-Spin se caractérise par une anisotropie magnétique plus prononcée ($\Delta = 1043\ cm^{-1}$ et $D = 39{,}28\ cm^{-1}$) associée à une forte compression trigonale de l'octaèdre de coordination le long de l'axe C_3 de la molécule. Cette étude du complexe $[Mn^{3+}(pyrol)_3 tren]$ mériterait néanmoins d'être complétée par des mesures de diffraction de neutrons polarisés, afin de confirmer ou d'infirmer les relations magnéto-structurales proposées ici.

Le Tableau 11-1 récapitule les résultats obtenus concernant la caractérisation des propriétés structurales et de l'anisotropie des propriétés magnétiques dans les trois complexes mononucléaires étudiés au cours de cette thèse. **La caractérisation par PND permet d'établir le lien manquant entre l'orientation et l'amplitude ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$) de l'anisotropie locale, les propriétés structurales (axes de symétrie et de distorsion caractéristiques) et la valeur des paramètres d'anisotropie Δ et D que l'on peut déterminer à partir de techniques usuelles (RPE, INS, spectrométrie infrarouge, magnétométrie, …)** (cf. Figure 6-3 du chapitre 6). De cette façon, la valeur des paramètres d'anisotropie peut être directement comparée à l'amplitude des distorsions locales qui orientent et induisent l'axe d'anisotropie principal. Les données expérimentales récapitulées dans ce tableau peuvent se révéler par conséquent extrêmement précieuses pour tester les théories et les modèles qui tentent de prédire ne serait-ce que le signe des paramètres d'anisotropie Δ ou D à partir des seules caractéristiques structurales (axes de distorsion). Pour les deux complexes mononucléaires de Fe^{3+} BS et de Co^{2+} HS, nous trouvons qu'un axe d'élongation trigonale de l'octaèdre de coordination induit l'existence d'un axe moléculaire de facile aimantation. Cependant, nous ne nous risquerons pas à une quelconque généralisation de ce résultat puisque l'anisotropie des propriétés magnétiques doit également dépendre d'autres paramètres tels que la nature de l'ion magnétique, le type de ligands, etc. Pour cela, le Tableau 11-1 mérite évidemment d'être complété et il est nécessaire de poursuivre, d'une manière systématique, l'analyse que nous avons commencée, pour un grand nombre de briques moléculaires, et de comparer ces résultats expérimentaux avec des calculs ab initio. La PND s'avance en effet comme la seule technique capable de fournir des résultats expérimentaux qui puissent être directement comparés à ces calculs.

Enfin, dans la seconde partie (plus exploratoire) de cette thèse, nous avons mené une étude complète des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules ferromagnétiques d'analogue du bleu de Prusse $CsNiCr$. Ce travail vise à mettre en évidence, à la fois par diffraction de neutrons et diffusion aux petits angles (SANS), les effets de taille, d'organisation et de concentration qui influent notamment sur les propriétés superparamagnétiques (frontière monodomaine/multidomaine, interactions dipolaires, ordre à longue distance) de ces nanoparticules. Pour cela, notre analyse s'est portée sur trois tailles nominales de particules, comprises entre 4,9 nm et 28 nm de diamètre, que nous avons étudiées dans deux milieux (CTA et PVP) avec des concentrations de nanoparticules différentes CTA, PVP100 et PVP300.

L'étude structurale, à température ambiante, a permis de caractériser le facteur de forme géométrique des nanoparticules (qui renseigne sur leur taille et leur morphologie) ainsi que le facteur de structure associé aux corrélations structurales dans chacun des milieux. Nous trouvons que les données de SANS dans le milieu le plus dilué (PVP300) sont très bien reproduites à l'aide d'un facteur de forme géométrique sphérique et sans facteur de structure $S(Q) = 1$, c'est-à-dire que les particules peuvent être considérées comme complètement indépendantes. En considérant les particules dans PVP300 comme référence, nous avons alors pu déterminer expérimentalement

le facteur de structure dans les échantillons plus concentrés de PVP100 et CTA, qui nous a permis de remonter à certaines informations substantielles concernant l'organisation et les « interactions » entre les particules dans ces deux milieux. Alors que le modèle de sphères pleines est parfaitement satisfaisant pour décrire les nanoparticules dans PVP, il atteint ses limites dans le cas du CTA où nous trouvons que les données de SANS sont mieux décrites par l'intermédiaire d'un modèle cœur-coquille. La coquille d'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm apparaît alors être du CTA fortement concentré qui s'agrège à la surface des particules.

Les mesures à basse température et sous faible champ magnétique ($\sim 100G$) ont permis de révéler le facteur de forme magnétique ainsi que des comportements magnétiques très différents selon la taille des particules insérées dans CTA. Pour les plus petites particules E[6](b), le signal magnétique mesuré est relativement fort et résulte clairement de la manifestation d'un phénomène collectif (comportement de type verre de spin) associé à de fortes interactions dipolaires. Le comportement superparamagnétique des E[15] a été clairement mis en évidence dans la gamme $[15K - 90K]$. Pour ces dernières, nous trouvons que les données sont correctement reproduites, dans notre modèle de sphères pleines, à condition de considérer un rayon « magnétique » sensiblement supérieur au rayon structural. Enfin, aucun effet n'est observé à basse température pour les plus grosses particules E[30](b), signe d'un comportement multidomaine avéré. Pour aller plus loin dans l'analyse, il apparaît être indispensable d'utiliser des modèles plus sophistiqués, notamment pour décrire efficacement les effets d'interaction entre les particules insérées dans CTA. Pour s'affranchir de ces effets collectifs, il serait également intéressant d'opérer des mesures similaires dans un milieu plus dilué, tel que PVP100, où l'emploi des neutrons polarisés (SANSPOL) semble néanmoins indispensable pour extraire le signal magnétique pour de si faibles concentrations de nanoparticules.

Annexes

ANNEXE A

Dérivation du hamiltonien phénoménologique de spin

Dans cette annexe, nous allons calculer, dans le cas d'un centre magnétique sans moment orbital dans l'état fondamental, l'action au deuxième ordre du hamiltonien perturbateur $\widehat{\mathcal{H}}' = \widehat{\mathcal{H}}_{so} + \widehat{\mathcal{H}}_m$ donné par l'Eq. (3.3) ($\widehat{\mathcal{H}}' = \lambda\, \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + \mu_B(g_L\boldsymbol{L} + g_S\boldsymbol{S})\cdot\boldsymbol{B}$), sur les états orbitaux $|L, M_L\rangle$ issus du champ cristallin cubique $\widehat{\mathcal{H}}_{cc}$. Pour ce calcul, nous considérons que les fonctions d'onde orbitales des différents états excités $|n\rangle$ sont orthogonales à l'état fondamental $|0\rangle$, autrement dit : $\langle 0|n\rangle = 0$. Nous allons voir que ce calcul en perturbation va mener à la dérivation de trois termes (TIP, Zero-Field Splitting et tenseur de Landé) qui vont contenir tous les effets perturbatifs liés aux états excités, et engendrer une anisotropie des propriétés magnétiques.

