



**HAL**  
open science

# DYNAMIQUE QUANTIQUE DE RETOURNEMENT D'AIMANTATION DANS DES MOLECULES - AIMANT COUPLEES

Raluca Tiron

► **To cite this version:**

Raluca Tiron. DYNAMIQUE QUANTIQUE DE RETOURNEMENT D'AIMANTATION DANS DES MOLECULES - AIMANT COUPLEES. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00010428v2

**HAL Id: tel-00010428**

**<https://theses.hal.science/tel-00010428v2>**

Submitted on 11 Oct 2005

**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 JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1  
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THESE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : physique  
Présentée et soutenue publiquement

par

Raluca TIRON

Le 5 Juillet 2004

---

**DYNAMIQUE QUANTIQUE DE RETOURNEMENT D'AIMANTATION  
DANS DES MOLECULES - AIMANT COUPLEES**

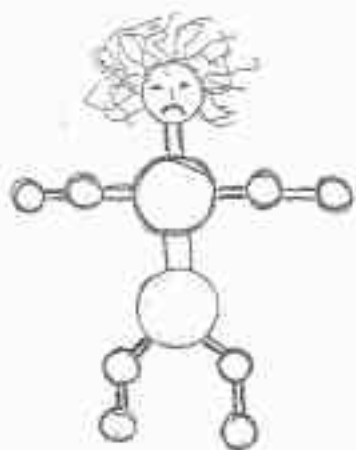
---

COMPOSITION DU JURY :

M. Frank HEKKING, président;  
M. Marc DRILLON, rapporteur ;  
M. Michel VERDAGUER, rapporteur ;  
Mme. Claudine LACROIX, examinatrice ;  
M. Wolfgang WERNSDORFER, directeur de thèse ;

Thèse préparée au **Laboratoire Louis Néel**  
*Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) – Grenoble*  
*B. P. 166, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 09*

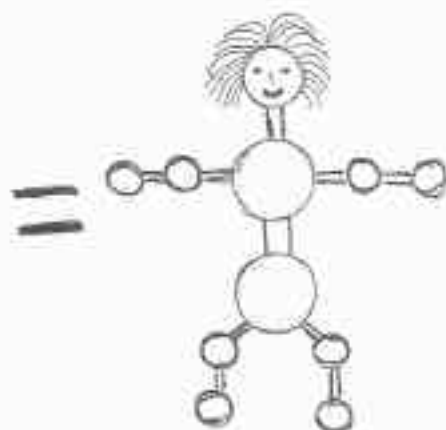




Molécule  
ébouriffée



Peigne quantique



Molécule  
coiffée

*Une idée d'Edgar Bonnet.*



***À ma famille  
Familiei mele***



## Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire Louis Néel à Grenoble. Je remercie vivement les deux équipes de direction, Mme. C. Lacroix, M. Y. Souche, et respectivement M. J. Cibert, M. P. Molho, pour leur accueil chaleureux.

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour leurs questions et leurs commentaires et notamment à Frank Hekking pour en avoir été le président. Je tiens à remercier spécialement Michel Verdaguer, qui a accepté d'être rapporteur. Je le remercie pour sa gentillesse, et pour la lecture attentive de mon manuscrit. Marc Drillon a accepté d'être rapporteur et je le remercie pour cela.

Claudine Lacroix a accepté d'être examinatrice de mon travail, je la remercie pour cela, ainsi que pour ses encouragements et pour avoir toujours été présente pour répondre à mes questions.

Un grand merci à Wolfgang Wernsdorfer qui m'a encadré et supporté au cours de ce travail. Je le remercie pour son enthousiasme, sa gentillesse et la confiance qu'il m'a accordées. Je le remercie de m'avoir initiée à ce monde passionnant qu'est la recherche et d'avoir toujours pris le temps de m'aider.

J'ai par ailleurs conscience des facilités financières dont j'ai bénéficié. Cela m'amène à préciser que ce travail a été financé dans le cadre du contrat européen de recherche MolNanoMag.

Très importantes pour le bon déroulement de ma thèse ont été les collaborations et les discussions avec des spécialistes reconnues en nanomagnétisme et en chimie macromoléculaire. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma gratitude et du respect de leurs qualités.

Je voudrais remercier tout particulièrement George Christou et Nuria Aliaga Alcade de l'Université de Floride (Etats unies) qui nous ont fourni les cristaux de Mn<sup>4+</sup> sans lesquels cette thèse n'existait pas !



Je remercie également Michel Verdaguer et Valerie Marvaud de l'Université Paris Jussieu, pour le CrNi2 mais aussi pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et m'avoir initiée, avec patience dans le monde de la chimie.

Je tiens à remercier sincèrement les pôles techniques du laboratoire Louis Néel et en particulier celui de magnétométrie qui a contribué de proche à l'aboutissement de ce travail. Un énorme merci donc à Eric Eyraud, Didier Dufeu, Jean Sébastien Pelle, Bartosz Zalinski, mais aussi Laurent Del Ray et Richard Haittel.

Je suis également reconnaissante envers les divers chercheurs du milieu grenoblois : Bernard Barbara, Rafik Ballou, Benjamin Canals, Gilles Gaudin.

J'adresse ici un merci particulier à Edgar pour la lecture très soignée de ce manuscrit, mais aussi pour sa patience sans faille et son soutien. Ma sympathie et mon amitié vont aussi à Philippes David. Merci pour ta gentillesse infinie.

Merci à Veronique Richard, Sabine Domingues et Elian Foret pour leur patience sans limites et leur disponibilité. C'est incroyable le nombre de problèmes qu'elles sont capables de résoudre avec le sourire !

J'ai eu le plaisir de travailler ces trois années dans une excellente ambiance entretenue à la fois par les permanents et les thésards du laboratoire Louis Néel. Certaines d'entre eux sont devenues bien plus que des collègues de bureaux et je leur remercie ici. Merci à tous les thésards et tous les post-doc, en particulier ce qui ont peuplés le laboratoire le week-end pour mieux rompre la solitude des couloirs : Christophe, Romain, Mustapha, Manu, Florent et Baptiste, mais aussi Clarisse, Bogdana, Maged.

Je remercie aussi ma famille et mes amis qu'ils soient sur Grenoble ou ailleurs, pour leur soutien et leurs encouragements indispensables au déroulement de cette thèse.

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>7</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
PRÉSENTATION DU SUJET ET MOTIVATION DU TRAVAIL.....	13
PRÉSENTATION DU MANUSCRIT .....	15
<b>CHAPITRE I. L'EFFET TUNNEL .....</b>	<b>19</b>
I.1. MOTIVATIONS POUR L'ÉTUDE DE L'EFFET TUNNEL DE L'AIMANTATION .....	19
I.2. PRINCIPE DE L'EFFET TUNNEL .....	20
I.3. EFFET TUNNEL DE L'AIMANTATION : DESCRIPTION SIMPLE.....	22
<b>CHAPITRE II. LES MOLÉCULES AIMANTS .....</b>	<b>25</b>
<i>INTRODUCTION .....</i>	<i>25</i>
II.1. DÉFINITION D'UNE MOLÉCULE AIMANT.....	27
II.2. HAMILTONIEN DE SPIN – BARRIÈRE D'ANISOTROPIE.....	29
<i>II.2.1. Hamiltonien diagonal .....</i>	<i>29</i>
<i>II.2.2. Termes transverse - Effet tunnel .....</i>	<i>31</i>
<i>II.2.3. Barrière d'énergie .....</i>	<i>32</i>
II.3. DYNAMIQUE LANDAU-ZENER-STÜCKELBERG .....	33
II.4. REMARQUE SUR L'ÉCART TUNNEL .....	35
II.5. DIFFÉRENTS RÉGIMES THERMIQUES .....	36
<i>II.5.1. À haute température – activation thermique .....</i>	<i>36</i>
<i>II.5.2. À basse température – effet tunnel dans l'état fondamental.....</i>	<i>37</i>
<i>II.5.3. Régime intermédiaire – Effet tunnel thermiquement activé.....</i>	<i>37</i>
II.6. OSCILLATIONS DE L'ÉCART TUNNEL – PHASE DE BERRY .....	38
II.7. PARITÉ DE SPIN.....	41
II.8. EFFETS DE L'ENVIRONNEMENT ET DÉCOHÉRENCE.....	42
<i>II.8.1. Interactions spin – spin.....</i>	<i>42</i>
<i>II.8.2. Bain de spin, distribution dipolaire, distribution hyperfin .....</i>	<i>44</i>
<i>CONCLUSION .....</i>	<i>48</i>
<b>CHAPITRE III. LE DIMÈRE MOLÉCULAIRE (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</b>	<b>49</b>
<i>INTRODUCTION .....</i>	<i>49</i>
III.1. LE SYSTÈME MOLÉCULAIRE (Mn <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	51

III.1.1. Structure cristallographique du dimère .....	51
III.1.2. Origine chimique de l'échange.....	52
III.1.3. Estimations théoriques du couplage et de l'anisotropie .....	53
III.1.4. Interaction d'échange.....	53
III.1.5. Trois échantillons dimériques différents .....	55
III.1.6. Interaction dipolaire.....	57
III.2. L'HAMILTONIEN À DEUX MOLÉCULES .....	60
III.2.1. Hamiltonien de la molécule unique : rappel .....	60
III.2.2. Hamiltonien à deux molécules.....	60
III.2.3. Diagramme Zeeman à deux molécules.....	63
III.3. ANALYSE DU DIAGRAMME D'ÉNERGIE .....	65
III.3.1. Nature du couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.....	65
III.3.2. La constante de couplage et d'anisotropie.....	66
III.3.3. L'écart tunnel en champ nul.....	67
III.3.4. Couplage longitudinal, couplage transverse.....	69
III.3.5. Indexation des états. Différents types de croisements des niveaux .....	70
III.4. DYNAMIQUE LANDAU-ZENER.....	72
III.5. ACTION DES DIFFÉRENTS OPÉRATEURS SUR L'HAMILTONIEN. TRANSITIONS PERMISES .....	73
III.5.1. L'anisotropie transverse.....	73
III.5.2. Le champ transverse.....	73
III.5.3. Le couplage transverse.....	74
III.5.4. Le champ dipolaire.....	74
III.6. LE RÉGIME THERMIQUEMENT ACTIVÉ .....	76
CONCLUSION.....	77
<b>CHAPITRE IV. EFFET TUNNEL DANS UN DIMÈRE ISOLÉ DE (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.....</b>	<b>81</b>
INTRODUCTION.....	81
IV.1. LE SYSTÈME MOLÉCULAIRE Mn <sub>4</sub> .....	83
IV.1.1. Structure cristallographique.....	83
IV.1.2. Cycle d'hystérésis. Modèle à une molécule.....	85
IV.1.3. Identification des résonances d'une seule molécule.....	85
IV.1.4. Effets de la vitesse du balayage de champ et de la température .....	87
IV.1.5. Les limites du modèle .....	88
IV.2. LE DIMÈRE MOLÉCULAIRE.....	89
IV.2.1. Cycles d'hystérésis. ....	89
IV.2.2. Identification des résonances .....	90
IV.2.3. Effet de la vitesse de balayage du champ et de la température.....	91
IV.2.4. Corrélation des transitions.....	92
IV.2.5. Une molécule – deux molécules. Modèle des peignes.....	93
IV.2.6. Cycles mineurs. Constante d'anisotropie et de couplage.....	96
IV.2.7. Susceptibilité magnétique.....	97
IV.3. INTRICAUTION QUANTIQUE.....	99
IV.3.1. Mise en évidence des résonances (5') et (5'').....	99
IV.3.2. Creusement de trou (hole digging).....	101
IV.3.3. Cycles spéciaux.....	104
IV.3.4. Distribution de l'échange et non de l'anisotropie.....	107
IV.3.5. Couplage quasi-isotrope.....	109
IV.3.6. Résultats confirmés par EPR.....	110

CONCLUSION .....	111
<b>CHAPITRE V. MOLÉCULE DE <math>Mn_4</math>. RELAXATIONS CROISÉES .....</b>	<b>113</b>
INTRODUCTION .....	113
V.1. EFFET TUNNEL À PLUSIEURS SPINS. RELAXATIONS CROISÉES .....	115
V.1.1. Faible couplage ferromagnétique.....	116
V.1.2. Relaxations croisées.....	118
V.1.3. Corrélacion des transitions .....	120
V.1.4. Parité des transitions.....	121
V.1.5. Le diagramme complet.....	122
V.1.6. Résonances croisées thermiquement activées.....	124
CONCLUSION .....	126
<b>CHAPITRE VI. RÉSEAU TRIDIMENSIONNEL DE MOLÉCULES AIMANTS.....</b>	<b>127</b>
INTRODUCTION .....	127
VI.1. CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE .....	129
VI.2. COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE ; DYNAMIQUE ET DEPENDENCE EN TEMPÉRATURE.....	131
VI.3. COUPLAGE D'ÉCHANGE $J, J'$ – MODÈLE DES PEIGNES.....	132
VI.4. CYCLES MINEURS – STRUCTURE FINE DES MARCHES .....	135
VI.5. CYCLES MINEURS – CORRÉLACION DES HAUTEURS DES SAUTS .....	137
VI.6. SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE.....	139
CONCLUSION .....	140
<b>CHAPITRE VII. <math>CRNi_2</math> – STRUCTURE FERROMAGNÉTIQUE CANTÉE .....</b>	<b>142</b>
INTRODUCTION .....	142
VII.1. PRÉSENTATION DU SYSTÈME .....	143
VII.2. COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE .....	146
VII.2.1. Réponse magnétique : deux directions particulières .....	146
VII.2.2. Modèle.....	148
VII.2.3. Comparaison des trois échantillons.....	151
CONCLUSION .....	153
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>155</b>
<b>ANNEXE I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>161</b>
INTRODUCTION .....	161
I.1. MAGNÉTOMÈTRE À MICRO-SQUID.....	163
I.1.1. Le cryostat.....	164
I.1.2. Principe et protocole de mesure .....	164
I.2. MAGNÉTOMÈTRE À MICRO-SONDE DE HALL .....	166
I.3. MAGNÉTOMÈTRE CONVENTIONNEL À SQUID.....	168
I.3.1. Extraction conventionnelle .....	168
I.3.2. Susceptibilité alternative.....	170
I.3.3. Échantillon vibrant .....	170
I.3.4. Conclusion .....	170
I.4. COMPARAISON DES TROIS TECHNIQUES.....	171
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>173</b>



# Introduction

## Présentation du sujet et motivation du travail

La physique mésoscopique, c'est-à-dire l'étude des phénomènes quantiquement cohérents à une échelle bien supérieure à celle de l'atome, a permis de mettre en évidence des phénomènes nouveaux comme la cohérence de phase. Elle a mis en avant des problèmes fondamentaux, comme l'effet des interactions électroniques et du désordre dans des systèmes confinés. Le développement récent des techniques de nanofabrication permet de créer des systèmes artificiels comme les fils et les points quantiques, dans lesquels ces problèmes fondamentaux apparaissent sous un angle nouveau. Ces structures sont susceptibles d'applications importantes comme les ordinateurs quantiques et la nanoélectronique mais pour cela il est important de comprendre l'origine des limitations de la cohérence de phase. Dans le domaine du magnétisme, de telles études ont connu récemment de spectaculaires développements.

L'interprétation des résultats expérimentaux sur les propriétés magnétiques a longtemps buté sur des difficultés liées à la qualité des échantillons, ceux-ci étant souvent des systèmes composites. Ces problèmes ont été gommés par l'apparition d'une nouvelle classe de composé, fruit de la chimie moléculaire : les clusters magnétiques. Les molécules aimants sont des molécules identiques, placées dans une structure cristalline. Il n'y a donc pas de distribution de taille (comme dans le cas des nanoparticules, par exemple), d'orientation ou de barrière d'anisotropie. Enfin, la synthèse chimique permet des variations quasi infinies de ces composés. Il est important de remarquer qu'il existe souvent plusieurs variantes du même système moléculaire, suivant le solvant utilisé et la nature des ligands. Des faibles changements des distances interatomiques induisent des changements de la barrière d'anisotropie ou de la constante d'échange et permettent d'étudier un phénomène physique particulier en choisissant des systèmes modèles parfaitement caractérisés.

Ces systèmes peuvent être divisés en deux classes principales : les systèmes contenant des ions magnétiques (appelés précurseurs magnétiques) et ceux qui n'en contiennent pas. Dans ce dernier cas, le magnétisme est issu des électrons non appariés. Cependant le moment à saturation et la température de Curie restent en général assez bas. D'intenses recherches sont menées dans

ce domaine, afin d'améliorer les caractéristiques de ces ferromagnétiques purement moléculaires.

Au cours de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à la première catégorie de systèmes moléculaires magnétiques. En particulier les systèmes moléculaires se montre bien adaptés à l'étude du retournement par effet tunnel du moment magnétique à travers une barrière d'anisotropie. Dès le début, les résultats ont été spectaculaires. Au cours des dernières années le champ d'étude concernant les aimants moléculaires a présenté un développement remarquable. La croissance explosive de ce domaine pluridisciplinaire est aussi reflétée par le nombre de plus en plus grand de chercheurs et de disciplines impliquées, tout comme une augmentation très importante des travaux publiés dans les revues les plus importantes.

Le groupe de Grenoble (au sein duquel ce travail s'est déroulé), mondialement reconnu dans l'étude des effets quantiques du magnétisme des systèmes nanoscopiques, a été l'un des pionniers dans la caractérisation de l'aspect quantique des relaxations tunnel dans les grandes particules magnétiques, puis dans les agrégats moléculaires. Le magnétisme moléculaire a débuté dans les années 90 avec l'étude de deux systèmes modèles, aujourd'hui consacrés, les biens connus  $Mn_{12}$  et  $Fe_8$ . Ces systèmes ont été les premiers à montrer de brusques sauts, dûs à l'effet tunnel, dans les cycles d'hystérésis. Plus récemment est apparu un nouveau système :  $Mn_4$ , système qui sera analysé dans ce travail de thèse. Parmi les comportements quantiques recherchés, les plus frappants sont l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel et les oscillations de la fonction d'onde en fonction du temps : la cohérence quantique. La cohérence quantique n'a pas encore été observée de façon évidente. Le résultat central de cette thèse est la mise en évidence des états intriqués des deux molécules, et donc un important pas en avant dans la recherche de la cohérence. Jusqu'à présent, les aimants moléculaires ont été considérés comme des molécules dont les spins sont isolés les uns des autres, le seul effet de l'environnement étant celui du champ dipolaire. Un autre résultat de cette thèse porte sur l'influence des interactions inter-moléculaires (ici principalement des interactions d'échange) sur l'effet tunnel.

Le fil conducteur de cette thèse est l'étude des différents effets du couplage intermoléculaire sur la relaxation de l'aimantation dans des aimants moléculaires. Dans ce but, nous avons utilisé différents systèmes moléculaires : des molécules isolées de  $Mn_4$ , deux familles de dimères moléculaires ( $Mn_4$ )<sub>2</sub>, l'un sans couplage interdimer, l'autre avec un empilement des molécules plus compact et avec couplage interdimer, et un système moléculaire  $CrNi_2$ , pour lequel la barrière d'énergie est trop faible pour que le mécanisme de retournement de l'aimantation soit l'effet tunnel, même si le couplage intermoléculaire reste de même ordre de grandeur que pour les autres systèmes. Ces systèmes nous ont permis de mettre en évidence des nouveaux mécanismes de retournement de l'aimantation : les relaxations croisées, le champ de décalage (Exchange bias) mais aussi d'étudier le magnétisme d'un système ferromagnétique canté.

## Présentation du manuscrit

Le manuscrit est structuré en deux parties distinctes.

Dans la première partie, nous donnons quelques repères théoriques sur le magnétisme moléculaire qui seront utilisés dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Cette partie est structurée en trois chapitres.

- Le premier chapitre présente de manière générale l'effet tunnel : les motivations pour étudier ce phénomène, le principe, et finalement le cas particulier de l'effet tunnel de l'aimantation.
- Le deuxième chapitre fixe le cadre général du magnétisme moléculaire. Dans ce chapitre nous vous présentés les outils nécessaires à l'interprétation du comportement d'une molécule unique ainsi que les résultats les plus marquants qui ont été mis en évidence dans ce domaine les dernières années. C'est un chapitre avec un fort caractère bibliographique.
- Le troisième chapitre porte sur le système particulier du dimère moléculaire. Dans un premier temps, nous présentons la structure cristallographique de ces systèmes, en détaillant l'origine chimique de l'échange ; l'interaction dipolaire est estimée. Nous introduisons pour la première fois les outils nécessaires pour caractériser de tels systèmes : l'hamiltonien à deux molécules. Ce chapitre donne tous les outils théoriques nécessaires à la caractérisation de tels systèmes : le diagramme d'énergie est construit et l'influence des différents opérateurs présentée. Le passage de la molécule unique vers le dimère moléculaire et son influence sur les différents croisements des niveaux sont étudiés. Les effets du type du couplage (ferro ou anti-ferromagnétique, ou encore isotrope au anisotrope) sont aussi analysés à partir de la diagonalisation exacte de l'hamiltonien. Finalement on prédit théoriquement l'effet de la température.

La deuxième partie présente les résultats expérimentaux ; elle est structurée en quatre chapitres, qui suivent le fil conducteur de la thèse : l'analyse des effets de couplage sur l'effet tunnel dans les aimants moléculaires.

- Dans le chapitre IV, nous appliquons les modèles théoriques introduits antérieurement sur le dimère moléculaire. Mais avant de commencer nous présenterons le comportement d'une molécule unique. Dans ce but, nous avons choisi une molécule de  $Mn_4$  qui a une constante d'anisotropie proche de chaque unité du dimère. Le comportement de cette molécule, en fonction de température et de la vitesse de balayage est étudié. Le modèle à un seul spin n'explique pas entièrement le comportement de ce système. Nous nous contentons de remarquer dans ce chapitre qu'une molécule unique présente des sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis, sauts qui correspondent à l'effet tunnel du spin entre différents états propres. Nous revenons sur les limites du modèle dans un chapitre suivant. Il faut simplement retenir que pour une molécule unique le premier saut d'aimantation apparaît en champ nul. Il correspond à l'effet tunnel entre les états spin up et



spin down. Ce n'est plus le cas du dimère moléculaire. Par la suite, nous présenterons un cristal moléculaire qui est un dimère moléculaire  $(Mn_4)_2$ . Nous montrerons que le couplage d'échange se traduit comme un champ moléculaire supplémentaire (« exchange bias ») qui décale les transitions du dimère par rapport aux transitions d'une molécule unique. Le résultat important de ce chapitre, et peut-être le plus important de ce travail de thèse, est la mise en évidence des états propres du dimère, qui provient de l'intrication quantique des états propres de chaque molécule. Nous prouverons également qu'il existe une distribution de la constante de couplage, et que le couplage à l'intérieur du dimère est quasi isotrope. Pour aboutir à ce résultat nous avons utilisé une technique expérimentale spéciale qui combine à la fois la technique de « hole digging » et celle des cycles mineurs.

- Le chapitre V présente le système moléculaire  $Mn_4$ , utilisé en début du chapitre précédent pour mettre en évidence le comportement d'une molécule unique. Dans un premier temps, le comportement magnétique peut être expliqué, en utilisant le hamiltonien associé à un spin géant isolé. Mais de faibles interactions intermoléculaires sont à l'origine d'un nouveau mécanisme de relaxation de l'aimantation : les relaxations croisées spin-spin (« spin spin cross relaxation »), mécanisme différent du chemin d'échange présent dans le cas du dimère.

- Le chapitre VI porte sur un réseau tridimensionnel d'aimants moléculaires : il s'agit d'un système dimérique  $(Mn_4)_2$  pour lequel, outre le couplage entre les deux molécules interdimer, il existe de faibles couplages d'échange entre dimères voisins. Dans ce système l'effet tunnel n'est pas détruit, mais les couplages d'échange se manifestent dans des champs moléculaires supplémentaires, qui sont à l'origine d'une structure fine de chaque marche, en quatre sauts équidistants, corrélés. Ce système permet de généraliser le modèle du dimère.

- Le chapitre VII porte sur l'exemple d'un aimant moléculaire qui à basse température n'a plus un comportement quantique mais classique. Même si le couplage intermoléculaire reste suffisamment faible, on a dépassé la frontière du monde mesoscopique et on est passé dans la dimension macroscopique. Le cristal présente des molécules qui possèdent deux orientations. Cela fait de ce système un modèle pour l'étude des matériaux ferromagnétiques cantés.

Les trois principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont présentées en annexe, pour garder le fil conducteur entre la présentation des prévisions issues des modèles théoriques et les résultats expérimentaux. Dans un premier temps, nous donnons une description générale de la technique de micro-SQUID, du cryostat utilisé, ainsi que le principe de mesure de ce magnétomètre très performant. Dans un deuxième temps, le magnétomètre à microsonde de Hall est présenté : son principe de mesure et le dispositif expérimental. Et finalement, nous abordons la technique du SQUID commercial Quantum Design, magnétomètre récemment installé au laboratoire.

**Première partie**

**Aspects théoriques**



# Chapitre I. L'effet tunnel

L'effet tunnel est l'une des conséquences les plus spectaculaires de la mécanique ondulatoire introduite dans les années 1923-1927 essentiellement par Louis de Broglie et Erwin Schrödinger. À l'origine de cet effet se trouve la dualité onde-corpuscule.

L'effet tunnel est à la base de plusieurs phénomènes et dispositifs expérimentaux. Entre les exemples les plus significatifs on rappelle le microscope à émission de champ, la radioactivité  $\alpha$ , propriétés de transport entre deux solides conducteurs, semi-conducteurs: la jonction P-N de Leo Esaki, le microscope à effet tunnel.

Si l'effet tunnel d'une particule à travers une barrière est un phénomène connu et étudié de façon théorique et expérimentale depuis très longtemps, il n'est pas de même pour l'effet tunnel de spin dont l'étude expérimentale n'a débuté que depuis trente ans. Cependant les motivations sont nombreuses, à la fois fondamentales pour la compréhension de ce phénomène purement quantique, mais aussi pratiques et techniques dans le but de comprendre la physique qui régit les systèmes magnétiques quand on diminue leur taille afin d'augmenter la densité dans l'enregistrement magnétique.

Le retard pris dans l'étude de ce phénomène est sans nul doute dû aux difficultés soulevées. Difficulté théorique car on traite ici l'effet tunnel dans l'espace des angles d'une grandeur discrète. Mais aussi et surtout difficultés expérimentales car les systèmes jusqu'alors étudiés étaient des systèmes composites et l'interprétation des résultats était souvent sujette à caution. Ces difficultés ont été en grande partie gommées par l'apparition d'une nouvelle classe de systèmes : les molécules-aimants (single molecule magnets).

## I.1. Motivations pour l'étude de l'effet tunnel de l'aimantation

Premièrement du point de vue technique, la miniaturisation des éléments de stockage, qu'ils soient électroniques ou magnétiques, a eu pour conséquence que le prix du stockage d'un méga-octet de données est passé de 15 000 euros à 1 euro au cours de ces trente dernières années. Dans le même temps, la taille par bit a diminué d'un facteur gigantesque :  $10^7$ . Pourtant ces dispositifs

de stockage sont encore de nos jours macroscopiques et ils contiennent au mieux des millions d'atomes. Pour continuer à diminuer la taille de ces éléments, on cherche à coder l'information sur des particules de plus en plus petites. L'effort se concentre actuellement sur des nano-plots magnétiques, mais la possibilité de pouvoir utiliser une seule molécule pour ce codage reste énormément étudiée dans le but de descendre vers une échelle atomique. Pour de telles avancées, les progrès spectaculaires faits ces dernières années dans la production et la caractérisation d'éléments mesoscopiques sont absolument indispensables. Comme les éléments de stockage jusqu'à présent étaient de taille macroscopique, la physique qui les caractérisait était la physique classique. Quand la taille des éléments commence à diminuer, des phénomènes commencent à apparaître que seule la physique quantique peut aider à comprendre. Si, par exemple, les dispositifs de stockage magnétique deviennent trop petits, la relaxation de l'aimantation peut devenir trop rapide à cause de l'effet tunnel, et l'information est perdue. L'étude de ce phénomène et des paramètres qui le contrôlent doit permettre de remonter ce problème.

Deuxièmement de point de vue fondamental, l'étude du monde mesoscopique fascine les physiciens. Il se fait notamment à travers l'observation des phénomènes quantiques à l'échelle macroscopique. Entre ces phénomènes on rappelle la supraconductivité ou la superfluidité de l'hélium, mais aussi l'étude de déphasage de la fonction d'onde dans une jonction Josephson, dû au passage par effet tunnel à travers une barrière, ou encore l'existence des courants permanents dans de petits anneaux conducteurs. Deux des manifestations les plus remarquables sont l'effet tunnel à travers une barrière, interdit en physique classique, et l'oscillation en fonction du temps de la fonction d'onde entre deux états. Dans le cas où ces phénomènes concernent des grandeurs macroscopiques, on parle de MQT ou « Macroscopic Quantum Tunneling » et MQC « Macroscopic Quantum Coherence ». Ce sont ces deux effets qui ont été cherchés dans le cas du magnétisme, la grandeur macroscopique étant alors l'aimantation. La MQT a commencé et s'est fortement développée avec l'étude d'aimants moléculaires. Par contre, il n'existe encore que de rares articles sur la MQC. C'est aussi autour de ces deux phénomènes que ce travail de thèse se construit.

## I.2. Principe de l'effet tunnel

L. de Broglie a spécifié les caractéristiques des ondes associées à une particule en mouvement en leur attribuant une longueur d'onde et une fréquence et Schrödinger a déterminé l'équation d'onde permettant d'étudier leur comportement. Si la particule a une masse  $m$  et une vitesse  $v$ , la longueur d'onde de l'onde associée est donnée par  $\lambda = h/mv$ , où  $h$  est la constante de Planck, qui vaut  $10^{-34}$  J s, et qui est donc infiniment petite. Il faut donc également que la masse  $m$  de la particule considérée soit faible pour que les longueurs d'onde soient perceptibles ; on ne peut observer les effets ondulatoires des particules que dans le monde microscopique.

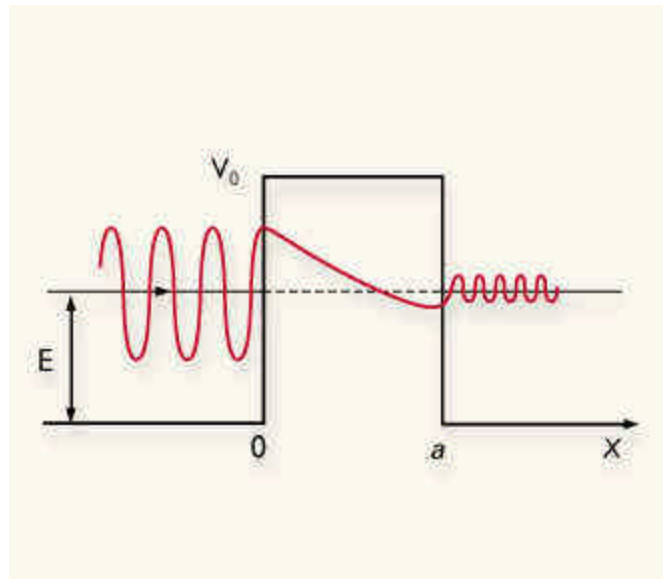


Figure I-1 : Principe de l'effet tunnel. Un électron heurtant la barrière de potentiel  $V_0$  rebrousse chemin. L'onde associée pénètre dans la barrière de largeur  $a$  et, quoique s'atténuant rapidement, elle peut traverser les barrières minces.

L'électron correspond bien aux exigences imposées par la relation de de Broglie puisque sa masse vaut  $10^{-30}$  kg. Considérons alors la situation représentée sur la Figure I-1. Un électron se déplace de la gauche vers la droite suivant l'axe OX ou encore une onde progresse dans cette direction. L'électron rencontre une «barrière» de potentiel sur laquelle il «se cogne» et il rebrousse chemin, ne pouvant pénétrer dans la barrière. Pour l'onde associée, la situation n'est pas si radicale, l'onde ne s'arrêtant pas en un point précis. Ne pouvant se propager dans la barrière, son amplitude décroît très vite sur une distance de quelques angströms. Cependant, si la barrière de potentiel est très mince (quelques angströms), l'onde, quoique d'amplitude très faible, pourra passer à travers la barrière de potentiel et se propager à nouveau dans la direction OX. C'est cette traversée de barrière de potentiel, sorte d'effet passe-muraille pour l'électron, qui représente l'effet tunnel. En quelque sorte, l'électron heurtant la barrière voit apparaître parfois devant lui comme un tunnel qui lui permet de la traverser sans que cela lui coûte de l'énergie. L'effet tunnel est élastique. La probabilité de franchir la barrière décroît exponentiellement avec la largeur de la barrière mais aussi avec la racine carrée de la hauteur de la barrière et de la masse. Plus le système est grand, plus cette probabilité devient exponentiellement faible. Dans des systèmes macroscopiques, cette probabilité est nulle et l'effet tunnel est supprimé. Dans des systèmes mesoscopiques grands devant les dimensions microscopiques, de tels phénomènes quantiques peuvent subsister et être observables.

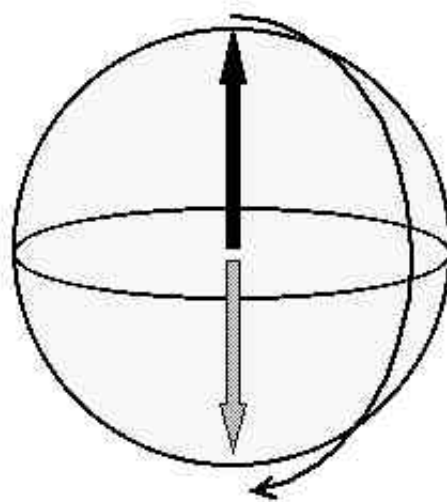
Leur compréhension nécessite donc une analyse en termes d'onde et n'a pas d'explication en termes de particule. En ce sens, on dit parfois que c'est un effet purement quantique. De manière plus générale, tout effet physique qui ne peut s'expliquer que par la mécanique quantique est une sorte d'effet tunnel. Pour insister davantage sur la description de cet effet, on peut considérer une analogie optique. Une onde lumineuse pénètre dans un prisme et se réfléchit totalement sur l'une

de ses faces. Si on amène très près de cette face un autre prisme, on constate qu'une très faible intensité lumineuse peut être captée dans ce deuxième prisme. La lumière dans le vide à l'extérieur du prisme était décrite par une onde évanescente sur une petite longueur et, en approchant très près un deuxième prisme, il a été possible d'en récupérer une petite partie.

Lors de sa formulation, l'effet tunnel avait de quoi surprendre, mais très vite de multiples expériences, dans des domaines très divers, ont pu s'interpréter correctement à partir de cet effet. Le côté mathématique avait été défriché par Schrödinger et l'on pouvait calculer aisément l'intensité de l'onde transmise pour une intensité d'onde incidente donnée. Le coefficient de transmission peut encore s'interpréter comme la probabilité qu'un électron heurtant une barrière de potentiel se retrouve de l'autre côté. Cette probabilité décroît très vite avec l'épaisseur et la hauteur de la barrière. L'effet tunnel a permis de comprendre beaucoup de phénomènes observés en physique du solide mais aussi en physique nucléaire (la radioactivité  $\alpha$  par exemple) ou en physique moléculaire.

### I.3. Effet tunnel de l'aimantation : description simple

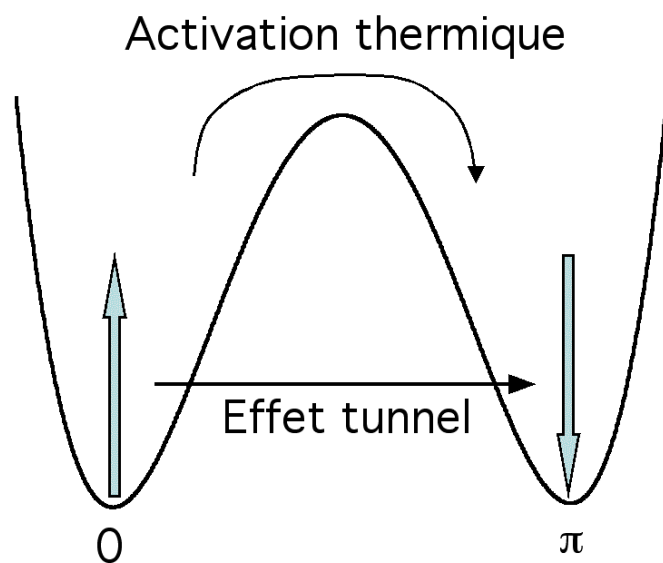
C'est dans ce domaine mesoscopique que se situe ce travail présenté ici. Dans la recherche de la MQT c'est l'effet tunnel d'une grandeur classique qui est recherché, ici l'aimantation. Ce phénomène présente des différences fondamentales avec celui que nous venons de voir. Ainsi l'effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel est décrit dans l'espace réel par le vecteur de position  $r$  ( $x, y, z$ ). Cet opérateur est continu et ses composantes commutent entre



**Figure I-2 :** Retournement d'un spin. Celui-ci peut être vu comme une rotation du vecteur entre un angle  $\theta = 0$  (spin up) et  $\theta = \pi$  (spin down), l'extérieur du vecteur se déplaçant sur sphere.

elles. Ce n'est pas le cas si l'on considère le spin  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ . Cet opérateur est discret et ses composantes  $\sigma_i = \tau_i$  sont discrètes. Dans cette expression  $s$  est un entier ou un demi-entier, et  $\tau_i$  une matrice de Pauli. Ces composantes ne commutent pas entre elles et on a les relations  $[\tau_i, \tau_k] = 2\varepsilon_{jkl} \tau_l$  avec  $\varepsilon_{jkl}$  un tenseur totalement antisymétrique.

Si le système que l'on étudie est une molécule formée d'atomes magnétiques, son spin résulte d'interactions entre les différents spins des atomes. À basse température, les spins des différents atomes sont bloqués par ces interactions et la molécule apparaît comme ayant un spin bien déterminé. Cette disparition des degrés de liberté internes constitue le concept de spin géant sur lequel nous reviendrons dans le chapitre suivant. Ce spin géant est relié à une anisotropie. Celle-ci peut provenir des interactions internes mais aussi de l'anisotropie propre des atomes magnétiques constituant la molécule. Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, le spin a donc une direction privilégiée qui minimise son énergie, la direction de facile aimantation. Le retournement de ce spin peut être vu comme une rotation du vecteur entre un angle  $\theta = 0$  (spin up) et  $\theta = \pi$  (spin down), l'extérieur du vecteur se déplaçant sur sphère (voir Figure I-2). Dans ce cas, le spin doit avoir assez d'énergie pour sortir de la direction facile d'aimantation. En identifiant ce problème avec celui d'une particule, on peut considérer que le spin doit franchir une barrière de potentiel, pour passer de la position spin vers le haut à la position spin vers le bas, comme schématisé sur la Figure I-3. Le spin a alors deux solutions pour se retourner : soit passer par dessus de la barrière de potentiel par activation thermique, cela revient pour lui à avoir une énergie plus grande que la hauteur de la barrière ; soit passer à travers cette barrière par effet tunnel, comme représenté sur la Figure I-3.



**Figure I-3 :** Retournement d'un spin avec passage d'une particule à travers une barrière de potentiel. Le spin peut passer par dessus la barrière par activation thermique ou à travers la barrière par effet tunnel.



Cette description permet d'identifier les éléments indispensables à l'observation d'un effet tunnel d'aimantation. Il faut tout d'abord avoir une forte anisotropie uniaxiale puisque c'est elle qui crée la barrière de potentiel à franchir. Mais l'effet tunnel requiert aussi des éléments transverses – anisotropie ou champ magnétique – qui brisent la symétrie axiale. Sans cela l'hamiltonien du système commutera avec  $S_z$ , où  $z$  est choisi le long de l'axe facile, interdisant l'effet tunnel.

Pour un spin isolé, les deux états « spin vers le bas » et « spin vers le haut » représentés dans la Figure I-3 ou encore « 0 » et « 1 » représentés sur la Figure I-2 sont dégénérés en champ nul. Comme on vient de le voir l'effet tunnel d'aimantation pour passer d'un de ces états à l'autre à champ nul nécessite un champ transverse. L'existence de ce terme implique alors que les deux états deviennent couplés. On se retrouve alors avec un système à deux niveaux. Les états « spin vers le bas » et « spin vers le haut » ne sont plus alors les états propres du système. Ce sont les combinaisons linéaires de ces états – combinaison symétrique  $|s\rangle$  et combinaison anti-symétrique  $|a\rangle$  dans le cas où la barrière est symétrique [Cohen-Tannoudji77] – qui sont les états propres du système. Ces deux états  $|s\rangle$  et  $|a\rangle$  ne sont plus dégénérés. La différence d'énergie entre ces deux états,  $|s\rangle$  l'état fondamental et  $|a\rangle$  premier état excité, est appelé l'écart tunnel.

## Chapitre II. Les molécules aimants

### *Introduction*

*Ce chapitre a pour but de fixer le cadre général dans lequel s'inscrit le travail de thèse. Après avoir défini ce que sont les molécules aimants, nous introduisons les éléments théoriques nécessaires à l'étude de ces systèmes, puis nous rappelons les propriétés physiques qui ont été mises en évidence à l'aide de ces systèmes.*

*Nous commençons par répondre aux questions : Qu'est qu'un aimant moléculaire ? Quel est l'intérêt d'étudier un tel système ? Quelles sont ses propriétés particulières ?*

*Nous introduisons le concept de spin géant (ou macro-spin) et ses limites de validité.*

*Nous construisons par la suite l'hamiltonien de spin. Cet opérateur permet de construire le diagramme d'énergie et de décrire l'effet tunnel de l'aimantation. Jusqu'à ce point, on est dans un régime statique. Nous étudions la dynamique des molécules aimants, en introduisant la probabilité de transition Landau-Zener.*

*Ensuite nous nous concentrons sur plusieurs phénomènes et lois physiques qui ont été prévus théoriquement pour ces systèmes et confirmés par les expériences, notamment la phase de Berry qui consiste en des oscillations du splitting tunnel. Nous décrivons ensuite l'effet de parité de spin, propriété importante en mécanique quantique, qui a été mise en évidence dans le cas des aimants moléculaires. Nous nous intéressons par la suite aux champs dipolaire, d'échange et hyperfin, sources principales de dissipation et de décohérence. Nous regardons aussi l'effet de la température. Ces derniers aspects sont présentés de manière succincte pour une molécule aimant isolée. Ils seront détaillés dans le chapitre suivant, pour un système dimère, à deux molécules couplées.*



## II.1. Définition d'une molécule aimant

Pour bien comprendre quelle est la place des molécules aimants dans la physique actuelle, il est intéressant d'avoir une vue d'ensemble du magnétisme, rapportée à une échelle de taille, dont l'unité est le nombre des moments magnétiques individuels (voir Figure II-1). À une extrémité de l'échelle se trouvent les aimants permanents, constitués d'un grand nombre des spins (typiquement  $10^{20}$  spins individuels) et qui appartiennent au monde macroscopique. Ce sont des aimants multidomains dont le retournement de l'aimantation se fait par nucléation, propagation et annihilation des parois de domaines. En réduisant la taille, on a des particules microniques, mais qui restent toujours multidomains. L'enjeu dans le magnétisme actuel est d'avoir des aimants de plus en plus petits avec des performances de plus en plus élevées. Un pas important en avant a été fait avec les nanoparticules et les agrégats qui sont monodomaines et de taille bien plus réduite (ils contiennent typiquement  $10^8$  à  $10^4$  spins individuels). Pour ces systèmes, le retournement de l'aimantation se fait par rotation uniforme.

Sur cette échelle de taille, les molécules aimants sont les plus petits systèmes, aujourd'hui très bien étudiés du point de vue magnétique. Leur structure est très bien définie, l'anisotropie magnétique et l'état de spin sont très bien caractérisés. Les molécules aimants sont des systèmes modèles pour l'étude de la physique mesoscopique car ils présentent à la fois des propriétés macroscopiques (cycle d'hystérésis), et quantiques (effet tunnel, interférence quantique, effet de parité de spin).

Il reste un dernier défi : construire et manipuler une molécule aimant unique.

Par la suite on va s'intéresser aux propriétés des molécules aimants. Je vais commencer par définir ce qu'est qu'un système molécule aimant tels qu'ils ont été identifiés jusqu'à présent. Il s'agit d'un système constitué d'un ensemble de molécules, complexes polynucléaire d'ions de transition (V, Mn, Fe, Co). Les ions magnétiques sont reliés par des ponts atomiques ou moléculaires. Leurs spins sont couplés par de fortes interactions d'échange (typiquement quelques dizaines de kelvins). Le « cœur » magnétique est entouré de ligands organiques (carboxylat, amines), qui complètent la sphère de coordination des ions de transition. Ces ligands sont des ions diamagnétiques de sorte que deux molécules voisines sont souvent bien isolées magnétiquement l'une de l'autre et le couplage d'échange entre elles est le plus souvent négligeable. Il reste un couplage dû au champ dipolaire. Ces molécules s'auto-assemblent dans des cristaux où toutes les molécules peuvent avoir la même orientation. Les couplages intermoléculaires étant négligeables et les molécules étant identiques, des mesures macroscopiques sur un tel cristal donnent accès aux propriétés d'une seule molécule.

Le système de spin ainsi constitué comporte un nombre de niveaux d'énergie fini mais très grand. Les niveaux sont discrètes (système quantique), mais très proche en énergie, comme dans une bande (système classique). Les niveaux d'énergie sont peuplés suivant la statistique de Boltzmann. Quand on diminue la température, on dépeuple les niveaux excités et à très basse température, seul l'état excité est peuplé, avec un spin  $S$  qui dépend des spins individuels, de la nature de leur couplage  $J_{ij}$  et de la symétrie du système. Suivant le système, le spin  $S$  peut varier de zéro à  $S = M/2$  (spin maximum aujourd'hui), par valeurs entières ou demi-entières.

Aux très basses températures, certaines de ces systèmes moléculaires peuvent être traités comme un *spin géant* (macrospin). L'idée du spin géant revient à décrire le système magnétique comme un monodomaine, avec un spin total  $S$ . Cela revient à oublier les degrés de liberté internes (ici les spins des constituants du système) et à ne considérer que le spin de l'état

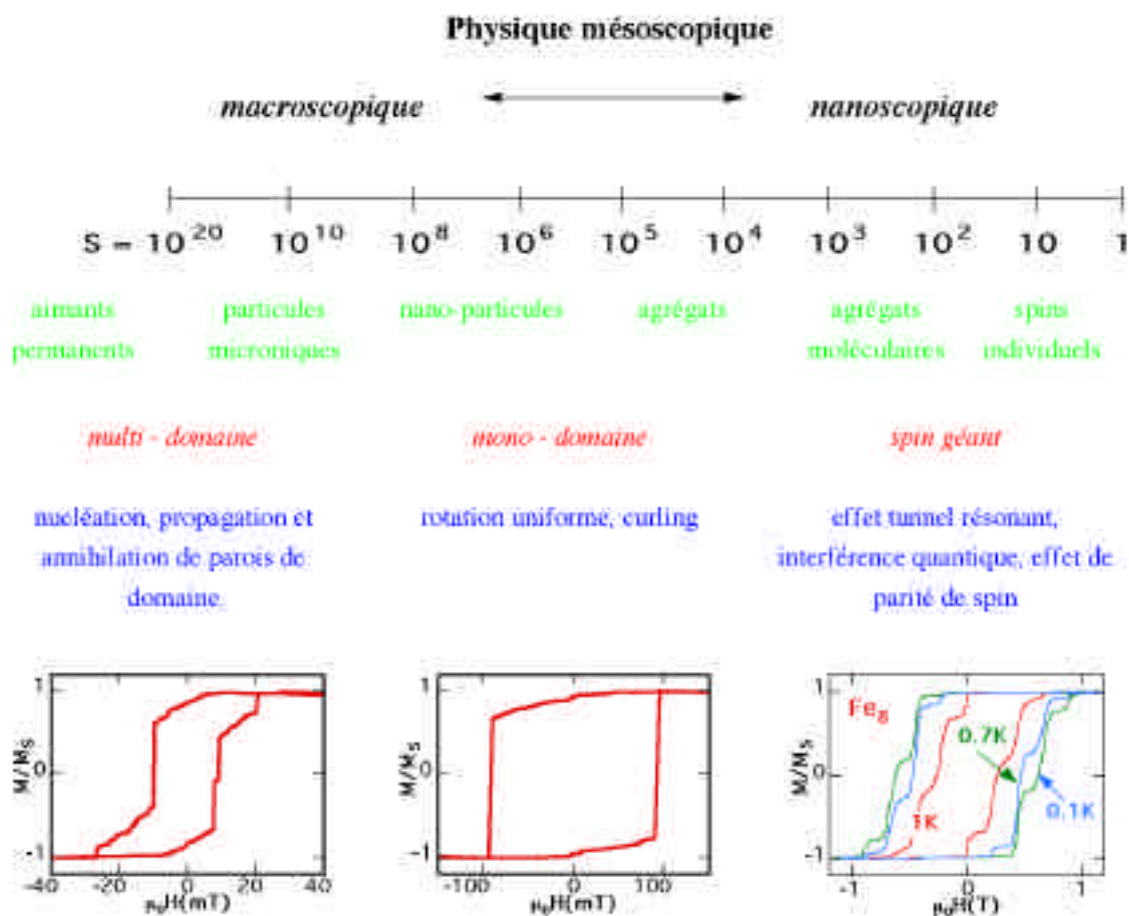


Figure II-1 : Du macroscopique vers microscopique en passant par la mésoscopie. Échelle de tailles de spin et mécanismes de retournement, caractéristiques de chaque régime (adaptée de [Wernsdorfer01a]).

fondamental. Cette approximation ne peut se faire que si les énergies d’excitation interne sont grandes devant le quantum thermique  $k_T$ , ce qui est souvent réalisé à basse température.