La correction en énergie au deuxième ordre est donnée par la formule :

$$E^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\widehat{\mathcal{H}}'|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \qquad \textit{(A.1)}$$

ou encore puisque $\widehat{\mathcal{H}}' = \widehat{\mathcal{H}}_{so} + \widehat{\mathcal{H}}_z$ est un opérateur hermitien :

$$E^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_z + \widehat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_z + \widehat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \qquad \textit{(A.2)}$$

La somme s'effectue ici sur tous les états excités $|n\rangle$ du système. En développant le terme au numérateur dans l'Eq. (A.2), nous pouvons écrire cette énergie du deuxième ordre sous la forme d'une somme de trois termes :

$$\begin{aligned} E^{(2)} = &-\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_z|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} - \sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \\ &- \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_z|n\rangle\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle + \langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_z|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \end{aligned} \qquad \textit{(A.3)}$$

que l'on note respectivement :

$$E^{(2)} = \widehat{\mathcal{H}}_{TIP} + \widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)} \qquad \textit{(A.4)}$$

Nous pouvons expliciter les éléments de matrice du type :

$$\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_z|n\rangle = \mu_B g_L \boldsymbol{B}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle + \mu_B g_S \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}\,\langle 0|n\rangle = \mu_B g_L \boldsymbol{B}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle \qquad \textit{(A.5)}$$

où on constate que le terme en $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}$ n'intervient pas au second ordre car il n'agit pas sur les fonctions d'onde orbitales des états excités, orthogonales à l'état fondamental. De même, on a :

$$\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle = \lambda\, \boldsymbol{S}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle \qquad \textit{(A.6)}$$

Les éléments de matrice $\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_z|n\rangle$ et $\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle$ s'expriment donc en fonction des termes du type $\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle$ qui sont des nombres imaginaires purs. Ces termes respectent donc la relation :

$$\langle n|\boldsymbol{L}|0\rangle^* = \langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle = -\langle n|\boldsymbol{L}|0\rangle \qquad (A.7)$$

Ainsi, à partir des Eqs. (A.5), (A.6) et (A.7), nous pouvons écrire la contribution du second ordre donnée par l'Eq. (A.3) sous la forme :

$$E^{(2)} = -{\mu_B}^2 {g_L}^2 \sum_{n\neq 0} \frac{\boldsymbol{B}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{L}|0\rangle\cdot\boldsymbol{B}}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} - \lambda^2 \sum_{n\neq 0} \frac{\boldsymbol{S}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{L}|0\rangle\cdot\boldsymbol{S}}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} - 2\mu_B g_L \lambda \sum_{n\neq 0} \frac{\boldsymbol{S}\cdot\langle 0|\boldsymbol{L}|n\rangle\langle n|\boldsymbol{L}|0\rangle\cdot\boldsymbol{B}}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \qquad (A.8)$$

et en introduisant le tenseur d'ordre deux $\overleftrightarrow{\Lambda}$ défini tel que :

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\hat{L}_i|n\rangle\langle n|\hat{L}_j|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \qquad (A.9)$$

où $i, j = x, y\ ou\ z$, nous pouvons finalement écrire :

$$E^{(2)} = \hat{\mathcal{H}}_{TIP} + \hat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \hat{\mathcal{H}}_g^{(2)} = -{\mu_B}^2 {g_L}^2 \boldsymbol{B}\cdot\overleftrightarrow{\Lambda}\cdot\boldsymbol{B} - \lambda^2 \boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{\Lambda}\cdot\boldsymbol{S} - 2\mu_B g_L \lambda\, \boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{\Lambda}\cdot\boldsymbol{B} \qquad (A.10)$$

Le tenseur $\overleftrightarrow{\Lambda}$ appelé quelque fois tenseur moléculaire ou tenseur d'anisotropie ionique est symétrique en vertu de l'Eq. (A.7). Il définit localement un champ d'anisotropie dont l'origine provient essentiellement de l'effet du champ cristallin sur les composantes du moment orbital (effet de la structure électronique moléculaire). Ce tenseur ne dépend en effet que des éléments de matrice du type $\langle 0|\hat{L}_i|n\rangle$ des composantes du moment orbital entre les orbitales $|0\rangle$ et $|n\rangle$ et de la différence en énergie entre ces états. Il possède la symétrie locale du site atomique à travers le couplage du moment orbital avec le réseau dû au champ cristallin. Ce tenseur possède naturellement trois axes propres et trois valeurs propres associées Λ_{xx}, Λ_{yy} et Λ_{zz} (toutes positives). Par exemple, pour une symétrie locale cubique, seuls sont non nuls $\Lambda_{xx} = \Lambda_{yy} = \Lambda_{zz}$. Ce terme se réduit alors à une constante et les propriétés deviennent isotropes.

Nous allons maintenant expliciter et décrire chacun des trois termes de l'Eq. (A.10) et déterminer leur influence respective sur les propriétés magnétiques.

A-1 – Paramagnétisme de Van Vleck ou paramagnétisme indépendant de la température (TIP)

Le premier terme du développement (A.10) noté $\hat{\mathcal{H}}_{TIP}$ correspond à la contribution paramagnétique de Van Vleck (contribution au deuxième ordre en théorie des perturbations du hamiltonien Zeeman). Comme ce type de paramagnétisme ne dépend pas du peuplement thermique des niveaux – contrairement au paramagnétisme de Curie du premier ordre – on l'appelle aussi paramagnétisme indépendant de la température (ou TIP). Cette contribution paramagnétique prend naissance au travers du couplage qui existe, par l'intermédiaire de la perturbation Zeeman, entre l'état fondamental et les différents états excités. Il s'exprime par :

$$\hat{\mathcal{H}}_{TIP} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\hat{\mathcal{H}}_z|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = -{\mu_B}^2 {g_L}^2 \boldsymbol{B}\cdot\overleftrightarrow{\Lambda}\cdot\boldsymbol{B} \qquad (A.11)$$

Ce terme donne lieu à une susceptibilité anisotrope $\overleftrightarrow{\chi}_{TIP}$ qui prend la forme suivante :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{TIP} = 2\mathcal{N}_A {\mu_B}^2 {g_L}^2 \overleftrightarrow{\Lambda} \qquad \textit{(A.12)}$$

La susceptibilité moyenne vaut alors :

$$\bar{\chi}_{TIP} = \frac{1}{3}\left(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}\right) = \frac{2}{3}\mathcal{N}_A {\mu_B}^2 {g_L}^2 \left(\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy} + \Lambda_{zz}\right) \qquad \textit{(A.13)}$$

Cette susceptibilité magnétique a la particularité d'être toujours positive (puisque que les termes Λ_{xx}, Λ_{yy} et Λ_{zz} du tenseur d'anisotropie moléculaire sont positifs) et indépendante de la température. Elle possède également un caractère anisotrope, c'est-à-dire que sa valeur dépend de l'orientation du champ magnétique appliqué. De manière générale, sa valeur reste tout de même relativement faible : elle est du même ordre de grandeur que la contribution diamagnétique, mais de signe opposé, si bien que les deux effets ont toujours tendance à s'annuler. Cette contribution est particulièrement perceptible lorsque l'état fondamental est diamagnétique ($S = 0$) (la susceptibilité de Curie ou susceptibilité du premier ordre est alors nulle). Mais elle n'existe pas seulement lorsque l'état fondamental est diamagnétique. Le couplage entre un état fondamental paramagnétique et les états excités non peuplés peut aussi donner lieu à un faible TIP, qui se superpose alors à la contribution de Curie du premier ordre (dépendante de la température) qui est dominante. Dans ce cas, la susceptibilité TIP pourra être apparente à haute température, lorsque la susceptibilité de Curie devient très petite.