## II.2. Hamiltonien de spin – Barrière d’anisotropie

Les molécules aimants présentent généralement une anisotropie dont les origines sont multiples. Une contribution à l’anisotropie provient des interactions dipolaires entre les moments localisés sur les ions magnétiques. Il y a aussi l’anisotropie des ions eux-mêmes, due soit à une distorsion Jahn-Teller [Jahn37, Jahn38], soit à un couplage spin-orbite [Pederson99]. *Le concept de spin géant et celui de la barrière d’énergie justifient le nom de **molécule aimant**.*

Imaginons maintenant un spin géant  $S$  dans un environnement cristallin, avec les axes d’aimantation difficile, intermédiaire et facile, suivant les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . L’hamiltonien de spin le plus simple associé à un tel spin géant placé dans un champ magnétique est :

$$H = -DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B S H \quad (\text{II-1})$$

où  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  sont les trois composantes de l’opérateur de spin,  $D$  et  $E$  sont les constantes d’anisotropie respectivement axiale et transverse, et où le dernier terme décrit l’énergie Zeeman qui caractérise l’interaction du spin  $S$  avec le champ magnétique externe  $H$ .

La recherche des valeurs propres et des vecteurs propres associés à l’hamiltonien  $H$  (i.e. les états propres et les énergies du système), permet de remonter à l’aimantation. L’hamiltonien de spin II-1 se décompose en deux parties :

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 \\ H_1 &= DS_z^2 + g\mu_B H_z S_z \\ H_2 &= E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

où  $H_1$  commute avec  $S_z$ , et  $H_2$  ne commute pas avec  $S_z$ .

### II.2.1. Hamiltonien diagonal

Les molécules aimants ont une anisotropie fortement uniaxiale, i.e.  $D \gg E$  ; dans une première approximation, la constante  $E$  sera négligée ; d’autre part, on considère le champ magnétique externe appliqué suivant l’axe de facile aimantation, i.e. parallèlement au spin  $S_z$ . Avec ces hypothèses, le spin est décrit entièrement par l’hamiltonien  $H_1$  de l’équation II-2.

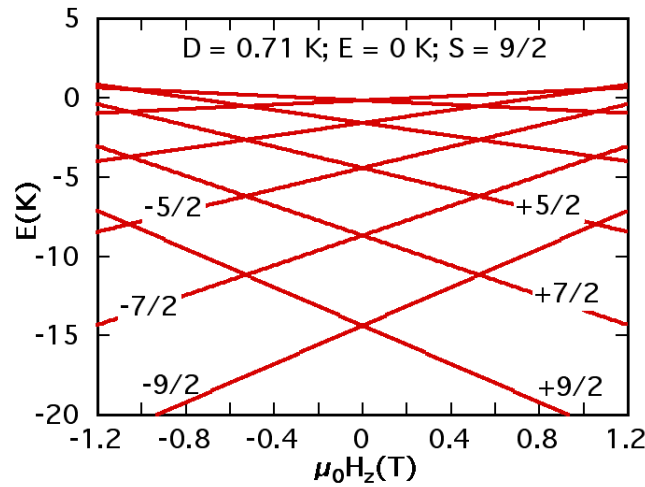


Figure II-2 : Diagramme Zeeman des 10 états d'énergie du multiplet  $S = 9/2$  de la molécule  $Mn_4$ . Ce diagramme est obtenu par diagonalisation exacte de l'hamiltonien de spin. La constante d'anisotropie uniaxiale est  $D = 0,71$  K. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe facile  $z$ . Le terme transverse est négligé ( $E = 0$ ).

L'hamiltonien  $H_1$  agit sur la base propre de spin isolé  $|S, m\rangle$ , où  $m$  ( $-S \leq m \leq +S$ ) représente le nombre quantique associé à l'opérateur  $S_z$ . Si on diagonalise l'hamiltonien  $H_1$  pour une valeur du champ magnétique donnée  $H$ , on obtient  $(2S+1)$  valeurs propres qui sont les énergies  $E_m$  correspondant aux  $(2S+1)$  vecteurs propres  $|S, m\rangle$  :

$$E_m = -Dm^2 + H_z m \quad (\text{II-3})$$

où  $m$  est le nombre quantique et  $H_z$  le champ magnétique appliqué suivant  $z$ .

On trace  $E_m$  en fonction de  $H_z$  pour les valeurs  $m = -S, \dots, +S$ . En répétant cette opération pour les différentes valeurs du champ  $H_z$  on construit le diagramme Zeeman qui représente l'évolution des  $(2S+1)$  niveaux d'énergie avec le champ appliqué. Un tel diagramme est représenté dans la Figure II-2, pour une molécule de  $Mn_4$  de spin  $S = 9/2$ , avec les constantes d'anisotropie axiale  $D = 0,71$  K et transverse  $E = 0$ . Le champ externe  $H$  est appliqué suivant l'axe de facile aimantation  $z$ .

On indexe les niveaux d'énergie par les nombres quantiques  $m = -S, \dots, +S$ . En champ nul, les niveaux  $m = \pm S = \pm 9/2$  ont les plus faibles énergies, comme on peut le voir à partir de l'équation II-3. Les niveaux indexés par  $m < 0$  sont déstabilisés par un champ positif (les énergies associées augmentent avec le champ), et les niveaux indexés par  $m > 0$  sont stabilisés (les énergies associées diminuent). Le diagramme est symétrique par rapport au champ nul. Les niveaux d'énergie correspondant aux nombres quantiques – positifs et négatifs – se croisent pour certaines valeurs du champ  $H_z$  :

$$\mu_0 H_z = nD/g\mu_B \quad (\text{II-4})$$

avec  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Au niveau des croisements, les valeurs d’énergie sont dégénérées.

### II.2.2. Termes transverse - Effet tunnel

Dans le paragraphe précédent, nous avons traité le cas d’un hamiltonien  $H$  réduit aux termes diagonaux (i.e.  $H_1$  de l’équation II-2) ; cet hamiltonien commute avec le spin  $S_z$  et au niveau de croisement des niveaux, les valeurs d’énergie sont dégénérées. En réalité, pour des cristaux de molécules aimants il y a toujours une contribution transverse – venant soit de l’anisotropie transverse soit des champs internes transverses (dipolaire, hyperfin), et la contribution  $H_2$  de l’hamiltonien total  $H$  (voir éq. II-2) ne peut pas être négligée. L’effet de ces termes transverses se traduit par la levée de dégénérescence au niveau des croisements : les valeurs d’énergie ne sont plus égales et il y a une répulsion des niveaux, appelée aussi anti-croisement, ou croisement évité. En effet, les termes non-diagonaux font qu’au fur à mesure qu’on s’approche d’un anti-croisement, il y a mélange des états propres qui caractérisent le système loin du croisement, et les nombres quantiques  $m$  ne sont plus les bons nombres quantiques.

Sur la Figure II-3 on a représenté le diagramme d’énergie obtenu par diagonalisation exacte pour une molécule de  $\text{Mn}_4$  de spin  $S = 9/2$ , avec les constantes d’anisotropie axiale  $D = 0,71$  K et transverse  $E = 0,03$  K. Le champ externe  $H$  est appliqué suivant l’axe de facile aimantation  $z$ . Le graphique de droite de la Figure II-3 représente un agrandissement de l’anti-croisement en champ nul, entre les états fondamentaux  $+9/2$  et  $-9/2$ . On remarque que, même si le terme

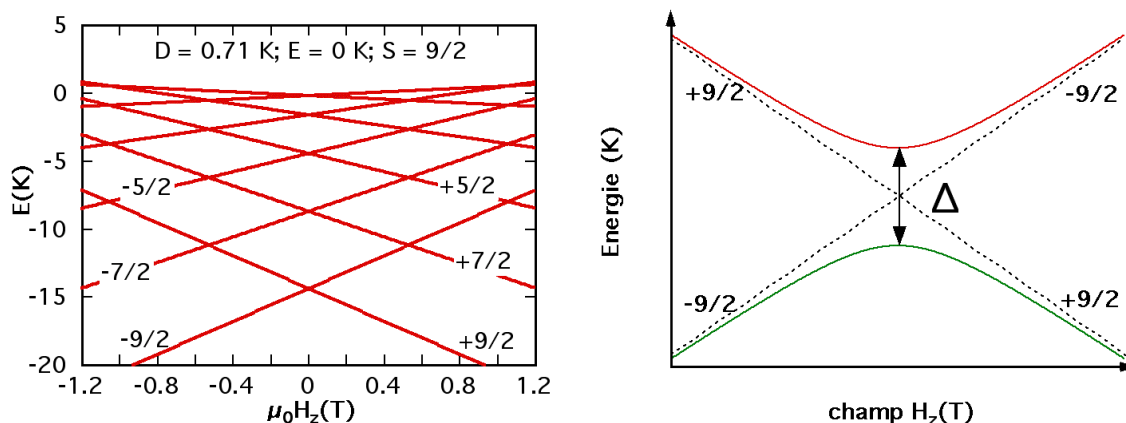


Figure II-3 : À gauche : diagramme Zeeman des 10 états d’énergie du multiplet  $S = 9/2$  de  $\text{Mn}_4$ , en fonction du champ magnétique appliqué suivant l’axe facile  $z$ . Ce diagramme est obtenu par diagonalisation exacte de l’hamiltonien de spin. Les valeurs des constantes d’anisotropie sont indiquées dans la figure. À droite : anti-croisement en champ nul, entre les états  $-9/2$  et  $+9/2$ .



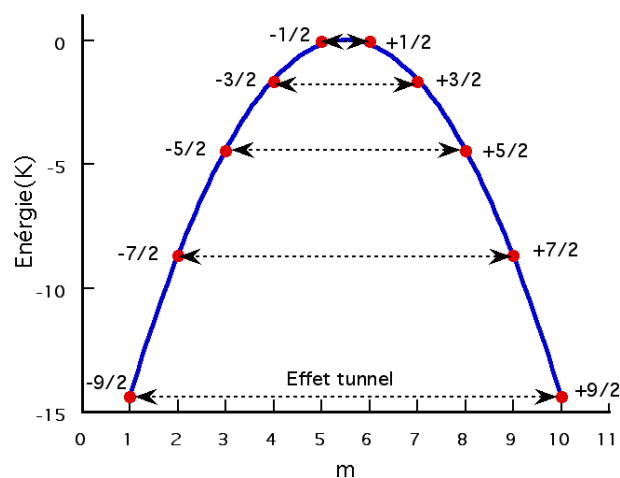
transverse est très faible, il y a répulsion des niveaux. L'écart en énergie entre les deux niveaux s'appelle écart tunnel ou encore splitter tunnel. Au niveau d'un tel anti-croisement, le passage du spin d'un état à l'autre se fait par effet tunnel.

Sur la Figure II-3 on verra que les anti-croisements sont plus importants pour des niveaux situés en haut du diagramme. On expliquera ce comportement plus loin (page 33).

**Remarque :** En l'absence de termes hors-diagonaux dans l'hamiltonien de spin  $H$ , l'indexation des états propres de spin se fait, de façon exacte, par les nombres quantiques  $m$ . L'effet des termes transverses dans l'hamiltonien  $H$  est de mélanger ces états propres, et l'indexation par les nombres quantiques  $m$  devient une approximation. Par la suite, on va utiliser cette approximation, valable surtout loin des anti-croisements.

### II.2.3. Barrière d'énergie

Revenons maintenant sur l'équation II-3 qui décrit, en première approximation, les états d'énergie du système. En absence de champ appliqué, on est tenté de décrire les états d'énergie répartis de part et d'autre d'une parabole représentant la barrière de potentiel qu'un spin doit franchir pour se retourner, comme représenté sur la Figure II-4. L'effet d'un champ magnétique sera de déséquilibrer la parabole. Dans cette image, l'effet tunnel peut se faire quand de part et d'autre de la barrière deux niveaux se trouvent à la même énergie (au splitting tunnel près !). On dit alors que les deux niveaux sont en résonance. Le champ appliqué pour obtenir cette configuration est le champ de résonance  $H_z$  donné par l'équation II-4. La barrière d'énergie peut être vue comme une coupe dans le diagramme Zeeman (par exemple Figure II-3) pour une valeur



**Figure II-4 :** Distribution des états d'un spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul, dans le cas du  $Mn_4$ .

de champ fixée.

Cette vision sera utile dans la suite. Cependant, il ne faut pas perdre de vue qu'à cause des termes transverses, les états deviennent très mélangés dès qu'on approche du haut de la barrière et la description en terme de vecteurs  $|S, m\rangle$  – états propres de l'opérateur  $S_z$  n'est alors plus valable.

## II.3. Dynamique Landau-Zener-Stückelberg

Dans la démarche antérieure, nous n'avons fait intervenir le temps à aucun moment. On va s'intéresser par la suite au comportement dynamique du système de spin. Si on regarde ponctuellement un anti-croisement, on a un système à deux niveaux (voir Figure II-5). L'effet tunnel est le passage entre les deux états situés d'un côté et de l'autre de la barrière, sous l'influence d'un champ externe variable.

Le mécanisme de Landau-Zener-Stückelberg, utilisé dans la description de plusieurs phénomènes physiques, peut être utilisé aussi pour décrire l'effet tunnel. Le modèle résulte des travaux de Zener qui s'était intéressé aux états électroniques d'une molécule diatomique [Zener32], ainsi que les taux de Landau et de Stückelberg qui s'étaient intéressés à deux atomes subissant un processus de diffusion [Landau32, Stückelberg32]. L'hamiltonien général utilisé par la méthode Landau-Zener-Stückelberg est :

$$H_{LZ} = -rt\sigma_z - \frac{r}{2}\sigma_x \quad (\text{II-5})$$

où  $r$  est la vitesse de balayage du champ,  $t$  le temps,  $B$  est le champ transverse et  $\sigma_x, \sigma_z$  sont les matrices de Pauli. Soit  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  les états propres loin de l'anti-croisement. La matrice associée à cet hamiltonien, écrite dans la base  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ , est :

$$H_{LZ} = \begin{pmatrix} -rt & -\frac{r}{2} \\ -\frac{r}{2} & rt \end{pmatrix} \quad (\text{II-6})$$

avec les valeurs propres  $E_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{r^2}{2} + (rt)^2}$ . Dans la Figure II-5 on représente l'évolution des deux niveaux d'énergie en fonction du champ externe  $B = rt$ , appliqué suivant l'axe  $z$  de quantification (la contribution transverse est constante). Si la vitesse de balayage du champ est suffisamment lente (approximation adiabatique), le système reste toujours sur le niveau fondamental  $E_-$ . Ça se traduit par un passage complet du spin d'un état à l'autre par effet tunnel.

Pour des vitesses plus grandes, l'évolution d'un état quelconque :  $|\psi\rangle = a|a\rangle + b|b\rangle$  est donnée par l'équation de Schrödinger :

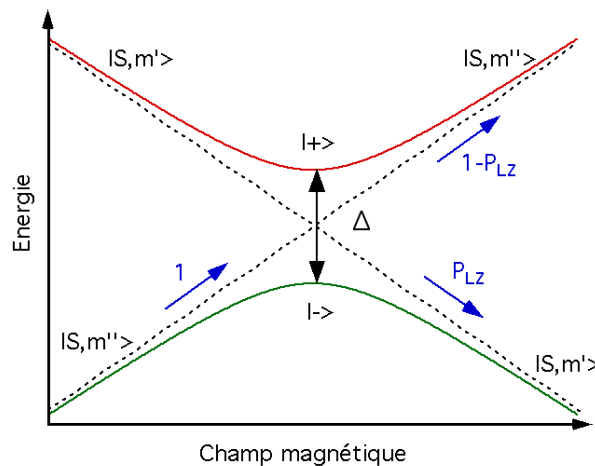
$$\begin{pmatrix} -rt & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & rt \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (\text{II-7})$$

La résolution de cette équation donne les probabilités  $P_a(t) = |a(t)|^2$  et  $P_b(t) = |b(t)|^2$  pour trouver le système dans l'état  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  respectivement.

Considérons le système en fort champ négatif à  $t = -\infty$ , dans l'état  $|b\rangle$ . Dans ce cas  $P_b(t) = 1$ ,  $P_a(t) = 0$  (voir Figure II-5). À l'intérieur de l'écart tunnel  $\Delta$ ,  $|\psi\rangle$  devient un mélange des fonctions  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ . Dans la fenêtre tunnel, le système oscille de manière cohérente entre les états  $|+\rangle = (|a\rangle + |b\rangle)/\sqrt{2}$  et  $|-\rangle = (|a\rangle - |b\rangle)/\sqrt{2}$ . Une fois la région tunnel dépassée les états  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  sont à nouveau séparés et leur probabilité d'occupation deviennent  $P_a(+\infty) = P$  et  $P_b(+\infty) = 1 - P$ , où  $P$  est la probabilité Landau - Zener donnée par :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi \Delta^2}{4r}\right) \quad (\text{II-8})$$

La probabilité tunnel  $P$  augmente si l'écart-tunnel  $\Delta$  augmente et si la vitesse de balayage  $r$  diminue ; dans la limite où  $r$  est très petit on trouve la limite adiabatique  $P = 1$ .



**Figure II-5 :** Niveaux d'énergie d'un système à deux niveaux en fonction du champ appliqué suivant l'axe  $z$  et probabilités Landau - Zener  $P_{LZ}$  quand on balaie le champ de gauche à droite. En résonance, il y a superposition des états propres, formant l'état symétrique  $|+\rangle$  et anti-symétrique  $|-\rangle$ . En dehors du croisement, les états propres sont localisés et l'effet tunnel interdit.

Le modèle Landau–Zener peut s'appliquer à des systèmes de spin plus grand que 1/2, chaque fois qu'un écart-tunnel existe. Au voisinage d'un anti-croisement, le système devient équivalent à un système à deux niveaux ; l'état  $| \quad \rangle$  présent dans le modèle précédent devient  $|S, m' \rangle$  dans le cas d'un aimant moléculaire, et  $| \quad \rangle$  devient  $|S, m'' \rangle$ . En généralisant la formule Landau–Zener, la probabilité tunnel associée à la transition entre les états  $|S, m' \rangle$  et  $|S, m'' \rangle$  est donné par :

$$P = 1 - \exp - \frac{\pi^2 /}{2g\mu_B | \langle m | dB_0 / dt \rangle} \tag{II-9}$$

où  $m = m' - m''$ ,  $m'$  et  $m''$  représentent les valeurs moyennes de l'opérateur  $S_z$  prises sur les états propre du système, loin de l'anti-croisement,  $r = dB_0/dt$  la vitesse de balayage du champ appliqué et  $\langle m | \quad | \quad \rangle$  le splitting tunnel ou la répulsion des niveaux. *On remarque que plus la vitesse de balayage du champ est petite plus la probabilité est grande ; de même plus l'écart tunnel est grand, plus la probabilité de transition est grande.*

## II.4. Remarque sur l'écart tunnel

Il y a plusieurs formulations de l'amplitude de l'écart tunnel, induit par un champ magnétique transverse. Korenblit et Shender [Korenblit78] ont estimé que l'écart tunnel correspondant à l'anti-croisement entre les états  $|S, m' \rangle$  et  $|S, m'' \rangle$ , couplés par un terme transverse  $\quad$  et séparés par une barrière d'anisotropie  $E_B$  est :

$$\langle m', m'' | \quad | \quad \rangle (H) = \frac{\langle m' - m'' | \quad | \quad \rangle^p}{E_B} \tag{II-10}$$

( $p$  est un coefficient égal à 1 pour un champ transverse et 4 pour une anisotropie transverse quadratique). Il est important de retenir que la répulsion des niveaux tend vers zéro quand la valeur du spin augmente. D'autre part, la répulsion des niveaux augmente quand la contribution transverse augmente.

Le rapport entre la contribution transverse  $\langle m' - m'' | \quad | \quad \rangle$  et la barrière d'énergie  $E_B$  est souvent inférieur à l'unité. Par conséquent, l'écart tunnel  $\langle m', m'' | \quad | \quad \rangle$  est d'autant plus grand que la différence entre les deux nombres quantiques, caractérisant les états initial et final,  $m'' - m'$  est petite. Au fur et à mesure qu'on monte en énergie, dans le diagramme des niveaux, la différence  $m'' - m'$  prend des valeurs de plus en plus faibles, par conséquent l'écart tunnel augmente. Cet argument explique pourquoi les écarts-tunnel sont de plus en plus grand pour les niveaux qui se trouvent en haut du diagramme, dans la Figure II-3.

## II.5. Différents régimes thermiques

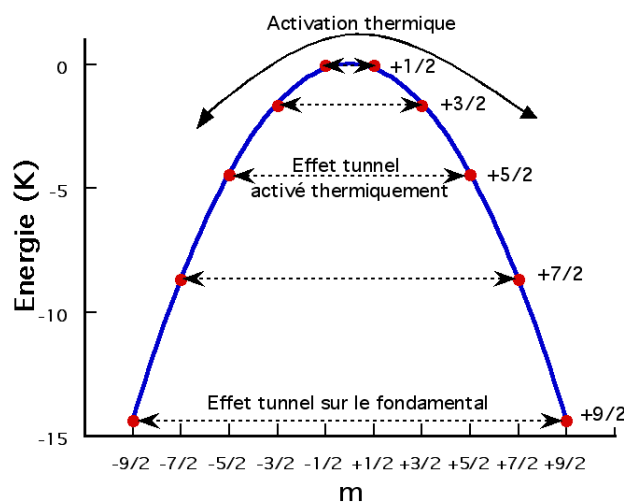
Jusqu'à ce point, on n'a pas fait intervenir la température. Pour étudier les différents régimes thermiques, on va reprendre l'image des états disposés d'un côté et de l'autre de la barrière parabolique d'énergie, présentée dans la Figure II-4.

### II.5.1. À haute température – activation thermique

Une particule superparamagnétique est caractérisée par la barrière d'énergie induite par l'anisotropie. Les états d'énergie sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. Si la température est suffisamment haute, la probabilité pour que les états qui se trouvent en haut de la barrière soient peuplés, est non négligeable et une transition thermique au-dessus de la barrière est possible avec un temps caractéristique donné par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_B}{k_B T} \quad (\text{II-11})$$

où  $E_B$  est la hauteur de la barrière,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\tau_0$  un pré-facteur, déterminé



**Figure II-6 : Représentation schématique des trois régimes du retournement de l'aimantation, en champ appliqué nul, dans le cas de  $Mn_4$ .** 1) Passage au-dessus de la barrière par activation thermique ; 2) effet tunnel activé thermiquement dans des états excités et 3) effet tunnel dans l'état fondamental.

expérimentalement . Ainsi pour la molécule aimant  $\text{Fe}_8$  des mesures de susceptibilité AC donnent  $\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-8}$  s [Sangregorio97]. À haute température, il y a *activation thermique* au-dessus de la barrière (voir Figure II-6).

### II.5.2. À basse température – effet tunnel dans l'état fondamental

Si la température diminue, les états en haut de la barrière deviennent de moins en moins peuplés et le retournement par activation thermique de moins en moins probable. L'effet tunnel peut devenir alors prédominant. Dans la limite des très basses températures, seuls les états  $|+S\rangle$  et  $|-S\rangle$  sont peuplés et l'effet tunnel ne se fait que sur le niveau fondamental (voir Figure II-6). Dans ce régime, le comportement (la position et la hauteur des sauts de l'aimantation) devient indépendant de la température. Ce régime a été mis en évidence pour  $\text{Fe}_8$  [Sangregorio97] pour des températures inférieures à 360 mK.

### II.5.3. Régime intermédiaire – Effet tunnel thermiquement activé

Pour des températures intermédiaires, l'effet tunnel dans l'état fondamental n'est plus le seul mécanisme de relaxation, mais la relaxation au-dessus de la barrière est très lente. La dynamique de ce régime est décrite par l'effet tunnel thermiquement activé par les phonons (voir Figure II-6). Si la température augmente, la population des états excités augmente et, par conséquent, le taux de relaxation augmente, d'autant plus rapidement que le niveau est plus haut en énergie (l'écart tunnel augmente quand on monte en énergie dans le diagramme des niveaux voir commentaire sur l'écart tunnel). Dans ce régime, la hauteur des marches dépend fortement de la température. Ce modèle a été introduit pour la première fois par Sessoli et Novak [Novak95] : le spin est excité par les phonons sur un état activé d'où il passe par effet tunnel à travers la barrière vers un autre état activé et se désexcite ensuite vers l'état fondamental, en émettant un phonon. Ce mécanisme a été développé par Hernandez et collaborateurs [Hernandez96, Hernandez97], ainsi que Luis et collaborateurs [Luis98].

On peut définir, par conséquent, une température de blocage. En dessous de cette température, l'effet tunnel ne dépend pas de la température. Au-dessus de la température de blocage, il existe un effet tunnel thermiquement activé.

## II.6. Oscillations de l'écart tunnel – Phase de Berry

On a déjà rappelé que les molécules aimants appartient au monde mesoscopique à la frontière entre macroscopique et microscopique. Il y a donc deux approches possible vers cet univers. La première est l'approche quantique qu'on a utilisée jusqu'à maintenant et dans laquelle on calcule les énergies associées aux niveaux de spin, en utilisant le formalisme des opérateurs quantiques. On arrive à décrire des phénomènes classiques comme l'aimantation, par les valeurs moyennes des opérateurs de spin.

Il est intéressant d'utiliser l'approche opposée et de voir si l'on arrive à décrire des phénomènes quantiques, en utilisant un modèle de départ classique. Par rapport à l'approche quantique et aux méthodes numériques associées, une démarche semi-classique présente l'avantage d'un langage plus simple. Par la suite, on introduit les oscillations de l'écart tunnel en utilisant cette méthode.

L'outil utilisé est le formalisme des intégrales de chemin de Feynman. Ainsi, l'amplitude de probabilité de transition d'un système entre deux états  $x'$  et  $x''$  peut être représentée par l'intégrale de chemin :

$$I = D[x(t)] e^{i/\hbar S[x(t)]} \quad (\text{II-12})$$

où l'intégration se fait sur tous les chemins possibles  $x(t)$ ,  $D[x(t)]$  est un élément différentiel et  $S[x(t)]$  est l'action définie par le Lagrangien classique [Schilling95].

Dans ce formalisme, pour un système avec un double puits de potentiel avec  $x' = a$  et  $x'' = -a$ , l'effet tunnel est décrit en introduisant un temps imaginaire  $t = i\tau$  (voir Figure II-7). Le chemin classique  $x(\tau)$  devient possible de cette façon. Ces solutions sont appelées *des instantons* car elles sont différentes des valeurs asymptotiques  $\pm a$  seulement à un instant donné. Pour

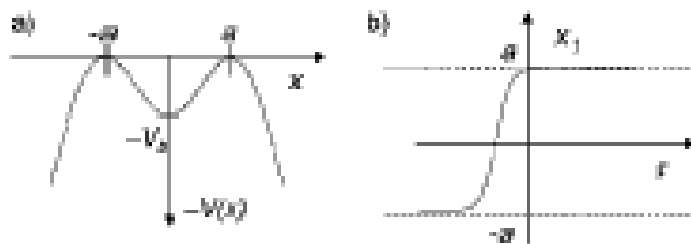


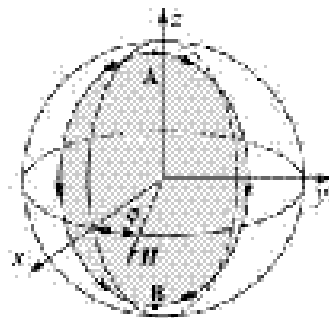
Figure II-7 : a) Double puits de potentiel dans le formalisme du temps imaginaire ; b) la solution classique de l'instanton [Schilling95].

évaluer l'intégrale de chemin il faut prendre en compte tous les instantons :  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Dans le cas de spins individuels, le formalisme de Feynman s'applique avec une particularité : le spin ne présente pas des coordonnées évidentes, on utilise donc une transformation en coordonnées canoniques et des intégrales de chemin dans l'espace des phases. Par conséquent, le comportement tunnel est décrit par une différence de phase entre deux chemins équivalents. Le système de spin est entièrement décrit par un moment magnétique classique de norme constante (le rayon de la sphère) et les variables angulaires  $\theta$  et  $\phi$  (angle polaire et azimutal) (voir Figure II-8).

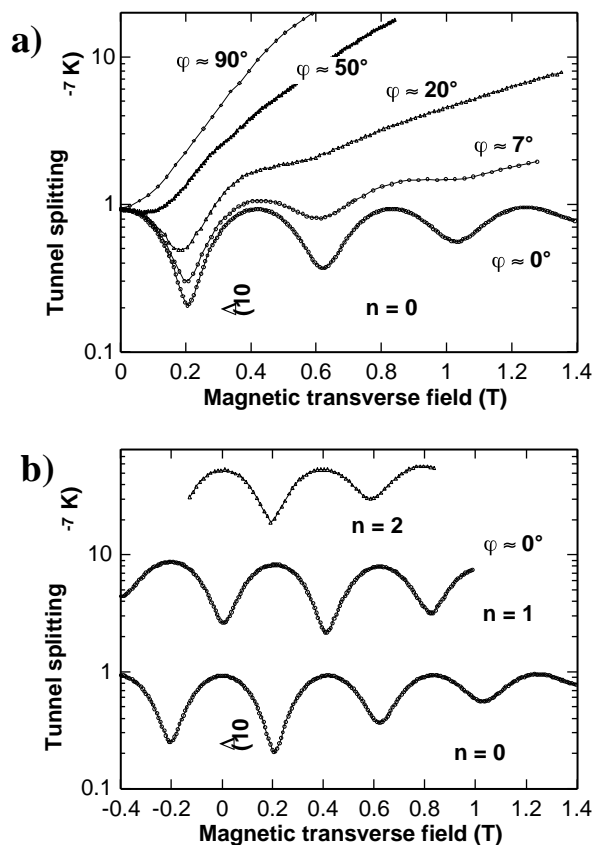
Le modèle de l'instanton [Garg93, Wernsdorfer99a, Lee00] est utilisé pour décrire l'évolution de l'écart tunnel dans les agrégats moléculaires  $\text{Fe}_8$ . Cette molécule a une anisotropie fortement uniaxiale suivant l'axe  $z$ , et une composante transverse non négligeable, qui définit l'axe  $x$  comme axe difficile. On sature l'échantillon suivant l'axe  $+z$ . Si le champ est coupé, l'échantillon va relaxer vers l'équilibre par saut de l'aimantation de  $+z$  vers  $-z$ . La rotation va se faire essentiellement dans le plan  $yz$ , ( $x$  est l'axe difficile) par les deux chemins possibles dans le sens trigonométrique ou anti-trigonométrique. Si on applique maintenant un champ transverse, les deux minima A et B sont toujours connectés par deux chemins qui dépendent de l'intensité et de l'orientation du champ transverse dans le plan  $(xy)$  (voir Figure II-8). Si les contributions des deux chemins à l'intégrale sont en phase, elles s'additionnent et il en résulte un écart tunnel. Si leur déphasage est  $\pi$  l'effet tunnel est interdit. Cette interférence topologique est aussi connue sous le nom de phase de Berry [Berry84].

Un deuxième formalisme a été utilisé pour décrire l'effet tunnel mesoscopique : l'approche Wentzel – Kramers – Brillouin (WKB). Il consiste en une approximation semiclassique de l'équation de Schrödinger, en particulier pour trouver les vecteurs propres [Wentzel26, Kramers26, Brillouin26]. Une version modifiée de cette approche a été utilisée par Villain et ses



**Figure II-8 : Sphère qui décrit le renversement du moment magnétique. Les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les axes d'aimantation difficile, intermédiaire et facile. En champ nul, le spin est orienté suivant  $\pm z$ . Les deux minima A et B (dont les positions dépendent du champ transverse), sont connectés par deux chemins (en sens trigonométrique et antitrigonométrique). Quand la surface grisée correspond à  $k\pi/S$  (où  $S$  est le spin et  $k$  impair) les deux chemins donnent une interférence destructive [Garg93, Wernsdorfer99a].**





**Figure II-9 : Mesure de l'écart tunnel en fonction du champ transverse ;  $n = |m'| - |m''|$ ; pour a)  $n = 0$  et différents azimuts  $\varphi$  et b)  $\varphi \approx 0^\circ$  et différents  $n$ . On remarque les oscillations de l'écart tunnel et l'effet de parité. Pour  $n = 0$  et 2 il y a un maximum à  $H_x = 0$ . Pour  $n = 1$  il y a un minimum. D'après [Wernsdorfer99a].**

collaborateurs [Villain00] pour un système de spin géant avec une anisotropie magnétique biaxiale. Dans la limite d'une grande barrière, les fonctions d'onde des états effectifs peuvent être écrits en mélangeant les états qui appartiennent au même puit.

Dans des molécules aimants, Wernsdorfer et Sessoli ont observé pour la première fois les interférences destructives entre les chemins tunnel (la phase de Berry) [Wernsdorfer99a]. Ils ont utilisé la méthode Landau – Zener autour des champs de résonance  $n = |m'| - |m''| = 0, 1, 2$  et ils ont observé des oscillations de l'écart tunnel en fonction du champ extérieur transverse et de son orientation (voir Figure II-9a). Les oscillations sont symétriques autour du champ transverse nul  $H_x = 0$  (voir Figure II-9b), présentant un maximum de l'écart tunnel pour  $n = 0, 2$  et un minimum pour  $n = 1$  (effet de parité).

## II.7. Parité de spin

Le magnétisme des molécules aimants a débuté avec la mise en évidence de l'effet tunnel pour  $Mn_{12}$ . Le domaine s'est développé rapidement, avec l'étude de systèmes modèles comme  $Mn_{12}$ ,  $Fe_8$  et  $Mn_4$ , par plusieurs groupes scientifiques, à la fois expérimentateurs et théoriciens. Par exemple, l'influence des phonons, des spins nucléaires ou du couplage dipolaire, ont été prédits théoriquement et confirmés ultérieurement de point de vue expérimental. Une des propriétés spectaculaires des molécules aimants a été mise en évidence récemment [Wernsdorfer02b]. Il s'agit de l'effet de la parité de spin.

La mécanique quantique prédit que l'effet tunnel est interdit en champ appliqué nul si le système magnétique est de spin total demi-entier, par contre il est permis en présence d'anisotropie transverse, si le spin total du système est entier. L'observation expérimentale de ce phénomène est difficile à cause de l'effet de l'environnement. Les couplages hyperfin ou dipolaire peuvent induire un effet tunnel via les termes transverses, les phonons peuvent introduire un effet tunnel par les états excités ; le superéchange peut accélérer ou supprimer l'effet tunnel, suivant son importance.

Wernsdorfer et ses collaborateurs [Wernsdorfer02b] ont choisi trois systèmes moléculaires différents  $Mn_4$  ( $S = 9/2$ ) de spin demi entière et  $Mn_4$  ( $S = 8$ ) et  $Fe_8$  ( $S = 10$ ) de spin entière. L'écart-tunnel a été mesuré en fonction du champ transverse appliqué, au voisinage du champ longitudinal nul. Les mesures ont été faites dans un régime de type Landau-Zener (l'écart tunnel

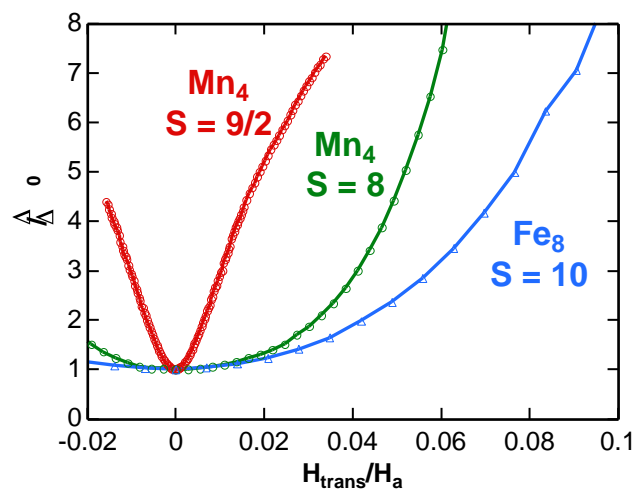


Figure II-10 : Variation de l'écart tunnel en fonction du champ transverse  $H_{trans}$ , mettant en évidence l'effet de parité de spin. La variation est rapide pour un spin demi entier, ( $Mn_4$ ,  $S = 9/2$ ), et lente pour les spins entiers, ( $Mn_4$ ,  $S = 8$  et  $Fe_8$ ,  $S = 10$ ) [Wernsdorfer02b].  $\Delta_0$  est l'écart tunnel en absence de champ transverse.

effectif ne dépend pas de la vitesse de balayage du champ). On remarque que l'écart tunnel est fini pour les trois molécules mais que son évolution avec le champ transverse est complètement différente, comme on peut voir dans la Figure II-10. L'évolution de l'écart tunnel avec le champ transverse appliqué dépend de la parité de spin ; elle est lente pour un spin entier et rapide pour un spin demi entier.

Pour conclure, il a été prouvé qu'il y a un effet de parité de spin : un spin entier est moins sensible à un champ transverse, par opposition à un spin demi-entier qui est très sensible. Contrairement aux prévisions théoriques, un spin demi-entier présente toujours un effet tunnel en champ nul, autorisé par les degrés de liberté de l'environnement (couplages dipolaire ou hyperfin ou par super-échange).

## II.8. Effets de l'environnement et décohérence

Une molécule aimant idéale est, par définition, une molécule dont le spin est parfaitement isolé de l'extérieur, la seule interaction possible étant l'interaction avec le champ magnétique externe. Dans le modèle Landau-Zener présenté antérieurement, les deux états sont couplés avec le champ magnétique externe et avec un champ (ou anisotropie) transverse. En réalité, dans un cristal moléculaire le spin moléculaire n'est pas isolé, il est couplé avec son environnement. Le couplage spin-environnement moyenne les états de spin sur les degrés de liberté de l'environnement, ce qui peut rendre non-observable tout phénomène quantique. Le résultat de cette interaction se traduit par *dissipation* (échange d'énergie avec l'environnement) et par *décohérence* (les fluctuations aléatoires de l'environnement altèrent la phase de la fonction d'onde du spin). Le couplage spin-environnement se fait sous différentes formes : interactions avec les phonons, les photons, les spins nucléaires, les électrons de conduction, l'échange intermoléculaire, les impuretés magnétiques ou autres. Comme les systèmes étudiés sont des isolants électriques, l'interaction avec les électrons de conduction est nulle. Les molécules aimants peuvent interagir avec les photons ; on peut citer notamment des travaux très récents sur l'effet des micro-ondes sur le magnétisme moléculaire [Sorace03, Wernsdorfer04b]. Ce n'est pas le sujet de cette thèse, mais on peut rappeler au passage qu'il y a des systèmes dont l'aimantation varie avec les photons (photomagnétisme moléculaire). Nous allons étudier par la suite les interactions spin-phonon et spin-spin.

### II.8.1. Interactions spin – spin

Dans un cristal moléculaire, le spin d'une molécule interagit avec les spins des molécules voisines. Les interactions entre les différents spins sont de plusieurs types. La plus simple d'entre

elles, toujours présente, est *l'interaction dipolaire*. Elle résulte de l'influence du champ magnétique d'un spin géant sur le dipôle magnétique de son voisin. L'interaction dépend de l'arrangement des molécules dans le cristal et de l'orientation des dipôles.

L'interaction dipolaire est une interaction à longue portée qui induit un *élargissement inhomogène* des niveaux d'énergie et peut être décrit par une distribution de la composante du champ local, parallèle à l'axe de facile aimantation. L'élargissement dû à l'interaction dipolaire ne peut pas être calculé de façon analytique mais, dans la limite où les orientations des moments sont aléatoires, il a un comportement asymptotique d'*une distribution gaussienne* :

$$f(H) = \frac{1}{\left(2\pi\langle H_i^2 \rangle\right)^{\frac{1}{2}}} \exp -\frac{(H - H_0)^2}{2\langle H_i \rangle^2} \quad (\text{II-13})$$

où  $H_0$  est le centre de la distribution et  $H_i$  la largeur à mi-hauteur [Abragam70]. Cette formule est valable pour un grand nombre de voisins. Quand le nombre de premiers voisins est petit, la distribution peut être assez différente d'une gaussienne. Elle peut même montrer une structure fine.

Une solution pour diminuer les effets de l'interaction dipolaire est de diluer les moments paramagnétiques dans une matrice diamagnétique. De cette façon, l'élargissement dû aux interactions spin – spin, peut être réduit à tel point que son effet devient moins important que celui des moments magnétiques nucléaires, qui n'est pas influencé par le processus de dilution. C'est le cas des ions de terre rare dans une matrice diamagnétique [Giraud01].

En plus des interactions dipolaires magnétiques entre les ions paramagnétiques, il peut exister des *interactions électrostatiques*, associées aux moments électriques. Dans les ions qui possèdent un moment orbital, la distribution des charges électriques dans les sous-états magnétiques est anisotrope. Elle peut posséder un moment électrique quadripolaire ; pour des sites qui n'ont pas un centre d'inversion, les ions peuvent avoir un moment électrique dipolaire. Si l'état fondamental des ions est un doublet de Kramers, et si les états excités ne sont pas peuplés, les deux états du doublet sont reliés par la réversibilité du temps et ont la même distribution de charge, de telle façon que dans le processus de renversement du moment magnétique dipolaire il n'y a pas de charges électriques qui apparaissent. Dans ce cas, l'interaction électrostatique n'a pas d'effet de premier ordre sur l'interaction spin – spin.

Pour des composés paramagnétiques dans lesquels les distances entre les ions magnétiques sont de l'ordre de 0,5 nm, *l'interaction d'échange* peut dominer l'interaction dipolaire. C'est une interaction complexe, de nature isotrope ou anisotrope. L'échange isotrope se traduit par un terme dans le Hamiltonien de spin :  $H = \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$  ,  $S_i, S_j$  sont les spins géants voisins,  $J_{ij}$  la constante de couplage isotrope entre eux (couplage intermoléculaire). Il induit un *élargissement d'échange*. L'échange anisotrope se traduit par un terme dans l'hamiltonien de spin :

$H = S_i J_{ij} S_j$ . L'élargissement dû à l'interaction d'échange a une *distribution lorentzienne* [Abragam70] :

$$f(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (\text{II-14})$$

Pour conclure, on peut faire deux remarques sur l'interaction spin – spin :

- C'est une interaction indépendante de la température et elle induit, en conséquence, un élargissement indépendant de la température, dans la limite  $(g \mu_B H/kT) \ll 1$ . Quand  $(g \mu_B H/kT)$  augmente, l'orientation des dipôles voisins parallèlement avec le champ externe est statiquement plus probable qu'anti-parallèlement et donc le centre de la distribution se déplace proportionnellement à  $(g \mu_B H/kT)$ . Si  $(g \mu_B H/kT) \gg 1$  tous les dipôles sont orientés parallèlement au champ externe, la distribution devient pointue et extrêmement décalée.
- Les interactions électromagnétiques entre les spins peuvent être regardés comme un échange de phonons virtuels.

### II.8.2. Bain de spin, distribution dipolaire, distribution hyperfin

En première approximation, les spins moléculaires interagissent seulement avec le champ magnétique externe. En réalité, il y a un couplage avec l'environnement extérieur, déjà pris en compte de manière indirecte. Comme on l'a déjà vu, la non-conservation de l'énergie ou du moment magnétique peut intervenir dans l'effet tunnel. C'est en fait le milieu extérieur qui absorbe les variations finies d'énergie ou de moment magnétique [Chudnovsky94]. L'importance de l'environnement a été suggérée indirectement dans l'effet tunnel dépendant de la température, où le couplage avec les phonons a été pris en compte.

Il est important de savoir que jusqu'à présent il n'y a pas de modèle capable d'expliquer le régime de relaxation dans toute la gamme de températures. Ainsi, les relaxations magnétiques ne sont pas exponentielles et la largeur des marches est de quelques ordres de grandeur plus grande que prévu [Sangregorio97, Ohm98a, Ohm98b]. Pour expliquer ce comportement il faut faire intervenir à la fois la dynamique due au couplage hyperfin et la distribution des champs dipolaires internes [Prokof'ev98]. Le spin se trouve dans un environnement dynamique. Il est couplé, en plus du champ dipolaire externe, avec les spins nucléaires, qui fluctuent jusqu'à des températures basses, et avec les spins des autres molécules, par un champ dipolaire, qui change quand l'aimantation d'une des molécule se retourne.

### II.8.2.1. Bain de spins

Prokof'ev et Stamp ont été les premiers à décrire le couplage avec l'environnement non pas avec un modèle de bain d'oscillateurs, comme dans le cas de phonons, d'électrons ou de magnons, mais avec un modèle de « bain de spins » [Prokof'ev96, Prokof'ev98, Prokof'ev00a, Prokof'ev00b]. La grande différence entre les deux modèles est que le bain d'oscillateurs est faiblement affecté par le spin central, tandis que pour le bain de spin, chaque spin du bain possède son propre spectre qui est fortement influencé par le spin central.

Prokof'ev et Stamp ont montré que l'aimantation d'une molécule magnétique relaxe aux temps courts suivant une loi en racine carrée du temps avant d'évoluer asymptotiquement de manière complexe vers un régime exponentiel. Ainsi, aux temps courts :

$$M(H_z, t) = M_{in} + (M_{eq}(H_z) - M_{in}) \sqrt{\frac{(H_z)}{\text{sqrt}} t} \quad (\text{II-15})$$

où  $M_{in}$  est l'aimantation initiale ( $t = 0$ ) après un changement de champ,  $M_{eq}$  est l'aimantation à l'équilibre au champ  $H_z$  et  $\text{sqrt}$  est le taux de transition tunnel. Celui-ci est proportionnel à la distribution normalisée  $P(H_z)$  des molécules qui sont en résonance à  $H_z$  [Prokof'ev98]. Si cette relation est exacte, elle permet donc obtenir directement  $P(H_z)$  par des mesures de relaxation aux temps courts en fonction du champ magnétique appliqué.

### II.8.2.2. Méthode expérimentale – “hole digging” (creusement de trou)

La variation de la relaxation en racine carrée du temps a été observée pour la première fois sur des molécules  $\text{Fe}_8$  [Ohm98, Ohm98b]. Une méthode pour tester la distribution des moments magnétiques dans le cristal a été développée pour la première fois par Wernsdorfer et ses collaborateurs [Wernsdorfer99c, Wernsdorfer00b]. Il s'agit de « hole digging » (en français creusement de trou), méthode qui est basée sur le fait qu'après un rapide changement de champ, la relaxation de l'aimantation est directement reliée au nombre de molécules en résonance. Les mesures de « hole digging » se font en trois étapes :

- *Préparation de l'état initial* : On prépare l'échantillon dans un état initial bien défini par l'expérimentateur ; on refroidit l'échantillon sous un champ donné ; on a accès ainsi à toutes les aimantations initiales possibles  $M_{in}$ .
- *Le digging* : On applique un champ de « digging »  $H_{dig}$ , pendant un temps de « digging »  $t_{dig}$ . Les spins d'une fraction des molécules se retournent.
- *Observation de l'état final* : On mesure la relaxation à temps court pour un champ de sonde  $H_z^{\text{prob}}$  et on extrait le taux d'effet tunnel  $\text{sqrt}(H_z^{\text{prob}})$  (voir éq. II. 13).

On répète l'opération pour différentes valeurs du champ appliqué  $H_z^{\text{prob}}$  et on obtient la distribution  $P(H_z)$  pour les paramètres  $M_{in}$ ,  $H_{dig}$  et  $t_{dig}$ .

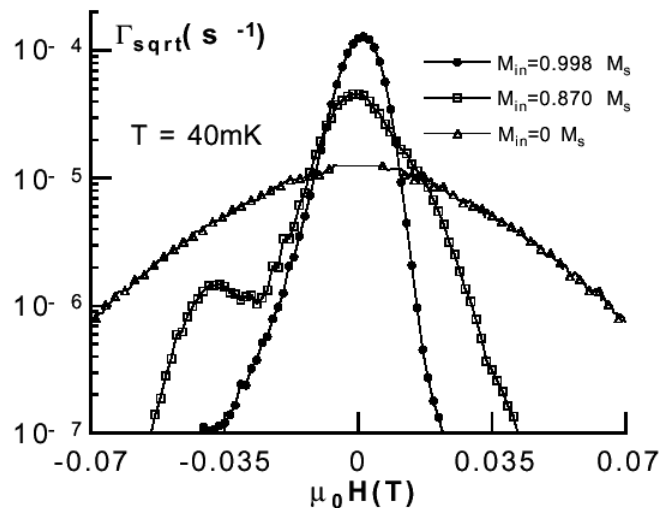
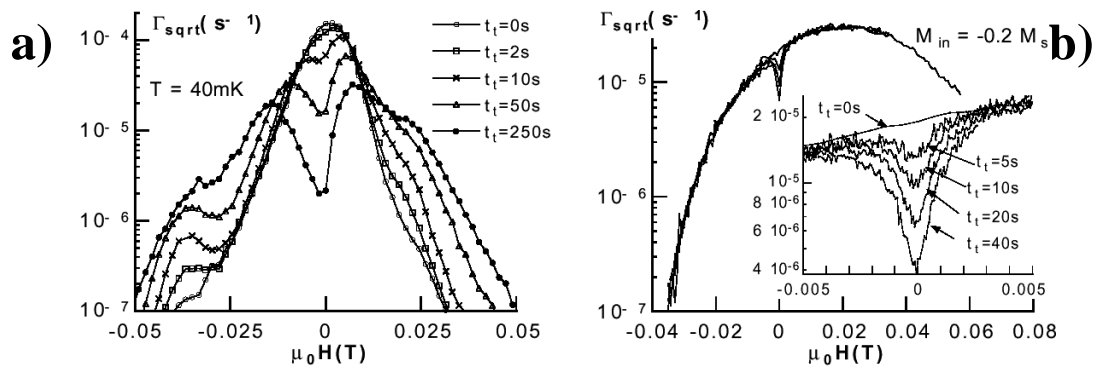


Figure II-11 : Taux tunnel  $\Gamma_{\text{sqrt}}$  en fonction du champ pour différentes valeurs d'aimantation initiale. Le taux tunnel est proportionnel à la distribution des molécules en résonances. On remarque pour  $M_{\text{in}} = 0,87 M_S$  une anomalie due aux interactions entre voisins [Wernsdorfer99c].

### II.8.2.3. Distribution dipolaire

Si on n'applique pas de champ de « digging », autrement dit, si dans le scénario précédent on prend  $t_{\text{dig}} = 0$ , on sonde la distribution initiale des champs internes. Wernsdorfer et collaborateurs [Wernsdorfer99c] ont mesuré le taux de tunneling  $\Gamma_{\text{sqrt}}(H_z)$  pour différentes valeurs de l'aimantation initiale  $M_{\text{in}}$  et dans l'absence du champ de « digging », pour un échantillon de  $\text{Fe}_8$ . Ils ont observé des anomalies quand l'aimantation initiale diminue, phénomène associé par la suite à la distribution du champ dipolaire. Les résultats ont été confirmés par des simulations numériques. Une fois le spin retourné, le champ dipolaire associé change, et les molécules voisines voient un champ local modifié. On retrouve ces molécules sur la distribution loin du champ de résonance (voir Figure II-11). C'est ce qu'on voit pour la courbe correspondante à  $M_{\text{in}} = 0,87 M_S$ .

Une deuxième manière d'appliquer la méthode de « hole digging » est de garder l'aimantation initiale constante et de faire varier le temps de « digging » (voir Figure II-12a). On remarque que pour des temps de « digging » de plus en plus longs, on creuse un trou de plus en plus profond dans la distribution car on reverse l'aimantation de plus en plus de molécules par effet tunnel. De plus, la largeur du trou augmente, car le champ interne varie avec le nombre de molécules dont les spins sont retournés. Dans la Figure II-12 a et b est représentée la variation de la distribution pour différents temps de « digging ». Pour une aimantation initiale de  $M_{\text{in}} = 0,87 M_S$  on remarque que, quand les molécules retournent leurs spins, le champ interne est modifié de telle manière que certaines molécules se retrouvent loin de la résonance (Figure II-12a). Pour une



**Figure II-12 : Variation du taux tunnel en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes valeurs du temps de « digging »  $t_{\text{dig}}$ , pour deux valeurs de l'aimantation initiale a)  $M_{\text{in}} = -0,89 M_s$  et b)  $M_{\text{in}} = -0,2 M_s$ . Le champ de « digging » est  $H_{\text{dig}} = 0$ . Pour le cas b) le profil est gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 0,03 T. Dans le cas a) la courbe est déformée par rapport à une gaussienne. Le retournement des moments magnétiques moléculaires (dû au couplage hyperfin) induit un changement important dans le champ interne et certaines molécules sont repoussées loin de la résonance. D'après [Wernsdorfer99c].**

aimantation initiale plus faible (voir Figure II-12b) ( $M_{\text{in}} = 0,2 M_s$ ) cet effet est beaucoup moins important. On observe une distribution gaussienne pour l'état initial de l'échantillon, en bon accord avec les prévisions pour le champ dipolaire d'un ensemble de spins orientés de façon aléatoire (voir paragraphe antérieur sur les interactions spin-spin, éq. II-10).

#### II.8.2.4. Distribution hyperfine

Wernsdorfer et ses collaborateurs ont appliqué la méthode du « hole digging » pour étudier la distribution hyper fine [Wernsdorfer99c]. Ils ont prouvé que, pour des aimantations initiales  $M_{\text{init}} < 0,5 M_s$ , la largeur de trou creusé au temps courts devient indépendante de l'aimantation initiale  $M_{\text{init}}$  et égale à 0,8 mT, largeur intrinsèque prédite par Prokof'ev et Stamp [Prokof'ev96, Prokof'ev98].

Wernsdorfer et ses collaborateurs ont prouvé que les spins nucléaires ont une influence sur l'effet tunnel de l'aimantation [Wernsdorfer00c]. Pour prouver l'effet des spins nucléaires sur le régime de relaxation dans le  $\text{Fe}_8$ , Wernsdorfer et collaborateurs ont étudié trois échantillons : (i)  $\text{Fe}_8$  comportant l'isotope  $^{56}\text{Fe}$ , (ii)  $\text{Fe}_8$  comportant l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  et (iii)  $^{\text{D}}\text{Fe}_8$  où une fraction des atomes d'hydrogène  $^1\text{H}$  est remplacée par du deutérium D. Ils obtiennent des temps de relaxation par effet tunnel très différents d'un échantillon à l'autre :  $^{57}\text{Fe}_8$  relaxe le plus rapidement et  $^{\text{D}}\text{Fe}_8$  le plus lentement. Afin de déterminer l'élargissement dû au couplage hyperfin, des mesures de « hole digging » ont été réalisées sur ces composés. L'élargissement expérimental est en bon accord avec les estimations théoriques [Wernsdorfer00c].



Enfin il a été également prouvé que les spins nucléaires ont une influence sur la durée de vie des premiers états excités : respectivement la durée de vie des niveaux est diminuée, par augmentation des effets de dissipation [Wernsdorfer00d]. Les mêmes auteurs ont utilisé la méthode Landau-Zener pour étudier la relaxation à des températures plus hautes que celles du régime quantique pur.

## **Conclusion**

*Ce chapitre introduit les molécules-aimants. Le modèle de macro-spin isolé de son environnement, une barrière d'anisotropie et la présence des termes transverse, permet d'étudier des phénomènes quantiques, comme l'effet tunnel, à l'aide d'échantillons macroscopiques. Nous avons analysé l'hamiltonien associé au spin géant, qui permet de caractériser ces systèmes. Nous avons vu que ce sont les termes transverses (anisotropie ou champ transverses), qui autorisent l'effet tunnel entre les différents états propres de ce spin.*

*Le mécanisme général Landau-Zener peut être appliqué aux molécules-aimants, et permet d'étudier l'évolution dynamique de ces systèmes. Ensuite nous avons regardé les différents régimes thermiques.*

*La deuxième partie de ce chapitre présente plusieurs phénomènes quantiques spectaculaires qui ont été illustrés expérimentalement par différents groupes scientifiques qui travaillent dans le domaine des molécules-aimants. Parmi ces phénomènes, on relève l'oscillation de l'écart tunnel, l'effet de parité de spin et les effets de l'environnement.*

*Il est important de noter que tous les résultats présentés ici ont été obtenus pour des molécules aimants uniques, isolées de leur environnement et pour lesquelles le couplage avec les molécules voisines est entièrement négligé.*

*Ce chapitre qui fait le point sur ce qui a été fait ces dernières années dans le domaine des aimants moléculaires permet fixer le cadre général sur lequel peut se construire mon travail de thèse.*

## Chapitre III. Le dimère moléculaire ( $\text{Mn}_4$ )<sub>2</sub>

### *Introduction*

*Dans ce chapitre, nous étudions un dimère moléculaire constitué de deux molécules magnétiques identiques couplées par une interaction d'échange antiferromagnétique.*

*La première partie du chapitre est axée sur la structure du dimère. Je commence par présenter la cristallographie du système : composition chimique, symétrie de chaque monomère et du dimère, spin associé à chaque molécule. Je m'intéresse en suite aux chemins d'échange possibles entre les différentes molécules, à l'intérieur du dimère (intradimère) et entre dimères voisins (interdimères). Les valeurs d'échange, l'anisotropie magnétique et le spin ont été calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Je présente en suite les résultats de ces calculs, en bon accord avec l'expérience. Comme les critères de symétrie de Morya sont respectés, on prédit un couplage isotrope. Le dimère est formé de deux monomères couplés par des interactions intermoléculaires. Une première question est de savoir si c'est l'interaction dipolaire qui est responsable du comportement particulier du dimère. Pour répondre à cette question, j'ai estimé le couplage dipolaire entre les différentes molécules du cristal.*

*Dans la deuxième partie de ce chapitre, je me suis intéressé à la physique du dimère. J'introduis un hamiltonien à deux molécules. Le diagramme d'énergie associé est construit par diagonalisation numérique à partir de cet hamiltonien. J'analyse l'influence de certains paramètres qui interviennent dans l'hamiltonien : le spin, la constante de couplage et son signe, l'anisotropie. Le couplage, considéré isotrope, est représenté par une partie longitudinale et une partie transverse. L'effet de la partie transverse est de lever la dégénérescence entre certains états. J'étudie également le passage d'une molécule isolée vers le dimère moléculaire, en faisant varier le couplage de zéro vers des valeurs plus importantes. Ensuite j'examine l'effet des différents termes dans l'hamiltonien et les règles de sélection associées. Enfin, je calcule les courbes d'aimantation à l'équilibre pour différentes températures, en considérant une distribution de Boltzmann sur tous les états.*

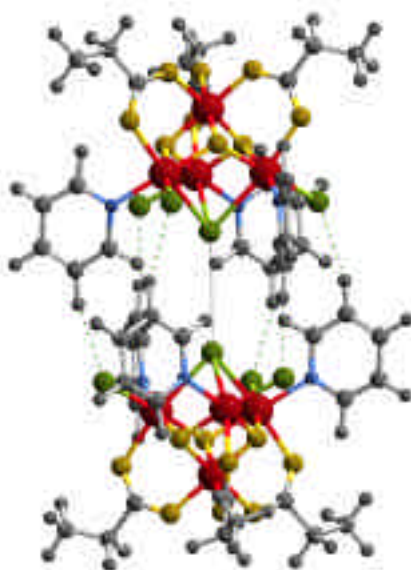


### III.1. Le système moléculaire (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

#### III.1.1. Structure cristallographique du dimère

Les complexes Mn<sub>4</sub> ont pour formule générale [Mn<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>R)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>]R' où **R** est le ligand et **R'** est le solvant. Les cristaux ont été synthétisés dans l'équipe de George Christou à l'Université de Floride, aux États Unis, dans le cadre de la thèse de Nuria Aliaga-Alcade.

Ce sont des molécules qui cristallisent dans le groupe trigonal R-3 [Hendrickson92], avec deux molécules de Mn<sub>4</sub> disposées tête-bêche le long d'un axe de symétrie cristallographique S<sub>6</sub> (voir la Figure III-1).



**Figure III-1 : Structure du dimère moléculaire (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les deux molécules Mn<sub>4</sub> couplées tête - bêche le long d'un axe de symétrie cristallographique S<sub>6</sub>. Le dimère présente un centre d'inversion [Alcalde04].**

La molécule peut être décrite comme une pyramide de Mn<sub>4</sub> avec une symétrie C<sub>3v</sub>. Un ion Mn<sup>IV</sup>, placé au sommet de la pyramide, est connecté par des interactions de super-échange, par des ions oxyde à trois ions Mn<sup>III</sup> qui forment la base de la pyramide (structure de type cubane déformé). L'ion Mn<sup>IV</sup> est entouré de six ions d'oxyde. Chaque ion Mn<sup>III</sup> est entouré de quatre ions

d'oxyde, un atome de chlore et un atome d'azote provenant d'une pyridine [Alcalde04]. Les ions manganèse sont couplés entre eux par des interactions d'échange à travers les ions oxydes.

L'ion Mn<sup>IV</sup> porte un spin  $S = 3/2$  et il est couplé anti-ferromagnétiquement avec les trois ions Mn<sup>III</sup>. Les ions Mn<sup>III</sup> portent un spin  $S = 2$  et sont couplés ferromagnétiquement. Le spin total de la molécule dans ces conditions est  $S = 2 \times 3 - 3/2 \times 1 = 9/2$ . Dans notre modèle il s'agit donc d'un macrospin  $S = 9/2$ .

### III.1.2. Origine chimique de l'échange

Les études cristallographiques mettent en évidence que les molécules de Mn<sub>4</sub> sont groupées deux par deux dans des dimères (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, et que l'axe du dimère est un axe de symétrie S<sub>6</sub> [Alcalde04]. Les spins des deux unités du dimère sont couplés par d'échange par plusieurs chemins : une interaction à travers les six liaisons hydrogène C-H...Cl entre l'anneau de pyridine (un cycle aromatique benzénique dans lequel on remplace un atome de carbone par un azote) d'une molécule Mn<sub>4</sub> et l'ion chlorure de l'autre et une interaction à travers les contacts de van der Waals Cl...Cl entre les deux ions centraux chlorure.

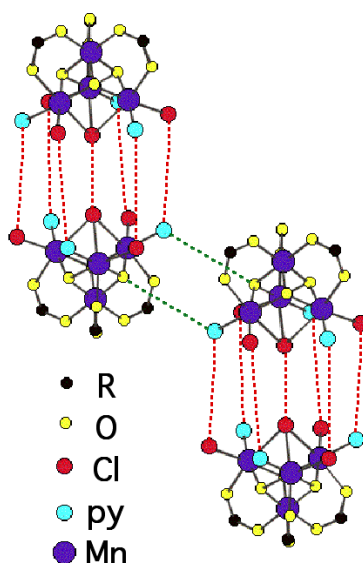


Figure III-2 : À l'intérieur du dimère, il y a six liaisons d'hydrogène C-H...Cl entre la pyridine d'une molécule Mn<sub>4</sub> et l'ion chlorure de l'autre et une interaction Cl...Cl entre les deux ions chlorure centraux. Entre des dimères voisins il existe des liaisons C-H...O entre l'ion oxygène du cœur d'une unité de Mn<sub>4</sub> et l'hydrogène en position meta appartenant à un anneau de pyridine d'un dimère adjacent [Alcalde04].

Le premier type de liaison C-H...X (où X est un atome électronégatif) est une liaison hydrogène [Desiraju96, Freytag00, Aullon98], plus faible que O-H...X ou N-H...X, mais

toujours d'importance fondamentale. Dans notre contexte, cette liaison peut créer un arrangement supra-moléculaire et influencer à l'état solide, l'empilement de molécules organiques et inorganiques de composés bio-moléculaires et d'autre type de molécules [Desiraju89, Jeffrey91, Raymon01]. La longueur de la liaison C...Cl (3,600 – 3,721 Å) et l'angle C–H...Cl (151,9 – 158,15°) sont typiques de ce type de liaison hydrogène [Jones98, Xu96]. Pour le deuxième type d'interaction, la distance entre les deux ions chlorure (3,6 Å) est caractéristique d'une interaction de Van der Waals.

Les liaisons hydrogène entre dimères voisins ont été aussi mises en évidence. Il s'agit des liaisons C-H...O entre un ion oxyde de cœur d'une unité Mn<sub>4</sub> et l'hydrogène en position meta d'une pyridine d'une unité Mn<sub>4</sub> d'un dimère adjacent. La structure cristallographique montre que chaque dimère est entouré de trois unités Mn<sub>4</sub> adjacentes, avec un nombre total de six interactions.

### III.1.3. Estimations théoriques du couplage et de l'anisotropie

Park et ses collaborateurs ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer la constante d'échange intermoléculaires, la structure électronique et les propriétés magnétiques du dimère moléculaire (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Park03a].

Ils ont confirmé par le calcul la valeur du moment magnétique de l'état fondamental d'un monomère est  $9\mu_B$  et donc que le couplage entre les trois ions Mn<sup>3+</sup> est ferromagnétique, et anti-ferromagnétique avec l'ion Mn<sup>4+</sup>. Les premiers états excités sont  $S = 7/2$ , suivi par  $S = 11/2$  qui se trouve à plus de 250 K au dessus de l'état fondamental  $S = 9/2$ . L'énergie de liaison estimée par la différence entre l'énergie du dimère et deux fois l'énergie du monomère, suggère une interaction électrostatique attractive entre les deux monomères.

Le calcul DFT indique aussi que chaque monomère possède une anisotropie uniaxiale le long de l'axe C<sub>3</sub> (qui unit l'ion Mn<sup>4+</sup> à l'ion Cl<sup>-</sup> central). La barrière d'anisotropie calculée est de  $D \cdot ((9/2)^2 - (1/2)^2) = 11,3$  K, ce qui correspond à une constante d'anisotropie  $D = 0,565$  K.

La différence d'énergie du dimère entre la configuration ferromagnétique et la configuration anti-ferromagnétique est égale à  $2J \cdot (9/2)^2$ . Ils ont estimé la constante de couplage J suivant deux différentes configurations stables du monomère, et ils ont obtenu des valeurs de 0,24 K à 0,27 K [Park03a]. Ils ont aussi mis en évidence que la valeur du couplage J augmente de façon exponentielle quand la distance entre les deux monomères diminue.

### III.1.4. Interaction d'échange

Les spins des deux molécules voisines peuvent interagir par l'intermédiaire des interactions d'échange. La théorie de l'interaction d'échange dans les isolants a été étudiée de façon détaillée par Anderson [Anderson59]. Il utilise un hamiltonien échange scalaire de la forme

$\mathcal{H}_{ech} = J_{ij}(\tilde{S}_i \tilde{S}_j)$  pour décrire cette interaction, en l'occurrence isotrope. Peu de temps après, Dzialoshinski et Moriya [Dzialoshinski58, Moriya60a, Moriya60b] ont montré que le modèle d'Anderson devrait être complété pour expliquer certains phénomènes physiques, comme le ferromagnétisme faible. De façon générale, l'échange entre deux spins  $S_i$  et  $S_j$  s'écrit en utilisant un tenseur général  $J$ . L'hamiltonien se décompose en une partie symétrique  $K_S$  et une partie anti-symétrique  $K_A$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ech} &= \tilde{S}_i J \tilde{S}_j = \tilde{S}_i K_S \tilde{S}_j + \tilde{S}_i K_A \tilde{S}_j \\ \mathcal{H}_{ech} &= J_{ij}(\tilde{S}_i \tilde{S}_j) + \tilde{D} (\tilde{S}_i \times \tilde{S}_j) + (\tilde{S}_i \bar{J}_{ij} \tilde{S}_j) \end{aligned} \quad (\text{III-1})$$

où  $J_{ij}$  est un scalaire,  $\tilde{D}$  un vecteur et  $\bar{J}_{ij}$  un tenseur de trace nulle. La partie symétrique se décompose en une contribution isotrope  $J_{ij}(\tilde{S}_i \tilde{S}_j)$  et une contribution anisotrope  $\tilde{D} (\tilde{S}_i \times \tilde{S}_j)$ . L'hamiltonien doit être invariant par les symétries du cristal, ce qui va imposer des contraintes sur les termes d'interaction possibles. Plus précisément, les seuls vecteurs  $\tilde{D}$  qui peuvent exister dans un système sont ceux qui laissent invariante l'expression  $\tilde{D} (\tilde{S}_i \times \tilde{S}_j)$  lorsqu'on applique les opérations de symétrie qui laissent invariant le cristal. Cette idée est à l'origine des règles de Moriya dont on en rappelle ici une : soient A et B deux sites magnétiques et C le milieu du segment (AB) : si C est un centre d'inversion alors  $\tilde{D} = \mathbf{0}$ .

Pour le système (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub> le dimère présente un centre d'inversion, en conséquence la contribution anti-symétrique à l'échange est zéro et le vecteur  $\tilde{D}$  est nul.

Traditionnellement on classe les différentes contributions à l'anisotropie dans l'ordre suivant  $J_{ij}(\tilde{S}_i \tilde{S}_j)$ ,  $\tilde{D}(\tilde{S}_i \times \tilde{S}_j)$  et  $(\tilde{S}_i \mathbf{J}_{ij} \tilde{S}_j)$ . Soit  $g = g - 2$ . Moriya a montré que la contribution anti-symétrique est de l'ordre de  $g/g$  fois la partie d'échange isotrope et la contribution anisotrope de l'ordre de  $g^2 / (g/g)^2$  fois la partie d'échange isotrope, avec les hypothèses que l'état fondamentale est un singulet orbital et que le couplage spin-orbite est faible. Pour des composés dans lesquels il n'y a pas extinction du moment orbital, l'interaction d'échange anisotrope devient facilement plus importante que celle isotrope. Mais l'ion manganèse est un ion  $3d$  et présente une extinction du moment orbital. Tout se passe comme si le moment magnétique orbital était pratiquement nul, et donc insensible à l'application du champ magnétique. Seul le moment magnétique de spin est en mesure de suivre le champ magnétique appliqué. Cette extinction du moment orbital (« quenching » en anglais) est due au champ électrique cristallin.  $J$  n'est plus le bon nombre quantique pour décrire les propriétés magnétiques des métaux  $3d$ . Dans le cas des métaux  $3d$  le couplage spin-orbite est une perturbation devant le champ cristallin, le moment magnétique étant exclusivement de spin. Pour conclure, le couplage antisymétrique est nul, à cause de la symétrie et la contribution anisotrope à l'échange est faible, à cause du faible couplage spin-orbite.

En conséquence, dans le cadre de ce modèle de Moriya *on prédit un couplage d'échange à l'intérieur du dimère essentiellement isotrope.*

### III.1.5. Trois échantillons dimériques différents

Le changement des ligands périphériques et des solvants de cristallisation permet de jouer non pas sur le cœur Mn<sub>4</sub> (où il y a des fortes interactions de super-échange à travers des ions d'oxygène), mais plutôt sur les distances intermoléculaires, à l'intérieur de chaque dimère et entre des dimères voisins. Par conséquent cette stratégie permet d'obtenir des systèmes qui ont le même état de spin et des anisotropies comparables mais des constantes de couplage intermoléculaires différentes. L'échange est aussi sensible aux distances et aux angles. En règle générale si on utilise un ligand de volume moléculaire plus petit, les molécules sont plus proches l'une de l'autre et le couplage d'échange est plus fort.

On dispose de trois échantillons différents dont on va faire référence dans cette thèse. Le premier est un dimère de Mn<sub>4</sub> qui, par son jeu des paramètres caractéristiques : anisotropie et constante de couplage, nous permet de mettre en évidence l'effet tunnel du dimère à travers des états intriqués des deux molécules [Tiron03c]. Il est appelé NA11 et il sera étudié en détail dans le chapitre VI. Un deuxième échantillon est celui qui a fait l'objet d'une première étude sur un système dimérique de Mn<sub>4</sub> [Wernsdorfer02a] ; il s'appelle NA3. Le troisième est un dimère sur lequel on a détecté un comportement typique de réseau tridimensionnel des dimères couplés [Tiron03b]. Il s'appelle NA2 et il fait l'objet du chapitre VII. Les formules chimiques des trois échantillons sont présentées dans le Tableau III-1.

Les paramètres caractérisant la géométrie des trois échantillons sont présentés dans le Tableau III-2. Ainsi r<sub>1</sub> est l'arrête de la pyramide des quatre ions Mn, h la hauteur, z la distance entre les deux plans des bases des deux molécules et d<sub>Cl-Cl</sub> la longueur de la liaisons entre les deux ions Cl centraux ; r<sub>2</sub> est la distance entre les centre des deux molécules, appartenant à deux dimères voisins (voir Figure III-3). Les échantillons sont obtenus en appliquant la stratégie énoncée antérieurement : en changeant seulement les solvants et les ligands. On remarque que les angles et les distances à l'intérieur de la pyramide de Mn<sub>4</sub> ne change pas d'un dimère à l'autre (les paramètres r<sub>1</sub> et h). Par contre les distances entre les molécules sont plus sensibles à de tels

**Tableau III-1 : Les formules chimiques des trois échantillons dimériques étudiés dans cette thèse. Les trois cristallisent dans le group d'espace R3bar.**

[Mn <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CR) <sub>3</sub> py <sub>3</sub> ]			
Echantillon	NA2	NA3	NA11
R	R = Me	R = Et	R = Et
Solvant	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> Cl/Et <sub>2</sub> O hexanes



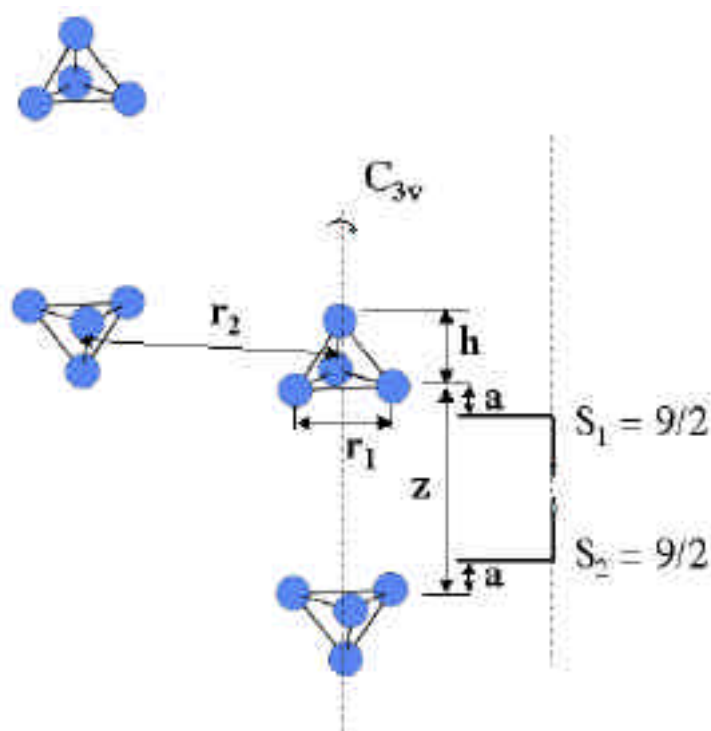


Figure III-3 : Schéma simplifié du dimère : chaque molécule de  $Mn_4$  est représentée par le tétraèdre des quatre ions Mn. Les ions  $Mn^{3+}$  se trouvent à la base de la pyramide et l'ion  $Mn^{4+}$  au sommet. On définit  $h$ , comme la hauteur de chaque tétraèdre de Mn,  $z$  la distance entre les deux molécules à l'intérieur du dimère,  $r_1$  l'arrête de chaque tétraèdre et  $r_2$  la distance entre deux molécules appartenant aux dimères voisins.

changements.

Tableau III-2 : Géométrie des différents échantillons étudiés :  $r_1$  est l'arrête de la pyramide,  $h$  la hauteur,  $z$  la distance entre les deux plans des bases des deux molécules et  $d_{Cl-Cl}$  la longueur de la liaison entre les deux ions Cl centraux ;  $r_2$  est la distance entre les centres des deux molécules, appartenant à deux dimères voisins (voir la Figure III-3)

	NA11	NA3	NA2
$r_1(\text{Å})$	1,89	1,88	1,89
$r_2(\text{Å})$	9,45	9,20	9,14
$h(\text{Å})$	1,04	1,04	1,05
$z(\text{Å})$	9,48	9,60	9,46
$d_{Cl-Cl}(\text{Å})$	3,71	3,86	3,74

### III.1.6. Interaction dipolaire

Comme on l'a déjà vu dans le chapitre précédent (voir paragraphe II.8), dans les cristaux des aimants moléculaires, le spin n'est pas isolé de son environnement ; en plus des phonons, il existe des interactions spin – spin. Une de ces interactions est l'interaction dipolaire. Pour les dimères de Mn<sub>4</sub>, comme le spin de chaque molécule est  $S = 9/2$  et les distances inter-moléculaires sont relativement faibles (8 à 10 Å), les interactions dipolaires peuvent être assez importantes. On va s'intéresser par la suite à calculer ces interactions.

En connaissant les propriétés de chaque dipôle magnétique et la structure cristallographique d'un système moléculaire, on peut remonter facilement aux valeurs de l'interaction dipolaire. La molécule de Mn<sub>4</sub> contient trois ions Mn<sup>4+</sup>, chacun avec un spin  $S_{\text{Mn}^{4+}} = 2$ , couplés ferromagnétiquement entre eux et anti-ferromagnétiquement avec un ion Mn<sup>3+</sup> de spin  $S_{\text{Mn}^{3+}} = 3/2$  [Hendrikson92]. L'échange à l'intérieur des molécules qui est très fort ( $J_{33} = 15$  K entre deux ions Mn<sup>3+</sup> et  $J_{34} = -45$  K entre un ion Mn<sup>3+</sup> et un ion Mn<sup>4+</sup>) justifie une première approche qui consiste à considérer les macro-spins  $S = 9/2$  associés à chaque molécule et de calculer le champ dipolaire induit par une molécule sur la molécule voisine.

Du point de vue classique le champ dipolaire induit par un moment magnétique  $\mathbf{m}_i$  en un point situé à la distance  $\mathbf{r}$  s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\mathbf{B}}{\mu_0} = 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}_i}{r^3} \quad (\text{III-2})$$

où  $\mathbf{m}_i = -g_i \beta S_i$  est le moment magnétique de l'ion. On choisit l'axe ( $Oz$ ) selon la droite qui joint les deux ions Mn<sup>4+</sup> à l'intérieur du dimère, c'est à dire l'axe de symétrie  $C_3$ . Par raison de symétrie des molécules, les deux macrospins doivent se trouver sur cet axe, donc leurs coordonnées  $x$  et  $y$  sont nulles  $x = y = 0$ . Par contre, comme les spins individuels à l'intérieur de chaque molécule sont disposés sur un tétraèdre, il n'est pas évident de trouver les coordonnées  $z$  des macro-spins (les centres de spin des molécules).

En vue de surmonter ce problème nous avons considéré les spins individuels de chaque ion magnétique. Nous avons calculé le champ total induit sur chaque ion  $j$  d'une molécule par l'ensemble des ions  $i$  de la molécule voisine :

$$\mathbf{B}_j^q = \sum_i \frac{3r_q m_i^q r_q}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbf{m}_i^q}{r_{ij}^3} \quad (\text{III-3})$$

où  $q = x, y, z$  indexe la direction,  $i = 1, 2, 3, 4$  indexe les ions dans la molécule et  $r_{ij}$  représente la distance entre les ions  $i$  et  $j$ . Pour trouver un champ dipolaire équivalent qui caractérise l'interaction entre deux molécules voisines on va pondérer les champs des ions individuels par leurs spins :

$$B_{tot}^d = \frac{\sum_{j=1}^4 B_j^d S_j^z}{\sum_{j=1}^4 S_j^z} \quad (\text{III-4})$$

On applique le modèle des spins individuels pour calculer l'interaction entre une molécule de Mn<sub>4</sub> et ses différents voisins : par exemple avec l'autre molécule du dimère, qu'on va appeler le voisin **1** et avec une molécule appartenant à un dimère voisin, qu'on va appeler le voisin **2**.

On a appliqué le modèle pour les trois différents échantillons dont on dispose, pour estimer le champ dipolaire, transverse et longitudinal, induit par les voisins 1 et 2. On remarque que le couplage dipolaire à l'intérieur du dimère (induit par le voisin 1) est ferromagnétique de l'ordre de + 0,037 T (voir le Tableau III-3). Le champ dipolaire longitudinal  $H_z$  augmente quand les molécules sont plus proches ( $z$  plus petit), mais reste du même ordre de grandeur pour les différentes espèces. À l'intérieur du dimère le champ dipolaire transverse induit par une molécule sur sa voisine est nul, fait justifié par la symétrie du dimère.

En ce qui concerne le champ dipolaire induit par une molécule appartenant à un dimère voisin (voisin 2 dans le tableau), la composante longitudinale est anti-ferromagnétique, de l'ordre de - 0,007 T. La composante transverse est plus importante que celle longitudinale. Il faut remarquer que la plus grande contribution transverse, induite par une molécule appartenant à un dimère voisin, est dans le cas de l'échantillon NA2 (de l'ordre de - 16 mT), en bon accord avec les distances inter-moléculaires dans le plan qui sont, pour cet échantillon, les plus courts (voir  $r_2$  dans le Tableau III-2). Pourtant le champ dipolaire transverse reste suffisamment faible pour que ce ne soit pas lui qui influence au premier ordre le comportement magnétique de ce composé, comme on va le voir par la suite dans le chapitre III.

Avec la valeur ainsi calculée on revient au modèle des macro-spins et on déduit la distance équivalente entre les deux macro-spins (i.e. la position de centre de spin de chaque molécule) pour obtenir la même valeur du champ dipolaire que celles calculées dans le Tableau III-3. Par exemple, dans le cas de NA11, pour obtenir la valeur du champ dipolaire calculée en prenant en compte les contributions de tous les ions individuels, les deux macro-spins doivent être espacés de 6,04 Å c'est à dire que le spin équivalent de la molécule est situé sur ( $Oz$ ) à  $a = 0,68$  Å en

**Tableau III-3 : Champs dipolaires suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$ , induits par certains voisins, pour trois échantillons différents. Le voisin 1 est l'autre molécule du dimère et le voisin 2 est une molécule appartenant au dimère voisin. Les caractéristiques des trois échantillons sont indiquées dans Tableau III-2. Les valeurs de champs sont en mT.**

	NA11			NA3			NA2		
voisin	H <sub>x</sub>	H <sub>y</sub>	H <sub>z</sub>	H <sub>x</sub>	H <sub>y</sub>	H <sub>z</sub>	H <sub>x</sub>	H <sub>y</sub>	H <sub>z</sub>
1	0	0	+ 37,92	0	0	+ 36,51	0	0	+ 38,54
2	- 9,90	- 5,70	- 6,75	- 11,01	- 6,36	- 7,08	- 11,37	- 6,57	- 7,06

dehors du plan des trois ions Mn<sup>3+</sup>, dans la direction opposée de l'ion Mn<sup>4+</sup> (voir la Figure III-3).

Toutes les considérations antérieures sont valables pour des dipôles ponctuels, mais dans un ion magnétique le moment dipolaire est spatialement étendu ; il peut être délocalisé sur les ligands. Si la distribution a une symétrie sphérique, ce qui est le cas des spins magnétiques des ions *s*, une théorie magnétostatique simple montre que le potentiel magnétique dans un point extérieur est équivalent au potentiel d'un dipôle ponctuel qui se trouve au centre de la distribution. Si la distribution n'a pas une symétrie sphérique, le potentiel magnétique peut être développé en série des puissances, dans laquelle le premier terme correspond au potentiel d'un dipôle ponctuel équivalent. Si la distribution du moment magnétique a un centre de symétrie, dans le développement en série de Taylor du potentiel, les termes de puissance impaire vont disparaître et le terme suivant au terme dipolaire, dans le potentiel qui caractérise l'interaction entre les deux ions, varie comme  $r^{-5}$ . À des petites distances inter-ioniques, quand ce terme peut être non négligeable, son effet est caché par l'interaction d'échange. Considérer les moments magnétiques comme des dipôles ponctuels est donc une très bonne approximation.

*Pour conclure :*

*On a donc estimé les interactions spin-spin dans le cas du dimère. Les interactions dipolaires sont de l'ordre de 0,01 K (soit 0,03 T), au moins un ordre de grandeur plus faible que les interactions d'échange, qui elles sont de l'ordre de 0,1 K à 0,15 K (soit 0,3 T à 0,5 T).*

*Une deuxième conclusion à retenir est qu'à l'intérieur du dimère, l'échange est anti-ferromagnétique mais l'interaction dipolaire est ferromagnétique. Les deux effets sont donc opposés. Par contre, entre deux dimères voisins, les interactions d'échange et dipolaire s'ajoutent, puisqu'elles sont toutes les deux de nature anti-ferromagnétique.*

## III.2. L'hamiltonien à deux molécules

Le but de ce chapitre est de montrer qu'une faible interaction d'échange a un rôle crucial dans le comportement tunnel des aimants moléculaires. Jusqu'à présent, on a étudié des systèmes à une seule molécule, caractérisés par un hamiltonien relatif au macro-spin. Nous avons identifié et caractérisé le comportement tunnel à l'aide de cet hamiltonien. Les premières mesures sur le dimère ont montré que le modèle à une molécule n'est pas suffisant pour décrire ce système. On va donc compléter le modèle, en prenant en compte le couplage d'échange entre deux spins, puis l'appliquer au dimère.

### III.2.1. Hamiltonien de la molécule unique : rappel

On rappelle que l'hamiltonien individuel associé à une molécule de spin  $S_i$  s'écrit :

$$H_i = -DS_{z,i}^2 + H_i^{trans} - H_z S_{z,i} \quad (\text{III-5})$$

où  $D$  est la constante d'anisotropie,  $H_i^{trans}$  regroupe toutes les contributions transverses (anisotropie, champ externe transverse), et les autres paramètres ont leur signification habituelle. Cet hamiltonien a été étudié en détail dans le chapitre précédent. En bref, au spin  $S$  correspondent  $(2S+1)$  vecteurs propres et  $(2S+1)$  niveaux d'énergie  $E_M$ . En l'absence de tout terme transverse, les états propres du système sont les vecteurs  $S, M$ , indexés par les nombres quantiques  $M$ . En présence d'un terme transverse cette indexation reste valable loin d'un croisement des niveaux d'énergie. Au niveau des anti-croisements, le terme transverse  $H_i^{trans}$  mélange les deux différents états du spin moléculaire et les états propres deviennent la combinaison symétrique et anti-symétrique des états  $M'$  et  $M''$  (états propres loin du croisement). Les termes transverses induisent la répulsion des niveaux, et autorisent l'effet tunnel.

### III.2.2. Hamiltonien à deux molécules

Si on considère maintenant deux spins moléculaires couplés par échange dans un dimère, l'hamiltonien de spin associé au système s'écrit sous la forme :

$$H = H_1 + H_2 + JS_1 S_2 \quad (\text{III-6})$$

où  $H_i$  ( $i = 1, 2$ ) est l'hamiltonien associé à chaque aimant à molécule unique de spin géant  $S_i$ , et  $J$  est la constante de couplage qui caractérise l'échange entre les deux unités du dimère. Pour les systèmes étudiés, le couplage entre les spins moléculaires est faible devant les couplages à l'intérieur de chaque molécule, de tel sorte que les spins des deux molécules se comportent comme des systèmes indépendants, *i.e.* chaque molécule reste un macro-spin. D'autre part, chaque molécule est caractérisée par  $(2S_i+1)$  états. Par conséquent le dimère a  $(2S_1+1)(2S_2+1)$  niveaux d'énergie associés aux  $(2S_1+1)(2S_2+1)$  vecteurs propres. Comme dans le cas d'une molécule unique (voir équation II-2 du chapitre précédent), l'hamiltonien de spin se décompose en deux contributions : une contribution diagonale  $H_D$  (qui regroupe tous les termes qui commutent avec  $S_z$ ), et une contribution hors diagonale  $H_{hD}$  (qui regroupe tous les termes transverses):

$$\begin{aligned}
 H &= H_1 + H_2 + JS_1 S_2 = H_D + H_{hD} \\
 &= \left[ -DS_1^{z2} - DS_2^{z2} + g\mu_0\mu_B H_z (S_1^z + S_2^z) + J_z S_1^z S_2^z \right] + \left\{ H_1^{trans} + H_2^{trans} + J_{xy} (S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) \right\} \quad (\text{III-7})
 \end{aligned}$$

La partie diagonale de l'hamiltonien est marquée entre crochets et contient les termes en  $S_i^z$ , c'est-à-dire les anisotropies uni-axiales des deux molécules :  $-DS_i^{z2}$ , la contribution du champ longitudinal et la partie longitudinale de couplage d'échange  $J_z$ ; la partie non diagonale est marquée entre accolades et contient les termes en  $S_i^x$  et  $S_i^y$ , c'est-à-dire les contributions transverses de chaque molécule  $H_i^{trans}$  (voir aussi l'hamiltonien  $H_2$  de l'équation II-2 du chapitre précédent) et la partie transverse du couplage d'échange  $J_{xy}$ . On fait l'hypothèse que les deux molécules sont identiques, non seulement du point de vue du spin  $S_1 = S_2$ , mais aussi de leurs anisotropies :  $D_1 = D_2$  et  $E_1 = E_2$ .

Je vais négliger, dans une première approximation, la contribution des termes transverses, et considérer seulement l'hamiltonien diagonal  $H_D$  de l'équation III-7 ; cet hamiltonien peut être diagonalisé de façon exacte. Dans ce cas les  $(2S+1)^2 = 100$  niveaux sont indexés de façon exacte par les nombres quantiques  $M_1$  et  $M_2$  (les projections du spin  $S$  suivant l'axe  $z$ ), associés aux deux molécules. Les états propres du système sont les vecteurs  $S_1, M_1, S_2, M_2$ ,  $M_1 = -S_1, -S_1 + 1, \dots, S_1 - 1, S_1$ , et  $M_2 = -S_2, -S_2 + 1, \dots, S_2 - 1, S_2$ , avec  $S = 9/2$  l'état fondamental. Pour une valeur de champ donnée  $H_z$ , les valeurs d'énergie associées aux vecteurs propres  $S_1, M_1, S_2, M_2$ , sont :

$$E_{M_1, M_2} = -D(M_1^2 + M_2^2) + JM_1M_2 + H_z(M_1 + M_2) \quad (\text{III-8})$$

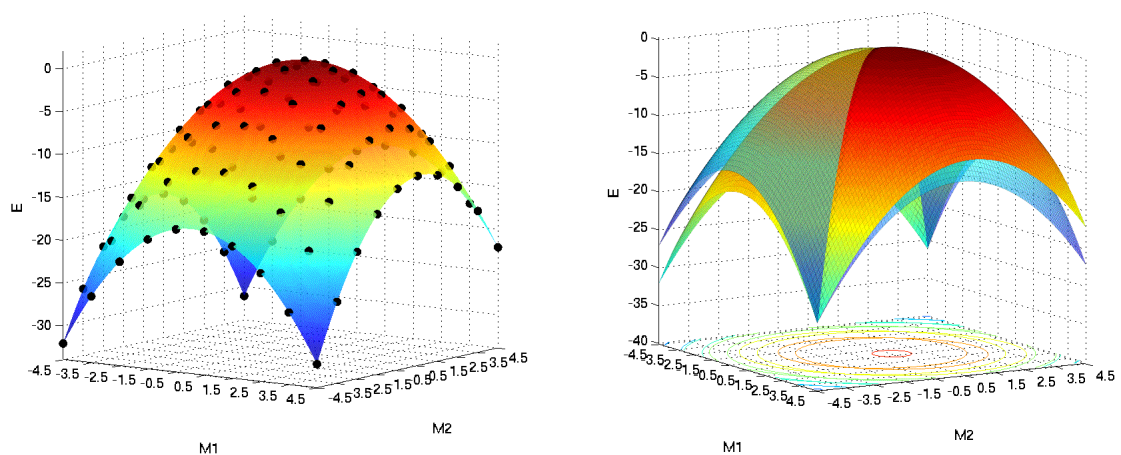
Comme dans le cas d'une molécule unique, pour certaines valeurs du champ appliqué les niveaux se croisent. Au niveau de ces croisements, les énergies des deux niveaux impliqués sont égales  $E_{M_1, M_2} = E_{M_1, M_2}$ . On calcule facilement les valeurs du champ longitudinal  $H_z$ , pour lesquelles les énergies sont dégénérées :

$$H_z = \frac{D(M_1^2 + M_2^2 - M_1^2 - M_2^2) + J(M_1 M_2 - M_1 M_2)}{M_1 + M_2 - M_1 - M_2} \quad (\text{III-9})$$

Jusqu'à présent, les calculs ont été faits de façon exacte. Pour introduire les termes non-diagonaux avec la seule partie diagonale de l'hamiltonien une première approximation consiste à traiter les termes transverses comme une perturbation ; on considère que leur effet est de lever la dégénérescence aux niveaux des croisements et d'autoriser l'effet tunnel.

Revenons maintenant sur l'expression de l'énergie donnée par l'équation III-8. L'équation fait intervenir les nombres quantiques associés aux deux molécules,  $M_1$  et  $M_2$ . Si on essaie de donner une image semi-classique du dimère *i.e.* l'équivalent de la barrière parabolique associée à une seule molécule (voir Figure II-4 chapitre précédent), la situation devient plus complexe. Dans le cas d'un dimère, la barrière est une surface parabolique d'énergie. Dans la Figure III-4, le graphique de droite représente la surface, sans champ et avec un champ magnétique appliqué. L'effet du champ est de déséquilibrer la parabole.

La surface de gauche est calculée à partir de l'équation III-8, pour une valeur nulle du champ appliqué. Les points noirs sur la surface marquent les différents états propres du système. Les



**Figure III-4 : Surface d'énergie d'anisotropie pour le dimère : à gauche en l'absence de champ magnétique ; les points représentent les différents états du dimère. À droite la surface d'énergie en absence et en présence d'un champ de 0,4 T ; La barrière est déplacée en l'absence de champ. La valeur du champ choisi est égale au couplage ; l'effet de ce champ particulier est d'aligner les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(+9/2, +9/2)$ . La représentation est l'équivalent de la barrière parabolique d'anisotropie pour une seule molécule.**

termes transverses autorisent l'effet tunnel entre ces différents états, situés sur la surface, à la même énergie (à l'écart tunnel près). Les coupes dans cette surface, suivant l'un des deux nombres quantiques constants, sont des paraboles ; on retrouve ainsi le cas particulier d'une molécule unique.

En ce qui concerne les niveaux d'énergie d'un dimère, pour simplifier, nous allons les indexer par  $M_1, M_2$  (à ne pas confondre avec  $S, M$ , les vecteurs propres d'une seule molécule). Cette indexation est correcte loin des croisements, elle n'est plus valable au voisinage de l'anticroisement. On revient sur l'indexation des états plus loin dans ce chapitre.

### III.2.3. Diagramme Zeeman à deux molécules

Comme dans le cas d'une molécule unique, l'hamiltonien complet III-7 est diagonalisé numériquement de façon exacte. En répétant l'opération pour différentes valeurs du champ appliqué, on construit le diagramme Zeeman associé au dimère. Dans la Figure III-5 est représenté le diagramme obtenu avec les paramètres caractéristiques d'un dimère  $(Mn_4)_2$  : chaque molécule a une constante d'anisotropie uni-axiale  $D = 0,72$  K et un macro-spin  $S = 9/2$  ; les deux molécules sont couplées par échange antiferromagnétique  $J = -0,1$  K. Le diagramme est bien plus complexe que celui d'une seule molécule (voir Figure II-2 du chapitre précédent) : pour chaque valeur de champ, il y a 100 valeurs d'énergie, 10 fois plus que pour une seule molécule. Il existe des niveaux dont l'énergie augmente avec le champ externe appliqué, pour lesquels le

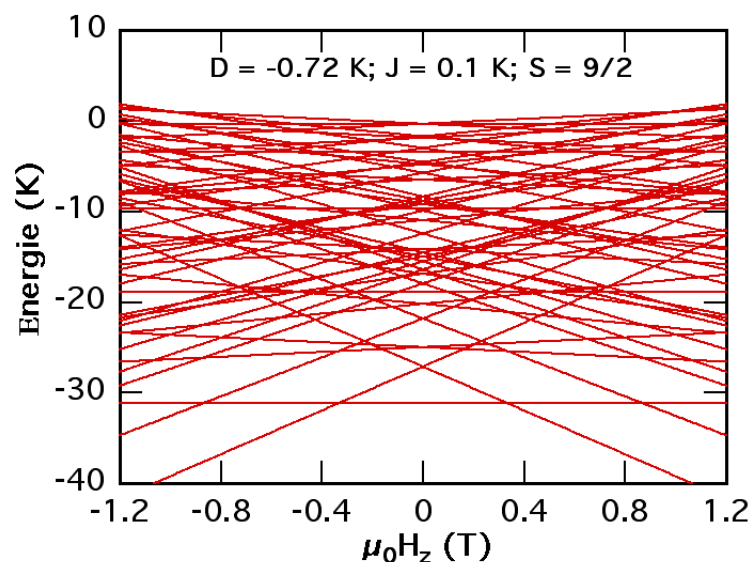


Figure III-5 : Diagramme Zeeman d'un dimère  $(Mn_4)_2$ , chacune molécule possède un spin  $S = 9/2$ . Les constantes d'anisotropie sont  $D = -0,72$  K. Le couplage est anti-ferromagnétique  $J_z = -0,1$  K. Il y a  $10 \times 10 = 100$  états propres.



moment total est négatif :  $(M_1 + M_2) < 0$ . En champ négatif le niveau fondamental est le niveau  $-9/2, -9/2$  ; les deux molécules ont le spin maximum et orienté parallèle au champ. D'autres niveaux, ceux dont le moment total est positif  $(M_1 + M_2) > 0$ , sont stabilisés par le champ. Leur énergie diminue quand le champ également. Ainsi, en champ positif l'état fondamental est  $+9/2, +9/2$ . À l'aide de l'équation III-8 on peut indexer tous les niveaux du diagramme. Dans la partie inférieure du diagramme se trouvent les niveaux pour lesquels le nombre quantique total est grand ; celui-ci diminue au fur et à mesure qu'on monte en énergie vers les niveaux de la partie supérieure du diagramme.