Par la suite, nous négligerons toujours cette contribution et nous considérerons que nos données expérimentales sont à la fois corrigées du diamagnétisme et du TIP.

A.2 – Levée de dégénérescence des niveaux de spin en champ nul (Zero-Field Splitting)

La correction en énergie du deuxième ordre associée au terme de couplage spin-orbite donne lieu à une contribution qui agit uniquement sur les niveaux de spin de l'état fondamental. Nous allons voir que cette contribution provoque une levée de dégénérescence des niveaux de spin de l'état fondamental en champ nul que nous appelons Zero-Field Splitting (ZFS).

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle n|\hat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle\right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = -\lambda^2 \boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{\Lambda}\cdot\boldsymbol{S} \qquad \textit{(A.14)}$$

ou encore si on définit le tenseur symétrique $\overleftrightarrow{D}' = -\lambda^2\overleftrightarrow{\Lambda}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{D}'\cdot\boldsymbol{S} \qquad \textit{(A.15)}$$

où on rappelle que $\boldsymbol{S}$ désigne l'opérateur de moment cinétique de spin. Dans la base des vecteurs propres de $\overleftrightarrow{D}'$ et $\overleftrightarrow{\Lambda}$, nous pouvons écrire explicitement le terme de ZFS en fonction des composantes du spin :

$$\hat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D'_{xx}{\hat{S}_x}^2 + D'_{yy}{\hat{S}_y}^2 + D'_{zz}{\hat{S}_z}^2 \qquad \textit{(A.16)}$$

où D'_{xx}, D'_{yy} et D'_{zz} sont les valeurs propres de $\overleftrightarrow{D}'$. Si on introduit les paramètres suivants :

$$D = D'_{zz} - \frac{1}{2}\left(D'_{xx} + D'_{yy}\right)\ ;\ E = \frac{1}{2}\left(D'_{xx} - D'_{yy}\right)\ ;\ T = \frac{1}{3}Tr\left[\overleftrightarrow{D}'\right] = \frac{1}{3}\left(D'_{xx} + D'_{yy} + D'_{zz}\right) \qquad \textit{(A.17)}$$

on montre que l'Eq. (A.16) peut s'écrire de manière totalement équivalente sous la forme suivante :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_x{}^2 - \hat{S}_y{}^2\right) + T\hat{S}^2 \qquad \textbf{(A.18)}$$

On peut remarquer, d'après les définitions (A.17), que les paramètres D et E restent inchangés si on ajoute ou soustrait une même constante sur tous les éléments diagonaux de $\overleftrightarrow{D'}$. On peut ainsi s'affranchir du terme constant $T\hat{S}^2$ en soustrayant la quantité T sur chaque élément diagonal de $\overleftrightarrow{D'}$. On définit alors un nouveau tenseur symétrique $\overleftrightarrow{D}$ et de trace nulle $\left(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0\right)$ tel que :

$$\overleftrightarrow{D} = \overleftrightarrow{D'} - T\,\overleftrightarrow{I} \qquad \textbf{(A.19)}$$

où $\overleftrightarrow{I}$ est le tenseur identité. Le tenseur $\overleftrightarrow{D}$ peut alors s'écrire en fonction de $\overleftrightarrow{\Lambda}$ sous la forme :

$$\boxed{\overleftrightarrow{D} = -\lambda^2\left(\overleftrightarrow{\Lambda} - \frac{1}{3}Tr\left[\overleftrightarrow{\Lambda}\right]\overleftrightarrow{I}\right)} \qquad \textbf{(A.20)}$$

De cette façon, si on réécrit le hamiltonien de ZFS sous la forme :

$$\boxed{\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \boldsymbol{S}\cdot\overleftrightarrow{D}\cdot\boldsymbol{S}} \qquad \textbf{(A.21)}$$

alors, on s'affranchit du terme constant $T\hat{S}^2$ dans l'expression (A.18) et il reste simplement :

$$\boxed{\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_z{}^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_x{}^2 - \hat{S}_y{}^2\right)} \qquad \textbf{(A.23)}$$

où les paramètres D et E restent inchangés et s'expriment par :

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}\left(D_{xx} + D_{yy}\right) = \frac{3}{2}D_{zz} \quad et \quad E = \frac{1}{2}\left(D_{xx} - D_{yy}\right) \qquad \textbf{(A.24)}$$

ou encore en fonction des éléments diagonaux du tenseur d'anisotropie $\overleftrightarrow{\Lambda}$:

$$D = -\lambda^2\left[\Lambda_{zz} - \frac{1}{2}\left(\Lambda_{xx} + \Lambda_{yy}\right)\right] \quad et \quad E = -\frac{\lambda^2}{2}\left(\Lambda_{xx} - \Lambda_{yy}\right) \qquad \textbf{(A.25)}$$

Les paramètres de Zero-Field Splitting D et E appelés respectivement paramètre uniaxial et paramètre rhombique varient donc en λ^2 et dépendent directement des composantes Λ_{ij} du tenseur d'anisotropie moléculaire. Le hamiltonien de Zero-Field Splitting tel qu'il est exprimé dans l'Eq. (A.23) désigne un terme d'énergie qui dépend des trois composantes du moment cinétique de spin de l'état fondamental. Cela traduit donc une dépendance de l'énergie suivant l'orientation spatiale du spin (anisotropie de spin) ou autrement dit une levée de dégénérescence des niveaux de spin qui est complètement caractérisée par la donnée des deux paramètres D et E.

Exemple pour un système de spin $S = 1$

Pour un système de spin $S = 1$, l'opérateur de Zero-Field Splitting (A.23) s'écrit dans la base des états $|S, M_S\rangle$ sous la forme :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = \begin{matrix} |1,+1\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle \\ \end{matrix} \begin{pmatrix} D/3 & 0 & E \\ 0 & -2D/3 & 0 \\ E & 0 & D/3 \end{pmatrix} \quad \textit{(A.26)}$$

Les niveaux de spin en champ nul sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} E_1 &= 0 \\ E_2 &= D + E \\ E_3 &= D - E \end{aligned} \quad \textit{(A.27)}$$

tandis que les états propres se mettent sous la forme :

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |1,0\rangle \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1,+1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|1,+1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1,-1\rangle \end{aligned} \quad \textit{(A.28)}$$

La levée de dégénérescence des niveaux de spin par l'opérateur (A.26) est montrée dans la Figure A-1.

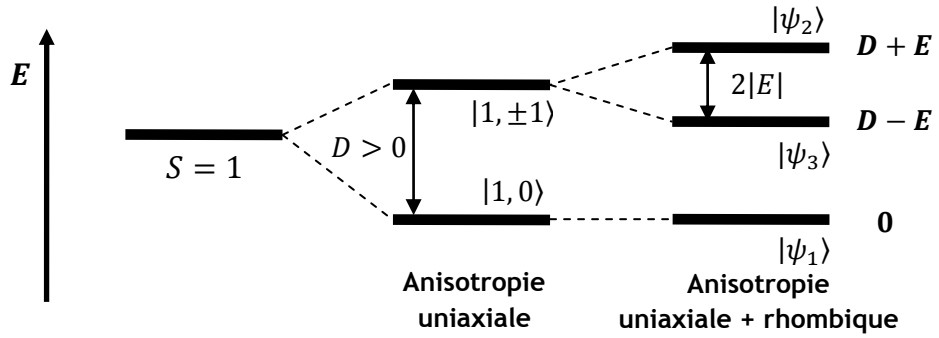


Figure A-1 – Levée de dégénérescence des niveaux de spin pour un système $S = 1$.