Une particularité du diagramme du dimère par rapport à celui d'une molécule unique est la présence de niveaux qui ne sont pas sensibles à un champ externe et dont l'énergie reste constante : il s'agit des niveaux de spin total zéro :  $M_1 + M_2 = 0$ , que l'on peut déduire facilement de l'expression de l'énergie  $E_{M_1, M_2}$  de l'équation III-8. Sur le diagramme, le niveau de plus basse énergie, invariant avec le champ appliqué est  $-9/2, +9/2$ . On verra par la suite qu'il s'agit d'un doublet, dont la dégénérescence peut être levée.

### III.3. Analyse du diagramme d'énergie

Dans les paragraphes précédents nous avons vu comment, à partir de l'hamiltonien à deux molécules, on peut construire le diagramme d'énergie. Il est intéressant d'analyser l'influence des paramètres caractéristiques des molécules, sur ce diagramme.

#### III.3.1. Nature du couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique

Nous examinons ici comment le couplage et l'anisotropie influent sur le diagramme d'énergie. Dans un premier temps, on détermine l'influence le rôle du signe du couplage  $J$ , sur l'état fondamental en champ nul, en utilisant l'expression de l'énergie donnée par l'équation III-8. Pour un couplage antiferromagnétique (c'est le cas des dimères étudiés), la valeur minimale de l'énergie est obtenue pour  $M_1 = -9/2$  et  $M_2 = +9/2$ . Le niveau d'énergie de l'état fondamental en champ nul est  $-9/2, +9/2$ . Pour un couplage d'échange ferromagnétique, les niveaux fondamentaux deviennent  $+9/2, +9/2$  et  $-9/2, -9/2$ , dégénérés en champ nul. Ces résultats sont confirmés par diagonalisation numérique de l'hamiltonien, comme on peut le voir dans la Figure III-6. Pour les deux graphiques, la valeur absolue du couplage est la même. Pour celui de

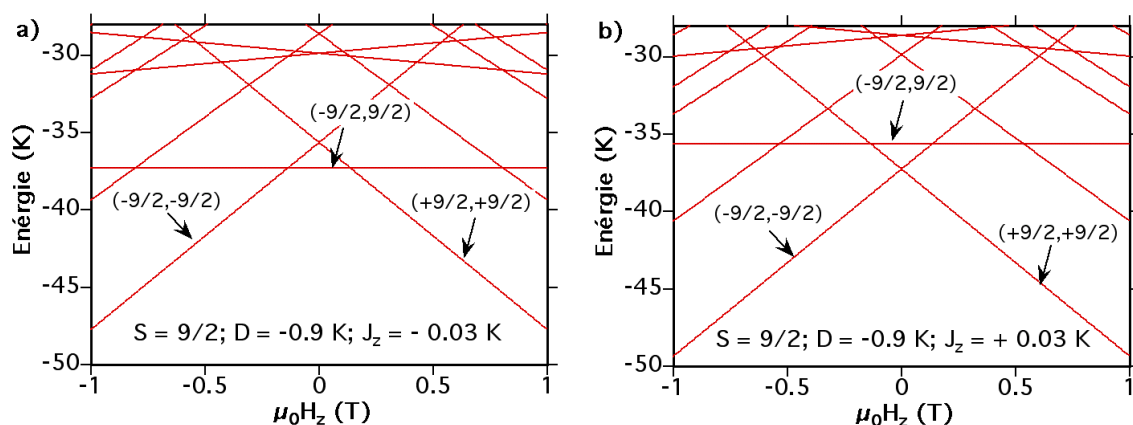


Figure III-6 : Niveaux inférieurs du diagramme Zeeman. Chaque molécule du dimère a un spin  $S = 9/2$  et l'anisotropie  $D = 0,9$  K. Dans le graphique a) le couplage est antiferromagnétique  $J = -0,03$  K ; le niveau fondamental en champ nul est  $(-9/2, +9/2)$ . Dans le graphique b) le couplage est ferromagnétique  $J = +0,03$  K ; en champ nul les deux états  $(+9/2, +9/2)$  et  $(-9/2, -9/2)$  sont dégénérés.

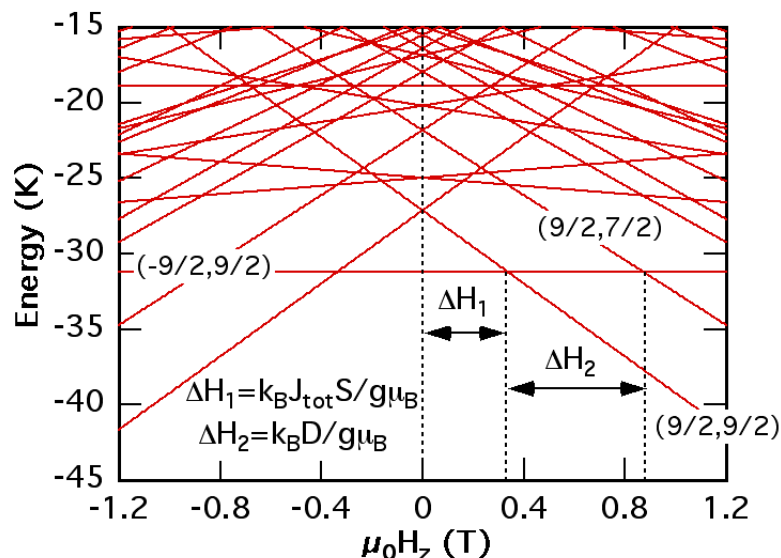
gauche, le couplage est antiferromagnétique ; et ferromagnétique pour celui de droite. Je vais traiter par la suite le cas d'un couplage antiferromagnétique, car c'est le cas des dimères que nous avons étudié.

**Remarque :** Même si le diagramme est complexe, dans le régime des basses températures, seuls les niveaux de plus basse énergie sont peuplés et interviennent dans l'effet tunnel. Pour expliquer le comportement tunnel du dimère pour ce régime de températures, la région située dans le bas du diagramme est suffisante. Par la suite, pour faciliter la lecture des diagrammes Zeeman, je centrerai les figures sur les niveaux de basse énergie.

### III.3.2. La constante de couplage et d'anisotropie

Je vais montrer dans un deuxième temps que les constantes de couplage  $J$  et d'anisotropie  $D$  peuvent être lues directement sur le diagramme d'énergie. L'analyse de l'équation III-9, indique que les champs qui correspondent au croisement des niveaux  $-9/2, -9/2$  et  $-9/2, +9/2$  ainsi que celui du croisement de  $-9/2, +9/2$  et  $+9/2, +9/2$ , sont égaux en valeur absolue et proportionnels à la constante d'échange  $J$  (voir Figure III-7) :

$$H_1 = \frac{k_B J_{tot} S}{g \mu_B} \quad (\text{III-10})$$



**Figure III-7 :** Niveaux de basse énergie du diagramme Zeeman. Dans le régime des basses températures, seuls les états de basse énergie sont peuplés et les mesures permettent d'étudier l'effet tunnel entre ces états.

où  $H_1$  est le décalage du croisement des niveaux  $-9/2, +9/2$  et  $+9/2, +9/2$  vers des champs positifs et  $J_{\text{tot}}$  est la constante de couplage. En utilisant la même équation III-9, on déduit que la différence de champ entre le croisement de  $-9/2, +9/2$  avec  $+9/2, +9/2$  et celui de  $-9/2, +9/2$  avec  $+9/2, +7/2$ , est proportionnelle à la constante d'anisotropie  $D$  (voir Figure III-7) :

$$H_2 = \frac{k_B D}{g \mu_B} \quad (\text{III-11})$$

Donc les valeurs du champ  $H_1$  et  $H_2$  sont directement reliées, respectivement, à l'échange  $J_{\text{tot}}$  et à l'anisotropie  $D$ .

### III.3.3. L'écart tunnel en champ nul

Une molécule magnétique unique est isolée de son environnement, tandis que le dimère consiste en deux molécules magnétiques couplées. Le passage de la molécule isolée au dimère doit s'effectuer de manière continue. C'est justement le régime des couplages faibles qui nous intéresse par la suite. Pour cela je considère un système à deux molécules, d'abord découplées ( $J = 0$ ), pour autoriser par la suite un couplage antiferromagnétique de plus en plus important. Le but est de voir comment les écarts-tunnel sont influencés par ce couplage.

Dans le chapitre précédent j'ai traité en détail le comportement d'une molécule unique. Au niveau d'un anticroisement entre les niveaux d'une molécule unique, le système peut être traité comme un système à deux niveaux. Les états propres loin du croisement sont indexés par les nombres quantiques correspondants  $M$  et  $M$ . Au centre de la fenêtre tunnel, les états propres sont les états  $+$  et  $-$ , combinaisons symétrique et antisymétrique des états  $M$  et  $M$ . Les énergies associées aux deux états sont  $\pm$ .

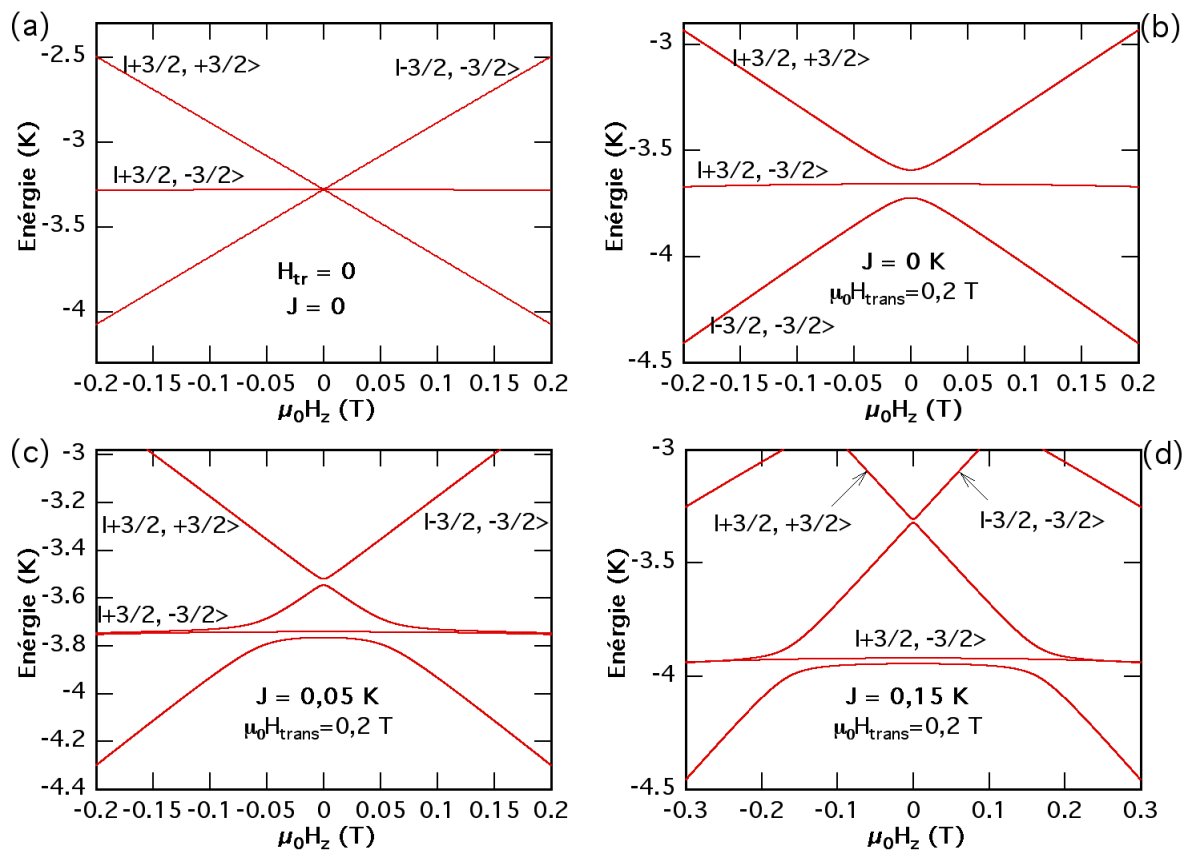
On passe ensuite à un système à deux molécules. Loin de l'anti-croisement, les états propres sont  $M_1$  et  $M_2$  avant le croisement, et  $M_1$  et  $M_2$  après le croisement (1 et 2 désignent les deux unités du dimère). Au niveau de l'anticroisement il y a quatre états possibles pour le dimère : ce sont les combinaisons symétriques et antisymétriques des produits directs des états propres (au niveau de l'anticroisement) de chaque molécule. Les quatre états sont :

$$\begin{aligned} |+,+\rangle_+ &= |+\rangle_1 |+\rangle_2 \\ |+,-\rangle_+ &= (|+\rangle_1 |-\rangle_2 + |-\rangle_1 |+\rangle_2) / \sqrt{2} \\ |-,-\rangle_+ &= |-\rangle_1 |-\rangle_2 \\ |+,-\rangle_- &= (|+\rangle_1 |-\rangle_2 - |-\rangle_1 |+\rangle_2) / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (\text{III-12})$$

avec les énergies associées, respectivement  $2_+, 2_+, 2_-$  et  $2_+$ . Les indices  $+$  et  $-$  désignent respectivement les états symétrique et anti-symétrique ; 1 et 2 indexent les deux molécules du dimère. Il y a quatre états, trois sont symétriques et un antisymétrique.

On sait (par le chapitre précédent) que pour une seule molécule, il y a anti-croisement des niveaux en champ nul, autorisé par les termes transverses. Le but est de voir quel est l'effet du couplage  $J$  sur cet anti-croisement. Pour illustrer cet effet, on utilise la diagonalisation numérique de l'hamiltonien à deux molécules pour différentes valeurs du couplage. Les spectres d'énergie sont représentés dans la Figure III-8. Pour des raisons de simplicité de la résolution numérique on a choisi pour cette illustration un dimère de molécules de spin  $S = 3/2$ , la constante d'anisotropie uniaxiale est  $D = 0,72$  K et celle d'anisotropie transverse est  $E = 0,1$  K. On observe le croisement en champ nul entre les états  $(-3/2, -3/2)$  et  $(+3/2, +3/2)$ .

En l'absence de couplage entre les molécules et de tous termes transverses (anisotropie transverse et champ transverse), il n'y a pas d'écart-tunnel en champ nul (voir Figure III-8 a), comme attendu. Les termes transverses induisent une répulsion de niveaux entre les états  $+$ ,  $+$  et  $-$ ,  $-$  égale à deux fois celle d'une molécule unique (voir Figure III-8b). Nous avons



**Figure III-8: Influence du couplage sur l'écart tunnel en champ nul.** a) En l'absence de couplage et de tout terme transverse, il n'y a pas de répulsion des niveaux en champ nul et donc l'effet tunnel est interdit. b) Un terme transverse induit un écart-tunnel qui est dans le dimère deux fois l'écart tunnel de la molécule isolée. c) L'effet du couplage est de réduire l'écart tunnel en champ nul ; deux transitions apparaissent, l'une décalée vers les champs négatifs, l'autre vers les champs positifs, symétrique par rapport à la première. Le champ de décalage est proportionnel au couplage. c)  $J = 0,05$  K ; d)  $J = 0,15$  K.

considéré, outre l'anisotropie transverse, un champ transverse appliqué  $H_x = 0,5$  T, pour améliorer la lisibilité des diagrammes : le terme transverse induit un écart-tunnel plus important et permet par conséquent, de mieux visualiser les anti-croisements.

En absence de couplage ( $J = 0$ , Figure III-8a et b), les états  $+, -_{\pm}$  sont dégénérés ; de plus, leur énergie ne varie pas avec le champ magnétique extérieur et les niveaux ne sont pas déviés. Si on fait intervenir un faible couplage (anti-ferromagnétique dans notre cas), la dégénérescence est levée (voir Figure III-8c et d). L'état  $+, -_{-}$  est antisymétrique. Pour des raisons de parité, il n'intervient pas dans l'effet tunnel et il n'est pas perturbé par le champ, par opposition aux trois autres états qui sont symétriques.

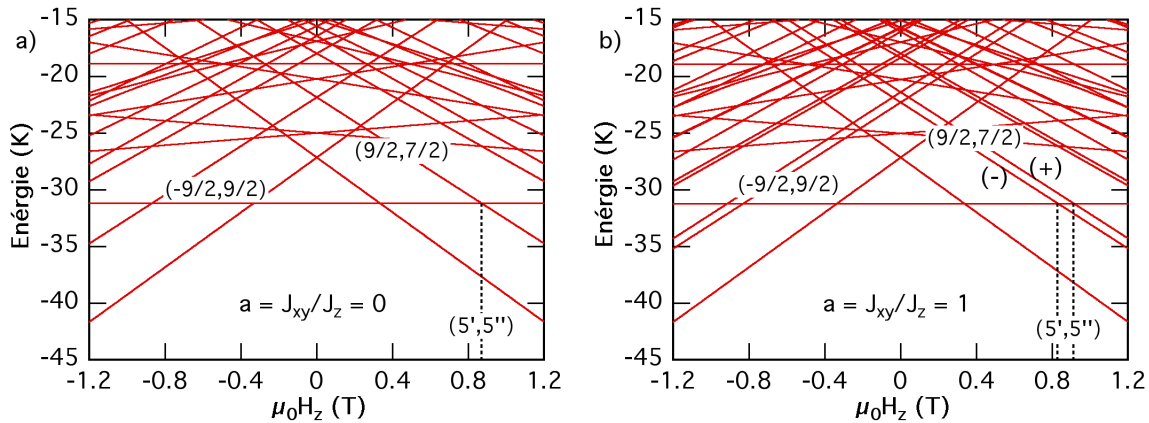
L'écart tunnel entre les états  $+, +_{+}$  et  $+, -_{+}$  décroît très vite quand la valeur du couplage augmente. En même temps, deux autres anticroisements apparaissent, l'un décalé en champ négatif, l'autre en champ positif. Ils sont symétriques par rapport au champ nul et le champ de décalage est proportionnel à la constante de couplage  $J$ .

*Pour conclure, l'effet de couplage est de supprimer l'effet tunnel entre les états  $|+, +\rangle_{+}$  et  $|-, -\rangle_{+}$  en champ nul, mais de l'autoriser via un état intermédiaire  $|+, -\rangle_{+}$  pour deux anti-croisements supplémentaires qui sont décalés d'un côté et de l'autre de la résonance en champ nul.*

### III.3.4. Couplage longitudinal, couplage transverse

Jusqu'à ce point, nous avons considéré deux molécules identiques couplées par échange, mais nous n'avons pas envisagé sur la nature du couplage. Dans l'équation III-7, nous avons utilisé les deux grandeurs  $J_z$  et  $J_{xy}$  pour caractériser le couplage respectivement longitudinal et transverse.

Pour étudier l'effet des différentes composantes du couplage sur le comportement global du dimère, on définit le paramètre  $a = J_{xy} / J_z$ . Si  $a = 0$  alors  $J_{xy} = 0$  et le couplage est uni-axial, suivant l'axe ( $Oz$ ). Par contre, si  $a = 1$ , les deux constantes de couplage (longitudinale et transverse), sont égales  $J_z = J_{xy}$  et le couplage est isotrope. Nous avons diagonalisé l'hamiltonien pour les deux cas particuliers  $a = 0$  et  $a = 1$  et les diagrammes Zeeman correspondants sont présentés dans la Figure III-9. On remarque que la partie transverse du couplage lève la dégénérescence de certains niveaux. En effet, l'interaction transverse se traduit par l'hamiltonien :



**Figure III-9 : Diagramme Zeeman des niveaux de basse énergie pour un spin  $S = 9/2$  ; les constantes d'anisotropie sont respectivement  $D = -0,72$  K et  $E = 0,03$  K. Le couplage anti-ferromagnétique est  $J_z = 0,1$  K. a)  $a = J_{xy}/J_z$ ,  $a = 0$  le couplage transverse est nul. b)  $a = 1$  le couplage est isotrope. Le couplage transverse lève la dégénérescence des états  $((9/2, 7/2)_{\pm} (7/2, 9/2))/\sqrt{2}$**

$$H_{hD} = J_{xy} (S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) = J_{xy} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) / 2 \quad (\text{III-13})$$

où  $S^+$  et  $S^-$  sont les opérateurs de création et d'annihilation de spin. Ces opérateurs agissent sur les états  $(M, M \pm 1)$  en premier ordre de perturbation. La dégénérescence des états (présente en l'absence de couplage), est levée par cette partie de l'hamiltonien.

Si l'on observe les diagonalisations numériques, pour  $a = 0$  les niveaux  $(9/2, 7/2)$  et  $(7/2, 9/2)$  sont dégénérés. La dégénérescence est levée pour  $a = 1$  et le doublet est séparé en deux états : anti-symétrique (de plus basse énergie) et symétrique (de plus haute énergie).

L'amplitude de l'effet est bien plus faible pour le doublet  $(9/2, 5/2)$ . Dans ce cas, pour passer d'un état à l'autre il faut appliquer deux fois les opérateurs  $S_+$  et  $S_-$ , donc en deuxième ordre de perturbation et l'effet est moins important.

### III.3.5. Indexation des états. Différents types de croisements des niveaux

Jusqu'à présent nous avons traité le dimère avec un hamiltonien  $H_D$  (voir équation III-7) dans lequel toute contribution transverse a été ignorée. Dans ce cas diagonal particulier, les niveaux d'énergie sont indexés par  $S, M_1, S, M_2$ , ou encore  $M_1, M_2$ , où  $M_1$  et  $M_2$  sont les nombres quantiques caractérisant les deux molécules. En réalité, comme on ne peut pas distinguer les deux spins du dimère, le doublet représente la superposition des états  $M_1, M_2$  et  $M_2, M_1$  ; il est dégénéré en l'absence de terme transverse. Certains termes transverses, comme on va le voir par la suite, lèvent la dégénérescence et séparent le doublet en deux niveaux : l'un de plus haute

énergie qui est la combinaison symétrique des états individuels de chaque molécule  $|M_1, M_2\rangle_+ = 1/\sqrt{2}(|S, M_1\rangle + |S, M_2\rangle)$  et l'autre, de plus basse énergie, qui est la combinaison antisymétrique des états individuels de chaque molécule  $|M_1, M_2\rangle_- = 1/\sqrt{2}(|S, M_1\rangle - |S, M_2\rangle)$ . Dans le cas des niveaux où  $M_1 = M_2$ , le seul état possible est symétrique, par exemple  $(+9/2, +9/2)$  ou encore  $(-9/2, -9/2)$ .

Par la suite, quand on parle du niveau  $(M_1, M_2)$ , il faut entendre le doublet symétrique-antisymétrique si  $M_1 \neq M_2$ , et le singulet symétrique si  $M_1 = M_2$ .

Revenons maintenant sur le diagramme d'énergie du dimère : il y a trois types de croisement possibles entre les différents états. Le premier type est un croisement entre un doublet symétrique-antisymétrique (un état de type  $(M_1, M_2)$  avec  $M_1 \neq M_2$ ) et un singulet symétrique (un état de type  $(M_1, M_1)$ , par exemple entre le doublet  $(-9/2, +9/2)$  et le singulet  $(+9/2, +9/2)$ , présenté dans la Figure III-10. Il y a répulsion des niveaux  $(-9/2, +9/2)_+$  et  $(+9/2, +9/2)_+$  car les deux niveaux sont symétriques ; le niveau  $(-9/2, +9/2)_-$  n'est pas dévié.

Le deuxième type de croisement intervient entre deux doublets symétrique-antisymétrique (états de type  $(M_1, M_2)$  avec  $M_1 \neq M_2$ ). Dans la Figure III-11, est représenté ce type de croisement, entre les niveaux  $(-9/2, +9/2)$  et  $(+9/2, +7/2)$ . La répulsion des niveaux se fait toujours entre des états de même parité :  $(-9/2, +9/2)_+$  passe en  $(+9/2, +7/2)_+$ , respectivement  $(-9/2, +9/2)_-$  en  $(+9/2, +7/2)_-$ .

Le troisième type de croisement apparaît entre deux singulets symétriques. On n'y insiste pas. Cette situation est analogue au comportement rencontré dans le cas d'une molécule unique.

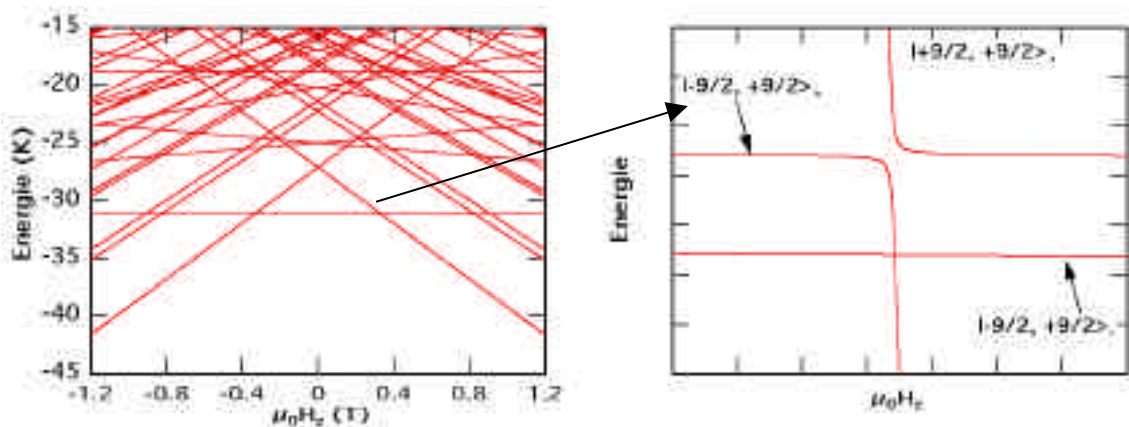


Figure III-10 : Diagramme d'énergie au voisinage du croisement du doublet  $| -9/2, +9/2 \rangle_{\pm}$  avec le singulet  $| +9/2, +9/2 \rangle_+$ . Il y a répulsion des niveaux uniquement entre états de même parité.



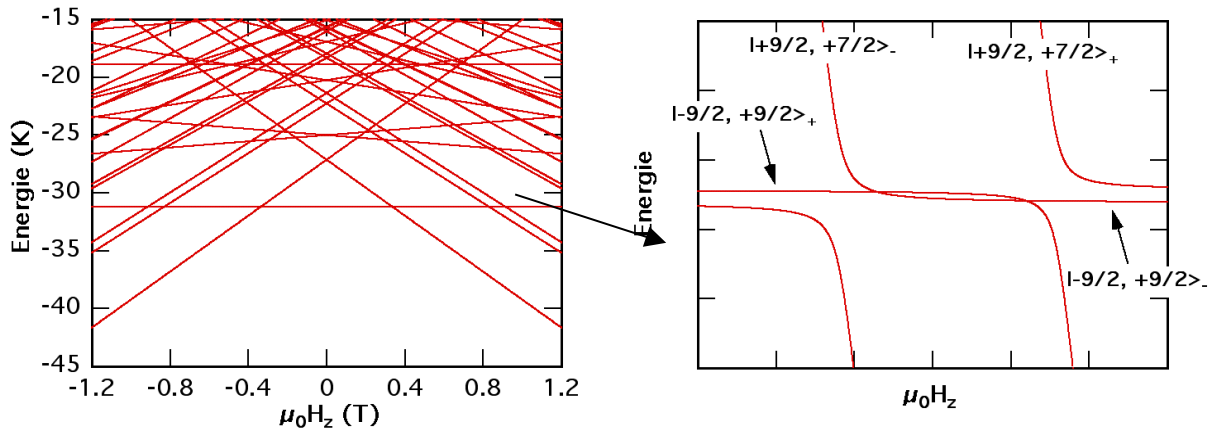


Figure III-11 : Diagramme d'énergie au voisinage du croisement du doublet  $-9/2, +9/2_{\pm}$  avec le doublet  $|+9/2, +7/2>_{\pm}$ . Il y a répulsion des niveaux uniquement entre états de même parité.

### III.4. Dynamique Landau-Zener

Comme dans le cas du système à une molécule unique, à proximité d'un croisement, le système de deux spins moléculaires couplés peut être assimilé à un système à deux niveaux. Comme on l'a vu dans le paragraphe antérieur les anti-croisements sont possibles uniquement entre des états de même parité. Supposons qu'on se place au voisinage du croisement des deux états  $M_1, M_2_+$  et  $M_1, M_2_+$  (par exemple le croisement de l'état  $(-9/2, +9/2)_+$  avec l'état  $(+9/2, +9/2)_+$ , présentés dans le paragraphe précédent, ou encore de l'état  $(-9/2, +9/2)_+$  avec l'état  $(+9/2, +7/2)_+$ ). L'hamiltonien effectif du système à deux niveaux s'écrit sous la forme :

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} (M_1 + M_2)rt & \\ & / 2 \end{pmatrix} \quad / 2 \quad \begin{pmatrix} (M_1 + M_2)rt & \\ & \end{pmatrix} \quad (III-14)$$

où  $v_{\perp}$  est le terme transverse,  $v_{\parallel}$  est la vitesse de balayage du champ magnétique. On peut obtenir une formule de Landau-Zener (par la même méthode que pour la molécule unique), et qui est utile pour caractériser la dynamique du dimère. Ainsi la probabilité de transition Landau-Zener, entre les états  $M_1, M_2_+$  et  $M_1, M_2_+$ , est, avec les mêmes notations que précédemment :

$$p_{LZ} = 1 - \exp \left[ -\frac{\pi^2 v_{\perp}^2}{v_{\parallel}} \right] \quad (III-15)$$

$$v_{\parallel} = 2g\mu_B \left| \sum_{i=1,2} (M_i - M_i) \right| dB / dt$$

est l'écart tunnel entre les états  $M_1, M_2$  et  $M_1, M_2$ . Dans la limite où  $P_{LZ} \ll 1$ , la probabilité devient proportionnelle au carré de l'écart tunnel  $P_{LZ} \propto \frac{\pi^2}{v_{MM}}$ . Elle est inversement proportionnelle à la vitesse de balayage, et à avec la différence absolue des nombres quantiques  $M$ , associés aux deux molécules, comme dans le cas d'une seule molécule.

### III.5. Action des différents opérateurs sur l'hamiltonien. Transitions permises

Comme on l'a vu jusqu'à présent, le diagramme du dimère comporte différents types de croisements. Je m'intéresse dans ce qui suite à ces croisements, pour voir quelle est l'action des différents opérateurs sur l'hamiltonien, et quel type de transition autorise chacun d'entre eux.

#### III.5.1. L'anisotropie transverse

Considérons d'abord la seule partie de l'hamiltonien qui décrit l'anisotropie transverse de chaque molécule :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{anisotropie transverse}} &= E \left( (S_1^x)^2 + (S_2^x)^2 \right) \\
 &= E/2 \left[ \left( (S_1^+)^2 + (S_1^-)^2 \right) + \left( (S_2^+)^2 + (S_2^-)^2 \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{III-16}$$

où on a exprimé  $S_{i,j}^x$  en fonction de  $S^+$  et  $S^-$ . Les opérateurs  $\left( (S_1^+)^2 + (S_1^-)^2 \right)$  connectent les états  $M_1+2k, M_2$  et  $M_1+2k+2, M_2$  ( $2k$  est entier). L'anisotropie transverse autorise des transitions entre les différents états du dimère, et la règle de sélection associée est  $M = \pm 2$ .

#### III.5.2. Le champ transverse

On s'intéresse à étudier maintenant la partie de l'hamiltonien qui décrit le champ transverse appliqué. Pour simplifier, on considère que le champ est appliqué suivant  $x$ . L'effet est équivalent suivant  $y$ . L'hamiltonien associé s'écrit :

$$\begin{aligned}
H_{\text{champ transverse}} &= -H_x (S_1^x + S_2^x) \\
&= -H_x/2 [(S_1^+ + S_1^-) + (S_2^+ + S_2^-)]
\end{aligned}
\tag{III-17}$$

Les opérateurs  $(S_1^+ + S_1^-)$  connectent les états  $M_{1+k}, M_2$  et  $M_{1+k+1}, M_2$ , où  $k$  est entier. L'effet de la deuxième partie de l'hamiltonien est analogue mutatis mutandis. En présence d'une anisotropie transverse  $E$  de même ordre de grandeur que le champ appliqué transverse  $H_x$ , l'effet du champ transverse sur l'écart-tunnel est plus faible que celui de l'anisotropie transverse [Kim03]. C'est pourtant le terme de champ transverse qui autorise des transitions  $M = \pm 1$ .

### III.5.3. Le couplage transverse

Un autre terme qui intervient est le couplage d'échange entre les deux molécules. L'hamiltonien associé s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}
H_{\text{couplage}} &= J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \\
&= J [S_1^z S_2^z + 1/2 (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)]
\end{aligned}
\tag{III-18}$$

Ce terme de couplage connecte les états  $M_{1+k}, M_{2-k}$  et  $M_{1+k+1}, M_{2-k-1}$ , avec  $k$  entier.

### III.5.4. Le champ dipolaire

En mécanique classique, l'énergie dipolaire magnétique entre deux moments  $\mathbf{m}_1$  et  $\mathbf{m}_2$  s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{i,j}^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5}
\tag{III-19}$$

Transcrite en mécanique quantique elle devient :

$$\begin{aligned}
H_{\text{dip}} &= \frac{1}{2} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{i,j}^3} [S_i^z S_j^z - 1/4 (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)] \\
&\quad - 3/2 \cos \theta_{ij} [e^{-i\phi_{ij}} (S_i^+ S_j^z + S_i^z S_j^+) + e^{i\phi_{ij}} (S_i^- S_j^z + S_i^z S_j^-)] \\
&\quad + 3/4 \sin^2 \theta_{ij} [e^{-2i\phi_{ij}} S_i^+ S_j^+ + e^{2i\phi_{ij}} S_i^- S_j^-]
\end{aligned}
\tag{III-20}$$

où  $(r_{ij}, \theta_{ij}, \varphi_{ij})$  représentent les coordonnées polaires du vecteur reliant les spins  $S_i$  et  $S_j$ .

On distingue dans l'hamiltonien dipolaire plusieurs types d'opérateurs. Les termes de type  $S_i^+ S_j^-$  (première ligne de III-20) provoquent le renversement simultané des deux spins opposés et permettent de modifier les états de spin dans le système, sans modifier l'aimantation de celui-ci. Le phénomène est connu sous le nom de « spin diffusion » dans la littérature. L'effet de ces termes est analogue à celui de l'hamiltonien de couplage (voir l'équation III-8).

Les termes de la deuxième ligne de l'équation III-20 provoquent le renversement d'un spin sous l'effet d'un voisin, sans modifier l'état de spin de ce dernier. L'effet est analogue à celui d'un champ transverse, à la seule différence que, dans le cas du champ dipolaire, le spin de l'autre molécule joue le rôle du champ appliqué.

Les termes de la troisième ligne de l'équation III-20 provoquent le renversement simultané des deux spins, initialement orientés dans le même sens.

Récemment, Gaudin et ses collaborateurs [Gaudin02] ont effectué des mesures de chaleur spécifique sur un monocristal de  $\text{Fe}_8$ . Ils ont identifié un pic supplémentaire, qui ne peut pas être justifié avec le modèle d'un macro-spin associé à une molécule unique. Le pic supplémentaire se trouve entre deux résonances de la molécule unique, à un endroit où l'on prédit la résonance de co-tunneling des deux molécules de  $\text{Fe}_8$ . La présence de faibles interactions d'échange ferromagnétiques dans les cristaux de  $\text{Fe}_8$  a été confirmée par Park et ses collaborateurs [Park02] à partir des spectres RPE. Ils ont mis en évidence que la largeur des raies sur les spectres EPR dépend de la température, et que cette variation est induite, essentiellement, par des interactions spin-spin (d'échange et dipolaire).

Encore plus récemment, Giraud et ses collaborateurs [Giraud03] ont présenté des mesures de susceptibilité alternative sur un ensemble d'ions  $\text{Ho}^{3+}$  [Giraud01] fortement dilués dans une matrice diamagnétique. Ils ont mis en évidence des résonances qu'ils expliquent par un mécanisme d'effet tunnel à deux ions via les interactions dipolaires.

Dans ce manuscrit, je vais présenter les effets des interactions intermoléculaires dans des systèmes de  $\text{Mn}_4$ . Dans diverses situations, on varie la nature et l'amplitude du couplage.

### III.6. Le régime thermiquement activé

Jusqu'alors, on n'a pas pris en compte l'effet de la température. Je présente maintenant un modèle pour calculer le comportement thermique à l'équilibre. On va calculer la variation de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique avec la température.

La susceptibilité paramagnétique molaire caractérise la façon dans laquelle le champ magnétique interagit avec le moment magnétique associé aux états activés thermiquement d'une molécule. L'aimantation est la variation d'énergie d'un échantillon perturbé par le champ magnétique externe :

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad (\text{III-21})$$

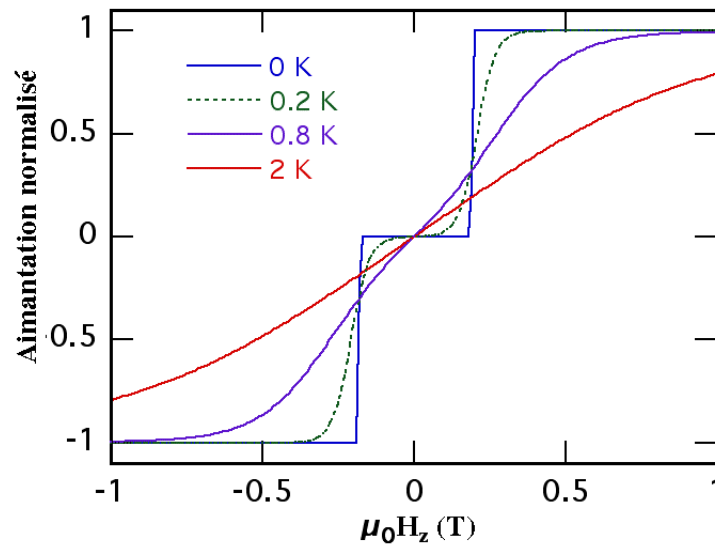
L'équation peut être traduite facilement en langage de mécanique quantique. On considère une molécule avec le spectre d'énergies  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), en champ magnétique  $H$ . Pour chaque niveau d'énergie, on peut définir une aimantation microscopique :

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (\text{III-22})$$

L'aimantation macroscopique est obtenue en sommant sur toutes les aimantations microscopiques pondérées par une distribution de Boltzmann :

$$M = \frac{N \sum_n \mu_n \exp \left( - \frac{E_n}{kT} \right)}{\sum_n \exp \left( - \frac{E_n}{kT} \right)} \quad (\text{III-23})$$

où  $T$  est la température absolue,  $N$  est la constante d'Avogadro et  $k_B = 0,0695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann. L'équation précédente est une expression fondamentale en magnétisme moléculaire. La formule est exacte. Les valeurs des énergies  $E_n$  sont obtenues par diagonalisation exacte de l'hamiltonien de spin. On peut calculer numériquement les courbes d'aimantation pour différentes valeurs de température. On en déduit la susceptibilité magnétique molaire et prévoir sa dépendance en température avec la formule :



**Figure III-12:** Courbes d'aimantation à l'équilibre, en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. La valeur de l'aimantation est obtenue par pondération des  $\mu_n$  avec une distribution de Boltzman. Les valeurs d'énergie résultent de la diagonalisation exacte de l'hamiltonien.

$$= M/ H \quad (\text{III-24})$$

Cependant ce modèle est valable dans l'approche quasi-statique, pour des courbes à l'équilibre.

## Conclusion

*Les molécules aimants ont fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années. L'originalité de notre travail est d'étudier un système où les interactions intermoléculaires sont prises en compte. Dans ce chapitre, nous avons présenté ce nouveau système moléculaire – le dimère  $(Mn_4)_2$ , et ces différentes variantes. Le but est de prédire le comportement de ce système et de montrer les différences entre un système à molécule unique et un système à deux molécules couplées.*

*Nous avons commencé avec des considérations sur la structure, en identifiant les chemins d'échange qui font que les deux molécules sont couplées à l'intérieur du dimère. Nous avons estimé la valeur de couplage d'échange et dipolaire, et nous avons prévu un couplage isotrope.*

*Pour étudier le comportement quantique du système, nous avons introduit un hamiltonien à deux spins et étudié le rôle des différents paramètres caractérisant le dimère, anisotropie magnétique, grandeur et signe de l'échange, anisotropie de l'échange. L'étude de l'écart tunnel*

*en champ nul dans la limite des couplages faibles, permet de prédire que le passage de la molécule unique au dimère se fait par dédoublement des résonances. Notamment, dans le dimère, il y a extinction de l'effet tunnel en champ nul, et apparition de deux résonances supplémentaires, symétriques en champ par rapport à l'origine. L'effet tunnel simultané des deux molécules est caractérisé par une probabilité très faible. Le rôle du couplage intermoléculaire, dans une première approche, est celui d'un champ moléculaire supplémentaire qui décale les résonances de chaque molécule par rapport aux résonances en l'absence de couplage.*

*Ainsi, dans le chapitre II, nous avons présenté le mécanisme Landau Zener pour une molécule unique. Dans le chapitre III, nous avons généralisé ce mécanisme pour un dimère moléculaire. Nous avons aussi étudié l'influence des différentes contributions sur l'écart tunnel. Nous avons enfin proposé un modèle pour le régime thermique.*

*Le modèle proposé et les prédictions théoriques qui en découlent, seront utilisés dans le chapitre IV.*

## Deuxième partie

### Résultats expérimentaux





## Chapitre IV. Effet tunnel dans un dimère isolé de $(\text{Mn}_4)_2$

### *Introduction*

*Après avoir introduit les outils théoriques nécessaires à l'analyse des molécules aimants isolées de leur environnement (chapitre II), après avoir prédit le comportement d'un dimère moléculaire (chapitre III), nous présentons ici les résultats expérimentaux, qui illustrent ces modèles. Dans ce chapitre IV, nous allons étudier le comportement expérimental d'un dimère moléculaire  $(\text{Mn}_4)_2$ .*

*Avant de commencer, nous allons présenter un système à molécule unique, isolée de son environnement. Nous avons choisi une molécule de  $\text{Mn}_4$  qui a une constante d'anisotropie proche de celle des molécules constituant le dimère. Les mesures magnétiques sur ces systèmes sont en bon accord avec le modèle du spin géant. Les cycles d'hystérésis mesurés présentent des sauts qui correspondent à l'effet tunnel de l'aimantation entre les différents états propres de la molécule. Les effets de la dynamique et de la température sont discutés.*

*Les faibles couplages intermoléculaires présents dans ce système molécule de  $\text{Mn}_4$  sont responsables d'un nouveau type d'effet tunnel qui sera décrit au chapitre V. Dans ce chapitre IV nous nous limiterons à appliquer le modèle du spin géant, à remarquer la présence d'une première résonance en champ nul, et à faire apparaître les limites du modèle de spin géant pour ce système particulier.*

*Dans la deuxième partie du chapitre, nous présentons le dimère moléculaire et nous expliquerons son comportement magnétique à l'aide de l'hamiltonien à deux molécules, présenté au chapitre III. Nous montrerons comment on peut avoir accès à l'anisotropie et à la constante de couplage de la molécule à partir des cycles d'hystérésis. Nous proposerons un modèle simple, phénoménologique, qui permet d'interpréter le cycle d'hystérésis en évitant le lourd passage par la diagonalisation de l'hamiltonien à deux molécules. Ainsi, dans une première approche, le couplage intermoléculaire peut être interprété par un champ moléculaire supplémentaire qui décale les résonances de chaque molécule par rapport aux positions des résonances en l'absence de ce champ. Ce modèle phénoménologique sera très utile dans l'analyse du réseau tridimensionnel de dimères de molécules aimants, présenté au chapitre VI.*

*La troisième partie de ce chapitre IV montre que le couplage intermoléculaire à l'intérieur du dimère ne peut être réduit à un simple champ de décalage. Nous mettrons en évidence pour la première fois l'existence d'états propres du dimère qui résultent de l'intrication quantique des états propres de chaque molécule. Cette étude nous permet d'estimer que le couplage est isotrope. La distribution des paramètres caractérisant les molécules induit un élargissement des sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis et rend impossible l'observation de certaines résonances en utilisant les cycles d'hystérésis classiques. Pour pallier ces inconvénients nous avons été amenés à utiliser une technique spéciale qui combine la technique de « hole digging » et des cycles mineurs. Nous avons ainsi pu montrer que l'élargissement des résonances est dû à la distribution de constante de couplage à l'intérieur du dimère, et non à la distribution des constantes d'anisotropie.*

## IV.1. Le système moléculaire Mn<sub>4</sub>.

Nous avons choisi de présenter ce système pour deux raisons. Premièrement pour illustrer avec des mesures expérimentales le comportement d'une molécule unique, décrite dans le chapitre II. Deuxièmement parce que ce système présente un faible couplage ; son comportement est différent de celui du dimère, ce qui permet une compréhension plus approfondie de l'influence de couplage sur l'effet tunnel d'un spin. Nous reviendrons sur ce comportement spécial au chapitre V.

Il s'agit d'un système dont les propriétés magnétiques sont celles d'une molécule isolée. Avant d'interpréter son comportement magnétique, nous présentons la structure cristallographique.

### IV.1.1. Structure cristallographique

Le système est constitué de la molécule [Mn<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OsiMe<sub>3</sub>)(OAc<sub>3</sub>)(dbm)<sub>3</sub>], qu'on appelle par la suite Mn<sub>4</sub>. Les cristaux ont été synthétisés par Sumhit BHADURI, dans l'équipe de George CHRISTOU à l'Université de Floride (USA).

La structure cristallographique et la synthèse sont présentées en détail en référence [Bhaduri02]. Le complexe cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace C<sub>3v</sub> (voir la Figure IV-1). Le cœur magnétique de la molécule est la pyramide Mn<sub>3</sub><sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>. L'axe C<sub>3</sub> passe par l'ion Mn<sup>IV</sup>. La molécule contient 126 atomes ; le cœur magnétique est représenté par trois ions Mn<sup>3+</sup> (spin S = 2), couplés par échange ferromagnétique entre eux et anti-ferromagnétique avec un ion Mn<sup>4+</sup> (spin S = 3/2), ce qui donne un spin total S = 9/2. La valeur du spin a été obtenue par des mesures de susceptibilité magnétique.

Les molécules sont rangées sur des axes parallèles (non pas des dimères !). Le long de chaque chaîne les molécules se correspondent par translation (et non plus par inversion comme dans el cas du dimère). La distance entre deux molécules le long de la chaîne est de 8,032 Å (plus petite mais comparable à la distance intermoléculaire dans le cas du dimère) et entre deux molécules appartenant à deux chaînes voisines de 16,925 Å. À l'intérieur de la chaîne, les molécules sont reliées par des liaisons d'hydrogène C-H-O qui peuvent induire un faible couplage d'échange.

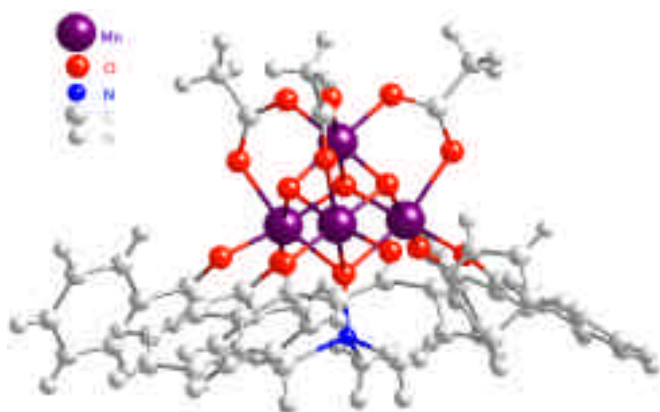


Figure IV-1 : Structure cristallographique de l'unité  $[\text{Mn}_4\text{O}_3(\text{OsiMe}_3)(\text{OAc}_3)(\text{dbm})_3]$ . Le complexe cristallise dans le groupe hexagonal  $C_{3v}$ . Le cœur magnétique de la molécule est la pyramide  $\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  avec l'axe  $C_3$  qui passe par l'ion  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Le spin total du système est  $9/2$ .

### IV.1.2. Cycle d'hystérésis. Modèle à une molécule

L'aimantation de cristaux de  $Mn_4$  a été mesurée à l'aide d'un réseau de micro-SQUIDS, pour des températures situées entre 40 mK et 10 K, et pour différentes vitesses de balayage du champ magnétique externe. A ces températures, seul l'état fondamental  $S = 9/2$  de la molécule est peuplé. Les détails sur la technique de mesure sont présentés dans l'annexe. Les échantillons sont des monocristaux. Les mesures sont faites le long de l'axe de facile aimantation.

Comme on peut le voir dans la Figure IV-2, les cycles d'hystérésis présentent des marches qui correspondent à l'effet tunnel de l'aimantation entre les différents états de spin  $M$  de la molécule. Le graphique de gauche montre l'aimantation en fonction de la vitesse de balayage du champ et celui de droite les mesures en fonction de la température.