Le paramètre uniaxial D lève la dégénérescence de l'état $S = 1$ en états doublets $\pm M_S$ appelés doublets de Kramer, tandis que l'effet du terme rhombique E est de lever la dégénérescence de ces doublets pour produire de nouveaux états propres dans lesquels les états purs $|S, M_S\rangle$ se retrouvent mélangés.

A.3 - Anisotropie du facteur de Landé

Enfin, le troisième terme du développement au deuxième ordre (A.10), noté $\widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)}$, provient des termes croisés entre la contribution Zeeman et le terme de couplage spin-orbite. Il s'exprime par :

$$\widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_z|n\rangle\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|0\rangle + \langle 0|\widehat{\mathcal{H}}_{so}|n\rangle\langle n|\widehat{\mathcal{H}}_z|0\rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} = -2\mu_B g_L \lambda\, \boldsymbol{S}\cdot\vec{\Lambda}\cdot\boldsymbol{B} \quad \textit{(A.29)}$$

Si on combine ce terme avec le résultat au premier-ordre, donné par l'Eq. (3.5) ($\widehat{\mathcal{H}}^{(1)} = \mu_B g_S \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B}$), on obtient un terme Zeeman exclusivement de spin $\widehat{\mathcal{H}}_z^S$ qui vaut :

$$\widehat{\mathcal{H}}_z^S = \widehat{\mathcal{H}}^{(1)} + \widehat{\mathcal{H}}_g^{(2)} = \mu_B g_S \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{B} - 2\mu_B g_L \lambda\, \boldsymbol{S} \cdot \overleftrightarrow{\Lambda} \cdot \boldsymbol{B} \qquad \textit{(A.30)}$$

Cette contribution peut s'écrire sous la forme :

$$\boxed{\widehat{\mathcal{H}}_z^S = \mu_B\, \boldsymbol{S} \cdot \overleftrightarrow{g} \cdot \boldsymbol{B}} \qquad \textit{(A.31)}$$

où $\overleftrightarrow{g}$ est le tenseur de Landé défini tel que :

$$\overleftrightarrow{g} = g_S \overleftrightarrow{I} - 2g_L \lambda\, \overleftrightarrow{\Lambda} \qquad \textit{(A.32)}$$

Par conséquent, $\overleftrightarrow{g}$ est aussi un tenseur qui se diagonalise dans la même base que $\overleftrightarrow{\Lambda}$. Dans ce système d'axes propres, nous pouvons écrire :

$$g_{xx} = g_S - 2g_L \lambda\, \Lambda_{xx} \;\; ; \;\; g_{yy} = g_S - 2g_L \lambda\, \Lambda_{yy} \;\; ; \;\; g_{zz} = g_S - 2g_L \lambda\, \Lambda_{zz} \qquad \textit{(A.33)}$$

ANNEXE B

Onde diffractée par un cristal

Dans cette annexe, nous allons considérer le cas de la diffusion par un solide cristallin et déterminer l'expression de l'onde totale diffractée au point $\boldsymbol{r}$ par un cristal. Dans cette approche, nous négligeons le spin du neutron, et nous considérons un processus de diffusion purement élastique.

Le réseau cristallin peut être vu comme une assemblée de cellules élémentaires se répétant tri-périodiquement dans l'espace. La position de n'importe quel atome du cristal peut être repérée par le vecteur position $\boldsymbol{R}_{j,t}$ défini tel que :

$$\boldsymbol{R}_{j,t} = \boldsymbol{r}_j + \boldsymbol{u}_t \qquad \textit{(B.1)}$$

où le vecteur $\boldsymbol{u}_t = t_a\boldsymbol{a} + t_b\boldsymbol{b} + t_c\boldsymbol{c}$ (t_a, t_b et t_c sont des entiers) désigne la position de la maille par rapport à une origine arbitraire tandis que le vecteur $\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c}$ (x_j, y_j et z_j sont les positions atomiques) repère la position de l'atome j à l'intérieur de cette maille.

Considérons un faisceau incident monochromatique de neutrons qui se propage suivant la direction (Oz) avant d'arriver sur le cristal. La fonction d'onde des neutrons incidents prend la forme d'une onde plane caractérisée par son nombre d'onde k_i :

$$\psi_{inc}(z) = A_0 e^{ik_i z} \qquad \textit{(B.2)}$$

La géométrie du problème est montrée dans la Figure B-1. Tous les atomes du cristal vont jouer le rôle de sources secondaires et diffuser le rayonnement dans toutes les directions de l'espace. Ces ondes diffusées sphériques vont alors pouvoir interférer entre elles (cette interférence est spécialement importante si la distance moyenne qui sépare deux atomes – ou différence de marche – est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement). Il s'en suit que ces ondes diffusées vont être en phase (interférences constructives) dans certaines directions bien particulières de l'espace, qui sont caractéristiques de la structure cristalline. Le résultat de cette interférence des ondes diffusées par chaque atome du cristal est appelé diffraction.

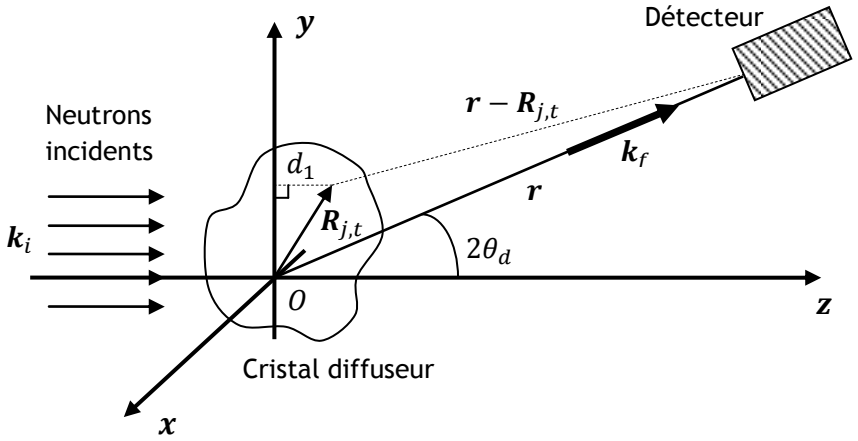


Figure B-1 – Schéma de diffusion dans le cas d'un cristal diffuseur.

Calculons l'onde diffractée à la position d'observation $\boldsymbol{r}$ (position du détecteur) qui arrive suivant un vecteur d'onde $\boldsymbol{k_f}$ (on considère ici un processus de diffusion élastique : $k_i = k_f$). L'angle de diffusion entre les vecteurs d'ondes $\boldsymbol{k_i}$ et $\boldsymbol{k_f}$ est usuellement noté $2\theta_d$. L'onde diffusée par l'atome repéré par le vecteur $\boldsymbol{R_{j,t}}$, prend la forme d'une onde sphérique :

$$\psi_{diff,(j,t)}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{a_j}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_{j,t}}|} e^{i\left(\boldsymbol{k_i}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}} + \boldsymbol{k_f}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R_{j,t}})\right)} \qquad \textbf{(B.3)}$$

où a_j désigne l'amplitude de diffusion de l'atome j et où le terme $\boldsymbol{k_i}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}}$ dans la phase correspond au déphasage de l'onde incidente due à la différence de marche notée d_1 sur la Figure B-1. **Comme le point d'observation r est situé à une distance beaucoup plus grande devant les dimensions de l'échantillon, tous les atomes peuvent être vus depuis le détecteur à la même distance et sous le même angle de diffusion.** Ainsi nous pouvons simplement remplacer en première approximation la distance $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_{j,t}}|$ au dénominateur dans l'Eq. (B.3) par la distance r pour tous les atomes (j,t). Examinons maintenant la phase de l'onde diffusée exprimée dans l'Eq. (B.3). Nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$\phi_{j,t}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{k_i}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}} + \boldsymbol{k_f}\cdot\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_{j,t}}\right) = \boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}} + \boldsymbol{k_f}\cdot\boldsymbol{r} \qquad \textbf{(B.4)}$$

où $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k_i} - \boldsymbol{k_f}$ est le vecteur de diffusion. Dans l'Eq. (B.4), le terme $\boldsymbol{k_f}\cdot\boldsymbol{r}$ correspond à la phase de l'onde diffusée si l'atome était à la position $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$, tandis que le terme $\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}}$ désigne le déphasage supplémentaire introduit par la différence de marche due à la position $\boldsymbol{R_{j,t}}$ de l'atome par rapport à l'origine. Ainsi, l'onde diffusée par l'atome (j,t) prend la forme plus simple :

$$\psi_{diff,(j,t)}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{a_j}{r} e^{i\boldsymbol{k_f}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}}} \qquad \textbf{(B.5)}$$

En sommant sur tous les atomes du cristal, on obtient la fonction d'onde totale diffractée au point $\boldsymbol{r}$:

$$\psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j}^{maille}\sum_{t}^{cristal} \psi_{diff,(j,t)}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{e^{i\boldsymbol{k_f}\cdot\boldsymbol{r}}}{r} \sum_{j}^{maille}\sum_{t}^{cristal} a_j e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R_{j,t}}} \qquad \textbf{(B.6)}$$

En décomposant $\boldsymbol{R_{j,t}}$ comme dans l'Eq. (B.1), nous trouvons que l'onde résultante peut finalement s'écrire sous la forme d'une onde sphérique dont l'amplitude est modulée par le produit de deux quantités indépendantes $F(\boldsymbol{Q})$ et $S(\boldsymbol{Q})$:

$$\psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = -A_0 \frac{e^{i\boldsymbol{k_f}\cdot\boldsymbol{r}}}{r} F(\boldsymbol{Q})\, S(\boldsymbol{Q}) \qquad \textbf{(B.7)}$$

où $F(\boldsymbol{Q})$ est appelé le facteur de structure de la maille et s'exprime sous la forme d'une somme pondérée des amplitudes de diffusion a_j de tous les atomes de la maille, situés aux positions $\boldsymbol{r_j}$:

$$F(\boldsymbol{Q}) = \sum_{j}^{maille} a_j e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r_j}} \qquad \textbf{(B.8)}$$

Le terme $S(\boldsymbol{Q})$ est associé à la périodicité des mailles du cristal. On montre que ce terme peut s'écrire tel que [1] :

$$|S(\boldsymbol{Q})|^2 = \left| \sum_{t}^{cristal} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{u}_t} \right|^2 = \mathcal{N} \frac{(2\pi)^3}{V_m} \sum_{\boldsymbol{\tau}_{hkl}} \delta(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{\tau}_{hkl}) \qquad \textbf{(B.9)}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre de mailles du cristal de volume V_m et $\boldsymbol{\tau}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque.

Référence bibliographique

[1] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Vol. 1, Oxford University Press (1984)

ANNEXE C

Equation de la diffusion – Relation entre le potentiel d'interaction et l'amplitude de diffusion

Dans cette annexe, nous allons établir la relation générale qui lie l'amplitude de diffusion $a(\theta, \varphi)$ associée à un échantillon-cible, au potentiel d'interaction V qui existe entre cette cible et les neutrons. Cette relation constitue l'équation de la diffusion des neutrons, et est établie ici dans le cas d'un processus élastique où le spin du neutron est négligé.

1 – Etablissement de l'équation de la diffusion

Nous devons avoir recours à la mécanique quantique non relativiste et nous cherchons les solutions de l'équation de Schrödinger pour le système {diffuseur + neutron} au cours du processus de diffusion. Pour simplifier le problème, nous considérons ici un potentiel d'interaction statique qui traduit un processus de diffusion élastique. La fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r})$ qui décrit la diffusion des neutrons, doit alors satisfaire à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\,\psi(\boldsymbol{r}) \qquad \textit{(C.1)}$$

où μ est la masse réduite du système que l'on prendra pour la suite strictement égale à la masse du neutron : $\mu = m_n$. Pour trouver des solutions approchées, nous devons traiter l'effet du potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$ en tant que perturbation du système non-perturbé, qui correspond au système des neutrons libres. Cet état non-perturbé que l'on note $\phi(\boldsymbol{r})$ est parfaitement décrit par une onde plane du type :

$$\phi(\boldsymbol{r}) = e^{i\,\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \textit{(C.2)}$$

où $\boldsymbol{k}_i$ est le vecteur d'onde des neutrons incidents. Les énergies propres sont alors liées au vecteur de diffusion par la relation $E = \hbar^2{\boldsymbol{k}_i}^2/2m_n$. Nous pouvons alors écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\Delta + {\boldsymbol{k}_i}^2\right)\psi(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}) \qquad \textit{(C.3)}$$

où le second membre de l'équation $V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r})$ peut être assimilé à une « source » de la perturbation.

De manière générale, la solution d'une équation différentielle du type (C.3) s'écrit toujours sous la forme d'une somme de deux termes ; un premier terme qui correspond à la solution générale de l'équation homogène (c'est-à-dire pour une source nulle) et un second terme qui constitue une solution particulière de l'équation complète (avec la source). Ainsi, nous pouvons écrire la solution :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) + \chi(\boldsymbol{r}) \qquad \textit{(C.4)}$$

où $\phi(\boldsymbol{r})$ est donné par (C.2). Pour obtenir une solution particulière $\chi(\boldsymbol{r})$ de l'équation complète, nous définissons la fonction de Green $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ comme la solution de l'Eq. (C.3) pour une source ponctuelle $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ située au point $\boldsymbol{r}'$:

$$\frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\Delta + \boldsymbol{k}_i{}^2\right) G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \qquad \textbf{(C.5)}$$

D'après cette définition, la solution $\chi(\boldsymbol{r})$ est alors simplement donnée par la convolution de $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ avec la source $V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r})$:

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}' \qquad \textbf{(C.6)}$$

Nous obtenons donc l'expression suivante pour la fonction d'onde des neutrons :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) + \int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}' \qquad \textbf{(C.7)}$$

La fonction de Green associée à une équation de Helmholtz du type (C.3) est bien connue et vaut [1] :

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{2m_n}{\hbar^2}\,\frac{e^{i\,k_i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \qquad \textbf{(C.8)}$$

Il s'agit d'une onde sphérique ayant pour origine la source ponctuelle. En remplaçant l'expression (C.8) dans (C.7) nous obtenons :

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) - \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{i\,k_i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}' \qquad \textbf{(C.9)}$$