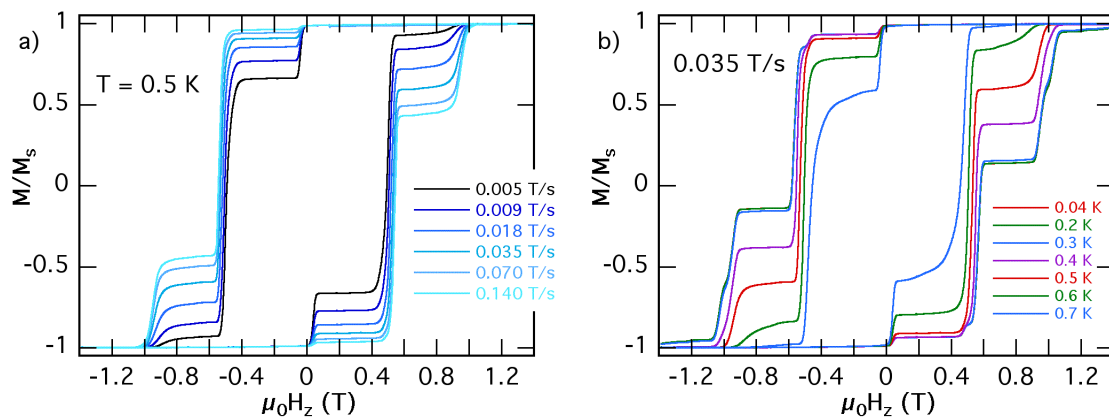


Figure IV-2 : Cycles d'hystérésis d'un échantillon de  $Mn_4$ . a) pour différentes vitesses de balayage du champ et b) pour différentes températures. Les cycles présentent des marches au voisinage du champ nul, autour de 0.5 T et autour de 1 T.

### IV.1.3. Identification des résonances d'une seule molécule

Pour expliquer la forme des courbes d'aimantation, on utilise le modèle de spin géant, présenté dans le chapitre II. La molécule de  $Mn_4$  possède un spin  $9/2$  et une anisotropie uni-axiale  $D = 0,71$  K (déterminée à partir des mesures sur des poudres). À partir de l'hamiltonien de spin, par diagonalisation exacte, on obtient le diagramme Zeeman associé, qui est représenté dans la Figure IV-3. Les états sont indexés du bas vers le haut du diagramme par les nombres quantiques

associés à chaque niveau :  $\pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \dots$ . À l'aide de ce diagramme, on peut expliquer le cycle d'hystérésis. Pour simplifier, je me limite par la suite au balayage du champ de gauche à droite. Cependant le comportement est analogue pour le retour du champ en balayage de droite à gauche. Pour les très basses températures, seuls les états de basse énergie sont peuplés.

L'échantillon est saturé en champ négatif. Les spins sont orientés parallèlement au champ appliqué et le seul niveau peuplé est l'état fondamental  $-9/2$ . Le champ est balayé vers les valeurs positives. Il y a un premier croisement entre les niveaux  $-9/2$  et  $+9/2$  en champ nul (le croisement (1) sur la Figure IV-3); au niveau du croisement la dégénérescence est levée par les termes transverses et il y a répulsion des niveaux, comme on a vu dans le chapitre II. Une partie des molécules passe par effet tunnel dans l'état  $+9/2$ . Une autre partie reste sur le niveau  $-9/2$ . Comme il n'y a pas conservation du moment cinétique total, il n'y a pas conservation de l'aimantation. Par conséquent une marche apparaît dans le cycle d'hystérésis comme on le voit dans la Figure IV-2.

**Remarque** : La numérotation des marches n'est pas consécutive car nous en verrons les

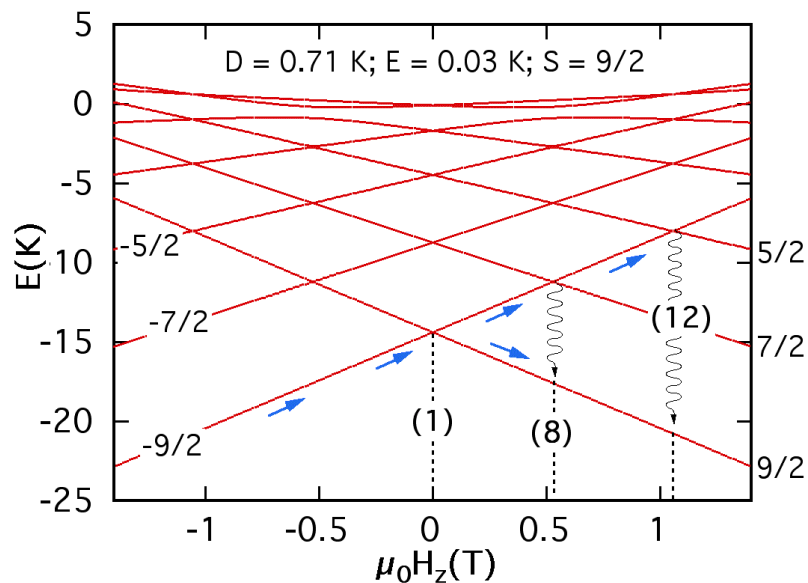


Figure IV-3 : Diagramme Zeeman d'une molécule de  $Mn_4$  ; le spin est  $S = 9/2$ , l'anisotropie longitudinale  $D = 0,71$  K, et l'anisotropie transverse  $E = 0,03$  K. Les états sont indexés par le nombre quantique  $M$  associé. Il existe des croisements de niveaux en champ nul entre les états  $-9/2$  et  $+9/2$  appelés par la suite résonance (1), au voisinage de  $0,5$  T entre les états  $-9/2$  et  $+7/2$  – la résonance (8) – et au voisinage de  $1$  T entre les états  $-9/2$  et  $+5/2$ , respectivement la résonance (12). Ce diagramme explique en première approximation les cycles d'hystérésis présentés dans la Figure IV-2. La numérotation des résonances correspondant aux notations de l'article [Wernsdorfer02b].

raisons plus tard. J'ai choisi d'indexer les résonances suivant les champs auxquels elles apparaissent, en accord avec la référence [Wernsdorfer02b].

On continue à augmenter le champ jusqu'à l'anti-croisement suivant (noté (8) sur le diagramme). Une partie des molécules qui se trouvaient antérieurement dans l'état  $-9/2$  passe dans l'état  $+7/2$  pour se désexciter par la suite vers l'état fondamental  $+9/2$  ; une autre partie des molécules reste dans l'état  $-9/2$ . Ce deuxième croisement correspond au deuxième saut d'aimantation dans le cycle d'hystérésis, au voisinage de 0,5 T.

Si on augmente davantage le champ, on arrive au niveau de l'anti-croisement suivant (indexé par (12) sur le diagramme). Les molécules qui se trouvaient dans l'état  $-9/2$  passent dans l'état  $5/2$ , pour se désexciter par la suite vers l'état fondamental  $+9/2$ . Cela implique la marche dans le cycle d'hystérésis au voisinage de 1 T. Pour cette valeur du champ l'échantillon atteint la saturation positive et toutes les molécules se retrouvent dans l'état  $+9/2$ .

**Remarque:** Les états excités ( $+7/2$  ou  $+5/2$ , par exemple) sont des états métastables. Les molécules qui se retrouvent dans ces états après les anti-croisements, se désexcitent vers l'état fondamental en champ positif  $+9/2$ . Ce phénomène est autorisé par les opérateurs d'interaction spin-phonon. Les règles de sélection associées à ces transitions sont  $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ . Ceci explique pourquoi l'état  $-9/2$ , fondamental en champ négatif, reste peuplé en champ positif (pour désexciter ces molécules il faut appliquer un ordre supérieur de perturbation de l'opérateur d'interaction spin-phonon, et la probabilité associée est très faible), tandis que les molécules qui se trouvent dans les états  $+7/2$  et  $+5/2$  se désexcitent rapidement après le croisement vers l'état fondamental.

Dans cette première approche, les sauts de l'aimantation dans le cycle d'hystérésis (voir Figure IV-2) sont simplement expliqués par l'effet tunnel au niveau des anti-croisements des niveaux dans le diagramme Zeeman associé au spin de la molécule (voir Figure IV-3).

#### IV.1.4. Effets de la vitesse du balayage de champ et de la température

La hauteur des sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis est proportionnelle au nombre de molécules qui se retournent au niveau de la transition ; ce dernier est proportionnel à la population initiale de l'état et à la probabilité de transition Landau-Zener. À son tour, la probabilité Landau Zener dépend de la vitesse de balayage du champ, comme on l'a vu dans le chapitre II (voir l'équation II-9).

La réponse de l'échantillon dépend de la vitesse de balayage du champ, en bon accord avec les prévisions théoriques. La position des résonances n'est pas affectée mais l'amplitude des sauts l'est. Ainsi, pour des vitesses de balayage rapides, les molécules n'ont pas le temps de relaxer au niveau de l'anti-croisement et la hauteur du saut d'aimantation est faible (voir Figure IV-2a). Par contre, si la vitesse de balayage du champ est faible, la probabilité de transition est plus importante et le saut d'aimantation dans le cycle d'hystérésis est plus grand.



La hauteur des sauts dépend aussi de la température (voir Figure IV-2b). Pour des températures inférieures à  $T_B = 0,4$  K les cycles d'hystérésis sont indépendants de la température. On est dans le régime où seul l'effet tunnel dans l'état fondamental  $M = S$  est possible (voir paragraphe II.4.2). Par contre, pour des valeurs supérieures à  $T_B$ , la hauteur des marches (et donc la probabilité de transition) augmente avec la température. On est dans le régime où l'effet tunnel est thermiquement activé (voir paragraphe II.4.3).

#### **IV.1.5. Les limites du modèle**

En résumant, le comportement de la molécule est expliqué par le modèle du spin géant : les sauts d'aimantation correspondent à l'effet tunnel entre les différents états du spin, qui dépendent de la température et de la dynamique. Une analyse plus approfondie des cycles d'hystérésis met en évidence l'existence d'anomalies qui ne peuvent pas être expliquées à l'aide du modèle à molécule unique, tel qu'il a été utilisé ici. Il s'agit des résonances supplémentaires qui apparaissent (structure fine des marches) et dont nul croisement ne correspond dans le diagramme Zeeman. Il s'agit aussi du décalage de la première résonance, attendue en champ nul vers un champ positif.

Nous allons éclaircir ces points au chapitre V, en complétant l'image de la molécule unique et en introduisant un nouveau mécanisme d'effet tunnel, qu'on va appeler les *relaxations croisées*. Dans l'immédiat nous allons regarder le comportement d'un dimère moléculaire.

## IV.2. Le dimère moléculaire

### IV.2.1. Cycles d'hystérésis.

Des cycles d'hystérésis de cristaux de  $(Mn_4)_2$  (le système NA11) ont été mesurés en utilisant un réseau de micro-SQUIDs, à des températures situées entre 0,04 K et 7 K et pour différentes vitesses de balayage du champ magnétique externe. Les détails sur la technique de mesure se trouvent dans l'annexe. Les échantillons sont des monocristaux et l'aimantation est mesurée le long de l'axe de facile aimantation.

Les cycles d'hystérésis présentent des marches, comme on peut le voir dans la Figure IV-4. Dans le graphique de gauche sont représentées les mesures en fonction de la vitesse de balayage de champ et dans le graphique de droite les mesures en fonction de la température. Les sauts d'aimantation sont associés à l'effet tunnel entre différents états de spin.

Pour un aimant à molécule unique, la première résonance est attendue en champ nul et elle correspond à l'effet tunnel de l'aimantation entre les états fondamentaux de spin « up » et « down ». L'échantillon de  $(Mn_4)_2$  a un comportement différent de celui d'une molécule unique.

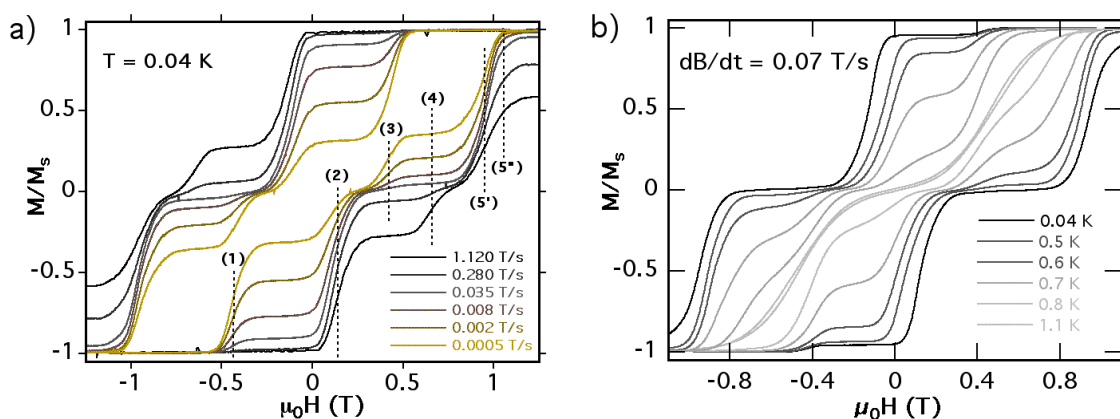


Figure IV-4 : Cycles d'hystérésis mesurés sur un échantillon de  $(Mn_4)_2$ . a) les différentes courbes correspondent à différentes vitesses de balayage du champ, à la température de 0,04 K et b) les différents courbes correspondent à une même vitesse de balayage de 0,07 T/s à différentes températures.

La première résonance dans le cycle d'hystérésis est décalée vers les champs négatifs, ce qui montre l'existence d'une interaction d'échange anti-ferromagnétique entre les deux unités du dimère.

Par la suite, on va montrer que le comportement du dimère est différent de celui d'une molécule unique, et qu'un modèle à deux spins couplés par une interaction d'échange est suffisant pour l'expliquer.

#### IV.2.2. Identification des résonances

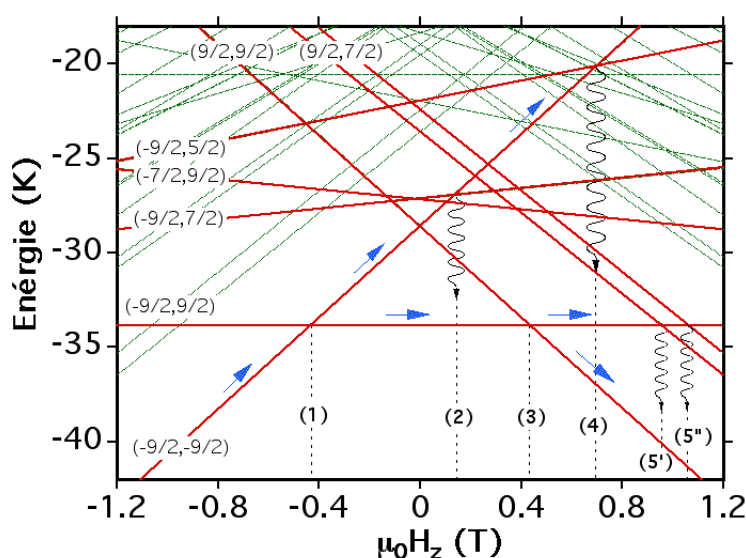


Figure IV-5 : Niveaux de basse énergie dans le diagramme Zeeman associé au dimère  $(Mn_4)_2$ . Chaque unité du dimère a un spin  $S = 9/2$  et une anisotropie uniaxiale  $D = 0,75$  K. Les deux spins sont couplés par échange avec une constante de couplage  $J = 0,13$  K. Les états sont indexés à l'aide des deux nombres quantiques  $M_1$  et  $M_2$  qui caractérisent les états des deux molécules.

Le dimère est constitué des deux molécules de  $Mn_4$  ; à chaque unité on associe un spin géant  $S = 9/2$  et une anisotropie uni-axiale  $D = 0,75$  K. Les deux spins sont couplés par échange anti-ferromagnétique  $J = 0,13$  K. Ainsi, le dimère est décrit par un hamiltonien de type (III-7). On va se servir par la suite des outils théoriques introduits dans le chapitre III. La Figure IV-5 représente les niveaux de basse énergie – seuls ces niveaux sont peuplés dans le régime des basses températures. Les états sont indexés par les deux nombres quantiques associés  $M_1$  et  $M_2$  aux deux molécules. Par souci de pédagogie, je limite la description à un balayage du champ de gauche à droite. Cependant, le comportement est analogue pour le retour du champ (balayage de droite à gauche). On va identifier les résonances correspondant aux sauts d'aimantation à l'aide du diagramme Zeeman.

L'échantillon est saturé en champ négatif. Les spins sont orientés parallèlement au champ appliqué et le seul état peuplé est l'état fondamental  $(-9/2, -9/2)$ . Le champ est balayé vers les valeurs positives. Il y a un premier croisement entre les niveaux  $(-9/2, -9/2)$  et  $(-9/2, +9/2)$ , au voisinage de  $-0,45$  T. Une partie des dimères transite vers ce dernier état et un saut d'aimantation apparaît dans le cycle d'hystérésis, appelé résonance (1). Les hauteurs des marches sont proportionnelles aux nombres de molécules qui transitent ; eux mêmes proportionnels aux nombres de molécules dans l'état initial et à la probabilité de transition Landau Zener. Ainsi, la hauteur des marches diminue quand la vitesse de balayage du champ augmente, en accord avec la dynamique Landau-Zener.

Après la résonance (1), une partie des molécules se trouve toujours dans l'état  $(-9/2, -9/2)$ , l'autre partie dans l'état  $(-9/2, +9/2)$ . On continue à balayer le champ vers les valeurs positives. En champ nul, il y a un croisement de niveaux entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(+9/2, +9/2)$  mais il n'y a pas de marche associée dans le cycle d'hystérésis. Ce croisement correspond au retournement simultané des deux spins, de l'état  $-9/2$  vers l'état  $+9/2$  et la probabilité associée est très faible.

On continue à augmenter le champ externe et au voisinage de  $+0,15$  T il y a à nouveau un croisement de niveaux : une partie des molécules qui se trouvaient initialement dans l'état  $(-9/2, -9/2)$  passe par effet tunnel dans l'état  $(-9/2, +7/2)$ , pour relaxer ensuite vers l'état  $(-9/2, +9/2)$ . Un nouveau saut d'aimantation apparaît dans le cycle d'hystérésis, appelé résonance (2).

Le champ continue d'augmenter et au voisinage de  $+0,45$  T il existe un troisième croisement entre les niveaux  $(+9/2, +9/2)$  et  $(-9/2, +9/2)$ . On va appeler cette résonance (3) ; elle est symétrique de la résonance (1) par rapport à l'origine.

Le croisement suivant intervient entre le niveau  $(-9/2, -9/2)$  et le niveau  $(-9/2, +5/2)$ . Une partie des dimères passe de l'un à l'autre et un nouveau saut d'aimantation apparaît dans le cycle d'hystérésis : la résonance (4). Après la résonance, les dimères qui se trouvent dans l'état  $(-9/2, +5/2)$  relaxent vers l'état  $(-9/2, +9/2)$ .

Enfin, au voisinage de  $+1$  T il y a un dernier croisement et les dimères passent par effet tunnel de  $(-9/2, -9/2)$  vers  $(+9/2, +7/2)$ , pour relaxer ensuite vers l'état fondamental  $(-9/2, -9/2)$ . Ainsi, l'aimantation atteint la saturation positive au niveau de la résonance (5).

Par conséquent, le dimère se comporte comme un vrai système quantique – le couplage d'échange à l'intérieur du dimère ne supprime pas l'effet tunnel et les sauts d'aimantation sont associés aux transitions entre différents états du système à deux molécules.

### IV.2.3. Effet de la vitesse de balayage du champ et de la température

Comme on l'a déjà vu dans la première partie de cette thèse, la hauteur des sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis est proportionnelle au nombre de molécules qui se retournent au niveau de la transition ; ce dernier est proportionnel à la population initiale de l'état et à la

probabilité de transition Landau-Zener. À son tour, la probabilité Landau-Zener dépend de la vitesse de balayage du champ, comme on l'a vu dans le chapitre III (voir l'équation III-15).

La réponse de nos échantillons dépend de la vitesse de balayage du champ et de la température (voir la Figure IV-4). La position des résonances n'est pas affectée par la vitesse de balayage, mais l'amplitude des sauts l'est. Ainsi, pour des vitesses de balayage rapides les molécules n'ont pas le temps de relaxer au niveau de l'anti-croisement et la hauteur du saut d'aimantation est faible. Par contre, si la vitesse de balayage est faible, la probabilité de transitions est plus importante et le saut d'aimantation dans le cycle d'hystérésis est plus grand. Ces arguments sont vérifiés par les transitions (1), (3), mais il existe des marches dont l'évolution avec la vitesse de balayage ne peut pas être expliqué en utilisant le modèle Landau-Zener seul. Cet aspect est examiné dans le paragraphe suivant.

La hauteur des sauts dépend aussi de la température. Pour des températures inférieures à 0,4 K les cycles d'hystérésis sont indépendants de la température. On est dans le régime où seul l'effet tunnel dans l'état fondamental  $M = S$  est possible (voir paragraphe II.4). Par contre, pour des valeurs supérieures à 0,4 K la hauteur des marches augmente avec la température. On est dans le régime où l'effet tunnel est thermiquement activé (voir paragraphe II.4.3).

#### IV.2.4. Corrélation des transitions

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, le modèle Landau-Zener n'est pas toujours suffisant pour expliquer la hauteur des sauts d'aimantations, dans le cycle d'hystérésis. En effet, ce n'est pas seulement la vitesse de balayage du champ qui détermine la hauteur d'un saut mais aussi l'état initial dans lequel le système se trouve.

Regardons par exemple les sauts d'aimantation correspondant aux transitions (1) et (2) dans le graphique a) de la Figure IV-4. La hauteur du saut correspondant à la résonance (2) diminue quand celle correspondant à la transition (1) augmente. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage du champ diminue, l'état  $(-9/2, -9/2)$  est de plus en plus dépeuplé au niveau de la résonance (1), au profit de l'état  $(-9/2, +9/2)$ . Ainsi, le nombre de molécules qui peuvent transiter au niveau de la résonance (2) est de plus en plus petit. Si cet effet est plus important que celui de la dynamique Landau-Zener et la hauteur du saut correspondant à la transition (2) diminue quand la vitesse de balayage diminue, ce que l'on observe.

Une deuxième chose à remarquer est que l'aimantation du système après les transitions (1) et (2) ne relaxe jamais au-delà de  $M = 0$ . En effet, les dimères qui se trouvent initialement dans l'état  $(-9/2, -9/2)$  relaxent, à travers ces deux transitions, vers l'état  $(-9/2, +9/2)$ , comme on peut le voir sur le diagramme d'énergie qui caractérise le système (voir la Figure IV-5). Le cas limite sera obtenu quand tous les dimères auront relaxé : comme l'état final possède un spin total nul, l'aimantation finale du système deviendra nulle, elle aussi. C'est le cas des courbes obtenues pour des vitesses de balayage lentes (voir la Figure IV-4).

Regardons maintenant plus précisément les cas pour lesquels l'aimantation totale du système est nulle après les transitions (1) et (2). Dans ces cas, le système sera préparé de la même façon avant la transition (3). L'évolution de la hauteur des sauts d'aimantation correspondant à la transition (3) est donnée uniquement par la dynamique Landau-Zener. Ainsi, la hauteur de la marche associée à la transition (3) augmente quand la vitesse de balayage diminue.

Finalement, regardons la résonance (4). Comme on l'a vu précédemment, elle correspond à l'effet tunnel des dimères entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(-9/2, +7/2)$  ; le saut d'aimantation correspondant est visible seulement s'il existe des dimères dans l'état initial qui peuvent relaxer, donc si le passage sur les transitions (1) et (2) se fait avec des vitesses de balayage rapides et que l'aimantation n'a pas le temps de relaxer vers  $M = 0$ . Comme on peut voir sur la Figure IV-4 la transition (4) n'est visible que pour des vitesses de balayage très rapides.

#### IV.2.5. Une molécule – deux molécules. Modèle des peignes

Dans le paragraphe précédent, les transitions d'un dimère sont identifiées à l'aide du diagramme à deux molécules couplées par échange. Par la suite, on montre que ces résonances peuvent être expliquées de manière phénoménologique simple, sans être obligés de passer par la diagonalisation de l'hamiltonien à deux molécules. Ce modèle phénoménologique sera très utile par la suite. Nous le généralisons à un réseau tridimensionnel de molécules aimants au chapitre VI.

Dans le Tableau IV-4 sont indiquées toutes les transitions présentes dans le cycle d'hystérésis et les états (initial et final) entre lesquels se fait l'effet tunnel au niveau de ces résonances. On remarque la présence des deux catégories distinctes. La première catégorie (sur fond gris foncé dans le tableau) contient les transitions (1), (2) et (4). Pour ces transitions, une des deux molécules du dimère reste figée dans l'état  $-9/2$  tandis que l'autre transite de  $-9/2$  vers  $+9/2$ ,  $+7/2$  ou  $+5/2$ . La deuxième catégorie (sur fond gris clair dans le tableau) contient les transitions (3), (5) et (6). Ce sont des résonances pour lesquelles le spin d'une molécule reste figé dans l'état  $+9/2$  pendant que le spin de l'autre transite par effet tunnel de l'état  $-9/2$  vers l'état  $+9/2$ ,  $+7/2$  ou  $+5/2$ .

**Remarque :** La résonance (6) n'est pas observée sur le cycle d'hystérésis. Pour des vitesses rapides de balayage du champ, l'aimantation ne relaxe pas entièrement au niveau de la résonance (5). Les contraintes expérimentales empêchent de mesurer à des champs supérieurs à 1,2 T et de vérifier que la valeur du champ pour laquelle l'aimantation atteint la saturation correspond à la transition (6). Cependant, nous évoquons cette transition par souci de pédagogie.

Dans la Figure IV-6, les deux catégories de transitions sont représentées par deux peignes identiques mais décalés en champ. Chaque un de ces peignes représente les résonances d'une molécule unique. Par rapport à la molécule isolée (dont la première résonance est en champ nul) les deux peignes du dimère présentent des décalages de signe opposé et égaux en valeur absolue.

Ainsi l'espacement entre les dents consécutives d'un peigne est relié directement à la constante d'anisotropie. Il est expliqué entièrement par le comportement d'une seule molécule (voir le paragraphe III.3.2 du chapitre III). La différence entre les deux peignes réside dans le spin de l'autre molécule figé dans l'état  $-9/2$  pour le premier peigne et dans l'état  $+9/2$  pour le deuxième. Le spin d'une molécule crée un champ supplémentaire sur la molécule voisine, qui s'ajoute au champ externe. Ainsi les résonances de la molécule dans le dimère sont décalées par rapport aux résonances d'une molécule isolée. La quantité dont un peigne est décalé vers les champs négatifs, ou positifs, est proportionnelle à la constante de couplage  $v$  entre les molécules d'un dimère.

Pour conclure, les résonances du dimère peuvent être expliquées de façon simple en utilisant le modèle du spin géant et le fait que le spin d'une unité du dimère, figé pendant que celui de l'autre transite, induit un champ supplémentaire qui décale les résonances du dimère par rapport aux résonances de la molécule isolée. L'amplitude du champ de décalage dépend de l'amplitude de couplage entre molécules du dimère. Le signe du décalage dépend du signe du couplage.

**Tableau IV-4 : Transitions du dimère. Sur fond gris foncé sont indiquées les transitions pour lesquelles le spin d'une molécule reste dans l'état  $-9/2$ , tandis que l'autre subit l'effet tunnel entre différents états. Sur fond gris clair sont indiquées les transitions pour lesquelles le spin d'une molécule reste figée dans l'état  $+9/2$ . Le spin figé joue le rôle d'un champ de décalage.**

Résonance	état initial	état final
(1)	$(-9/2, -9/2)$	$(-9/2, +9/2)$
(2)	$(-9/2, -9/2)$	$(-9/2, +7/2)$
(3)	$(+9/2, +9/2)$	$(+9/2, -9/2)$
(4)	$(-9/2, -9/2)$	$(-9/2, +5/2)$
(5)	$(-9/2, +9/2)$	$(+9/2, +7/2)$
(6)	$(-9/2, +9/2)$	$(+9/2, +5/2)$

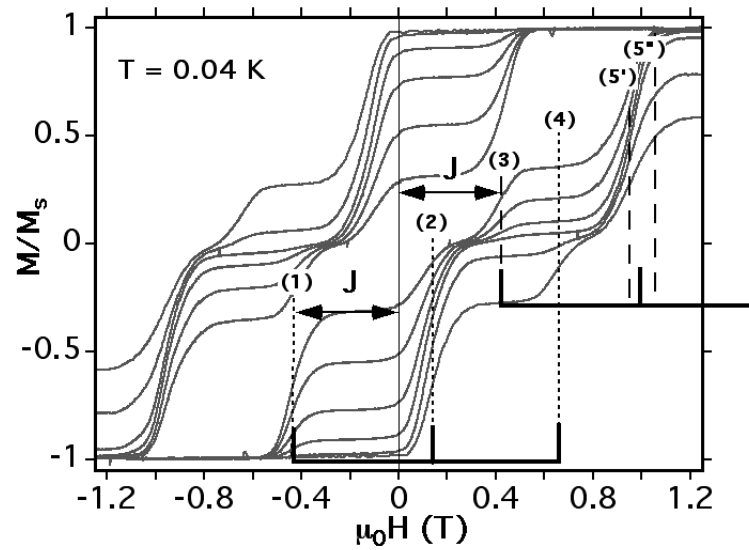


Figure IV-6 : Les deux catégories de résonances du dimère : pour la première, le spin d'une molécule est dans l'état  $-9/2$  et celui de l'autre transite entre différents états (première pégne résonances 1, 2, et 4) ; par rapport à la molécule isolée les transitions sont décalés vers des champs négatifs d'une quantité proportionnelle à la constante de couplage  $J$ . Pour la deuxième catégorie, le spin d'une molécule est dans l'état  $+9/2$  et celui de l'autre transite entre différents états (deuxième pégne résonances 3, 5 et 6) ; les transitions sont décalés vers des champs positifs de la même quantité. Les résonances du dimère s'expliquent par les résonances d'une molécule unique, dans le champ de décalage de l'autre unité du dimère.



#### IV.2.6. Cycles mineurs. Constante d'anisotropie et de couplage

Dans le paragraphe III.3. du chapitre III, nous avons montré comment on peut corréler les champs correspondant aux résonances (1) et (5) avec les paramètres caractérisant une molécule : l'anisotropie  $D$  et le couplage d'échange  $J$ . Notamment, la résonance (1) est décalée par rapport au champ nul ; le champ de décalage est proportionnel à la constante de couplage  $J$  (voir équation III-10). De même la différence des champs correspondant aux transitions (1) et (5) est directement proportionnelle avec la constante d'anisotropie  $D$  (voir équation III-11). Dans ce qui suit, je montre comment on peut avoir accès directement à ces constantes à partir des cycles d'hystérésis.

Une distribution de champ dipolaire dans le cristal, un mauvais alignement du champ appliqué par rapport à l'axe d'anisotropie ou encore une distribution des différentes grandeurs caractérisant les molécules, provoquent un élargissement des transitions. Pour avoir une meilleure précision sur les valeurs des champs de résonance, nous avons mesuré des cycles mineurs (voir la Figure IV-7a). L'échantillon est d'abord saturé en champ positif : tous les dimères sont initialement dans l'état fondamental  $(+9/2, +9/2)$ . Le champ est ensuite diminué, jusqu'à la résonance (1). Une partie des molécules passe par effet tunnel de l'état initial  $(+9/2, +9/2)$  vers l'état  $(-9/2, +9/2)$  (voir Figure IV-7b) et un saut d'aimantation apparaît dans le cycle d'hystérésis. Tout de suite après avoir passé la résonance le sens de balayage du champ est inversé ; l'aimantation atteint un plateau. Le champ est augmenté et au voisinage des résonances (5) les spins qui étaient initialement dans l'état  $(-9/2, +9/2)$  passent par effet tunnel dans l'état

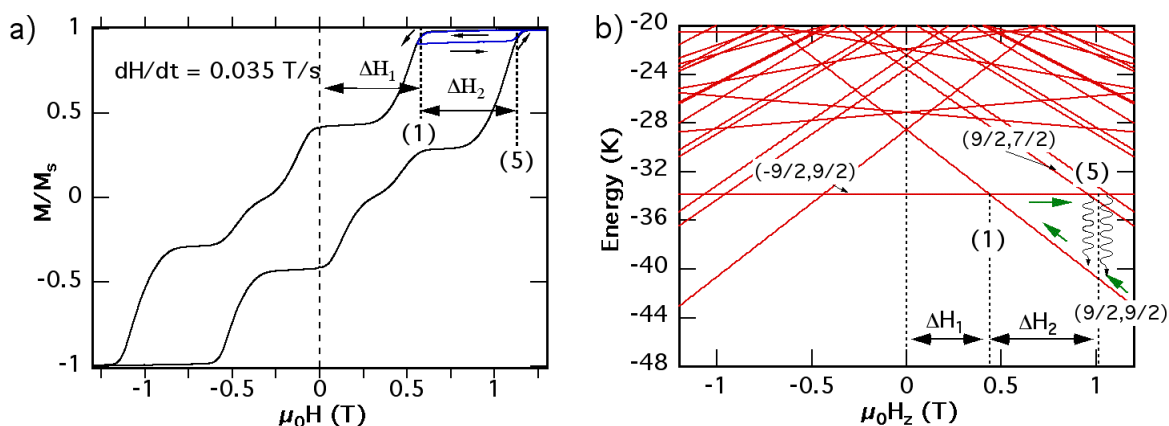


Figure IV-7 : a) Cycles d'hystérésis total et mineur mesurés pour un échantillon de  $(Mn_4)_2$  à 0,04 K avec une vitesse de balayage du champ de 0,035 T/s. b) Diagramme d'énergie pour le même échantillon. Le cycle mineur isole les transitions (1) et (5).

$(+9/2, +7/2)$ . L'échantillon atteint alors la saturation. Le but d'utiliser des cycles mineurs est

d'isoler les transitions (1) et (5) de toutes les autres transitions présentes dans le diagramme. Avec les cycles mineurs, on contrôle aussi la quantité des molécules retournées et on surmonte ainsi les effets des différentes distributions dans le cristal, du champ dipolaire, etc.

Nous avons mesuré des cycles mineurs avec une vitesse de balayage du champ de 0,035 T/s et à 0,04 K, dans le régime où l'effet tunnel est indépendant de la température (voir Figure IV-7a). Nous avons mesuré les valeurs de champs  $H_{(1)}$  et  $H_{(5)}$  sur le cycle mineur. On obtient  $H_1 = H_{(1)} = 0,58$  T et  $H_2 = H_{(5)} - H_{(1)} = 1,02$  T - 0,58 T = 0,44 T. En utilisant les équations (III-10) et (III-11), on estime les constantes d'anisotropie et de couplage :

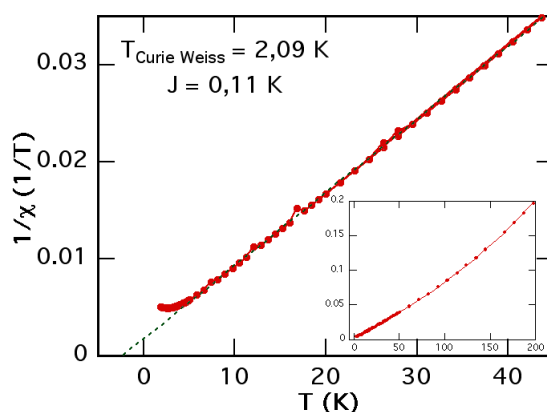
$$D = 0,75 \text{ K}$$

$$J = 0,13 \text{ K}$$

en bon accord avec  $D = 0,75$  K et  $J = 0,12$  K, valeurs obtenues par Hill et ces collaborateurs, à partir des spectres de EPR [Hill03a]. Les constantes que nous avons mesurées sont de même ordre de grandeur que  $D = 0,56$  K et  $J = 0,26$  K, valeurs calculées par Park et ces collaborateurs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [Park03a].

#### IV.2.7. Susceptibilité magnétique

La valeur de l'échange, déterminée dans le paragraphe précédent à partir des cycles mineurs, ainsi que son signe, est confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique.



**Figure IV-8 : Susceptibilité magnétique mesurée suivant l'axe de facile aimantation pour un cristal moléculaire de  $(\text{Mn}_4)_2$ . La ligne en pointillés représente l'ajustement par une loi de Curie-Weiss. La constante de Curie-Weiss est négative - 2,09 K, signature d'un couplage anti-ferromagnétique.**

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été faites en utilisant un SQUID Quantum Design, présent au laboratoire. La technique est présentée dans l'annexe. Le moment magnétique d'un monocristal est mesuré dans la gamme de température de 1,8 K à 300 K sous un faible

champ appliqué de 0,05 T, suivant l'axe de facile aimantation. Les mesures de susceptibilité sont présentées dans la Figure IV-8. L'ajustement avec une loi de Curie-Weiss donne une constante de Curie-Weiss négative, de  $T_{\text{Curie-Weiss}} = -2,09$  K et suggère des couplages intermoléculaires anti-ferromagnétiques. On peut en déduire la constante de couplage totale de  $J_{\text{tot}} = 0,11$  K. Les mesures de susceptibilité magnétique confirment le signe et la valeur de couplage trouvées à partir des cycles d'hystérésis.

### IV.3. Intriqation quantique

Nous avons vu que, même si les deux molécules sont couplées par des interactions d'échange non négligeables, le dimère reste un vrai système quantique et les sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis correspondent à l'effet tunnel entre différents états du dimère. Le couplage joue le rôle d'un champ d'échange : il décale les résonances mais il n'intervient pas de façon directe sur l'effet tunnel, qui reste un phénomène caractéristique à une seule molécule. La question qui naît est de savoir si l'effet tunnel devient un véritable phénomène collectif auquel participent les spins des deux molécules simultanément. Dans ce paragraphe, je vais répondre à cette question en montrant l'existence de l'effet tunnel via des états intriqués des deux molécules.

#### IV.3.1. Mise en évidence des résonances (5') et (5'')

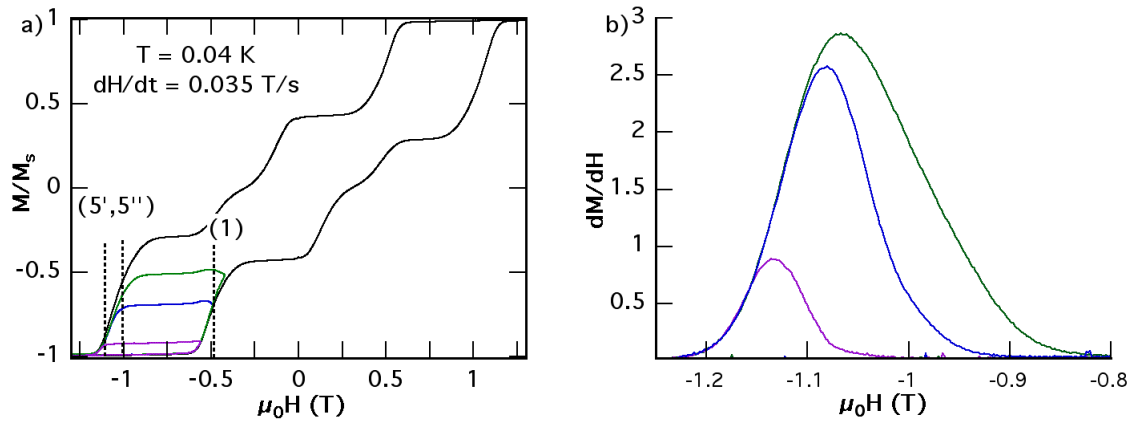
Sur le diagramme d'énergie associé à l'hamiltonien qui décrit le dimère (voir la Figure IV-5), l'état  $(+9/2, +7/2)$  est un doublet représenté par les combinaisons symétrique  $(+9/2, +7/2)_+$  et antisymétrique  $(+9/2, +7/2)_-$  des deux états des molécules individuelles :  $+9/2$  et  $+7/2$ . Comme on l'a vu au paragraphe III.2.5, cette dégénérescence est levée par les termes de couplage transverse :  $aJ_{xy}(S_x^1 S_x^2 + S_y^1 S_y^2) = a/2 J_{xy}(S_+^1 S_-^2 + S_-^1 S_+^2)$ .

Si on arrive à mettre en évidence l'existence de ce doublet, on prouve qu'il y a intriuation des états des deux molécules, ce qui implique une physique bien plus complexe que le simple effet tunnel d'un spin dans le champ d'échange de son voisin.

Une façon d'analyser si la dégénérescence est levée et si ce doublet existe est de regarder si, au croisement des niveaux  $(-9/2, +9/2)$  avec les niveaux  $(+9/2, +7/2)$ , les deux transitions (5') et (5'') sont résolues en champ.

Sur le cycle d'hystérésis complet, on n'arrive pas à résoudre la structure fine en deux marches de la résonance (5). En effet, le saut d'aimantation est élargi (la marche n'est pas abrupte). À l'origine de cet élargissement il peut y avoir plusieurs causes : une distribution des champs internes, une superposition de plusieurs résonances ou une distribution des paramètres caractérisant les dimères (anisotropie, échange).

Pour mieux isoler les résonances (5) on mesure des cycles mineurs (voir Figure IV-9). Les cycles mineurs sont mesurés comme indiqué dans le paragraphe précédent : l'échantillon est d'abord saturé en champ positif. Le champ est ensuite réduit jusqu'à la résonance (1). Tout de suite après avoir passé la résonance le sens de balayage du champ est inversé ; l'aimantation atteint un plateau. Le champ est augmenté et au voisinage des résonances (5) l'échantillon atteint



**Figure IV-9 : Cycles mineurs montrant que les résonances (5') et (5''), si elle existent, ne peuvent pas être résolues facilement. Les mesures sont faites à 0,04 K pour une vitesse de balayage du champ de 0,035 T/s. Dans le graphique de droite sont représentées les dérivées de l'aimantation en fonction du champ appliqué autour des résonances (5') et (5''). Les cycles mineurs, ainsi que leurs dérivées, ne présentent pas de structure fine, mais juste un élargissement.**

la saturation et on isole ainsi les transitions (1) et (5) de toutes les autres transitions. Cependant, les sauts d'aimantation restent larges. Ce ne sont pas des transitions supplémentaires qui sont à l'origine de l'étalement.

Les différents cycles mineurs ont été mesurés dans des conditions similaires – à la température de 0,04 K et pour une vitesse de balayage du champ de 0,035 T/s – mais en sondant de plus en plus profondément la résonance (1). Les dérivées de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, au voisinage des transitions (5), sont présentées dans la Figure IV-9b. On remarque que la marche correspondant à cette résonance est étalée et qu'il n'y a toujours pas de structure fine. De plus, plus on avance dans la fenêtre tunnel de la résonance (1) plus la résonance (5) s'étale. L'étalement des deux résonances est donc corrélé, ce qui fait penser à une distribution des paramètres caractérisant le dimère.

Pour éclaircir l'origine de cet étalement nous avons fait des mesures particulières, qui combinent la technique des cycles mineurs avec la technique de « hole digging ». Mais avant de les discuter quelques rappels sur cette dernière s'imposent. On va appliquer par la suite la méthode de « hole digging » sur notre système de  $(Mn_4)_2$ .

### IV.3.2. Creusement de trou (hole digging)

La méthode « Hole digging » est une méthode relativement nouvelle qui permet, entre autres, d'étudier la distribution en champ des résonances et l'évolution de cette distribution pendant la relaxation. La méthode a été introduite de point de vue théorique par Prokof'ev et Stamp [Prokof'ev98] et appliquée expérimentalement pour la première fois par Wernsdorfer et ses collaborateurs [Wernsdorfer99c].

Avant de décrire la méthode, revenons sur le principe de l'effet tunnel dans les molécules aimants. Dans le cas idéal, une molécule est parfaitement isolée de son environnement et le spin associé est décrit de façon exacte et complète par la mécanique quantique. Autrement dit, on associe à ce spin différents états propres ; pour des valeurs privilégiées du champ magnétique externe il y a anti-croisements de certains d'entre ces états.

La grande différence entre un système quantique, comme est le spin d'une molécule, et un système macroscopique est que, pour ce premier, le retournement du spin n'est autorisé que pour des valeurs très bien déterminées du champ externe. Dès qu'on s'écarte de ces valeurs privilégiées du champ appliqué, l'effet tunnel est interdit, le retournement de spin n'est plus autorisé et l'état du système reste figé jusqu'à la résonance suivante. Par conséquent, si on mesure des molécules parfaitement isolées de leur environnement - des molécules uniques, on attendrait des cycles d'hystérésis avec des marches très abruptes : des marches « Heavy-Side ».

Ce-ci est un cas idéal. En réalité, on ne mesure pas des molécules isolées, mais des cristaux, où les spins « voient » leur environnement par l'intermédiaire du champ dipolaire, du couplage hyperfin, etc. En plus toutes les molécules ne sont pas identiques. Même si à chaque résonance de chaque molécule correspond une seule valeur du champ, la mesure sur le cristal donne la réponse de toutes les molécules et donc la distribution des champs de retournement dans le cristal. Cela apparaît sur les cycles d'hystérésis des molécules aimants dont les marches présentent un certain élargissement.

Il est très intéressant de sonder cette distribution des champs de retournement, car elle contient des informations sur la distribution de champ dipolaire, sur l'interaction hyperfine, etc. Les cycles d'hystérésis ne permettent pas de le faire, car ils résultent de mesures dynamiques. Ainsi le champ interne à un instant  $t$  est fortement influencé par les molécules qui se sont retournées juste avant et la distribution est modifiée en corrélation avec la façon dont on balaye le champ. Pour surmonter ce problème nous avons fait appel à la méthode du « hole digging ».

Cette méthode nous permet de reconstruire la distribution statique des champs de résonance à l'intérieur d'un cristal. Le principe est le suivant : après un changement rapide du champ, la variation d'aimantation, dans la limite de temps courts, est directement reliée au nombre des molécules en résonance à la valeur du champ appliqué. D'après le modèle de Prokof'ev et Stamp [Prokof'ev98], dans le régime des temps de relaxation courts, l'aimantation doit suivre une loi en racine carrée du temps. Par la suite je vais présenter cette méthode du « hole digging ».

Comme on l'a déjà dit, à l'intérieur d'un cristal les molécules ne sont pas entièrement identiques. La première chose que l'on peut mesurer en utilisant la méthode de « hole digging » est justement cette distribution. La mesure se fait en trois temps :

1. Premièrement on sature l'échantillon, de façon à ce que tous les spins moléculaires soient dans le même état.
2. On applique ensuite une rampe très rapide du champ jusqu'à une certaine valeur, appelé champ de sonde. La rampe doit être rapide pour ne pas laisser au système le temps de relaxer.
3. Pour ce champ de sonde on mesure la relaxation aux temps courts ; en appliquant la théorie Prokof'ev et Stamp, on détermine le taux de relaxation  $\tau_{\text{sqrt}}$  pour cette valeur du champ.

En appliquant l'algorithme pour différentes valeurs du champ autour d'une résonance on construit la distribution des taux de relaxation. Le taux de relaxation est proportionnel au nombre de molécules qui peuvent se retourner pour une valeur du champ. On reconstruit donc la distribution des molécules à l'intérieur du cristal.

La méthode permet d'aller plus loin. On peut isoler à l'intérieur de la distribution, les populations de molécules identiques et les étudier. Des molécules identiques relaxent par effet tunnel pour une même valeur du champ appliqué. Pour mesurer ces populations on utilise le protocole présenté antérieurement, mais en appliquant un champ fixe, que l'on appelle champ de croisement (digging).

Les mesures se font en trois temps :

1. Dans un premier temps on prépare l'état initial du système. L'échantillon est saturé et toutes les molécules sont dans le même état.
2. Ensuite on applique un champ de digging  $H_{\text{digging}}$  pendant un certain temps appelé temps de digging. Seuls les spins des molécules qui sont en résonance pour une valeur de champ égal au champ de digging relaxent par effet tunnel.
3. Après le temps de digging, on applique un champ extérieur appelé champ de sonde et on mesure le taux de relaxation de l'aimantation dans le régime des temps courts. Le procédé est répété par la suite pour différentes valeurs de champ de sonde. On reconstruit de cette manière la distribution des champs de retournement. Pour des valeurs de champ de sonde proches du champ de digging, le taux de relaxation diminue. Dans la distribution, il se crée un trou centré sur le champ de digging. En effet, les molécules qui pourraient relaxer à cet endroit l'ont déjà fait au moment où est appliqué le champ de digging. La différence entre le taux de relaxation dans l'absence et dans la présence du champ de digging donne le taux de relaxation des molécule identiques.

Nous avons réalisé des mesures de « hole digging » pour le dimère  $(Mn4)2$ . Toutes les mesures sont faites à 0,04 K, dans le régime où l'activation thermique est négligeable.