Cette équation, appelée équation intégrale de la diffusion ou encore équation de Lippmann-Schwinger, est pour l'instant strictement équivalente à l'équation de Schrödinger originelle (C.1) à laquelle nous avons défini des conditions limites. Nous voyons en effet que la solution (C.9) satisfait la condition où en l'absence de source, lorsque $V(\boldsymbol{r}) \to 0$, alors $\psi(\boldsymbol{r}) \to \phi(\boldsymbol{r})$ c'est-à-dire que les neutrons se comportent comme des particules libres. En revanche, chaque point $\boldsymbol{r}$ de l'espace où le potentiel n'est pas nul, est une source d'onde sphérique de diffusion. L'amplitude de cette onde est proportionnelle, à la fois à la force de l'interaction (le potentiel), et à la fonction d'onde en cet endroit. En effet, si la fonction d'onde est élevée, la probabilité de présence des neutrons est importante et la probabilité de créer une onde de diffusion l'est également. A contrario, si la probabilité de présence est nulle à un endroit donné, il n'y aura bien-sûr pas de diffusion possible même si le potentiel est non-nul. C'est pour cette raison que la fonction d'onde intervient dans la « source de diffusion » à travers le produit $V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r})$. Mais cela complique également le problème mathématique puisque la fonction d'onde est à la fois la source et le résultat de la perturbation, si bien que l'équation (C.9) est une équation auto-cohérente.

Nous pouvons simplifier cette expression (C.9) en nous plaçant dans la limite asymptotique où $|\boldsymbol{r}| \gg |\boldsymbol{r}'|$ c'est-à-dire dans le cas où **la fonction d'onde est calculée à des positions très éloignées de la cible** (par exemple à la position du détecteur). Nous pouvons alors développer la distance $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$:

$$k_i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| = k_i\sqrt{r^2+r'^2-2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'} \approx k_i\left(r-\frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r}\right) \approx k_i r - \boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}' \qquad \textit{(C.10)}$$

où nous avons introduit la notation (qui sera plus tard avantageuse) :

$$\boldsymbol{k}_f = k_i\frac{\boldsymbol{r}}{r} \qquad \textit{(C.11)}$$

Suffisamment loin de la cible, l'onde diffusée peut en effet être assimilée à une onde plane de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_f$, où dans le cas d'une diffusion élastique, nous avons $|\boldsymbol{k}_i| = |\boldsymbol{k}_f|$. Enfin, le dénominateur de la fonction

$$\frac{e^{i\,k_i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \qquad \textit{(C.12)}$$

varie très lentement avec r', si bien qu'il peut être remplacé par r. Cette fonction s'écrit finalement :

$$\frac{e^{i\,k_i|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \approx \frac{e^{i\,k_f r}e^{-i\,\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}}{r} \qquad \textit{(C.13)}$$

L'équation intégrale de la diffusion (C.9) devient alors :

$$\boxed{\psi(\boldsymbol{r}) = \phi(\boldsymbol{r}) + \psi_{diff}(\boldsymbol{r}) = e^{i\,\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}} - \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{i\,k_f r}}{r}\int e^{-i\,\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}\,V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}'} \qquad \textit{(C.14)}$$

pour laquelle $\psi(\boldsymbol{r})$ s'écrit comme la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée. Nous reconnaissons alors la forme asymptotique de l'onde diffusée (second terme dans l'Eq. (C.14)), que nous avions définie dans l'Eq. (4.21) du chapitre 4. Par identification avec cette équation, nous trouvons que l'amplitude de diffusion $a(\theta,\varphi)$ s'exprime en fonction du potentiel d'interaction V et de la fonction d'onde ψ des neutrons sous la forme :

$$\boxed{a(\theta,\varphi) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\,\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}'}\,V(\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}'} \qquad \textit{(C.15)}$$

2 - Résolution de l'équation de la diffusion - Approximation de Born

Pour trouver l'amplitude de diffusion (C.15), il faut connaître la fonction d'onde ψ des neutrons en tout point $\boldsymbol{r}'$ que l'on peut déterminer en résolvant l'équation auto-cohérente (C.14). Il est possible de trouver une solution approchée par une méthode itérative. Par simplicité, nous allons revenir à l'expression générale de l'équation de la diffusion (C.7) en fonction de la fonction de Green. Il est avantageux de définir un opérateur de Green $\hat{G}$ qui agit sur la fonction d'onde de la façon suivante :

$$\hat{G}|\psi\rangle = \int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\psi(\boldsymbol{r}')\,d^3\boldsymbol{r}' \qquad \textit{(C.16)}$$

De cette manière, nous pouvons écrire l'équation de la diffusion sous la forme :

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}V|\psi\rangle \qquad \textit{(C.17)}$$

Par itérations successives de $|\psi\rangle$, nous pouvons écrire la fonction d'onde pour la source sous la forme d'une somme de termes de plus en plus petits, appelée série de Born :

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}V|\phi\rangle + \hat{G}V\hat{G}V|\phi\rangle + \cdots = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\hat{G}V\right)^n |\phi\rangle \qquad \textit{(C.18)}$$

Les différents termes de cette série traduisent le phénomène de diffusions multiples qui peuvent intervenir dans la matière à partir de l'onde incidente $|\phi\rangle$; ces termes dépendent principalement de la force de l'interaction entre le rayonnement sonde et la cible. En fonction de cette interaction, il est donc possible – ou non – de tronquer cette série à un certain ordre. Dans le cas des neutrons thermiques, le potentiel d'interaction neutron-matière est plutôt faible. Une très bonne approximation consiste alors à ne garder que le premier terme de la série (C.18), c'est-à-dire à utiliser la fonction d'onde de l'état non perturbé pour la fonction d'onde de la source. En clair, **cette approximation traduit un processus de diffusion unique (single-scattering process) c'est-à-dire que tous les atomes de la cible voient les neutrons arriver comme si les autres atomes étaient absents. Elle est appelée (première) approximation de Born et est communément acceptée et utilisée dans la communauté des neutroniciens.**

En appliquant l'approximation de Born, nous sommes alors en mesure de calculer la fonction d'onde des neutrons diffusés à partir du potentiel d'interaction. Pour cela, il suffit de poser pour la fonction d'onde de la source :

$$\psi(\boldsymbol{r}') = \phi(\boldsymbol{r}') = e^{i\,\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}'} \qquad \textit{(C.19)}$$

En remplaçant cette expression dans (C.15), l'amplitude de diffusion devient :

$$\boxed{a(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\int e^{i\,\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}'} V(\boldsymbol{r}')\, d^3\boldsymbol{r}'} \qquad \textit{(C.20)}$$

où : $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_f$ est le vecteur de diffusion. Cette relation peut également s'écrire :

$$a(\boldsymbol{Q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_f | V(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{k}_i \rangle \qquad \textit{(C.21)}$$

Ceci est un résultat tout à fait remarquable puisqu'il stipule que l'amplitude de diffusion (élastique) est simplement proportionnelle à la transformée de Fourier du potentiel d'interaction. L'approximation de Born qui découle de la théorie des perturbations au premier ordre permet ainsi de relier très simplement l'amplitude de diffusion à une propriété intrinsèque de l'échantillon, son potentiel d'interaction $V(\boldsymbol{r})$.