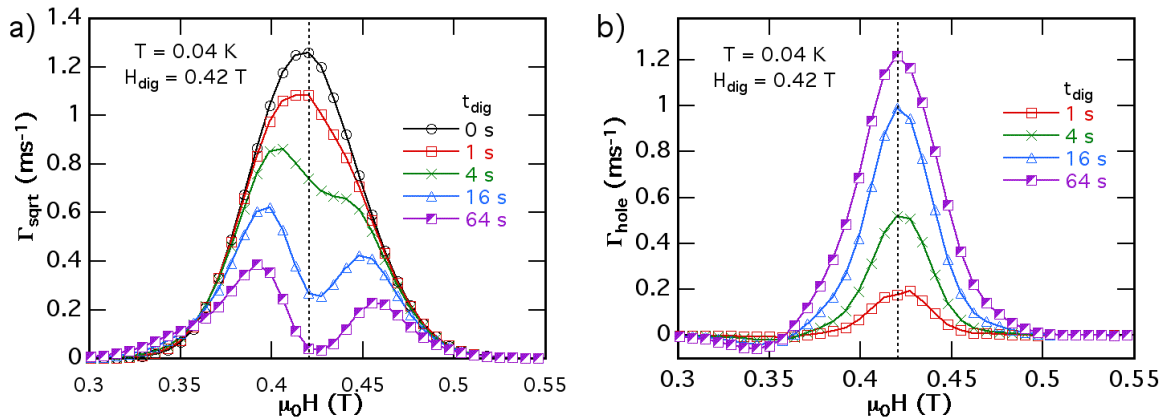


Figure IV-10 : a) Taux de relaxation tunnel en fonction du champ magnétique externe qui montre le dépeuplement d'un état de spin pour un champ de digging de 0,042 T et pour différents temps d'attente. b) Différence entre le taux de relaxation en absence et en présence de digging

$$\Gamma_{\text{hole}} = \Gamma_{\text{sqr}}(t_{\text{dig}} = 0) - \Gamma_{\text{sqr}}(t_{\text{dig}})$$

Dans la Figure IV-10 a) sont représentées les mesures des taux de relaxation en fonction du champ de sonde, pour la même valeur du champ de digging  $H_{\text{dig}} = 0,42 \text{ T}$  et pour différentes valeurs des temps de digging. En l'absence de champ de digging la distribution est symétrique et centrée sur le champ correspondant à la résonance. Au milieu de la distribution le taux de relaxation est maximal car la majorité des molécules relaxent pour cette valeur du champ. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre, le nombre de molécules qui peuvent relaxer diminue. En appliquant un champ de digging on crée un trou dans la distribution, centré sur le champ de

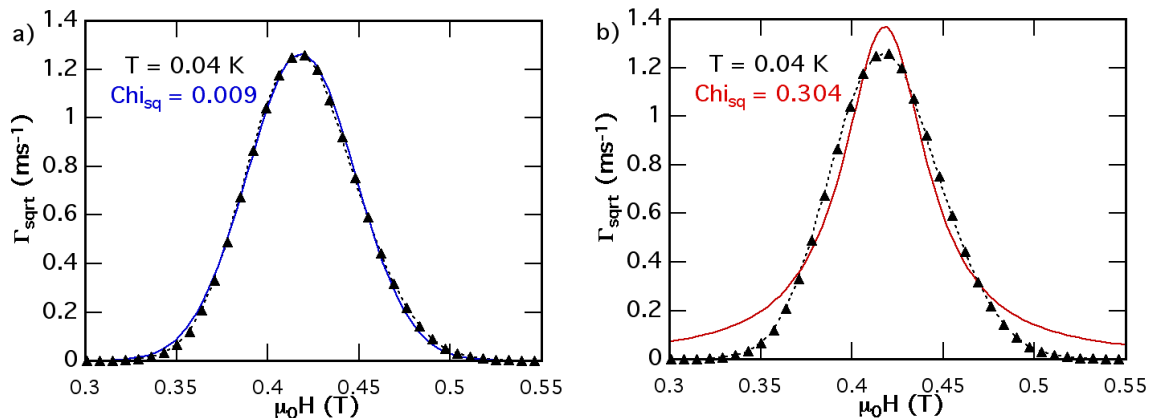


Figure IV-11 : Taux de relaxation tunnel en fonction du champ magnétique externe en l'absence du champ du digging. L'ajustement de la courbe expérimentale avec une gaussienne (graphique a) est meilleur que celui avec une lorentzienne (le graphique b). Le paramètre qui

caractérise la qualité du fit est  $\text{Chi}_{\text{sq}} = \sqrt{\sum_i \left[ \frac{(y_i - f(x_i))}{\sigma_i} \right]^2}$ , où  $y_i$  représente les mesures à fité,

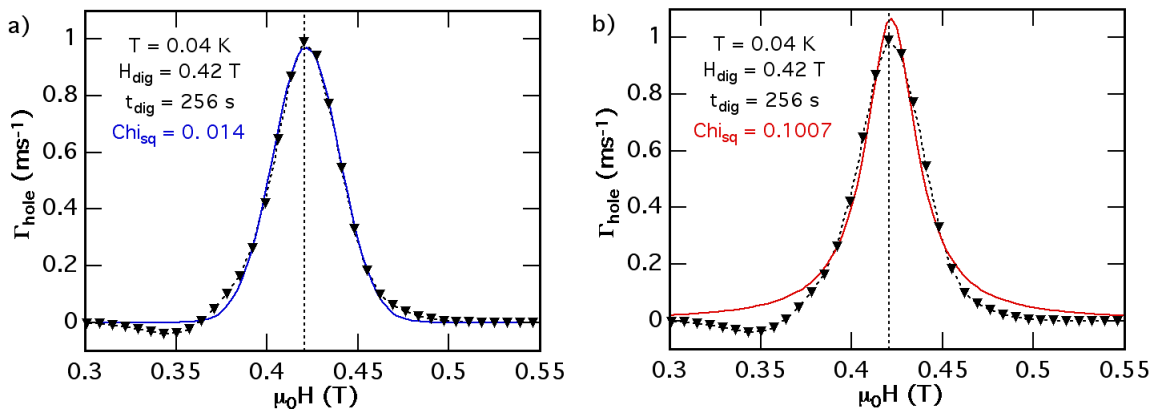
et  $f(x_i)$  la fonction de fit; le fit est meilleur quand ce paramètre est petit. La largeur à mi-hauteur est plus grande que le champ dipolaire et à l'origine de cet élargissement inhomogène pourrait l'être la distribution d'une grandeur physique caractérisant les molécules.



digging. La différence entre les taux de relaxation en absence et en présence du champ de digging  $\Gamma_{hole} = \frac{1}{\text{sqrt}(t_{dig} = 0)} - \frac{1}{\text{sqrt}(t_{dig})}$ , est proportionnelle au nombre de molécules qui transitent pendant le temps  $t_{dig}$ . Cette différence est représentée dans la Figure IV-10b. La distribution  $\Gamma_{hole}$  est caractérisée par une largeur qui peut être appelé fenêtre tunnel.

La largeur de la distribution en absence de digging est de l'ordre de 80 mT. Elle est trop grande pour être justifiée seulement par la contribution du champ dipolaire (de l'ordre de 40 mT pour cet échantillon) et du couplage hyperfin (de l'ordre de 20 mT). Par la suite on montre que l'origine de cet élargissement est la distribution de la constante de couplage.

L'ajustement du taux de relaxation dans le cas de trou avec une gaussienne est meilleur qu'avec une lorentzienne (voir la Figure IV-11). C'est la signature d'un élargissement inhomogène dû aux interactions dipolaires à l'intérieur du cristal (voir le paragraphe II.8.1 sur le couplage spin-spin). En l'absence du champ de digging le taux de relaxation a une distribution gaussienne (voir la Figure IV-10), qu'on va expliquer ultérieurement.



**Figure IV-12 : Différence entre le taux de relaxation en absence et en présence de digging  $\Gamma_{hole} = \frac{1}{\text{sqrt}(t_{dig} = 0)} - \frac{1}{\text{sqrt}(t_{dig})}$ , pour un champ de digging  $H_{dig} = 0,42$  T centré sur la distribution totale. Le paramètre qui caractérise la qualité du fit est  $Chi_{sq} = \sqrt{\sum_i \left[ \frac{(y_i - f(x_i))}{\sigma_i} \right]^2}$ , où  $y_i$  représentent les mesures à fité, et  $f(x_i)$  la fonction de fit; le fit est meilleur quand ce paramètre est petit. L'ajustement de la courbe expérimentale avec une gaussienne (le graphique a) est meilleur que celui avec une lorentzienne (le graphique b). C'est la signature du champ dipolaire qui induit un élargissement inhomogène.**

### IV.3.3. Cycles spéciaux

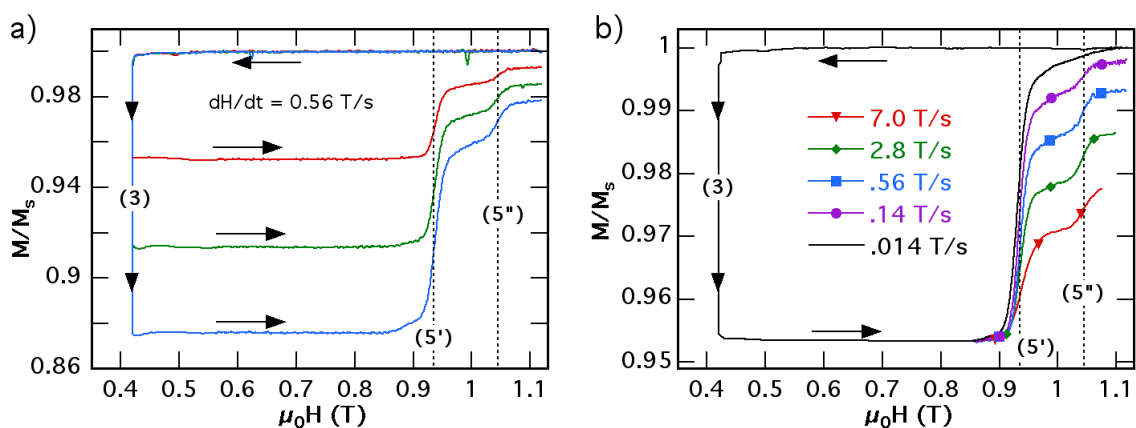
Pour éclaircir l'origine de la distribution qui induit l'élargissement des transitions, nous avons utilisé des cycles spéciaux qui combinent les deux techniques présentées précédemment, à savoir

les cycles mineurs et le « hole digging ». Les cycles mineurs permettent d'isoler les transitions (1) et (5) des autres transitions et le « hole digging » les molécules identiques. Pour une seule molécule, l'effet tunnel a lieu pour une valeur de champ donnée. Dans un cristal, il y a une distribution des champs d'anti-croisement. La technique va permet de sonder la distribution de ces champs en sélectionnant les molécules qui transitent par effet tunnel à une valeur de champ donnée, à l'intérieur de la fenêtre tunnel.

La procédure est la suivante : on sature l'échantillon en champ positif, on balaye le champ vers la transition (1), rapidement pour ne pas laisser aux molécules le temps de relaxer. On fixe le champ à une valeur que l'on appelle champ d'attente, à l'intérieur de la fenêtre tunnel. On laisse relaxer l'aimantation un certain temps appelé temps d'attente. Le temps d'attente est directement relié à la fraction de molécules qui transite (et donc à l'amplitude de saut d'aimantation) par l'intermédiaire de la probabilité de transition. On peut donc contrôler soit le temps d'attente soit l'aimantation finale.

On mesure ensuite le cycle mineur. Ces mesures sont représentées dans la Figure IV-13. Elle met en évidence une structure fine qui correspond aux résonances (5') et (5''). A gauche, le champ d'attente est constant et le temps d'attente est variable. Plus le temps d'attente est long, plus il y a de molécules qui relaxent. Le retour de cycle mineur se fait toujours dans les mêmes conditions, à la même vitesse de balayage du champ : 0,56 T/s. On remarque la structure fine en deux marches (5') et (5''). La position des marches en champ ne change pas avec l'aimantation initiale ; la hauteur des deux marches, quant à elle, est corrélée avec l'état initial (puisque le retour se fait dans les mêmes conditions, avec la même dynamique Landau Zener).

Dans le graphique de droite, l'état initial de l'échantillon est préparé toujours de la même façon, on utilise le même champ et le même temps d'attente. Par contre, le retour dans le cycle



**Figure IV-13 : Cycles spéciaux qui permettent de mettre en évidence les transitions (5') et (5''). Dans le graphique de gauche on prépare l'état initial de façon différente (le temps d'attente est variable) et on teste dans les mêmes conditions les résonances (5') et (5'') (la vitesse de balayage est constante). Dans le graphique de droite, on prépare de la même façon l'état initial (le temps d'attente sur la résonance (3) toujours le même) et on sonde les résonances (5') et (5'') à vitesses de balayage différentes.**

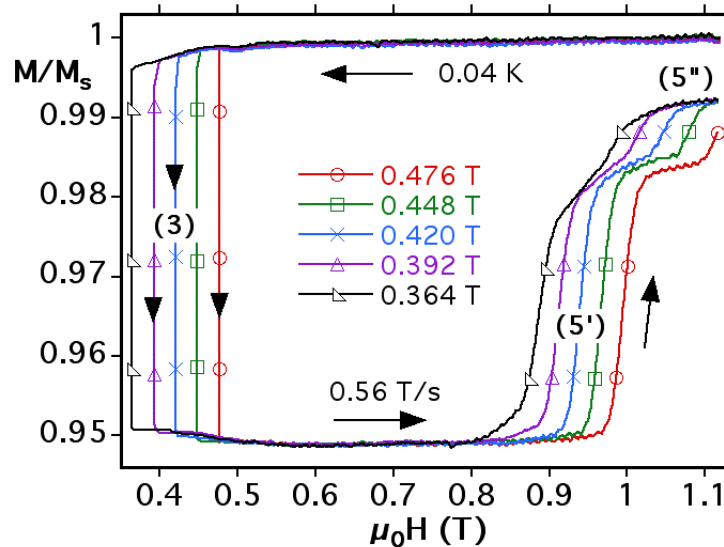
mineur se fait à une vitesse de balayage de champ différente. Ce nouveau mode de mesure permet de mettre en évidence l'effet de la dynamique sur les transitions (5') et (5''). La position des résonances ne change pas en champ, mais que, par contre, la hauteur des deux marches varie.

**Remarque** : Pour les cycles spéciaux présentés dans la Figure IV-13, l'aimantation n'atteint pas la saturation après le passage sur les transitions (5') et (5''). Le balayage de ces transitions se fait à des vitesses rapides. L'échantillon relaxe certainement au niveau de la résonance (6) mais malheureusement, à cause des limites expérimentales, on ne peut pas l'atteindre.

Pour conclure, les résonances (5') et (5'') font toutes les deux intervenir l'état initial  $(-9/2, +9/2)$ . Ce dernier est lui-même formé par la résonance (1). Le fait que ces deux résonances ne soient pas résolues sur le cycle mineur « classique » suggère que c'est une distribution (d'échange ou d'anisotropie) qui élargit les transitions et cache les deux marches. En combinant les cycles mineurs avec la technique de creusement (digging), on choisit de façon précise la fraction de molécules qui ont les mêmes paramètres (D et J) et qui subissent ensemble l'effet tunnel au même champ appliqué. On surmonte ainsi l'effet de la distribution.

Dans la Figure IV-14 sont représentés des cycles spéciaux, mesurés pour différents champs d'attente. Ce ne sont pas les temps d'attente qu'on maintient constants, mais l'aimantation finale, qui est la même pour tous les cycles. Ainsi, c'est au centre de la distribution, donc au voisinage de 0,42 T, que le temps d'attente est le plus court. Pour arriver à la même valeur d'aimantation finale, plus on s'éloigne du centre, plus les temps d'attente augmentent.

Le retour du champ dans les cycles spéciaux se fait toujours dans les mêmes conditions, à la



**Figure IV-14** : Cycles spéciaux pour plusieurs champs d'attente. L'échantillon est saturé initialement en champ positif. Un champ d'attente variable est appliqué pour relaxer 5% de l'aimantation. Ensuite, le champ appliqué augmente à vitesse de balayage constante. Les résonances (5') et (5'') apparaissent. Leur position change avec le champ d'attente.

vitesse du balayage de champ de 0,56 T/s. On voit que la hauteur des marches ne change pas d'un cycle à l'autre mais que leur position est influencée par la valeur du champ d'attente.

Il faut remarquer que pour le champ d'attente de 0,36 T les résonances (5') et (5'') sont plus larges. En fait ce champ d'attente se trouve en fin de distribution, et pour y parvenir il faut traverser toute la distribution. Ce passage ne se fait pas suffisamment vite pour empêcher les molécules de relaxer : l'horizontalité du plateau est imparfaite et une petite marche est présente vers la fin, signe qu'une partie des molécules a déjà relaxé avant le champ d'attente.

#### IV.3.4. Distribution de l'échange et non de l'anisotropie

À partir des mesures présentées précédemment on peut conclure qu'il existe un élargissement des résonances dont l'origine est la distribution des valeurs d'un ou de plusieurs paramètres caractérisant le système : l'anisotropie, l'échange, le champ dipolaire ou encore le champ hyperfin.

Nous étudions d'abord l'éventualité d'une distribution des constantes d'anisotropie. Comme on l'a vu dans la partie théorique, ainsi qu'au début de ce chapitre, la constante de couplage d'échange est proportionnelle au champ de la résonance (1) et la constante d'anisotropie est directement donnée par la différence entre les champs des résonances (5) et (1). La dégénérescence des états (5') et (5'') est levée par les termes de couplage transverse. Par rapport à

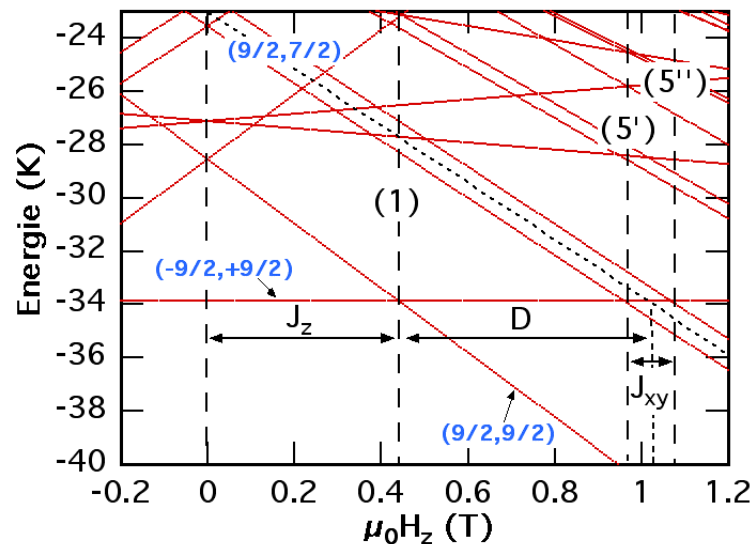
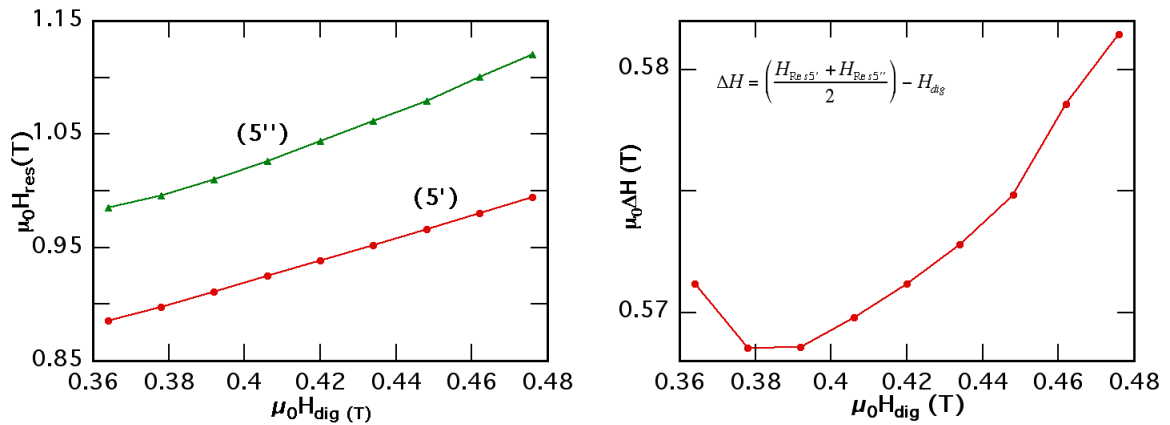


Figure IV-15 : Diagramme Zeeman pour mettre en évidence les corrélations entre les champs des différentes résonances et les paramètres  $D$ ,  $J_z$  et  $J_{xy}$ . Sont représentés en trait plein les niveaux en présence d'un couplage transverse et en pointillé le niveau (9/2, 7/2) en absence d'un couplage transverse où la dégénérescence entre les états symétrique et antisymétrique n'est pas levée.



**Figure IV-16 :** a) Variation des champs des résonances (5') et (5'') en fonction du champ de digging. b) variation de  $H = \left( H_{(5')} + H_{(5'')} \right) / 2 - H_{dig}$  en fonction du champ de digging. La quantité  $\Delta H$  est proportionnelle à la constante d'anisotropie. L'anisotropie varie de 2% sur la gamme des champs de digging.

l'état en absence de couplage, les énergies des états symétrique et antisymétrique sont décalées vers le haut et vers le bas du diagramme d'une même quantité. En connaissant les valeurs des champs de creusement (digging) ainsi que celles des champs des résonances (5') et (5''), on calcule la valeur de l'anisotropie :

$$D \quad H = \left( H_{(5')} + H_{(5'')} \right) / 2 - H_{dig} \quad (IV-1)$$

Les informations sur l'origine de la distribution se trouvent dans la variation des champs des résonances (5') et (5'') avec le champ d'attente  $H_a$ . Les résultats sont présentés dans la Figure IV-16a. Le comportement s'écarte peu d'un comportement non linéaire. L'évolution de  $H$  avec le champ de digging est présentée dans la Figure IV-16b. La quantité  $H$  est proportionnelle à la constante d'anisotropie. Dans l'intervalle des champs de digging, la valeur de l'anisotropie présente un écart par rapport à la valeur moyenne de 1%. L'anisotropie ne présente donc pas de distribution significative.

La constante de couplage d'échange, quant à elle, est donnée directement par le champ de la résonance (1). Les mesures de digging présentées dans la Figure IV-10 ainsi que les cycles spéciaux présentés dans la Figure IV-14 montrent que cette résonance est centrée à 0,42 T et distribuée dans l'intervalle 0,35 T à 0,5 T. La distribution de la constante d'échange est donc importante, avec un écart maximal par rapport à la valeur moyenne de 18 %.

Ces résultats prouvent de manière directe que l'élargissement des résonances est dû à la distribution de la constante d'échange et non la constante de l'anisotropie.

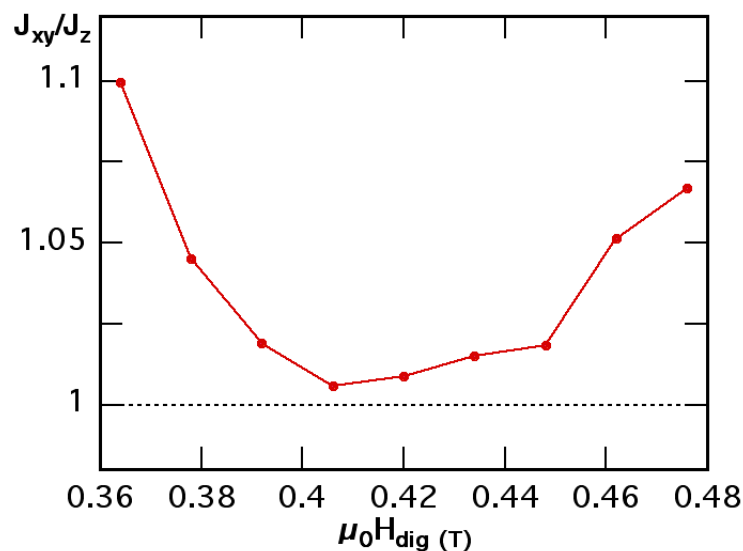
Cette distribution des constantes de couplage et l'absence de distribution pour les constantes d'anisotropie, peuvent être examinées d'un point de vue structural. La constante d'anisotropie est une propriété de la molécule. Elle dépend essentiellement du tétraèdre de  $Mn_4$ . Les quatre ions

manganese sont liés entre eux par des liaisons iono-covalentes fortes par l'intermediaire des ions d'oxydes. Nous avons vu que la structure de ce tétraedre varie peu d'un échantillon à un autre la constante d'anisotropie dépend des distances entre les ions manganese, des angles faits par de liaisons. D'autre part, l'échange antiferromagnetique entre les deux spins moléculaires du dimère dépend essentiellement du recouvrement entre les orbitales magnétiques de chaque fragment et ici de la distance entre les deux molécules voisines et il est bien plus faible que le super-échange à l'intérieur de chaque molécule. Ainsi, les défauts à l'intérieur du cristal, dûs à des ligands ou à des molécules de solvant qui manquent, vont se répercuter sur la structure : ils vont notamment changer la distance entre les deux molécules du dimère et non pas les distances à l'intérieur de chaque molécule, car le couplage dans ce dernier cas est très fort par rapport au couplage d'échange entre les molécules. En conclusion, la thèse de la distribution de l'échange est confirmée aussi par des arguments structuraux.

#### IV.3.5. Couplage quasi-isotrope

L'analyse des résultats peut être poussée plus loin. À partir des champs des résonances (5') et (5'') on peut en effet remonter au couplage transverse.

La position de la marche (1) est directement liée à la constante de couplage longitudinal,  $J_z$ . L'écart en champ, pour la même valeur d'énergie, entre les niveaux  $(+9/2, +7/2)_\pm$  est directement



**Figure IV-17 :** Variation du couplage transverse  $J_{xy}$  normalisé par le couplage longitudinal  $J_z$  en fonction du champ de digging  $H_{\text{dig}}$ . Le couplage est quasi-isotrope pour le dimère. L'écart à l'isotropie est inférieur à 10%.

liée à la constante de couplage transverse. Le rapport entre les deux contributions longitudinale et transverse de l'échange, peut être calculé à partir des valeurs des champs, suivant l'expression :

$$\frac{J_{xy}}{J_z} = \frac{H_{(5'')} - H_{(5'')}}{H_{dig}} \quad (IV-2)$$

Dans la Figure IV-17 nous avons représenté ce rapport, normalisé par sa valeur dans le cas d'un couplage isotrope. Le couplage est presque isotrope (l'écart maximal par rapport au cas isotrope est de 10%).

Le résultat est en bon accord avec la structure. Dans le chapitre III, on a vu que l'existence d'un centre d'inversion dans le dimère favorise un couplage isotrope, hypothèse soutenue donc par les résultats expérimentaux.

### IV.3.6. Résultats confirmés par EPR

Peu de temps après nous, Hill et ses collaborateurs ont trouvé des résultats analogues par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), réalisées sur des monocristaux de  $(Mn_4)_2$ , en appliquant le champ suivant l'axe de facile aimantation [Hill03]. Ils ont identifié sur le spectre RPE l'existence de raies qui correspondent à la superposition cohérente des états des deux molécules et dont l'origine se trouve dans un couplage intermoléculaire isotrope. La règle

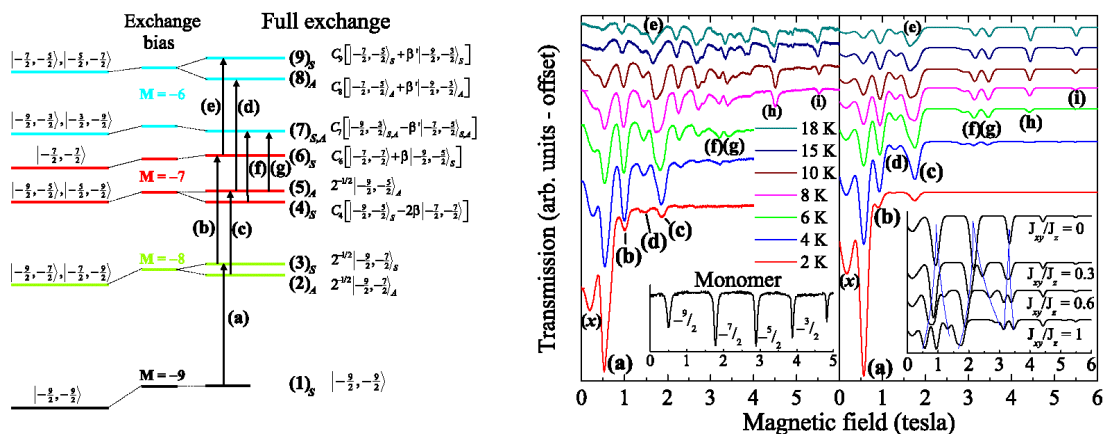


Figure IV-18 : Dans le graphique de gauche, schéma des niveaux de basse énergie dans le dimère  $(Mn_4)_2$ . A gauche figurent les états du dimère ; au milieu sont représentés les levés de dégénérescence dues à l'échange, et à droite le résultat de la diagonalisation complète de l'hamiltonien. Les transitions RPE les plus intenses repérées sont indiquées par des lettres de (a) à (i). Dans le graphique de droite sont des mesures (à droite) et les simulations (à gauche) des spectres RPE des cristaux de  $(Mn_4)_2$ . D'après [Hill03].

de sélection en RPE,  $m = \pm 1$ , et le fait que les transitions ne sont permises qu'entre des états de même parité, rendent impossible de mettre en évidence, de manière directe, le doublet  $(+9/2, +7/2)_{\pm}$ . Pour montrer l'existence de ce doublet, les auteurs observent les deux transitions ((f) et (g) sur le schéma des niveaux représenté dans la Figure IV-18), transitions qui ont comme état de départ des états directement reliés au doublet ((4) et (5)) et comme état d'arrivée le même état (7).

L'ajustement des spectres expérimentaux avec un hamiltonien à deux molécules permet aux auteurs de remonter aux constantes d'anisotropie  $D = -0,75\text{K}$ , de couplage  $J = 0,12\text{ K}$ , au facteur gyro-magnétique  $g = 2$  et à l'anisotropie transverse  $B_4^0 = -9 \cdot 10^{-5}\text{ K}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec nos résultats, à partir des cycles spéciaux ( $D = 0,72\text{ K}$  et  $J = 0,11\text{ K}$ ).

## Conclusion

*Ce chapitre présente le premier système moléculaire modèle à deux molécules couplées. Nous avons prouvé que, dans le cas où la barrière d'anisotropie reste suffisamment haute pour que l'effet tunnel soit possible, l'effet du couplage intermoléculaire se traduit dans un champ moléculaire. Dans une première approche, les sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis correspondent à l'effet tunnel de spin d'une seule molécule à la fois, et le couplage fait déplacer ces résonances par rapport aux positions des résonances d'une molécule isolée, avec un champ proportionnel à la constante d'échange.*

*Mais le résultat encore plus important de ce travail s'inscrit dans la recherche de la cohérence quantique pour ces systèmes. Avec cet échantillon, nous avons identifié pour la première fois des transitions qui impliquent des états intriqués des deux molécules, et montré que le temps de cohérence de ces deux états est bien supérieur au temps de mesure. Le couplage intermoléculaire va donc bien au delà d'un simple champ d'échange. L'effet tunnel implique les états quantiques des deux molécules à la fois.*

*Nous avons pu mesurer de façon précise le couplage d'échange longitudinal et transverse. Le rapport entre ces deux contributions montre que le couplage à l'intérieur du dimère est quasi-isotrope  $J_z = J_{xy}$ .*

*Un autre résultat important porte sur l'origine de l'élargissement des marches. Les molécules du cristal présentent une distribution de constantes de couplage qui provoque l'étalement des résonances. Les constantes d'anisotropie ne présentent pas de distribution.*

*Enfin nous avons proposé une technique qui combine à la fois les cycles mineurs et le « hole digging » pour contourner les limitations expérimentales liées à l'élargissement des transitions.*





## Chapitre V. Molécule de $Mn_4$ . Relaxations croisées

### *Introduction*

*Dans ce chapitre, nous allons revenir sur la molécule de  $Mn_4$  isolée, présentée au début du chapitre précédent. Quand j'ai commencé ma thèse, le travail sur ce système était déjà avancé et ma contribution à ce sujet est modeste. Cependant j'ai choisi de le présenter pour deux raisons. Premièrement, pour illustrer avec des mesures expérimentales le comportement d'une molécule unique, ce qui a été fait au début du chapitre IV. Deuxièmement parce que ce système présente un couplage faible ; son comportement est différent de celui du dimère, et permet une compréhension plus grande de l'influence du couplage sur l'effet tunnel d'un spin.*

*Il s'agit d'un système qui se présente sous forme de molécules isolées, avec des interactions intermoléculaires faibles mais non négligeables. Comme nous l'avons déjà vu au début du chapitre IV, certaines résonances du cycle d'hystérésis de cette molécule sont expliquées en utilisant le modèle de molécule unique, introduite au chapitre II. Le comportement de ces transitions en fonction de la température et la dynamique est en bon accord avec la description théorique (voir le chapitre IV).*

*Ici nous mettons en évidence que le cycle d'hystérésis présente des résonances supplémentaires et que le modèle à une seule molécule n'est pas suffisant pour les expliquer. On montre que de faibles interactions intermoléculaires conduisent à un phénomène quantique collectif. Dans un premier temps, on s'intéresse à l'origine de ce couplage – dipolaire ou d'échange. Puis on introduit l'effet tunnel à deux spins qui a comme conséquence des relaxations croisées.*

*Il existe un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux : les positions des résonances croisées dans le diagramme correspondent aux valeurs des champs de saut dans le cycle d'hystérésis. La cohérence du modèle permet de comprendre les corrélations entre les hauteurs des différents sauts et de vérifier la parité des transitions.*



## V.1. Effet tunnel à plusieurs spins. Relaxations croisées

Les cycles d'hystérésis d'un échantillon de  $Mn_4$  à 0,04 K et pour différentes vitesses de balayage du champ (voir Figure V-1) montrent un comportement qui peut être expliqué dans une première approche par le modèle à une molécule. Mais il existe des résonances qui ne peuvent pas être expliquées à l'aide de ce modèle simple, car il n'y a pas de croisement de niveaux à ces champs là. Ainsi, on remarque la présence d'un faible saut d'aimantation à 0,5 T qu'on va appeler par la suite résonance (7). Il se trouve au voisinage de la transition (8), et sa hauteur augmente quand la vitesse de balayage diminue, en accord avec la dynamique Landau-Zener (voir équation II-9). Au voisinage de 0,9 T, il apparaît un autre saut d'aimantation qui ne correspond à aucun croisement dans le diagramme à une molécule (voir Figure IV-3) et qu'on appelle résonance (11) par la suite. Enfin, il y a une troisième résonance au voisinage de 1,2 T (bien visible sur la Figure V-1b) indexée sous le numéro (13). La hauteur des marches (11) et (12) diminue quand la vitesse de balayage du champ diminue, en opposition avec la dynamique Landau-Zener. Ce comportement est analysé au paragraphe V.1.3.

Nous suggérons dans ce chapitre que ces transitions sont dues à un processus quantique collectif, qu'on appelle des « relaxations croisées » ou « spin-spin cross relaxation » (SSCR en

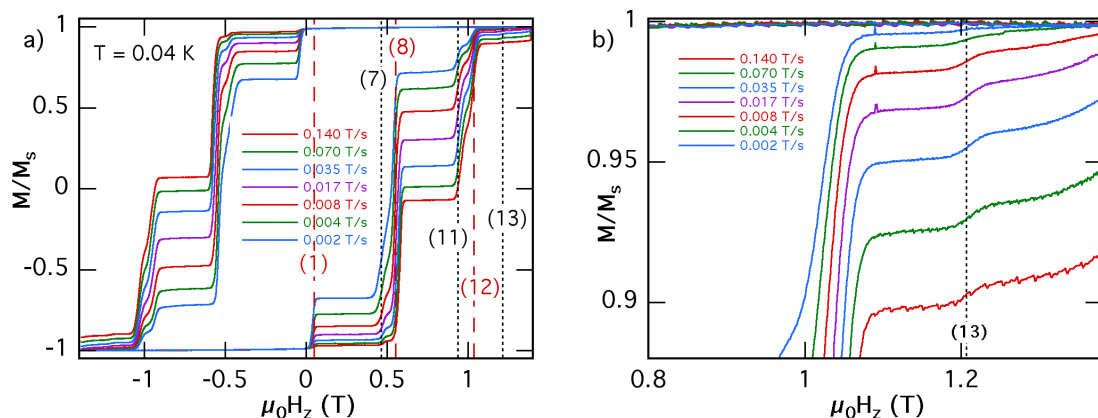


Figure V-1 : Cycle d'hystérésis pour une molécule de  $Mn_4$ , mesuré à 0,04 K pour différentes vitesses de balayage du champ. Les résonances (1), (8) et (12) (en gris sur la figure) sont expliquées par le modèle à une seule molécule. Ces résonances (7), (11) et (13), (en noir sur la figure) ne correspondent à aucun croisement dans le diagramme simple à une seule molécule. Le graphique de droite permet de visualiser la résonance (13). La résonance (1) intervient à des champs positifs.

anglais). Ces processus concernent des paires de spins, couplés par de faibles interactions d'échange ou dipolaires.

### V.1.1. Faible couplage ferromagnétique

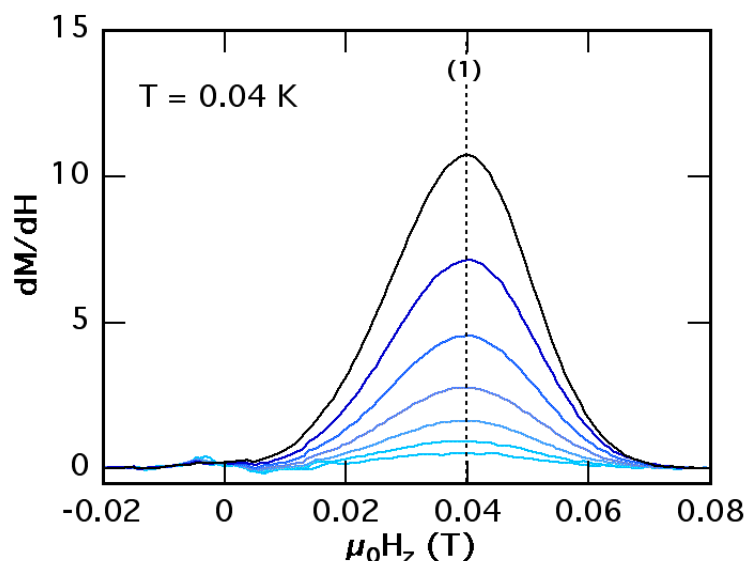
Avant de présenter en détail le modèle des relaxations collectives, on examine l'origine du déplacement de la première résonance vers les champs positifs. On attribue cet effet à de faibles interactions intermoléculaires.

Les interactions intermoléculaires peuvent avoir deux origines : l'échange ou le champ dipolaire. Avant de regarder leur effet sur le comportement des molécules aimants, un commentaire sur leurs propriétés s'impose :

- L'interaction dipolaire est une interaction à longue portée, l'interaction d'échange est une interaction à courte portée ;
- A courte distance l'énergie de l'interaction d'échange peut être bien plus importante que celle de l'interaction dipolaire ;
- L'interaction d'échange décroît beaucoup plus rapidement avec la distance que l'interaction dipolaire ;
- Le signe de l'interaction dipolaire peut être déterminé facilement ; celui de l'interaction d'échange est beaucoup plus difficile à prédire, pour des valeurs faibles ;
- La valeur de l'interaction dipolaire est simple à calculer ; l'interaction d'échange s'estime de manière approximative (par des calculs quantiques, DFT, d'autres) ;
- L'interaction dipolaire dépend fortement de la valeur du spin total  $S$  ; l'interaction d'échange dépend des spins individuels des ions dans la molécule ;
- L'interaction d'échange est, souvent, isotrope ; l'interaction dipolaire peut être très anisotrope.

Dans une approche semi-classique, l'effet d'un couplage est de décaler le champ de retournement d'une molécule par rapport à la résonance de la molécule isolée. Le couplage se traduit donc par un champ extérieur supplémentaire. L'amplitude de ce champ est proportionnelle à l'amplitude du couplage et son signe dépend de la nature de celui-ci (ferromagnétique ou antiferromagnétique).

Pour l'échantillon Mn<sub>4</sub>, on peut apporter une preuve simple que le couplage est ferromagnétique et qu'il vient essentiellement de l'échange. Dans le cycle d'hystérésis (voir Figure V-1) la résonance (1), qui correspond à l'effet tunnel entre les niveaux  $(-9/2)$  et  $(+9/2)$ , est décalée vers les champs positifs, au lieu d'être en champ nul, comme le prédit le modèle du macro-spin (les états « up » et « down » sont dégénérés en champ nul). Le déplacement est plus visible sur la dérivée de l'aimantation autour de la résonance (1), présentée dans la Figure V-2.



**Figure V-2 : Dérivées des courbes d'aimantation du composé  $Mn_4$  pour la marche (1) du cycle d'hystérésis. Les différentes courbes correspondent à différentes vitesses de balayage de champ. La marche correspond à la résonance (1), respectivement à l'effet tunnel entre les états de spin  $-9/2$  et  $+9/2$  ; le modèle de spin géant prédit cette résonance en champ nul. En réalité la résonance est légèrement décalée en champ positif, signature des interactions intermoléculaires ferromagnétiques.**

Les molécules sont disposées dans des chaînes, les distances sont plus courtes entre deux voisins consécutifs sur la chaîne qu'entre les chaînes. Chaque molécule a deux plus proches voisins. Dans cette configuration, les moments sont alignés sur la droite qui les unit et par conséquent le champ dipolaire des premiers voisins doit être ferromagnétique. Un couplage ferromagnétique décale les transitions vers les champs positifs, ce qui est observé expérimentalement. Pourtant, la valeur du couplage dipolaire calculée est bien plus petite que la valeur expérimentale.

Le maximum de la dérivée, donc le centre de la marche et la position de la résonance, se trouve à  $+0,036$  T (alors que le champ dipolaire est estimé à  $0,01$  T, à l'aide du modèle introduit en III.1.6). Les mesures sont faites pour différentes vitesses de balayage du champ. La position de la marche ne change pas de façon significative avec sa hauteur. S'il s'agissait d'un décalage induit par le champ dipolaire, la position de ce maximum devrait changer avec la hauteur de la marche, car le champ dipolaire vient d'une interaction à longue portée, qui dépend de l'aimantation des molécules dans le cristal. Par conséquent, le fait que la position de la marche ne se déplace est un argument supplémentaire en faveur d'un couplage d'échange.

C'est Wernsdorfer et ses collaborateurs [Wernsdorfer02b] qui ont mis en évidence la présence de ces interactions inter-moléculaires non négligeables. Ils ont trouvé une structure fine des marches, associée aux interactions de chaque spin avec ses voisins. Comme on l'a déjà rappelé dans la partie introductive sur la structure de  $Mn_4$ , les molécules sont organisées dans des

chaînes, la distance entre deux molécules consécutives le long de la chaîne est plus courte que la distance entre deux chaînes voisines par couplage d'échange ferromagnétique.

### V.1.2. Relaxations croisées

Revenons maintenant aux transitions (7), (11) et (13) qui ne peuvent pas être expliquées à l'aide du diagramme à une seule molécule.

Dans le cas des composés moléculaires, l'effet tunnel de l'aimantation est le passage d'un spin entre deux états propres, au niveau d'un anti-croisement des niveaux. Dans ce processus il n'y a pas conservation du moment cinétique : le nombre quantique initial est différent du nombre quantique final – ce qui explique les sauts d'aimantation dans les cycles d'hystérésis. Par contre, l'effet tunnel est un phénomène qui a lieu à *énergie constante*.

Imaginons maintenant qu'on souhaite exciter le spin d'une molécule  $S_1$ , à un champ où il n'y a pas d'anti-croisement. Pour que le spin passe de l'état initial à l'état final, il doit absorber un quantum d'énergie  $\epsilon_1$  (égal à la différence d'énergie des deux niveaux). Si le spin est isolé de son environnement, le passage d'un état à l'autre ne se fait pas par effet tunnel car le processus n'est pas à énergie constante. Supposons par contre, qu'au même moment il y ait une deuxième molécule de spin  $S_2$  qui se désexcite entre deux états, en émettant un quantum d'énergie  $\epsilon_2$  égal à  $\epsilon_1$ . Si les deux molécules sont couplées par une interaction qui autorise le transfert d'énergie de l'une vers l'autre, alors il y a renversement simultané des deux spins et le bilan total d'énergie est nul. On peut donc avoir de l'effet tunnel, mais comme effet collectif à deux spins. Ce phénomène est appelé par la suite *relaxation croisée* (« spin-spin cross relaxation »). Il est équivalent à une transition à un phonon virtuel.

En théorie, les molécules aimants ont été considérées comme des macro-spins individuels, isolés de leur environnement. En réalité, il existe des couplages inter-moléculaires qui font que les effets quantiques deviennent des problèmes complexes à plusieurs spins. Pourtant, la probabilité du processus quantique diminue quand le nombre de spins impliqués augmente. Pour cette raison, on considère par la suite seulement les processus qui impliquent au maximum deux spins. Les processus à plus des deux spins, s'ils existent, ont comme conséquence l'élargissement des résonances.

Le diagramme de la Figure V-3 montre comment on peut interpréter les transitions qui ne peuvent pas être expliquées à l'aide d'une molécule unique, en utilisant cette image de la transition à un phonon virtuel. Ainsi, à la valeur du champ qui correspond à la transition (7), les niveaux  $-7/2$  et  $+9/2$  se trouvent à égale distance du niveau  $-9/2$ . Autrement dit, deux molécules qui se trouvent initialement dans l'état  $-9/2$  peuvent transiter simultanément, l'une vers l'état  $9/2$  en donnant de l'énergie et l'autre vers l'état excité  $-7/2$  avec absorption d'énergie. Comme cette transition implique deux molécules, on peut indexer les états par les nombres quantiques de chaque molécule. Avec cette convention, la transition (7) est l'effet tunnel d'un ensemble de

deux molécules entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(-7/2, +9/2)$ . De la même façon, la transition (11) correspond à l'effet tunnel de l'ensemble des deux molécules entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(+7/2, -7/2)$ . La transition (13) correspond à l'effet tunnel entre les états  $(+9/2, -9/2)$  et  $(+7/2, +7/2)$ .

**Remarque** : Ces trois transitions sont des transitions entre des états de départ de spin maximal  $\pm 9/2$  (états fondamentaux en champ nul) et des états d'arrivé excités.

L'image à un phonon virtuel est très utile, surtout dans le cas des grands spins, car il n'est pas nécessaire de passer par la diagonalisation de l'hamiltonien à deux molécules, opération souvent compliquée quand la taille du spin augmente. La position des résonances (7), (11) et (13), ne dépend que des paramètres intrinsèques de la molécule : l'anisotropie et le spin, et non pas de la valeur du couplage intermoléculaire. Ce n'est pas le cas des transitions (1), (8), et (12), pour lesquelles, même si l'effet tunnel est un processus à deux molécules, seul le spin de l'une des deux molécules transite, tandis que le spin de la deuxième molécule reste figé, créant ainsi un champ de décalage sur l'autre.

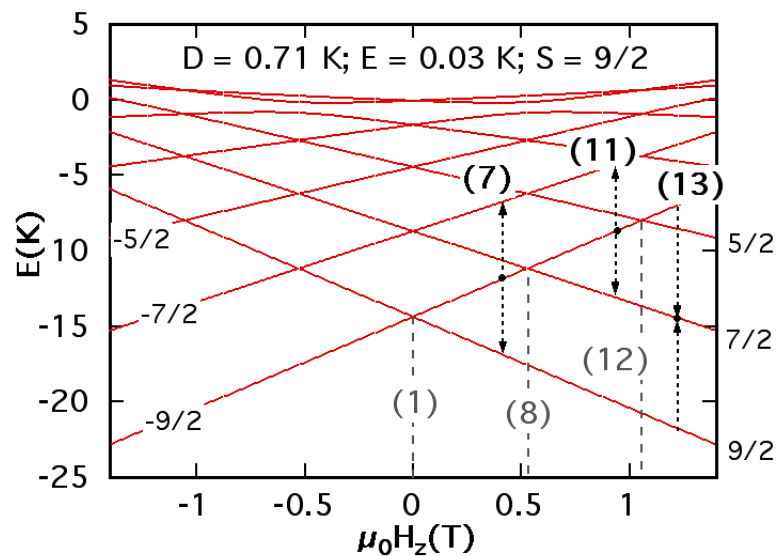


Figure V-3 : Diagramme Zeeman pour la molécule de  $Mn_4$ . Les résonances (1), (8) et (12) correspondent à des croisements de niveaux. Les transitions (7), (11), (13) ne correspondent pas à des croisements de niveaux. Pour ces dernières, deux molécules qui se trouvent initialement dans le même état transitent simultanément, l'une vers le bas du diagramme, en émettant de l'énergie, l'autre vers le haut, en absorbant cette énergie. Pour cette transition (13) ce n'est pas l'état initial qui est la même, mais l'état final. Cependant le raisonnement reste le même. Les transitions (7), (11), et (13) sont des relaxations croisées du spin. Pour ces dernières, les segments en pontil let avec des flèches correspondent aux effets tunnels à deux molécules décrit dans le texte.

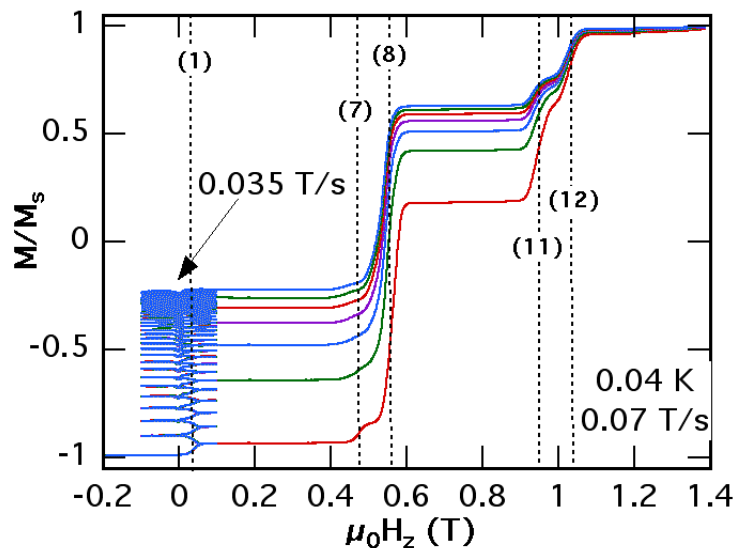


### V.1.3. Corrélation des transitions

Les transitions à un phonon virtuel expliquent, dans une première approche, tous les sauts d'aimantation du cycle d'hystérésis. D'autres arguments viennent à l'appui de ce modèle. Par exemple, nous allons voir le fait que les hauteurs des marches soient corrélées est en accord avec l'image à deux molécules.