Référence bibliographique

[1] D. G. Duffy, *Green's Functions with Applications*, CRC Press LLC (2001)

ANNEXE D

Diffusion cohérente et incohérente – Définition et origines

De manière générale, au cours d'une expérience de diffusion de neutrons sur un échantillon constitué d'une assemblée d'éléments diffuseurs, il faut toujours distinguer, dans le signal mesuré, l'existence simultanée de deux composantes, l'une dite cohérente et l'autre dite incohérente. Si tous les éléments diffuseurs sont strictement identiques alors toutes les amplitudes de diffusion sur chaque site j seront également identiques $a_j = a_0$. Les ondes diffusées réémises présentent alors entre elles une relation de phase définie, si bien que tous les diffuseurs participent au résultat de manière « cohérente ». L'amplitude de diffusion de chaque atome sera alors dite cohérente : $a_{coh} = a_0$.

Supposons maintenant que ces amplitudes de diffusion fluctuent de manière aléatoire de site en site. Dans le cas de la diffusion nucléaire, cette distribution statistique des amplitudes de diffusion peut par exemple trouver son origine à la fois dans la distribution isotopique des éléments mais aussi, dans l'existence d'un spin nucléaire non nul (voir par ailleurs l'**ANNEXE E**). Nous pouvons alors écrire que les amplitudes de diffusion a_j de chaque atome j fluctuent autour d'une valeur moyenne commune a_0 de la manière suivante :

$$a_j = a_0 + \Delta a_j \qquad \textit{(D.1)}$$

où par définition $\langle \Delta a_j \rangle = 0$. On peut alors schématiser notre système en considérant que chaque site atomique j est occupé par deux diffuseurs spatialement confondus :

- Un diffuseur ayant une amplitude de diffusion $a_0 = \langle a_j \rangle$ commune sur tous les sites. Cet ensemble réémet des ondes en phase qui interfèrent de telle sorte que cette amplitude de diffusion est appelée « cohérente » :

$$a_{coh} = a_0 = \langle a_j \rangle \qquad \textit{(D.2)}$$

- Un diffuseur ayant une amplitude de diffusion Δa_j qui varie de façon aléatoire, donc sans aucune corrélation d'un site à l'autre. Les ondes diffusées par deux atomes voisins seront donc aussi aléatoires et n'auront aucune cohérence de phase. Ces fluctuations (d'amplitude de diffusion) sont donc à l'origine d'un signal dit incohérent qui est caractérisé par une amplitude de diffusion dite incohérente, cette dernière étant définie comme l'écart-type de ces fluctuations :

$$a_{inc} = \sqrt{\langle \Delta {a_j}^2 \rangle} = \sqrt{\langle {a_j}^2 \rangle - \langle a_j \rangle^2} = \sqrt{\langle {a_j}^2 \rangle - {a_{coh}}^2} \qquad \textit{(D.3)}$$

La relation (D.3) permet d'écrire que la moyenne du carré de l'amplitude de diffusion a_j est simplement égale à la somme des carrés des amplitudes de diffusion cohérente et incohérente :

$$\langle {a_j}^2 \rangle = {a_{coh}}^2 + {a_{inc}}^2 \qquad \textit{(D.4)}$$

Ces amplitudes de diffusion au carré peuvent être respectivement associées à des sections efficaces différentielles de par l'équation générale (4.26). Ainsi, la section efficace différentielle partielle mesurée au cours des expériences de diffusion contient toujours deux contributions : l'une dite

cohérente définie à partir de l'amplitude de diffusion cohérente (moyenne) a_{coh} des diffuseurs donnée par l'Eq. (D.2), et l'autre dite incohérente définie à partir de a_{inc} et qui est due aux fluctuations Δa_j des amplitudes de diffusion (Eq. (D.3)) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{coh} + \left.\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right|_{inc} \qquad \textit{(D.5)}$$

Ce résultat est tout à fait général et il en est ainsi pour la diffusion élastique et inélastique.

ANNEXE E

Diffusion cohérente et incohérente due aux spins nucléaires

Dans cette annexe, nous allons établir les expressions des longueurs de diffusion nucléaire cohérente b_{coh} et incohérente b_{inc} dans le cas où la distribution des longueurs de diffusion est due au spin des noyaux. Chaque noyau de spin I non-nul possède deux valeurs différentes de longueur de diffusion b^+ et b^- suivant la valeur du moment cinétique total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{S}$ du système $\{neutron + noyau\}$: $J^+ = I + 1/2$ ou $J^- = I - 1/2$. Notons $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les états de diffusion associés respectivement à J^+ et J^-. La dégénérescence des niveaux de $\boldsymbol{J}$ est donnée par la formule : $n = 2J + 1$, si bien que nous avons des dégénérescences respectives :

$$n_+ = 2I + 2 \quad et \quad n_- = 2I \tag{E.1}$$

Si le faisceau incident de neutrons n'est pas polarisé et si les spins nucléaires de la cible sont orientés de manière aléatoire $\langle \hat{I}_j \rangle = 0$ (ce qui est en général le cas dans les gammes de température usuelles où on n'observe pas d'ordre de spins nucléaires), alors chacun des états de $\boldsymbol{J}$ est équiprobable. La probabilité $p^{\pm}$ d'avoir une diffusion $J^{\pm}$ (avec une longueur de diffusion $b^{\pm}$) est donc :

$$p^+ = \frac{n_+}{n_+ + n_-} = \frac{I+1}{2I+1} \quad et \quad p^- = \frac{n_-}{n_+ + n_-} = \frac{I}{2I+1} \tag{E.2}$$

La valeur moyenne b_0 (cohérente) de la longueur de diffusion est alors donnée en fonction du spin nucléaire I par :

$$b_{coh} = b_0 = p^+ b^+ + p^- b^- = \frac{(I+1)b^+ + Ib^-}{2I+1} \tag{E.3}$$

Calculons maintenant la longueur de diffusion incohérente b_{inc} associée au terme Δb de fluctuation des longueurs de diffusion nucléaire (voir Eq. (D.3) dans l'**ANNEXE D**) :

$$b_{inc} = \sqrt{\langle \Delta b^2 \rangle} \tag{E.4}$$

Ce terme Δb est logiquement lié à l'orientation relative du spin nucléaire $\boldsymbol{I}$ et du spin du neutron $\boldsymbol{S}$. Nous cherchons donc un opérateur du type $\widehat{\Delta b} = B\, \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I}$ où B est une constante à déterminer. En utilisant le résultat de l'Eq. (E.3), nous pouvons exprimer les valeurs propres de l'opérateur $\widehat{\Delta b}$ associées respectivement aux états de diffusion $|+\rangle$ et $|-\rangle$:

$$\begin{aligned} \widehat{\Delta b}|+\rangle &= (b^+ - b_0)|+\rangle = \frac{I}{2I+1}(b^+ - b^-)|+\rangle \\ \widehat{\Delta b}|-\rangle &= (b^- - b_0)|-\rangle = -\frac{I+1}{2I+1}(b^+ - b^-)|-\rangle \end{aligned} \tag{E.5}$$

Nous savons par ailleurs que $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont des états propres de $\boldsymbol{I}^2$ avec des valeurs propres $I(I+1)$, et des états propres de $\boldsymbol{S}^2$ associés à la valeur propre $S(S+1) = 3/4$. Sachant que $J^+ = I + 1/2$ et $J^- = I - 1/2$, les valeurs propres de $\boldsymbol{J}^2$ sont quant à elles données par :

$$\boldsymbol{J}^2|+\rangle = J^+(J^+ + 1)|+\rangle = \left(I^2 + 2I + \frac{3}{4}\right)|+\rangle$$
$$\boldsymbol{J}^2|-\rangle = J^-(J^- + 1)|-\rangle = \left(I^2 - \frac{1}{4}\right)|-\rangle \qquad \textit{(E.6)}$$