Pour tester les corrélations des hauteurs des marches, nous avons mesuré des cycles d'hystérésis spéciaux (voir Figure V-4). Le but est de mettre en évidence que la population qui relaxe au niveau de la résonance (1) est corrélée avec les hauteurs des autres résonances. Nous saturons l'échantillon en champ négatif : ainsi toutes les molécules sont dans l'état  $-9/2$ . Nous balayons le champ autour de la transition (1), à la vitesse constante de 0,035 T/s. Quand le nombre d'aller et retours augmente, le nombre de molécules qui passent (par dynamique Landau – Zener) de l'état  $-9/2$  vers l'état  $+9/2$  augmente. De cette manière, on contrôle les populations des deux états. Après un nombre de balayages donné, on augmente le champ jusqu'à la saturation positive, de manière à sonder les autres transitions. Cette dernière opération se fait toujours à la même vitesse de balayage du champ 0,07 T/s, pour éviter la superposition des effets de la dynamique (influencés par la vitesse) aux effets recherchés. Les mesures sont faites à 0,04 K, dans le régime indépendant de la température.

Les mesures montrent que les hauteurs des marches (1), (7) et (11) sont corrélées. La hauteur de la marche (1) est inversement proportionnelle à la hauteur des marches (7) et (11). Ce résultat



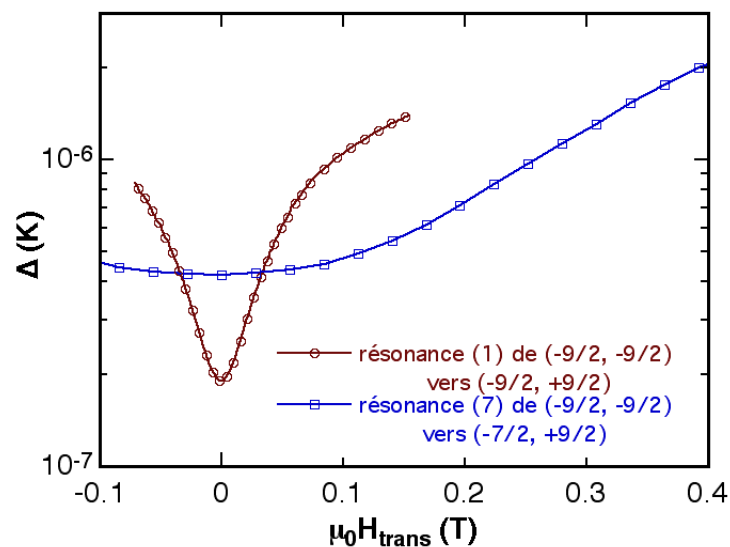
**Figure V-4 : Cycle spécial pour tester les corrélations entre les hauteurs des transitions. Le but est de mettre en évidence que la population qui relaxe au niveau de la résonance (1) est corrélée avec les hauteurs des autres résonances. On fait relaxer un nombre variable de molécules sur la première résonance, par des balayages successifs à 0, 035 T/s ; on balaye ensuite les autres résonances, à la vitesse constante de 0,07 T/s.**

est en accord avec le modèle à deux molécules. En fait, ces trois transitions ont comme point de départ le niveau  $(-9/2, -9/2)$ . En relaxant de plus en plus sur la transition (1), on dépeuple de plus en plus le niveau  $(-9/2, -9/2)$ . La hauteur d'une marche est directement proportionnelle non seulement à la probabilité de transition mais aussi au nombre des molécules qui se trouvent dans l'état initial. Les transitions (7) et (11) sont sondées dans les mêmes conditions, donc à probabilité de transition identique. Par contre, comme la population de l'état initial diminue, le nombre des spins moléculaires qui se retournent au niveau des transitions (7) et (11) diminue, et par conséquent la hauteur de la marche.

#### V.1.4. Parité des transitions

Une autre façon de vérifier la cohérence du modèle est de tester l'effet d'un champ magnétique transverse sur les résonances, en vue de mettre en évidence l'effet de parité du spin. L'écart-tunnel est mesuré par la technique Landau – Zener [Wernsdorfer99a], pour différentes valeurs du champ transverse appliqué.

Des mesures de ce type ont été faites sur les résonances (1) et (7) (voir Figure V-5). D'après le modèle, la transition (1) correspond à l'effet tunnel entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(-9/2, +9/2)$  ; la variation totale des nombres quantiques est  $m = 9$ , donc la transition est impaire. Les



**Figure V-5 : Mise en évidence de la parité des transitions. Les courbes représentent la variation de l'écart-tunnel avec le champ magnétique transverse, dans le cas de la résonance (1) (cercles) et dans le cas de la résonance (7) (carrés). La transition (1) est très sensible au champ transverse (transition impaire) et la transition (7) est insensible au champ transverse (transition paire). D'après [Wernsdorfer02d].**

mesures expérimentales prouvent que la transition (1) est très sensible au champ transverse (les cercles dans la Figure V-5), ce qui est caractéristique d'une transition impaire [Wernsdorfer02b].

Pour la transition (7), qui correspond à l'effet tunnel entre les états  $(-9/2, -9/2)$  et  $(-7/2, +9/2)$ , la variation totale des nombres quantiques est de  $m = 10$ , donc la transition est paire. Le taux de relaxation correspondant est faiblement influencé par le champ transverse (les carrés dans la Figure V-5), en bon accord avec le modèle.

### V.1.5. Le diagramme complet

Si on applique le modèle du phonon virtuel dans une gamme de champs compris entre 0 T et 1,4T, on obtient treize transitions distinctes (voir la Figure V-6), qui sont répertoriées dans le Tableau V-1. Ces résonances sont séparées en trois catégories (repérées par des couleurs différentes dans le tableau), que l'on analyse maintenant.

Les transitions (1), (8), (9) et (12) sont identiques aux transitions du système de spin d'une molécule isolée. Elles correspondent aux transitions du spin de l'état initial qui est le fondamental en champ négatif vers un état final qui est soit le fondamental en champ positif (pour la résonance (1)) soit un état excité (pour les autres résonances). En réalité, au niveau de ces croisements, l'effet tunnel est un phénomène qui implique deux molécules, même si c'est le spin d'une seule molécule qui transite. Le spin de l'autre molécule reste figé, mais il induit un champ supplémentaire sur son voisin, qui s'ajoute au champ extérieur. Ainsi, le couplage ferromagnétique – d'échange ou dipolaire – décale vers les champs positifs les sauts d'aimantation. Ces relaxations sont donc *des relaxations d'un spin dans le champ de décalage de son voisin*.

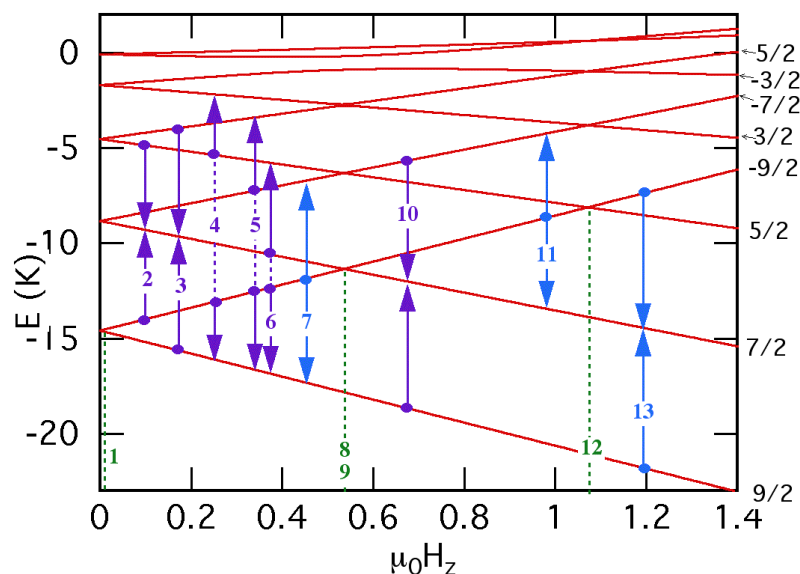


Figure V-6 : Diagramme Zeeman pour un spin 9/2,  $D = 0,72$  K,  $E = 0,03$  K. Les résonances d'une seule molécule sont représentées en pointillés (1), (8) et (12). En bleu les résonances croisées, à partir d'un état fondamental ; en violet des résonances croisées à partir d'un état excité. [Wernsdorfer02d].

Tableau V-1 : Les 13 transitions présentées dans la Figure V-6 [Wernsdorfer02d]. Les états sont indexés par les deux nombres quantiques  $M_1$  et  $M_2$  associés aux deux molécules. Par souci de clarté les états dégénérés de type  $(m, m')$  et  $(m', m)$  ne sont pas écrits tous les deux. Abréviations : EE – état excité ; EF – état fondamental ; RC – relaxation croisée. En gris foncé les résonances via un chemin d'échange, en gris clair les résonances croisées mais à partir d'un état fondamental et en blanc les résonances croisées à partir d'un état excité.

No.	Etat initial	Etat final	type
1	(-9/2, -9/2)	(-9/2, +9/2)	EF-EF
2	(-9/2, +5/2)	(+7/2, +7/2)	EE-RC
3	(-5/2, +9/2)	(+7/2, +7/2)	EE-RC
4	(-9/2, +5/2)	(+9/2, +3/2)	EE-RC
5	(-9/2, -7/2)	(+9/2, -5/2)	EE-RC
6	(-9/2, +7/2)	(+9/2, +5/2)	EE-RC
7	(-9/2, -9/2)	(-7/2, +9/2)	RC
8	(-9/2, +9/2)	(+9/2, +7/2)	EF-EE
9	(-9/2, -9/2)	(-9/2, +7/2)	EF-EE
10	(-7/2, +9/2)	(+7/2, +7/2)	EE-RC
11	(-9/2, -9/2)	(-7/2, +7/2)	RC
12	(-9/2, +9/2)	(+9/2, +5/2)	EF-EE
13	(-9/2, +9/2)	(+7/2, +7/2)	RC

Toutes les autres transitions sont des phénomènes quantiques collectifs, qui ne correspondent à aucun croisement dans le diagramme à un seul spin. Elles sont expliquées par l'effet tunnel simultané des deux molécules : le spin de l'une se désexcite vers un état de plus faible énergie dans le diagramme tandis que le spin de l'autre s'excite vers un état de plus grande énergie, en absorbant le quantum d'énergie émis par le premier. Les champs de ces résonances ne dépendent que des propriétés intrinsèques de la molécule, et ne sont pas influencés par le couplage intermoléculaire. En revanche en l'absence de couplage, les transitions sont interdites. Ces relaxations se font avec changement d'état de spin des deux molécules. Nous les avons appelées *relaxations croisées* (RC). En fonction de l'état initial, ces transitions se séparent en deux catégories.

Les transitions (7), (11) et (13) correspondent à l'effet tunnel des deux molécules entre un état initial fondamental (en champ nul,  $m = \pm 9/2$ ) (EF) et un état final excité ( $m < 9/2$ ) (EE). Comme aux très basses températures, les états fondamentaux sont peuplés, la contribution de ces transitions est visible directement sur le cycle d'hystérésis. Ces relaxations sont des *relaxations croisées, à partir d'un état fondamental* (EF-RC).

Par contre, les transitions (2)-(6) et (10) sont des transitions à partir d'un état initial excité ( $m < 9/2$ ) (EE) vers un état final également excité ( $m < 9/2$ ) (EE). Elles sont négligeables à basse température. Pour que ces transitions soient visibles, il doit y avoir des molécules dans l'état initial. Le peuplement de l'état initial se fait par activation thermique, à partir des états fondamentaux. C'est pour cette raison que ces transitions ne deviennent accessibles que quand la température augmente. Ces relaxations sont donc dites *relaxations croisées, activées thermiquement* (EE-RC).

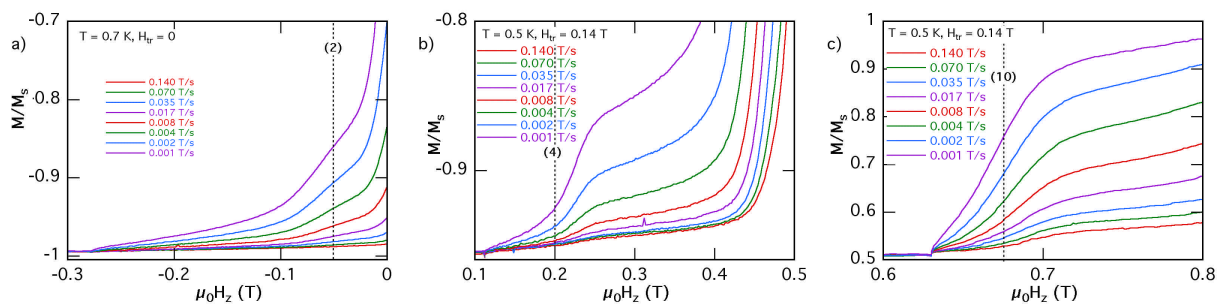
Giraud et ses collaborateurs ont observé des processus à deux spins, dans le régime thermiquement activé, sur des cristaux de LiYF<sub>4</sub> dopés avec des ions Ho [Giraud01]. Dans leur cas, il y a retournement des deux spins en même temps, d'un état initial où les deux spins sont vers le bas, vers un état final où les deux spins sont vers le haut. Ce processus, même s'il se fait à énergie constante, s'appelle processus de co-tunneling et ils sont différents des relaxations croisées (où le spin d'une molécule s'excite pendant que le spin de l'autre se désexcite). Il est très difficile de mettre en évidence des transitions de co-tunneling (renversement des deux spins en même temps) dans le cas de Mn<sub>4</sub>. La grande valeur du spin de Mn<sub>4</sub> (9/2 par rapport à 1/2 pour les ions Ho) rend la probabilité de co-tunneling très faible.

### V.1.6. Résonances croisées thermiquement activées

Nous venons de voir que les transitions (2)-(6) et (10) sont des transitions qui concernent des états excités, par conséquent activées thermiquement. C'est pour cette raison qu'elles ne sont pas accessibles directement dans le cycle d'hystérésis dans le régime des très basses températures. D'autre part, à des températures plus élevées, les transitions qui concernent les états

fondamentaux sont accélérées elles aussi, il y a élargissement des marches et ces transitions (2-6 et 10) sont à nouveau cachées.

Dans la Figure V-7 sont présentés des cycles d'hystérésis mesurés dans des conditions particulières, où les transitions (2), (4) et (10) sont mises en évidence. Les mesures sont réalisées à des températures plus grandes que la température de blocage, entre 0,5 K et 0,7 K, dans le régime thermiquement activé. De plus, pour les transitions (4) et (10), un champ transverse externe est appliqué, juste avant la résonance, pour accélérer la relaxation et mieux mettre en évidence la marche.



**Figure V-7 : Mise en évidence de résonances (2), (4) et (10) dans  $Mn_4^+$ . Les différentes courbes correspondent à différentes vitesses de balayage du champ. La résonance (2) dans le premier graphique correspond à l'effet tunnel entre les états  $(-9/2, +5/2)$  et  $(+7/2, +7/2)$  ; la résonance (4) dans le deuxième graphique correspond à l'effet tunnel entre les états  $(-9/2, +5/2)$  et  $(+9/2, +3/2)$  et la résonance (10) dans le dernier graphique correspond à l'effet tunnel entre les états  $(-7/2, +9/2)$  et  $(+7/2, +7/2)$ . Ces résonances ne sont pas directement accessibles dans le cycle d'hystérésis total. Elles ont été mises en évidence sous l'effet de la température et à l'aide du champ transverse. Pour plus de détails voir le texte.**

## Conclusion

*Le résultat central de cette étude est que les interactions intermoléculaires ne peuvent pas être négligées. Elles conduisent à des phénomènes collectifs : l'effet tunnel devient un processus à plusieurs spins, tout en restant quantique.*

*Pourtant, la probabilité pour que le processus quantique ait lieu diminue quand le nombre de spins impliqués augmente. Pour cette raison, on s'est limité aux processus qui impliquent au plus deux spins.*

*Parmi ces processus, nous avons distingué deux catégories : l'effet tunnel avec changement de l'état de spin d'une molécule (dans le champ de décalage de l'autre, ce qui a été observé dans le cas du dimère), et l'effet tunnel avec changement de l'état de spin des deux molécules (les relaxations croisées, autorisées par des faibles couplages dans le cas d'une molécule non-dimérisée de Mn4). Les positions des résonances appartenant à la première catégorie sont fortement influencées par le couplage intermoléculaire, contrairement à celles de la deuxième catégorie, dont la position est indépendante de la valeur du couplage.*

*Dans la limite des faibles couplages intermoléculaires, il n'y a pas besoin d'écrire l'hamiltonien à deux molécules. Le diagramme à une molécule suffit pour prédire et expliquer toutes les résonances qui apparaissent dans le cycle d'hystérésis.*

# Chapitre VI. Réseau tridimensionnel de molécules aimants

## *Introduction*

*Nous avons vu dans les chapitres précédents que dans les molécules aimants, le couplage intermoléculaire a un effet non négligeable sur le comportement des spins associés à chaque molécule. Les résultats présentés précédemment prouvent que de faibles couplages induisent des phénomènes collectifs à plusieurs spins. L'effet d'un tel couplage se traduit soit par un décalage des résonances (« exchange bias ») par rapport aux résonances caractéristiques d'une molécule isolée, comme dans le cas du dimère isolé (voir chapitre IV), soit par l'effet tunnel simultané des deux spins couplés comme dans le cas des relaxations croisées (voir Chapitre V).*

*Le chapitre VI porte sur un exemple de réseau tridimensionnel de molécules aimants, couplées entre eux par échange. Nous allons montrer que les couplages supplémentaires se traduisent par des champs locaux supplémentaires qui ont comme conséquence une structure fine des transitions, en quatre marches équidistantes. Nous allons associer les quatre marches aux différentes situations possibles : l'effet tunnel d'un spin lorsqu'aucun de ses voisins n'est retourné et l'effet tunnel quand un, deux ou trois voisins sont retournés. Nous allons vérifier expérimentalement ce modèle par des mesures de cycles mineurs, et confirmer la valeur du couplage total par des mesures de susceptibilité.*

*Le système présenté dans ce chapitre est un système modèle où le couplage intradimère  $J$  est plus important que le couplage inter-dimères  $J'$ , ce qui rend possible la démonstration.*

*Nous allons donc présenter un exemple d'effet tunnel de l'aimantation dans un réseau tridimensionnel de molécules aimants couplés par échange. Les interactions inter-moléculaires sont suffisamment fortes pour se traduire par des champs de décalage supplémentaires, mais en même temps suffisamment faibles pour éviter de retrouver le cas d'un matériau anti-ferromagnétique tridimensionnel « classique ».*





## VI.1. Considérations sur la structure

Le composé que nous allons présenter dans ce chapitre est le dimère  $(\text{Mn}_4)_2$ , que nous avons appelé NA2 (voir le Tableau III-1). La structure d'un dimère  $(\text{Mn}_4)_2$  a été présentée dans l'introduction du chapitre III. La préparation et la caractérisation du composé sont présentés dans les références [Hendrickson92], [Alcalde04]. J'insiste ci-dessous sur les caractéristiques qui distinguent ce système de celui présenté dans le chapitre IV (NA11).

Le dimère appartient à la famille de formule générale  $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{py})_3]_2$  où  $\text{R} = \text{CH}_3$ . Le radical  $\text{R} = \text{CH}_3$  a un volume plus petit que le radical  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$  des cristaux présentés dans

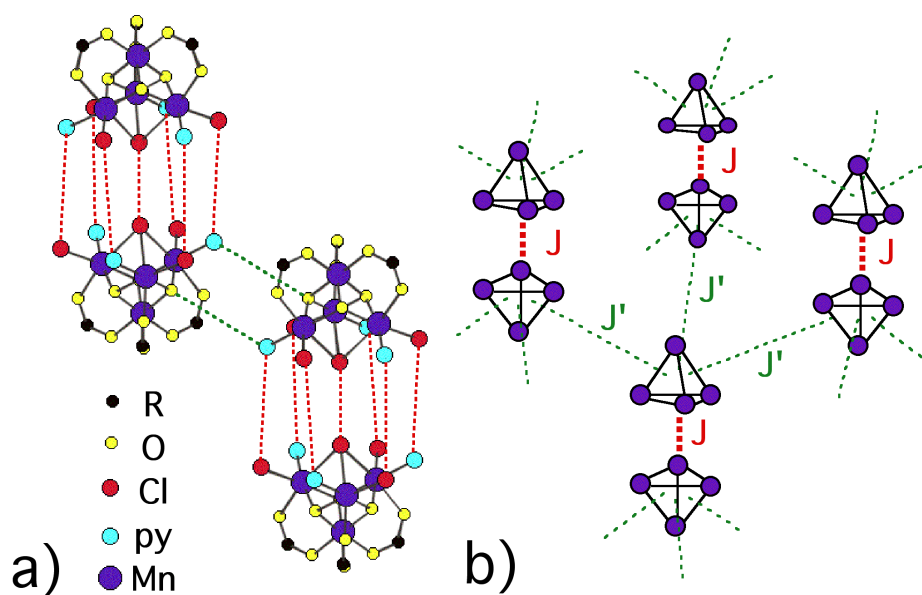


Figure VI-1 : a) Structure cristallographique simplifiée d'un dimère de  $(\text{Mn}_4)_2$  ;  $\text{R} = \text{CH}_3$ . Les deux unités du dimère sont couplées par échange via les six liaisons d'hydrogène entre les cycles de pyridine (py) et les ions chlorure et par une interaction de van der Waals  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$  (3,74 Å). Deux dimères voisins sont couplés par deux liaisons hydrogène entre les cycles de pyridine et les ions d'oxygène. b) Représentation schématique des interactions dans le réseau tridimensionnel de dimères. Chaque molécule de  $\text{Mn}_4$  est schématisée par le tétraèdre formé par les quatre ions manganèse. Elle est couplée par échange avec l'autre molécule  $\text{Mn}_4$  du dimère ( $J$ ) et avec trois molécules des dimères voisins ( $J'$ ).

le chapitre IV. Par conséquent, les molécules sont plus proches les unes des autres dans le cristal (voir le Tableau III-2) et les interactions interdimères, négligées antérieurement, prennent de l'importance. Dans le tétraèdre  $Mn_4$ , les distances Mn-Mn et les angles Mn-O-Mn sont similaires, donc on attend la même constante d'anisotropie pour les deux composés. Les deux unités du dimère sont couplées par des interactions d'échange anti-ferromagnétiques, via six liaisons hydrogène, C-H...Cl et une interaction de van der Waals entre les ions Cl centraux (voir la Figure VI-1a).

À cause du groupe d'espace R-3 et de l'axe de symétrie  $S_6$ , chaque molécule de  $Mn_4$  a trois premiers voisins, appartenant à trois dimères voisins. Il existe de faibles interactions d'échange, entre les anneaux de pyridine d'une molécule et les ions oxydes de ses voisins (voir la Figure VI-1). Ces interactions deviennent non négligeables parce que l'empilement des molécules est plus compact dans NA2 que dans NA11. On prévoit que les interactions entre les dimères soient anti-ferromagnétiques et plus faibles que l'interaction à l'intérieur du dimère.

Dans le cristal, on attend donc deux types d'interactions antiferromagnétiques – le couplage intradimère qui est le plus fort et qu'on va appeler par la suite  $J$  et celui interdimère qui est plus faible et qu'on va appeler  $J'$  (voir la Figure VI-1b). Toutes ces interactions font de ce système un candidat idéal pour l'étude de l'effet tunnel dans un réseau tridimensionnel de dimères couplés de molécules aimants.

## VI.2. Comportement magnétique ; dynamique et dépendance en température

Les cristaux de  $(\text{Mn}_4)_2$  (NA2) ont été mesurés à l'aide d'un réseau de micro-SQUIDS, pour des températures situées entre 0,04 K et 7 K, et pour différentes vitesses de balayage du champ magnétique appliqué. La technique de mesure est présentée dans l'annexe I. Les mesures sont faites sur des monocristaux, en appliquant le champ le long de l'axe de facile aimantation ( $S_6$ ).

Comme on peut le voir dans la Figure VI-2, les cycles d'hystérésis présentent des marches qui correspondent, dans une première approximation, à l'effet tunnel de l'aimantation entre les différents états de spin du dimère moléculaire. Dans le graphique de gauche sont représentées les mesures faites pour différentes vitesses de balayage du champ, à une température de 0,04 K. Le premier saut d'aimantation apparaît à  $H_z = -0,48$  T, ce qui correspond (voir équation III-10) à une constante de couplage d'échange antiferromagnétique intradimère  $J_{\text{tot}} = 0,15$  K. À partir des cycles d'hystérésis nous avons calculé aussi la constante d'anisotropie  $D = 0,75$  K (voir l'équation III-11).

L'amplitude des sauts d'aimantation est affectée par la vitesse de balayage, mais ce n'est pas le cas de la position des sauts. Les mesures sont en bon accord avec les prédictions du modèle Landau-Zener : quand la vitesse de balayage du champ diminue, le système a de plus en plus de

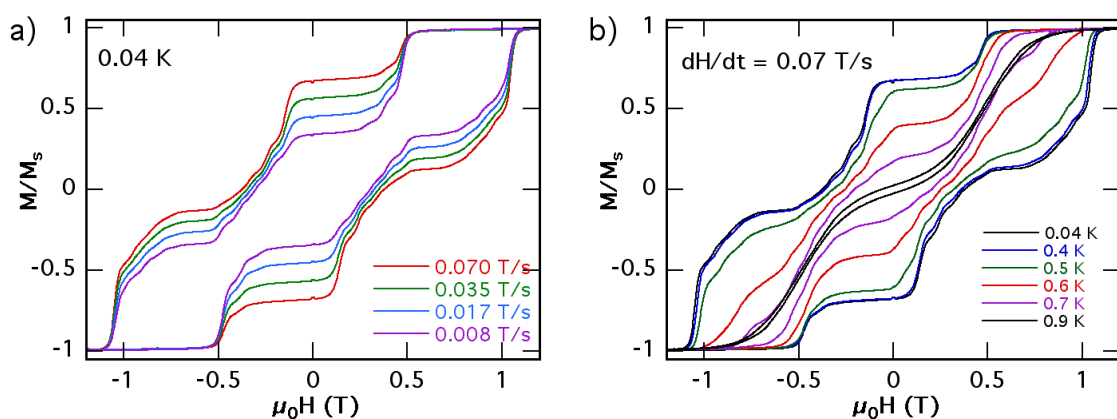


Figure VI-2 : Cycles d'hystérésis d'un échantillon  $(\text{Mn}_4)_2$  : a) pour différentes vitesses de balayage du champ, à  $T = 0,04$  K et b) pour différentes températures avec la même vitesse de balayage  $dH/dt = 0,07$  T/s. Les cycles présentent des marches qui peuvent être expliquées par le modèle du dimère (voir le texte). Les marches présentent une structure fine, qui n'est pas expliquée par ce modèle.

temps pour relaxer, la probabilité de transition des spins d'un état à l'autre augmente et le nombre de molécules qui se retournent par effet tunnel augmente. Par conséquent, l'amplitude du saut d'aimantation dans le cycle d'hystérésis, est plus grande.

Dans le graphique de droite de la Figure VI-2b, sont présentés les cycles d'hystérésis réalisés pour différentes températures à la même vitesse de balayage du champ de  $dH/dt = 0,07$  T/s. La hauteur des sauts dépend de la température. Pour cette vitesse de balayage du champ, on remarque l'existence d'une température de  $T_B = 0,4$  K ; en dessous de cette valeur, les cycles d'hystérésis sont indépendants de la température. Par contre, pour des valeurs de température supérieures à  $T_B$ , la hauteur des marches augmente avec la température et on est dans un régime thermiquement activé.

Sur les cycles d'hystérésis, on remarque une structure fine des marches, en plusieurs sauts visible de manière particulièrement claire dans les dérivées des cycles (voir Figure VI-3). Par la suite nous montrerons que l'allure générale des cycles d'hystérésis est expliquée par le retournement de l'aimantation d'une molécule de  $Mn_4$ , couplée par l'interaction d'échange  $J$  avec l'autre unité du dimère. La structure fine des marches, quant à elle, est expliquée par les interactions de super-échange  $J'$  entre les dimères voisins.

### VI.3. Couplage d'échange $J, J'$ – modèle des peignes

Avant de regarder de manière détaillée les différents types de mesures et avant de les interpréter, nous allons introduire un modèle, basé sur la généralisation du modèle des peignes présenté dans le chapitre IV.

Nous avons montré précédemment que le comportement d'un dimère isolé peut être expliqué

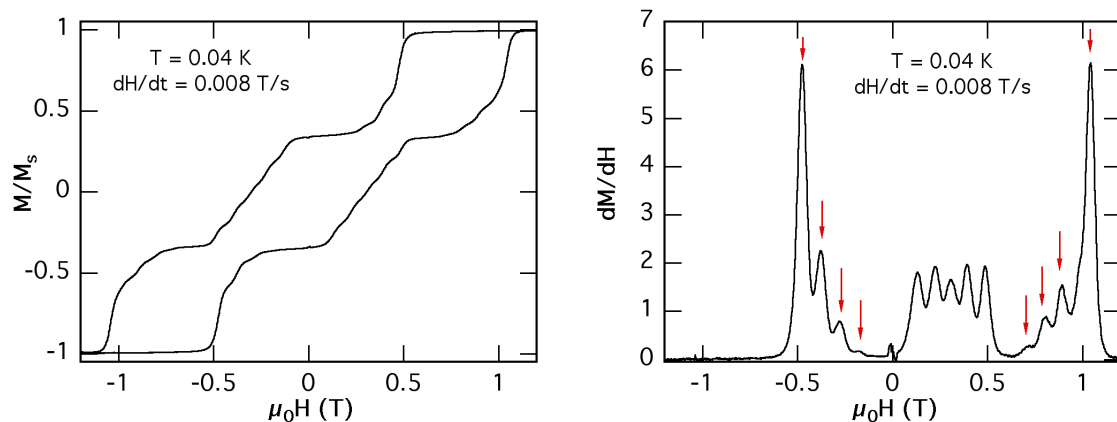


Figure VI-3 : Cycle d'hystérésis (à gauche) et sa dérivée (à droite) mesurés à  $T = 0,04$  K et à une vitesse de balayage du champ  $dH/dt = 0,008$  T/s. On distingue la structure fine des marches en plusieurs sauts.

entièrement à partir d'un hamiltonien à deux molécules. Cet hamiltonien peut être diagonalisé numériquement, de façon exacte, et les cycles d'hystérésis correspondant au dimère peuvent être interprétés à partir du diagramme d'énergie. Si le nombre de molécules augmente (dans ce cas, on passe de deux à au moins cinq molécules) la diagonalisation exacte devient un problème lourd et l'interprétation du diagramme difficile. Pour surmonter ce problème je vais me limiter au modèle phénoménologique détaillé dans le sous-chapitre IV.2. Avant d'essayer de comprendre le comportement du système tridimensionnel, on rappelle le modèle des peignes appliqué à un dimère isolé. Les mesures sur le système NA2 sont présentées dans le graphique de gauche de la Figure VI-4. Non considère que les sauts d'aimantation correspondent aux transitions d'une seule molécule de l'état  $-9/2$  vers les états  $+9/2$ ,  $+7/2$  et  $+5/2$ , pendant que le spin de l'autre molécule du dimère reste figé dans l'état  $-9/2$  ou  $+9/2$  et joue le seul rôle d'un champ moléculaire, qu'on appelle par la suite  $H^{\text{décalage}}$ .

Le champ effectif  $H_z$  ressenti par la molécule sera, par conséquent, la somme du champ appliqué  $H^{\text{app}}$  et du champ local  $H^{\text{décalage}}$  :

$$H_z = H_z^{\text{app}} + H_z^{\text{décalage}} = H_z^{\text{app}} + \frac{J}{g\mu_0\mu_B} M_2 \quad (\text{VI-1})$$

où  $M_2$  est le nombre quantique associé au spin gelé et  $J$  la constante de couplage d'échange. L'effet de ce champ  $H^{\text{décalage}}$  est de décaler les résonances de la molécule soit vers des champs négatifs si le spin de l'autre molécule est gelé dans l'état  $-9/2$ , soit vers des champs positifs, si le spin de l'autre molécule est gelé dans l'état  $+9/2$ . Ces deux cas correspondent aux deux peignes (1, 2, 4) et (3, 5, 6) de la Figure VI-4a. La valeur du champ de décalage est proportionnelle à la constante de couplage  $J$ .

Donc, pour un dimère isolé, les transitions sont expliquées à l'aide des deux peignes. Par la suite nous allons généraliser ce modèle. La situation devient plus complexe : en plus du couplage  $J$  entre les deux molécules du dimère, il faut tenir compte des couplages  $J'$  de chaque molécule du dimère avec trois autres molécules de dimères voisins. Ces couplages supplémentaires entre la molécule et les voisins agissent comme des champs moléculaires supplémentaires, qui vont décaler davantage les résonances de la molécule. Le champ total de décalage induit par les voisins sur chaque molécule sera de la forme :

$$H_{\text{décalage}}^{\text{tot}} = \frac{1}{g\mu_0\mu_B} JM_2 + \sum_{i=1}^3 J' M_i' \quad (\text{VI-2})$$

où le premier terme représente la contribution introduire et le deuxième terme la contribution interdimère.

$M_2$  est le nombre quantique associé à l'autre molécule du dimère. Il existe deux situations distinctes :  $M_2 = -9/2$  et  $M_2 = +9/2$ , qui correspondent aux deux peignes décalés vers les champs respectivement négatifs et positifs.

Les  $M'_i$  sont les nombres quantiques associés à l'opérateur de spin  $S_z$  du dimère voisin  $i$ . Il existe trois dimères voisins qui ne sont pas couplés entre eux de manière directe, ce qui implique quatre situations distinctes : zéro voisin retourné, un voisin retourné, deux voisins retournés et les trois voisins retournés. Si la constante de couplage intra-dimère  $J$  est plus grande que la constante de couplage inter-dimères  $J'$ , on peut arriver à bien séparer les effets des deux contributions. Ainsi, le couplage intradimère va engendrer deux familles de peignes, l'une décalée vers les champs négatifs, l'autre vers les champs positifs et qui correspondent aux deux valeurs possibles de  $M_2$ . Par contre, le couplage interdimères doit créer une structure fine en quatre contributions dans chacun des peignes comme on peut le voir dans la Figure VI-4b.

Pour confirmer ce modèle, nous avons étudié les résonances par des cycles mineurs. L'intérêt de ces cycles mineurs, comme on l'avait vu dans les chapitres précédents, est d'isoler les transitions (1) et (5) des autres transitions (voir la Figure IV-6 et le Tableau IV-4, mais aussi le paragraphe IV.2.5). Je présente ce type de mesures dans ce qui suit.

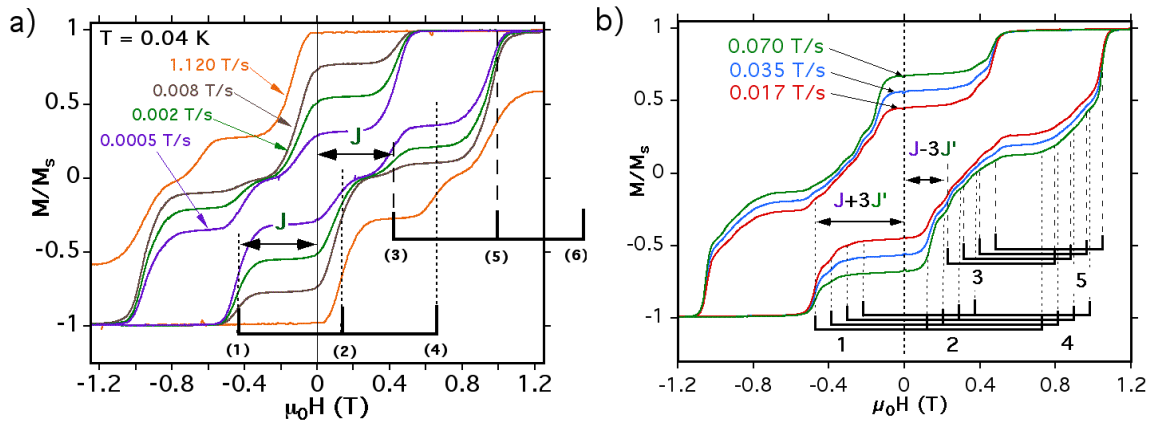


Figure VI-4 : Cycles d'hystérésis pour différentes vitesses de balayage du champ à la température  $T = 0,04$  K. a) Pour un dimère isolé NA11. Si le spin d'une molécule est gelé dans l'état  $-9/2$  les transitions de l'autre molécule sont décalées vers des champs négatifs : la peigne (1,2,4) représente les transitions d'une molécule de l'état  $-9/2$  vers  $+9/2$  (1) de  $-9/2$  vers  $+7/2$  (2) et de  $-9/2$  vers  $+5/2$  (4). Si le spin de la première molécule est gelé dans l'état  $+9/2$  les transitions de l'autre sont décalées vers des champs positifs : la peigne (3,5,6) représente les transitions d'une molécule de l'état  $-9/2$  vers  $+9/2$  (3) de  $-9/2$  vers  $+7/2$  (5) et de  $-9/2$  vers  $+5/2$  (6). b) Le graphique de droite représente les mesures pour le réseau des dimères couplés entre eux (composé NA2). La structure fine des marches est expliquée par les couplages d'échange avec les voisins. Chaque peigne est divisé en quatre peignes, correspondant aux quatre situations distinctes de retournement des spins voisin (de 0 à 3).

## VI.4. Cycles mineurs – Structure fine des marches

Des cycles mineurs ont été mesurés sur l'échantillon  $(\text{Mn}_4)_2$  appelé NA2. Les cycles mineurs mesurés à  $T = 0,04$  K pour différentes vitesses de balayage du champ sont présentés dans la Figure VI-5a. Dans le graphique du bas sont présentées les dérivées des cycles. Dans la Figure VI-5b, les flèches indiquent le sens de balayage du champ. Premièrement, l'échantillon est saturé en champ positif. Toutes les molécules sont dans l'état fondamental  $+9/2$ . On balaie le champ vers des valeurs négatives jusqu'à la première transition (1). Immédiatement après la transition, le champ est inversé vers la saturation positive, atteinte au niveau de la transition (5). De cette façon, on arrive à isoler ces deux transitions : (1) et (5). Les mesures sont faites pour différentes vitesses de balayage du champ. Les dérivées des cycles mineurs ainsi mesurés montrent une structure fine, présente pour la transition (1) comme pour la transition (5).

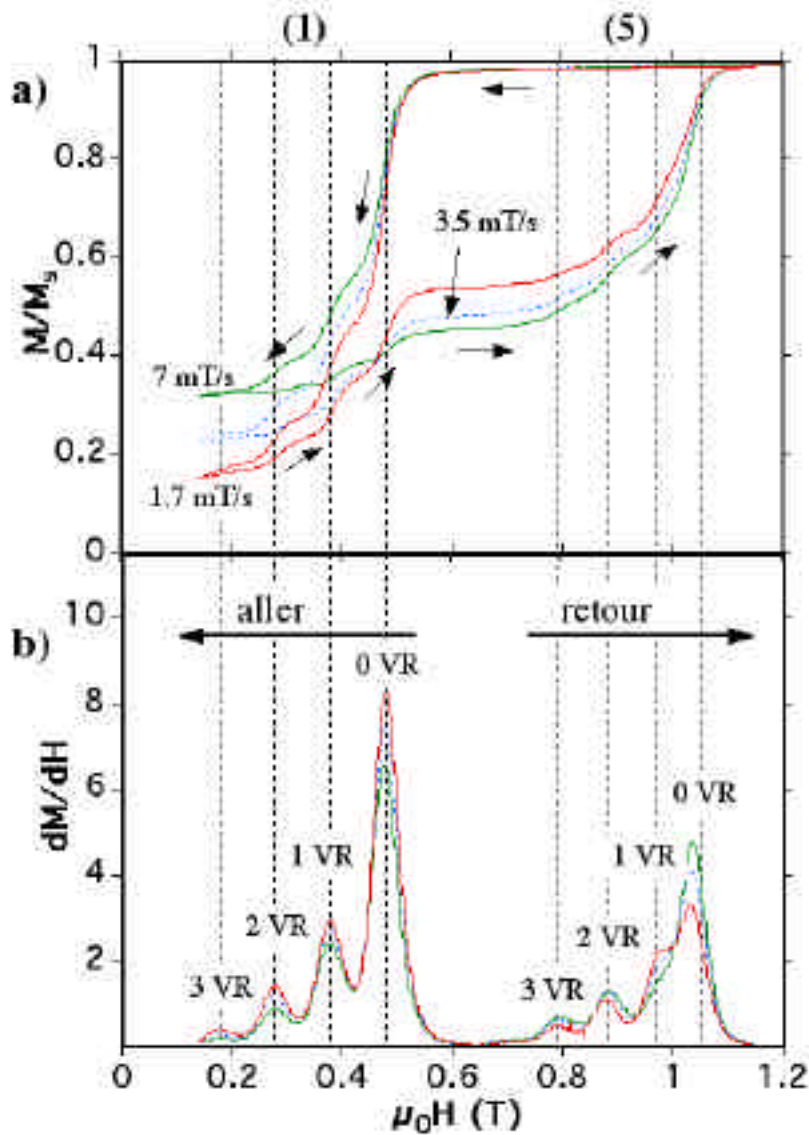
Nous allons expliquer par la suite cette structure fine, en nous appuyant sur le fait que chaque molécule voisine n'intervient dans l'effet tunnel que comme un champ supplémentaire. Ainsi, après avoir atteint la saturation positive, pour laquelle toutes les molécules sont dans l'état  $+9/2$ , le champ est balayé vers le champ nul. Le premier saut d'aimantation correspond au retournement du spin d'une molécule, par effet tunnel, dans le champ de tous ses voisins non-retournés. Conformément à l'équation VII-2, cette résonance est décalée vers des champs positifs par un champ qui a pour valeur :  $H_{\text{décalage}} = 9/2g\mu_0\mu_B (J + 3J)$ . Après ce premier saut, une partie des molécules a transité de l'état  $+9/2$  dans l'état  $-9/2$ . Il existe donc après cette transition un ensemble de molécules dont un voisin est retourné, et qui se retournent par effet tunnel au niveau du deuxième saut. Le champ de retournement qui correspond au deuxième saut est  $H_{\text{décalage}} = 9/2g\mu_0\mu_B (J + J)$  (voir l'équation VII-2). Cette deuxième transition crée un ensemble de molécules ayant deux voisins retournés. Le troisième et le quatrième saut correspondent au retournement de molécules ayant respectivement deux et trois voisins retournés, à valeurs de champ de  $H_{\text{décalage}} = 9/2g\mu_0\mu_B (J - J)$  et  $H_{\text{décalage}} = 9/2g\mu_0\mu_B (J - 3J)$  respectivement.

La marche correspondant à la transition (1) présente donc une structure fine en quatre sauts. Les quatre sauts sont équidistants et espacés de  $H_{\text{sauts}} = 0,1$  T. On en déduit la constante de couplage interdimère :  $J' = 0,015$  K.

L'origine de ce couplage est l'échange ou le champ dipolaire. Dans le chapitre III, nous avons calculé le champ dipolaire exercé sur une molécule par la molécule d'un dimère voisin (voir le paragraphe III.1.6 page 57). Dans le cas de NA2, le Tableau III-3 indique une valeur antiferromagnétique de  $H_z^{\text{dipolaire}} = 0,007$  T. Le champ dipolaire calculé  $H_z^{\text{dipolaire}}$  est bien plus petit que le champ  $H_{\text{sauts}}$  trouvé expérimentalement entre deux sauts consécutifs (0,1 T). Donc ce n'est pas le champ dipolaire entre deux molécules voisines qui est essentiellement à l'origine de cette structure fine, mais un couplage d'échange entre molécules de deux dimères voisins.



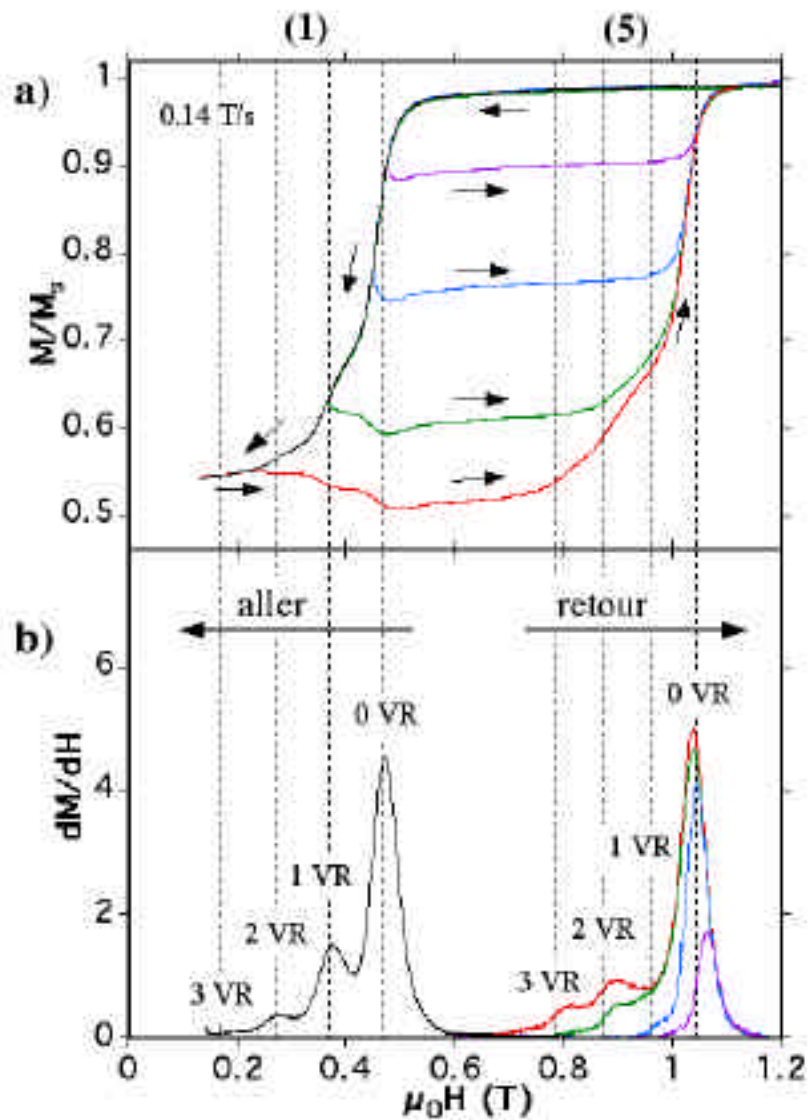
Nous avons vu que la transition (1) présente une structure fine en quatre sauts équidistants et nous avons proposé comme explication le couplage avec les molécules des trois dimères voisins. Cette hypothèse est confirmée par la transition (5). Cette dernière transition présente elle aussi une structure fine en quatre sauts équidistants, et l'écart entre deux sauts consécutifs est le même que pour la résonance (1), comme le montrent les cycles mineurs de la Figure VI-5.



**Figure VI-5 :** a) Cycles mineurs mesurés à 0,04 K sur le composé NA2 (dimères couplés). Les flèches indiquent le sens de balayage du champ. Les cycles mineurs sont mesurés pour les vitesses de balayage du champ indiquées, avec une même valeur du champ de retour 0,18 T ; b) dérivées des cycles mineurs. La structure fine en quatre marches équidistantes, correspond aux quatre situations d'une molécule ayant de zéro à quatre spins voisins retournés (VR).