A partir de la définition de l'opérateur de moment cinétique total : $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{S}$ et en utilisant le résultat de l'Eq. (E.6), nous pouvons calculer les valeurs propres de l'opérateur $\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I}$ associées aux deux états de diffusion $|+\rangle$ et $|-\rangle$:

$$2\,\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I}|+\rangle = (\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{I}^2 - \boldsymbol{S}^2)|+\rangle = I|+\rangle$$
$$2\,\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I}|-\rangle = (\boldsymbol{J}^2 - \boldsymbol{I}^2 - \boldsymbol{S}^2)|-\rangle = -(I+1)|-\rangle \qquad \textit{(E.7)}$$

Finalement, en utilisant le résultat (E.7) et par identification avec l'Eq. (E.5), nous pouvons écrire :

$$\widehat{\Delta b} = 2B\,\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{I} \qquad \textit{(E.8)}$$

où :

$$B = \frac{b^+ - b^-}{2I + 1} \qquad \textit{(E.9)}$$

Ainsi, de manière générale, la longueur de diffusion nucléaire à considérer pour des noyaux de spin I non-nuls s'écrit sous la forme :

$$\hat{b} = b_0 + \widehat{\Delta b} = b_0 + B\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{I} \qquad \textit{(E.10)}$$

A noter que dans le cas le plus général, b_0 et B sont complexes (la partie imaginaire traduisant un phénomène d'absorption).

La longueur de diffusion nucléaire incohérente est alors donnée par la relation :

$$b_{inc} = \sqrt{\langle \widehat{\Delta b}^2 \rangle} = \sqrt{B^2 \langle \boldsymbol{I}^2 \rangle} = \sqrt{I(I+1)}|B| = \frac{\sqrt{I(I+1)}}{2I+1}|b^+ - b^-| \qquad \textit{(E.11)}$$

Nous constatons que la longueur de diffusion incohérente des noyaux est proportionnelle à la valeur absolue de B, c'est-à-dire à la différence entre les longueurs de diffusion b^+ et b^-.

Un noyau qui admet une des plus grandes différences entre ces deux longueurs de diffusion est le noyau d'hydrogène ($I = 1/2$) : $b^+ = 10{,}82\ fm$ et $b^- = -47{,}42\ fm$ [1]. Sa longueur de diffusion cohérente est donc égale à : $b_{coh} = -3{,}74\ fm$ (Eq. (E.3)), tandis que sa longueur de diffusion incohérente est très grande : $b_{inc} = 25{,}22\ fm$ (Eq. (E.11)). Pour éviter d'avoir à faire à une telle diffusion incohérente, il est souvent préférable dans les expériences de diffusion de neutrons, d'utiliser des échantillons deutérés, c'est-à-dire pour lesquels l'hydrogène a été substitué par son isotope naturel, le deutérium. Ce noyau ($I = 1$) admet en effet des longueurs de diffusion : $b^+ = 9{,}53\ fm$ et $b^- = 0{,}97\ fm$ [1] si bien que sa longueur de diffusion incohérente : $b_{inc} = 4{,}04\ fm$ est nettement plus petite que celle de l'hydrogène.

Référence bibliographique

[1] V. F. Sears, *Neutron News* 3, 26 (1992)

Résumé

Un des enjeux majeurs dans le domaine du magnétisme moléculaire est de mieux comprendre et prévoir, dans les composés à base moléculaire, les corrélations qui existent entre les propriétés structurales (modulables à partir de méthodes de synthèse de type « bottom-up ») et les propriétés magnétiques. En particulier, la compréhension et la maîtrise de l'anisotropie magnétique à l'échelle locale est primordiale, notamment en vue de concevoir des molécules-aimants avec de plus hautes températures de blocage. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'organise autour de deux grands axes. La première partie se concentre sur la détermination et la caractérisation de l'anisotropie magnétique locale dans des complexes moléculaires d'ions de transition de faible nucléarité. La diffraction de neutrons polarisés (PND) nous a permis, pour la première fois, de mettre clairement en évidence le tenseur de susceptibilité magnétique locale dans un complexe moléculaire mononucléaire de Fe^{3+} Bas-Spin ainsi que dans deux complexes, mononucléaire et dinucléaire, de Co^{2+} Haut-Spin. Cette approche novatrice mène à l'établissement de relations magnéto-structurales claires et directes, en reliant les directions magnétiques locales propres à l'environnement de coordination des ions métalliques et en particulier aux axes locaux de distorsion. Nous avons également mené l'étude originale d'un complexe à transition de spin thermo-induite de Mn^{3+} par diffusion inélastique de neutrons (INS) dans les deux phases Haut-Spin (HS) et Bas-Spin (BS). Cette étude nous a conduits à la proposition d'un modèle d'hamiltonien de spin anisotrope dans les deux états HS et BS, en relation avec la structure du complexe. Dans une seconde partie plus exploratoire de la thèse, nous avons mené une étude complète des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules ferromagnétiques d'analogue du bleu de Prusse $CsNiCr$, par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Les effets de taille, d'organisation et de concentration sur leurs propriétés superparamagnétiques ont ainsi été clairement mis en évidence. En particulier, nous avons mis en exergue, pour les particules de plus petite taille (5 nm de diamètre), une contribution magnétique qui résulte de la manifestation d'un phénomène collectif, tandis que celles de plus grande taille (28 nm de diamètre) apparaissent être dans un état complètement multidomaine.

Abstract

One of the major issues in the field of molecular magnetism is to better understand and predict the correlations between the structural properties of molecule-based compounds and their magnetic properties, all of which may be tunable using "bottom-up" synthesis methods. In particular, the understanding and control of the magnetic anisotropy at the atomic scale is essential, especially with the aim to design Single-Molecule Magnets (SMM's) with higher blocking temperatures. In this context, this thesis work is focused on two mains subjects. The first part deals with the determination and the characterization of the local magnetic anisotropy in low-nuclearity molecular complexes based on transition ions. Polarised neutron diffraction (PND) allows us, for the first time, to directly access the local susceptibility tensor in a Low-Spin Fe^{3+} mononuclear complex as well as in two, mononuclear and dinuclear, High-Spin Co^{2+} complexes. This innovative approach leads to the establishment of unique and direct magneto-structural correlations, by relating the local magnetic principal directions with the coordination environment of the metallic ions and, in particular, with the local distortion axes. We have also carried out an original investigation by inelastic neutron scattering (INS) of a Mn^{3+} thermo-induced spin-transition compound in both High-Spin (HS) and Low-Spin (LS) states. On the basis of this study, we were able to propose an anisotropic spin-Hamiltonian model in both HS and LS phases, and their relationships with the structure of the molecule are discussed. In a second more exploratory part of the thesis, we have performed by small-angle neutron scattering (SANS) a complete study of the structural and magnetic properties of Prussian blue analogues (PBA) ferromagnetic nanoparticles $CsNiCr$. The effects of size, organization and concentration on their superparamagnetic properties have been clearly highlighted. In particular, a strong magnetic contribution has been observed for the smallest particles (5 nm diameter) which results from the manifestation of a collective process, while the biggest (28 nm diameter) appear to be in a multi-domain state.