## VI.5. Cycles mineurs – corrélation des hauteurs des sauts

Une deuxième information que l'on peut extraire des cycles mineurs est contenue dans la hauteur des sauts. Dans la structure fine, les hauteurs des sauts consécutifs sont corrélées. À partir des cycles mineurs mesurés pour différentes vitesses de balayage du champ (mesures de même type que celles présentées dans la Figure VI-5), nous avons extrait les hauteurs des sauts



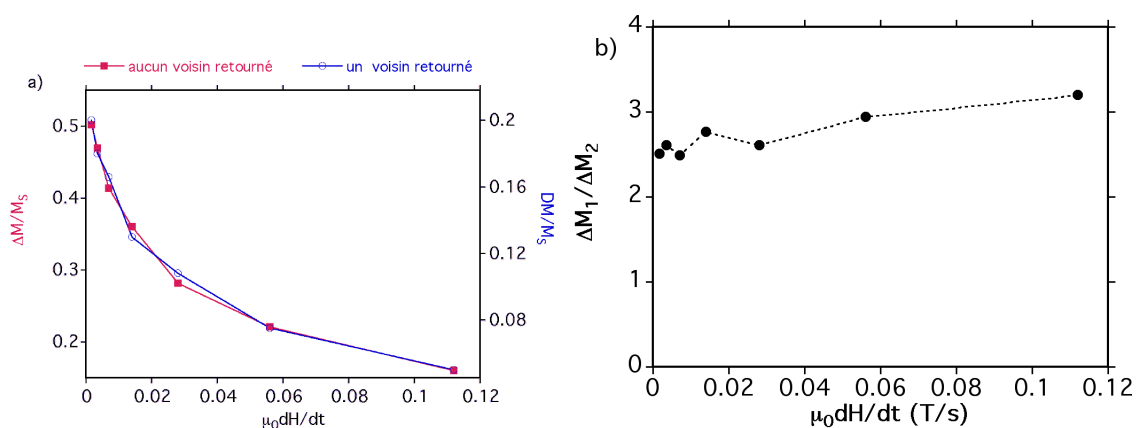
**Figure VI-6 :** a) Cycles mineurs mesurés à 0,04 K sur le composé NA2 (dimères couples). Les cycles mineurs sont mesurés pour différentes valeurs du champ de retour à la même vitesse de balayage du champ de 0,14 T/s. b) Dans la partie inférieure sont présentées les dérivées des cycles mineurs. La structure fine en quatre marches équidistantes, correspondant aux quatre situations: d'une molécule ayant de zero à quatre spins voisins retournés. Les hauteurs des sauts sont corrélées.

correspondant aux différentes situations (zéro, un, deux et trois voisins retournés), au niveau de la résonance (1).

Une première méthode pour tester et résoudre la structure fine est de faire des cycles mineurs à la température  $T = 0,04$  K et pour la même vitesse de balayage du champ  $dH/dt = 0,14$  T/s, mais pour différentes valeurs de champ de retour. Ces mesures sont présentées dans la Figure VI-6a. Les dérivées des cycles mineurs en fonction du champ sont présentées dans la Figure VI-6b. Le but est de tester la distribution des molécules dans le cristal et de trouver les corrélations (si elles existent) entre les différentes espèces (des molécules avec aucun, un, deux ou trois voisins retournés).

Ainsi pour un champ de retour proche de la saturation, *i.e.* n'entrant que peu profondément dans la distribution (la courbe violette sur la figure) seules des molécules qui ont un seul voisin retourné sont créés. Sur la résonance (5), au retour, on observe seulement le signal dû à ces molécules. Si on s'éloigne davantage de la saturation, c'est à dire pour des champs de retour situés plus profondément dans la distribution, au niveau de la résonance (1) on crée des molécules qui ont deux voisins retournés. Dans ce cas, on observe la réponse de ces molécules au niveau de la résonance (5), au retour, du champ (courbe verte). Pour observer la réponse des quatre populations il faut parcourir toute la résonance.

Les hauteurs des marches sont corrélées. Ainsi, la marche correspondant au retournement des molécules qui n'ont aucun voisin retourné est toujours la plus grande. La hauteur de la marche qui correspond au retournement des molécules qui ont un voisin retourné est plus petite. De même pour les deux autres. En effet, pour observer le retournement des molécules avec  $n$  voisins retournés, il faut auparavant les créer. La hauteur de la marche  $n$  est proportionnelle à la population susceptible de transiter pour cette valeur du champ (donc proportionnelle à la hauteur



**Figure VI-7 :** a) A gauche, hauteurs des deux premiers sauts en fonction de la vitesse de balayage du champ. Les deux graphiques correspondent à deux situations : retournement des molécules sans voisin retourné (carrés rouges) et avec un voisin retourné (cercles bleus). b) À droite, rapport des hauteurs des deux marches en fonction de la vitesse de balayage du champ.

de la marche  $n-1$ ) et à la probabilité de transitions (qui est, elle, inférieure à un). Donc la hauteur de la marche  $n$  est toujours inférieure à la hauteur de la marche  $n-1$  et toujours supérieure à la hauteur de la marche  $n+1$ .

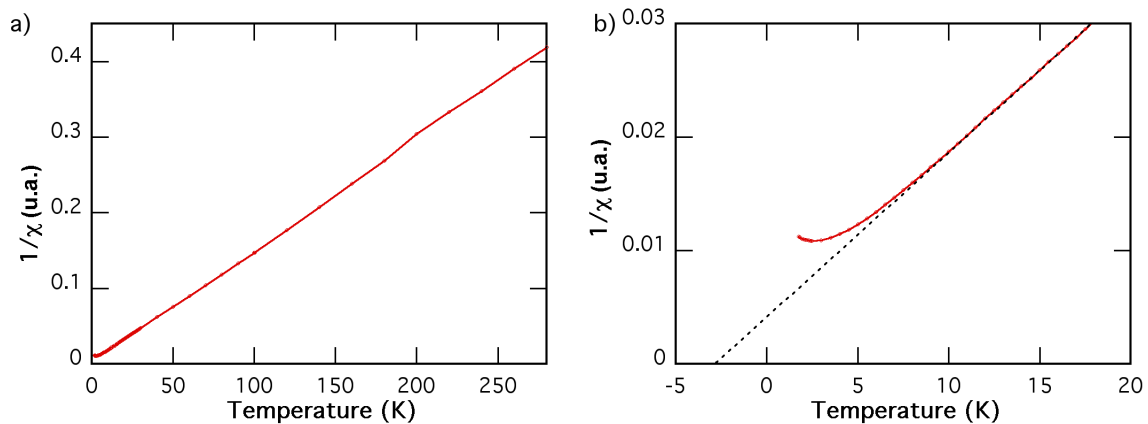
Dans la Figure VI-7 sont représentées les hauteurs des premiers deux sauts en fonction de la vitesse de balayage du champ. Les cercles pleins correspondent aux sauts d'aimantation quand aucun voisin n'est retourné et les cercles vides au retournement de l'aimantation quand un voisin est retourné. On est loin du régime purement Landau-Zener qui prévoit une évolution exponentielle de la probabilité de transition, et par conséquent de la hauteur de la marche avec la vitesse (voir équation III-15). D'autre part, dans les deux situations (zéro ou un spin retourné), les hauteurs de marches évoluent de la même façon avec la vitesse de balayage. Dans la Figure VI-7b est représenté le rapport des hauteurs des deux sauts, en fonction de la vitesse de balayage du champ. Ce rapport est quasi-indépendant de la vitesse de balayage. Cela montre, une fois de plus, des corrélations (par l'intermédiaire du champ dipolaire, ou d'échange), à l'intérieur du cristal. Ce type de comportement, pourrait être éclairci par des simulations Monte-Carlo, en tenant compte des corrélations entre premiers voisins qui se propagent par l'intermédiaire des interactions (d'échange ou dipolaires).

## VI.6. Susceptibilité magnétique

Au début de ce chapitre, nous avons calculé la constante d'anisotropie  $D = 0,75$  K ainsi que la constante d'échange total  $J_{tot} = 0,15$  K, à partir des positions des résonances dans les cycles d'hystérésis. Nous avons montré également que l'échange est anti-ferromagnétique. En appliquant le modèle des peignes nous avons calculé la valeur de la constante d'échange à l'intérieur du dimère  $J = 0,1$  K ainsi qu'entre deux dimères voisins  $J' = 0,015$  K. Dans ce qui suit nous montrons que la valeur d'échange total, ainsi que son signe, peuvent être obtenus par des mesures de susceptibilité magnétique.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites en utilisant le SQUID Quantum Design du laboratoire. La technique est présentée en Annexe. Le moment magnétique d'un monocristal est mesuré dans la gamme de température de 1,8 K à 300 K sous un champ de 0,05 T appliqué suivant l'axe de facile aimantation. Les mesures de susceptibilité sont présentées dans la Figure VI-8. L'ajustement avec une loi de Curie-Weiss donne une constante de Curie-Weiss négative, de  $T_{Curie-Weiss} = -3,06$  K et suggère un couplage intermoléculaire antiferromagnétique.

On peut en déduire la constante de couplage totale de  $J_{\text{tot}} = 0,15$  K. Les mesures de susceptibilité magnétique confirment le signe de la valeur du couplage trouvés à partir des cycles d'hystérésis.



**Figure VI-8 :** a) Susceptibilité magnétique mesurée suivant l'axe de facile aimantation sur un cristal moléculaire de  $(\text{Mn}_4)_2$ . b) régime des basses températures. La ligne en pointillés représente l'ajustement avec une loi de Curie-Weiss. La constante de Curie-Weiss est négative  $-3,06$  K, signature d'un couplage antiferromagnétique.

## Conclusion

*La structure fine en quatre sauts équidistants est présente également pour les autres transitions et le cycle d'hystérésis peut être expliqué à l'aide des huit peignes présentés dans la Figure VI-4b.*

*Ce système a pour particularité que la constante de couplage  $J = 0,1$  K entre les deux molécules qui constituent le dimère est plus importante que la constante de couplage  $J' = 0,015$  K entre deux dimères voisins, ce qui fait qu'on peut voir l'effet de l'une comme une perturbation de l'autre. Cela qui fait de ce système un joli cas d'école.*

*Le résultat remarquable est que l'effet tunnel n'est pas supprimé par des couplages intermoléculaires. Les interactions d'échange intradimères sont suffisamment fortes pour se traduire par des champs de décalage que l'on peut mettre en évidence expérimentalement (si les couplages étaient plus faibles, l'écart en champ entre deux résonances consécutives serait trop faible et au lieu de distinguer quatre sauts, on observerait un élargissement des transitions). En*

## Chapitre VII. CrNi<sub>2</sub> – Structure ferromagnétique cantée

### *Introduction*

*Dans ce chapitre, nous étudions trois systèmes moléculaires CrNi<sub>2</sub> qui ont tous la même valeur de spin 7/2. Les trois systèmes diffèrent par le choix du ligand terminal et du contre-ion, ce qui ne modifie pas les caractéristiques intrinsèques de chaque molécule (spin, anisotropie), mais l'amplitude des interactions intermoléculaires.*

*Les molécules sont rangées dans des plans parallèles séparés par des plans non magnétiques. Ces derniers sont constitués des ions chlorure et des molécules d'eau. Dans le plan, les molécules CrNi<sub>2</sub> ont deux orientations différentes. Il existe des interactions d'échange ferromagnétiques qui font que ces trois systèmes présentent un ordre magnétique tridimensionnel.*

*Je commence par présenter la structure des trois systèmes : les formules chimiques, les groupes d'espace ainsi que les distances caractéristiques de chaque cristal.*

*Ensuite les propriétés magnétiques sont illustrées par des cycles d'hystérésis à différentes températures et par des mesures de susceptibilité magnétique. Ces échantillons ont un comportement magnétique anisotrope, en particulier ils présentent deux directions privilégiées, suivant lesquelles la réponse est ferromagnétique ou antiferromagnétique.*

*Un modèle est proposé, en s'appuyant sur la structure cristallographique (les deux directions suivant lesquelles les molécules sont disposées dans le cristal) et les paramètres magnétiques caractérisant la molécule (l'anisotropie et l'échange).*

*En conclusion, nous analysons les corrélations entre la structure et le couplage intermoléculaire en fonction de la nature du ligand, des orientations des molécules dans la maille élémentaire et de la symétrie du cristal.*

*Le couplage d'échange, ainsi que l'existence de deux orientations possibles des molécules dans le cristal font de ces molécules un système modèle pour l'étude d'un aimant ferromagnétique canté.*



## VII.1. Présentation du système

Les trois systèmes moléculaires présentés dans ce chapitre sont des molécules de CrNi<sub>2</sub>, synthétisées par Valerie Marvaud dans l'équipe de Michel Verdaguer, au laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, à L'université Pierre et Marie Curie de Paris. Le travail de synthèse de ces échantillons a été motivé par la recherche d'une molécule aimant, donc des molécules isolées, caractérisées par une grande valeur de spin et une forte anisotropie uniaxiale. Les détails sur la synthèse sont présentés dans les références [Scuiller96, Verdaguer99, Marvaud03a].

Les deux premiers composés ont la même formule chimique  $[\text{Cr}(\text{CN})_4\{\text{CN-Ni}(\text{tetren})\}_2]\text{Cl}$ , en abrégé CrNi<sub>2</sub>(tetren). La molécule est présentée à gauche de la figure Figure VII-1. Ce composé présente deux formes cristallographiques différentes : le premier composé, qu'on va appelé par la suite composé **1** cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c et le deuxième composé, appelé par la suite composé **1\***, cristallise dans le système orthorhombique, le groupe d'espace Pbc2<sub>1</sub>.

Le troisième composé, appelé composé **3**, a la formule  $[\text{Cr}(\text{CN})_4\{\text{CN-Ni}(\text{dienpy}2)\}_2](\text{ClO}_4)$  ou plus simplement CrNi<sub>2</sub>(dienpy<sub>2</sub>) (à droite de la Figure VII-1). Il cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace C2/c.

Les projections des trois systèmes **1**, **1\*** et **3** sont présentées dans la Figure VII-2. Quelques distances métal-métal des trois échantillons sont présentées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

La structure et les propriétés magnétiques sur poudre sont présentés ailleurs [Marvaud03b,

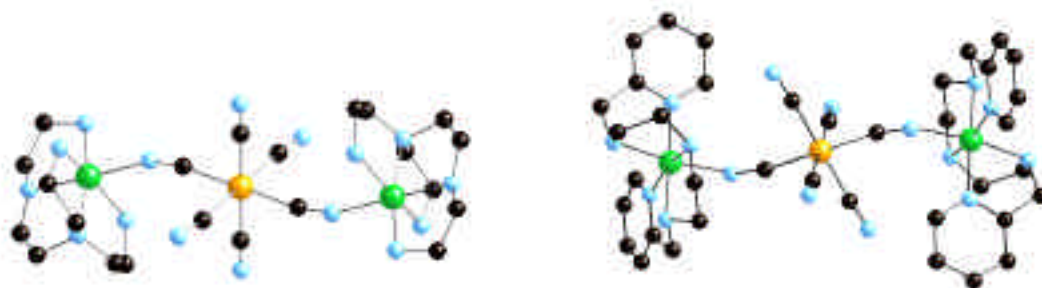


Figure VII-1 : Structures cristallographiques du composé **1**,  $[\text{Cr}(\text{CN})_4\{\text{CN-Ni}(\text{tetren})\}_2]^+$  (à gauche) et **3**  $[\text{Cr}(\text{CN})_4\{\text{CN-Ni}(\text{dienpy}_2)\}_2]^+$  (à droite).



Marvaud04a, Marvaud04b]. Le couplage intermoléculaire est ferromagnétique. La constante d'échange intramoléculaire  $J_{\text{CrNi}}$  varie entre + 4,5 et + 10  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de la géométrie de l'entité Cr – CN – Ni, et plus précisément de l'angle C – N – Ni. La constante d'anisotropie déduite des mesures de susceptibilité est  $D = -0,3 \text{ cm}^{-1}$ . Le spin total de chaque molécule est  $S = 7/2$ .

Le composé **1** forme des cristaux hexagonaux. Les faces hexagonales correspondent au plan cristallographique (1 0 0). Les trois autres facettes sont les plans (-1-1 1), (1-1-1) et (1 1-1). Dans le cristal, les molécules sont alignées dans des rangées bidimensionnelles, parallèles au plan (1 0 0). Les plans sont séparés par des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et des molécules d'eau, qui forment un réseau de liaisons hydrogène, comme on le voit dans la Figure VII-2. Dans chaque plan, les molécules sont cristallographiquement équivalentes, mais elles présentent deux orientations différentes. Les plus courtes distances intermoléculaires Cr...Cr, Cr...Ni et Ni...Ni sont respectivement 8,50, 6,23 et 7,50 Å (voir le Tableau VII-2). La plus courte distance entre deux molécules voisines est 3,08 Å. Même si elle paraît un peu longue pour une liaison hydrogène, elle peut constituer un chemin d'échange intermoléculaire. L'axe moléculaire Ni-Cr-Ni forme un angle de 36° avec la direction cristallographique  $a$ .

Le composé **1\*** (la molécule CrNi<sub>2</sub>(tetren) dans le système orthorhombique) présente un arrangement moléculaire bidimensionnel analogue à celui du composé **1**. Les plus courtes distances intermoléculaires Cr...Cr, Cr...Ni et Ni...Ni sont respectivement 8,55, 6,29 et 7,50 Å. Les facettes hexagonales correspondent cette fois aux plans cristallographiques (0 0 1) et les orientations des molécules sont différentes d'un plan à l'autre. Les molécules sont disposées en chevron avec un angle de 90° entre les axes des molécules Ni-Cr-Ni. Comme dans le cas précédant les plans moléculaires sont séparés par des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et par le réseau de liaisons hydrogène, des molécules d'eau.

Finalement pour le composé **3**, les molécules forment aussi des arrangements bidimensionnels qui sont séparés par des plans d'ions perchlorates  $\text{ClO}_4^-$ . L'orientation des molécules est très similaire au composé **1**. Le ligand (dienpy2) est plus volumineux que le ligand (tetren), à cause des cycles pyridine. L'ion perchlorate est plus volumineux que le chlorure. Les distances metal-metal intermoléculaires du composé **3** sont donc légèrement plus longues que dans les composés **1** et **1\***. Les distances Cr...Cr, Cr...Ni et Ni...Ni sont respectivement 9,17, 6,84 et 8,56 Å. (voir le Tableau VII-2).

**Tableau VII-2 : Distances intermoléculaires metal-metal dans les complexes 1, 1\* et 3**

Composé	$d_{\text{Cr-Cr}}(\text{Å})$	$d_{\text{Cr-Ni}}(\text{Å})$	$d_{\text{Ni-Ni}}(\text{Å})$
1	8,50	6,23	7,50
1*	8,55	6,29	7,50
3	9,17	6,84	8,56

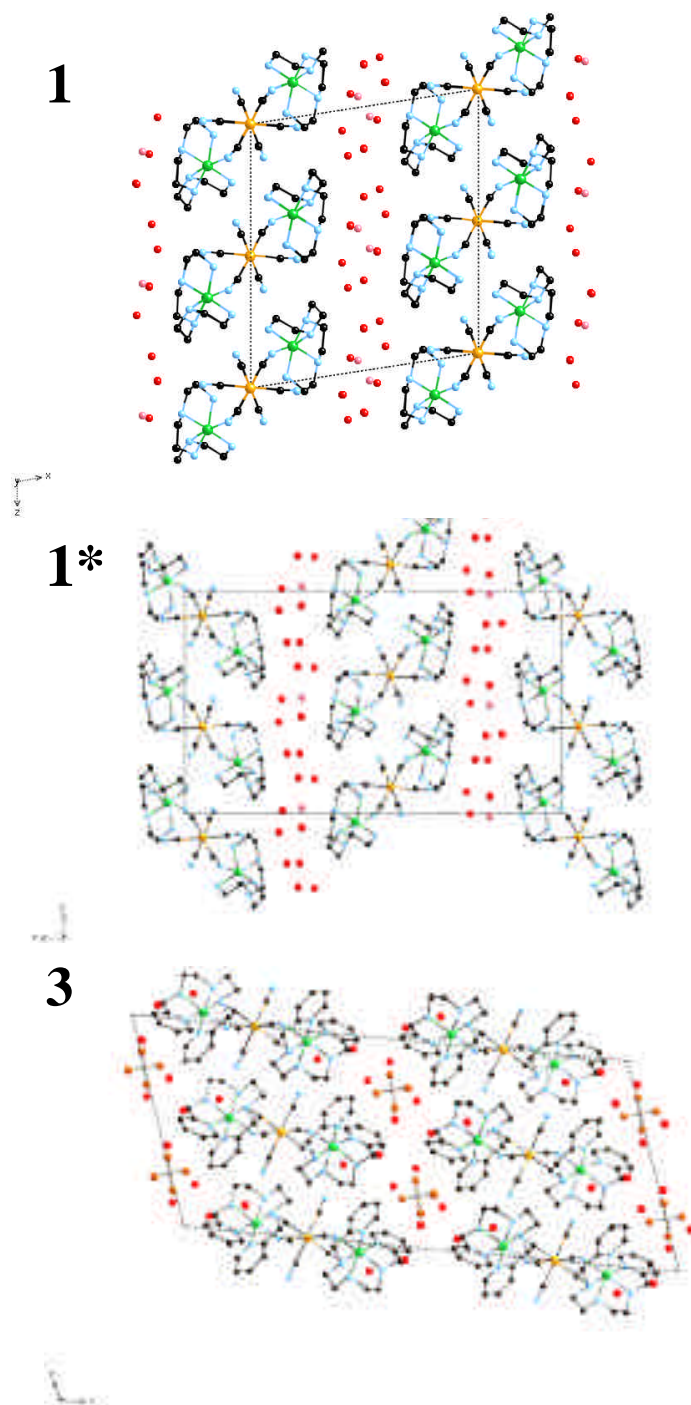


Figure VII-2 : Projections des composés 1 suivant l'axe b, 1\* suivant l'axe a et 3 suivant l'axe b.

## VII.2. Comportement magnétique

Nous présentons dans ce paragraphe le comportement magnétique des trois échantillons sur monocristaux. Dans un premier temps, nous avons analysé les cycles d'hystérésis du composé **1**. Nous avons établi des corrélations entre la structure et le comportement magnétique et montré que des interactions d'échange entre les molécules déterminent l'apparition d'un ordre tridimensionnel à basse température (voir aussi [Yamaguchi02, Affronte02, Vostrikova00]). Nous effectuons une comparaison entre les trois cristaux, pour conclure ensuite que le couplage intermoléculaire est très sensible à de petites variations de structure, au ligand terminal ou à la symétrie cristallographique.

### VII.2.1. Réponse magnétique : deux directions particulières

L'aimantation des trois échantillons en fonction du champ magnétique appliqué est mesurée en utilisant un réseau des micro-SQUID. La technique est présentée dans l'annexe I. On mesure les cycles d'hystérésis à différentes températures, inférieures à 7 K et à différentes vitesses de balayage du champ magnétique (voir la Figure VII-3). On mesure aussi la susceptibilité

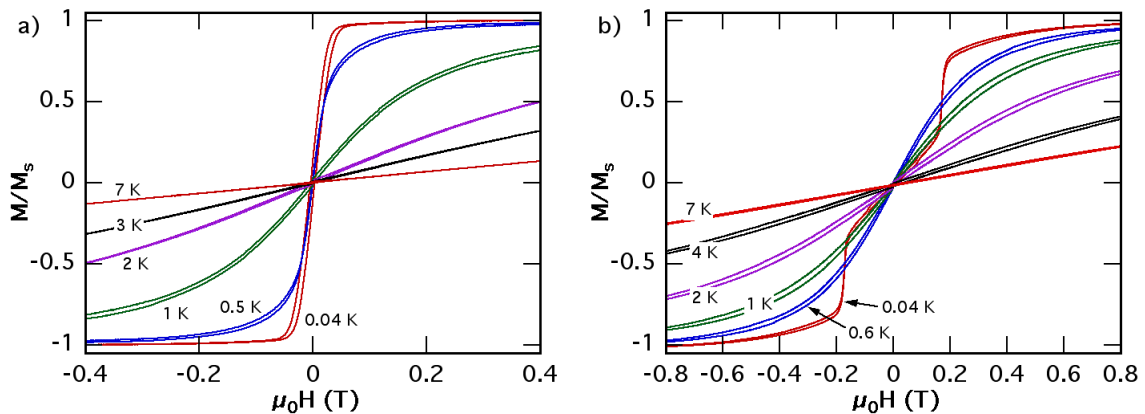


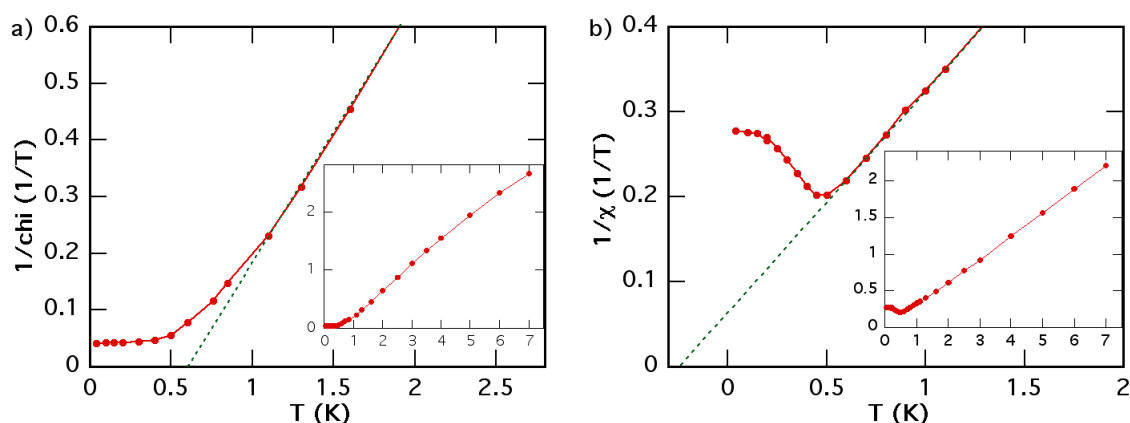
Figure VII-3 : Dépendance en température des cycles d'hystérésis mesurés suivant deux directions orthogonales dans le plan (1 0 0), pour le composé 1: a) le champ est appliqué suivant l'axe facile, le comportement est typique d'un système présentant des couplages intermoléculaires ferromagnétiques; b) le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe facile la courbe présente un plateau anti-ferromagnétique.

magnétique. Le comportement des trois composés est similaire. Nous présentons d'abord les résultats obtenus pour le composé **1**. Un monocristal est placé sur un réseau de micro-SQUIDS, avec le plan (1 0 0) parallèle au plan du SQUID. Le cycle d'hystérésis est indépendant de la vitesse de balayage du champ. On interprète cet effet par le fait que l'effet tunnel est masqué par les interactions intermoléculaires ou il est bien plus rapide que le temps de mesure caractéristique du dispositif expérimental.

Les courbes d'aimantation du composé **1**, dans le plan (1 0 0) et pour différentes directions du champ appliqué montrent que la réponse magnétique de l'échantillon n'est pas isotrope (voir Figure VII-3). Nous avons choisi deux directions de symétrie privilégiées dans le plan (1 0 0), suivant lesquelles le comportement magnétique est distinct. La première direction est celle de l'axe de facile aimantation (voir Figure VII-3a). La deuxième direction est perpendiculaire à la première direction, toujours dans le plan (1 0 0). C'est un axe de difficile aimantation (voir Figure VII-3b).

Pour l'axe facile (voir Figure VII-3a), l'aimantation passe de la valeur de saturation négative à la valeur de saturation positive en champ nul. Quand on augmente la température, on n'atteint plus la saturation, mais pour des températures inférieures à 0,6 K, la pente autour du champ nul reste constante. Ce comportement est confirmé par les mesures de susceptibilité magnétique suivant cette direction (voir Figure VII-4a). Le fit avec une loi de Curie-Weiss donne une constante de Curie-Weiss positive, de + 0,6 K. Ces résultats sont typiques de systèmes avec des couplages intermoléculaires ferromagnétiques, qui mènent à un ordre ferromagnétique à longue distance.

Si le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation (suivant la deuxième direction privilégiée dans le plan (1 0 0)) (voir la Figure VII-3b) les courbes d'hystérésis



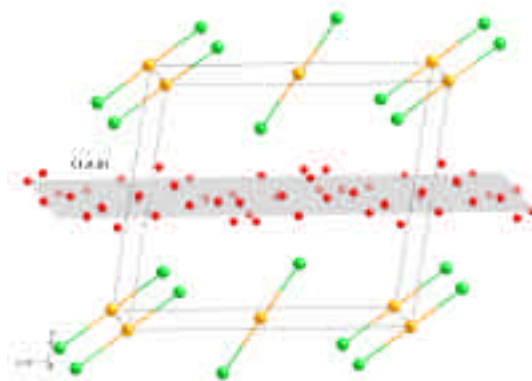
**Figure VII-4 : Susceptibilités magnétiques mesurées suivant deux directions orthogonales, pour le composé 1. Les lignes en pointillés représentent l'ajustement avec une loi de Curie-Weiss ; a) suivant l'axe facile la constante de Curie-Weiss est positive + 0,6 K (couplage ferromagnétique) b) perpendiculaire à l'axe facile la constante de Curie-Weiss est négative – 0,25 K (couplage anti-ferromagnétique). Les mesures sont fait sous 100 Oe.**

suggèrent des couplages intermoléculaires anti-ferromagnétiques : l'aimantation passe d'une aimantation positive à une aimantation négative par un palier d'aimantation nulle autour du champ nul. Dans cette configuration, l'ajustement des mesures de susceptibilité par une loi de type Curie-Weiss, permet d'obtenir une constante de Curie-Weiss négative de  $-0,25$  K (voir la Figure VII-4b).

## VII.2.2. Modèle

Le système moléculaire CrNi<sub>2</sub> présente donc, un comportement anisotrope dans le plan (1 0 0), ferromagnétique suivant l'axe facile et anti-ferromagnétique dans la direction orthogonale. Pour expliquer ce comportement magnétique, on utilise la structure cristallographique du système. La molécule CrNi<sub>2</sub>(tetren) présente une anisotropie uni-axiale associée à un spin  $S = 7/2$ . Les ions centraux de chrome de chaque molécule sont dans les plans (1 0 0) (voir la Figure VII-5). Les molécules sont organisées dans des plans. Entre les plans (1 0 0) des molécules il existe un plan parallèle contenant les ions Cl<sup>-</sup> et les molécules d'eau.

Les axes Ni – Cr – Ni présentent deux orientations. Les molécules sont centrées sur le plan (1 0 0). L'angle entre ces deux directions est de  $64^\circ$ . L'angle entre les axes Ni – Cr – Ni et le plan (1 0 0) est de  $32^\circ$ . Comme chaque molécule présente de l'anisotropie, les moments magnétiques moléculaires ont deux orientations correspondant aux deux orientations des molécules. Les molécules sont couplées, suivant l'axe facile, par de faibles interactions d'échange ferromagnétiques. L'éventuelles interactions antiferromagnétiques entre les plans sont négligées par la suite. On peut donc décrire le système comme un ensemble de deux moment magnétiques anisotropes faisant un angle de  $64^\circ$ , couplés par échange ferromagnétique.



**Figure VII-5 : Vue schématique de la structure du composé 1. Les molécules sont représentées par les ions Cr et Ni et l'axe Ni – Cr – Ni. Les ligands ne sont pas présentés par souci de clarté. Il y a deux orientations des molécules. L'angle entre les deux directions est de  $64^\circ$  ; l'angle entre chaque direction et le plan (1 0 0) est  $36^\circ$ .**

Dans les mesures, les plans (1 0 0) du cristal parallèles au plan du SQUID. Le magnétomètre à micro-SQUID est sensible à la composante dans le plan de l'aimantation. Dans notre cas il

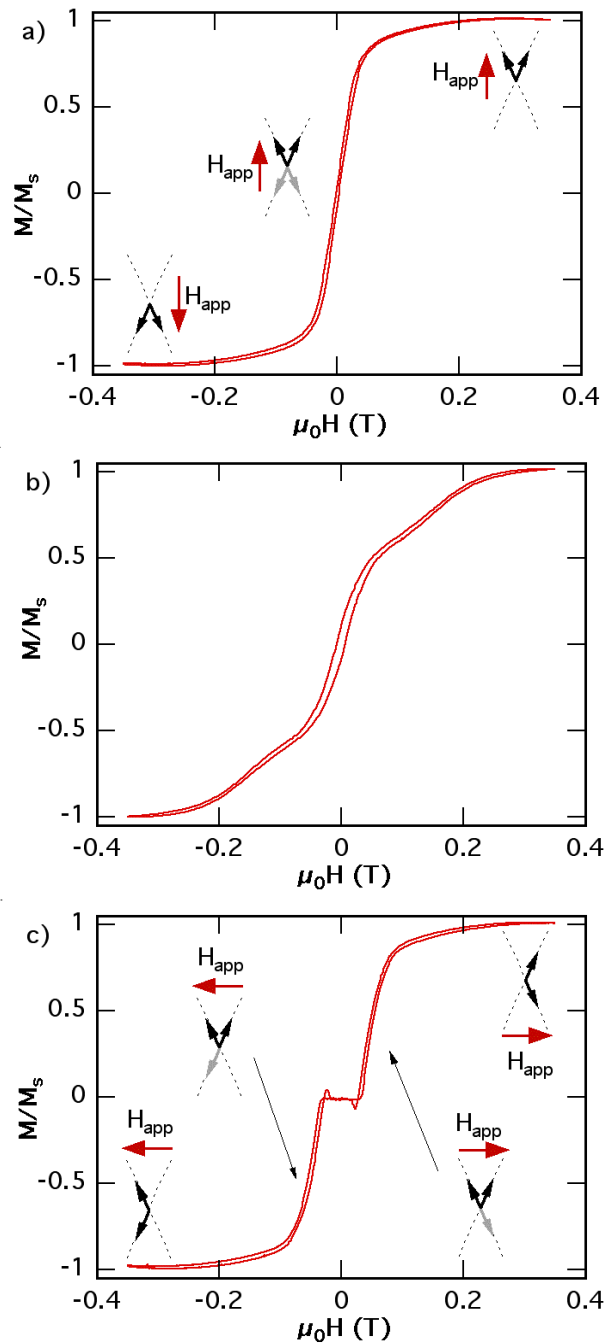


Figure VII-6 : Courbes d'hystérésis du composé 1 pour différentes orientations du champ : a) parallèle à l'axe facile, b) suivant une direction intermédiaire et c) perpendiculaire à l'axe facile. Sont également représentées les orientations des moments magnétiques moléculaires par rapport au champ magnétique appliqué  $H_{app}$  ; a) l'axe facile correspond à la bissectrice des projections des deux moments dans le plan ; c) suivant l'axe perpendiculaire à l'axe facile on met en évidence un couplage anti-ferromagnétique; b) pour une orientation intermédiaire, le comportement est une superposition des deux cas extrêmes. Les mesures sont faites à 40 mK.

s'agit de la projection de l'aimantation dans le plan (1 0 0). La projection du couple des deux moments magnétiques peut être décomposée en deux contributions indépendantes : parallèle et perpendiculaire à la ligne bissectrice des deux moments. À cause du couplage ferromagnétique entre les spins, le long de la projection de la ligne bissectrice des deux moments il existe une composante ferromagnétique. Perpendiculairement à cette direction il existe une composante anti-ferromagnétique.

Ce sont justement dans ces deux directions privilégiées qu'ont été réalisées les mesures précédentes. La Figure VII-6 présente ces mesures, réalisées à  $T = 0,04$  K, suivant les deux directions privilégiées et une direction intermédiaire.

L'aimantation mesurée le long de la ligne bissectrice des deux moments (voir la Figure VII-6a) est sensible uniquement à la composante ferromagnétique du couple (la composante anti-ferromagnétique est perpendiculaire à la direction du champ magnétique, et par conséquent insensible à la variation du champ). Les deux moments se retournent en même temps, au voisinage du champ nul. L'aimantation passe rapidement des valeurs négatives de l'aimantation aux valeurs positives. Les flèches schématisent le couple des deux moments magnétiques : les flèches noires la position finale, les flèches grises la position peu avant le retournement. La flèche rouge est la direction du champ appliqué.

Perpendiculairement à la ligne bissectrice des deux moments (voir la Figure VII-6c) seule la composante anti-ferromagnétique est sensible à la variation du champ magnétique. Pour de forts champs négatifs l'échantillon est saturé. Quand on augmente le champ magnétique, un des deux spins se retournent de façon à aligner le couple avec la composante ferromagnétique maximale le long du champ. Autour du champ nul, la projection du couple magnétique suivant la direction du champ appliqué est nulle et donc l'aimantation totale du système est nulle. Si on augmente davantage le champ, pour une valeur donnée l'autre spin se retourne et l'échantillon atteint la saturation positive.

Pour d'autres orientations, le comportement est une superposition des deux cas limites (voir la Figure VII-6b). En champ nul, on retrouve la projection sur la direction du champ de la composante ferromagnétique du couple. Quand le champ augmente un des deux moments magnétiques se retournent et le couple change ; la projection ferromagnétique sur la direction du champ augmente.

Les mesures de susceptibilité magnétique permettent une vérification de la validité de ce modèle (voir Figure VII-4). À partir des deux constantes de Curie-Weiss (ferromagnétique  $T_{ferro}$  et antiferromagnétique  $T_{antiferro}$ ) mesurées suivant les deux directions privilégiées, on peut remonter à l'angle  $\alpha$  entre les deux moments :

$$\begin{aligned} k_B T_{ferro} &= JS^2 \cos^2 \alpha / 2 \\ k_B T_{antiferro} &= JS^2 \sin^2 \alpha / 2 \end{aligned} \quad \cos^2 \alpha / 2 = \frac{T_{ferro}}{T_{ferro} + T_{antiferro}} \quad (\text{VII-1})$$

où  $J$  est la constante de couplage entre les deux moments,  $S$  le spin de chaque molécule. Pour le complexe **1**, les constantes que nous avons mesuré sont :  $T_{\text{ferro}} = + 0,6 \text{ K}$  et  $T_{\text{antiferro}} = - 0,25 \text{ K}$ . On obtient  $\alpha_{\text{expérimental}} = 65,7^\circ$  en bon accord avec la structure cristallographique ( $\alpha_{\text{expérimental}} = 64^\circ$ ). On calcule ensuite la constante de couplage intermoléculaire  $J = + 0,07 \text{ K}$ .

### VII.2.3. Comparaison des trois échantillons

Mesurés dans des conditions similaires les complexes **1\*** et **3** présentent un comportement analogue au composé **1**. Dans la Figure VII-7 nous avons représenté les cycles d'hystérésis des trois échantillons, dans le plan (1 0 0), perpendiculairement à la ligne bissectrice des deux moments (axe difficile).

Les trois échantillons présentent un plateau antiferromagnétique autour du champ nul. Pour le composé **3**, la largeur du plateau antiferromagnétique est la plus faible (voir la Figure VII-7c) ; pour le composé **1**, la largeur est la plus grande (voir la Figure VII-7a). Ces résultats sont en bonne concordance avec le fait que l'empilement des molécules est plus compact dans le complexe **1** que dans le complexe **1\*** et encore plus compact que dans le complexe **2**. Ils sont aussi en accord avec l'estimation des constantes d'échange calculées à partir des mesures de susceptibilité.

Nos mesures confirment donc, par des mesures détaillées sur monocristaux, qu'il convient d'utiliser des ligands de volume plus important pour augmenter les distances intermoléculaires et réduire en conséquence les interactions intermoléculaires.



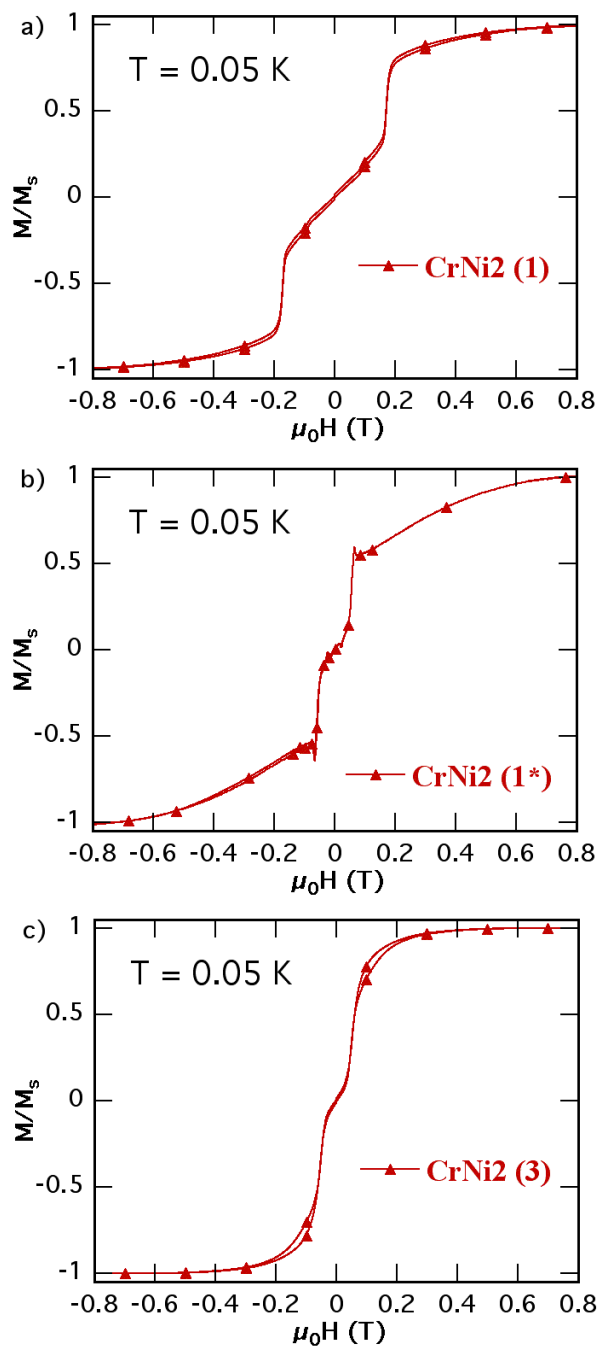


Figure VII-7 : Courbes d'hystérésis pour les trois complexes : a) 1, b) 1\* et c) 3. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe difficile. Les trois composés présentent des comportements similaires. Le composé 1 présente le plus important plateau anti-ferromagnétique ; le composé 3 le plus étroit et le composé 1\* l'intermédiaire.

## **Conclusion**

*Il existe dans les trois systèmes des interactions intermoléculaires d'échange, qui induisent l'ordre tridimensionnel à basse température. Les deux orientations des molécules dans le cristal et les interactions d'échange intermoléculaires font de CrNi<sub>2</sub> un système modèle pour l'étude d'une structure ferromagnétique cantée.*

*Nous avons montré que le couplage intermoléculaire est très sensible à la symétrie cristalline et à de faibles variations de structure et pourquoi pas le changement de ligand terminal ou de contre-ion. Notre étude permet de mieux comprendre quels sont les paramètres synthétiques qui doivent être changés pour minimiser l'interaction d'échange intermoléculaire, l'une des conditions nécessaires pour avoir une molécule aimant. Les ligands et les contre-ions doivent être volumineux le plus possibles.*

*Pour mieux isoler les molécules anisotropes à spin élevé, une autre solution à envisager est de diluer les molécules dans une matrice dia ou paramagnétique. Les résultats préliminaires ont déjà été obtenus sur le système CrNi<sub>2</sub>(tetren) dilué dans une matrice CoNi<sub>2</sub> (tetren) – matrice paramagnétique. Ils seront reportés par ailleurs*



## Conclusion

Dans les travaux qui ont précédé cette thèse, les *molécules aimant* sont été considérés comme des macro-spins individuels, isolés de leur environnement, et le modèle a un seul spin était suffisant pour décrire leur comportement magnétique. En réalité, dans ces systèmes il existe des couplages inter-moléculaires (d'échange, dipolaire ou hyperfin) qui font que les effets quantiques deviennent des problèmes complexes à plusieurs spins. L'objectif principal était d'étudier l'influence du couplage intermoléculaire sur l'effet tunnel de l'aimantation dans les aimants moléculaires. Nous avons mis en évidence de nouveaux mécanismes de retournement du spin, différents de l'effet tunnel d'un spin isolé, à travers la barrière de potentiel. Il s'agit des *relaxations croisées* et de l'« *exchange bias* ».

Nous avons choisi d'effectuer cette étude sur trois familles de composés différentes :  $Mn_4$ ,  $(Mn_4)_2$  et  $CrNi_2$ . Nous avons utilisé des techniques d'une très grande sensibilité : le micro-SQUID et les microsondes de Hall. Ces techniques permettent de mesurer des signaux très faibles, de l'ordre de  $10^{-17}$  emu, et sont adéquates pour l'analyse de systèmes moléculaires. La petite taille des cristaux est imposé par la nécessité de travailler avec des échantillons de grande qualité cristallographique. Les mesures ont été faites dans un domaine de très basses températures entre 0,04 K et 10 K, obtenues à l'aide de cryostats à dilution. La technique de micro-SQUID permet de faire des mesures de dynamique en utilisant différentes vitesses de balayage du champ.

La première partie de cette thèse présente les outils nécessaires à l'interprétation du comportement magnétique des aimants moléculaires. Nous avons résumé le comportement d'une molécule unique. En s'appuyant sur ce modèle nous avons construit et analysé le modèle du dimère. Nous avons vu que l'effet d'un faible couplage intermoléculaire d'échange est de faire apparaître deux résonances supplémentaires. Ces deux résonances sont décalées de part et d'autre de la résonance d'une molécule isolée d'une quantité proportionnelle à la valeur du couplage. L'écart tunnel correspondant à la molécule isolée se ferme très vite quand le couplage intermoléculaire augmente.

Ce résultat est vérifié par le système moléculaire à deux molécules couplées (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Nous avons prouvé que, dans le cas où la barrière reste suffisamment haute pour que l'effet tunnel soit possible, l'effet du couplage intermoléculaire se traduit par un champ moléculaire. Dans une première approche, les sauts d'aimantation dans le cycle d'hystérésis correspondent à l'effet tunnel de spin d'une seule molécule à la fois, et le couplage fait déplacer ces résonances par rapport aux positions des résonances d'une molécule isolée, avec un champ proportionnel à la constante d'échange. Ainsi, le saut d'aimantation en champ nul, n'est plus présent dans le cas d'un dimère moléculaire, le premier saut étant situé en champ négatif. Avec ce système, nous avons introduit un nouveau type d'effet tunnel, qui est l'effet tunnel d'une molécule dans le champ d'échange de son voisin que nous avons appelé – « Exchange bias ».

Un résultat encore plus important de ce travail s'inscrit dans la recherche de la cohérence quantique de ces systèmes. Avec le même système, nous avons identifié pour la première fois des transitions qui impliquent des états intriqués des deux molécules, et montré que le temps de cohérence de ces deux états est bien supérieur au temps de mesure. Le couplage intermoléculaire va bien au delà d'un simple champ d'échange. L'effet tunnel est un phénomène qui implique les états quantiques des deux molécules à la fois.

Un autre résultat de ce travail porte sur l'origine de l'élargissement des marches dans les courbes d'hystérésis : les molécules du cristal ont une distribution de constantes de couplage et non d'anisotropie, distribution qui a comme conséquence l'étalement des résonances.

Finalement nous avons proposé une technique qui combine à la fois les cycles mineurs et le « hole digging » qui permet de contourner les limites expérimentales pour liées à l'élargissement des transitions. Cette technique nous permet aussi de mesurer de façon précise le couplage d'échange longitudinal et transverse. La mesure du rapport entre les deux contributions montre que le couplage à l'intérieur du dimère est quasi-isotrope  $J_z = J_{xy}$ .

Les mesures en fonctions du champ magnétique, pour différentes températures et différentes vitesses de balayage du champ montrent des signatures claires de l'effet tunnel résonant, qui se manifeste par des sauts de l'aimantation dans les cycles d'hystérésis. L'image à un spin isolé ne suffit pas pour expliquer la réponse magnétique des échantillons analysés dans ce travail de thèse.

Ainsi, dans le cas du Mn<sub>4</sub> présenté dans le chapitre V, nous avons vu que de faibles couplages induisent un type d'effet tunnel à deux molécules, phénomène qui n'a pas été observé auparavant. Il s'agit de relaxations croisées, pour lesquelles les deux spins se renversent en même temps. Dans le cas des composés moléculaires, l'effet tunnel de l'aimantation est le passage d'un spin entre deux états propres, au niveau d'un anti-croisement des niveaux. Dans ce processus il n'y a pas conservation du moment cinétique : le nombre quantique initial est différent du nombre quantique final – ce qui explique les sauts d'aimantation dans les cycles d'hystérésis. Par contre, l'effet tunnel est un phénomène qui a lieu à *énergie constante*.

Imaginons maintenant qu'on veut exciter le spin d'une molécule  $S_1$ , à un champ où il n'y a pas d'anti-croisement. Pour que le spin passe de l'état initial à l'état final, il doit absorber un quantum d'énergie  $\epsilon_1$  (égal à la différence d'énergie des deux niveaux). Si le spin est isolé de son environnement, le passage d'un état à l'autre ne se fait pas par effet tunnel car le processus n'est pas à énergie constante. Supposons par contre, qu'au même moment il y ait une deuxième molécule de spin  $S_2$  qui se désexcite entre deux états, en émettant un quantum d'énergie  $\epsilon_2$  égal à  $\epsilon_1$ . Si les deux molécules sont couplées par une interaction qui autorise le transfert d'énergie de l'une vers l'autre, alors il y a renversement simultané des deux spins et le bilan total d'énergie est nul. On a donc un effet tunnel, mais résultant d'un effet collectif à deux spins. Nous avons appelé ce phénomène : *relaxation croisée* (« spin-spin cross relaxation » en anglais). Il est équivalent à la transition à un phonon virtuel. L'image à un phonon virtuel est très utile, surtout dans le cas des grands spins, car il n'est pas nécessaire de passer par la diagonalisation de l'hamiltonien à deux molécules, opération souvent compliquée quand la taille du spin augmente. Ce modèle nous a permis d'expliquer entièrement le comportement magnétique du système  $Mn_4$ . Il faut retenir que les relaxations croisées interviennent à champ qui ne dépend pas de la valeur du couplage. Nous nous sommes limités aux processus qui impliquent au plus deux spins, car la probabilité pour que le processus quantique ait lieu diminue quand le nombre de spins impliqués augmente.

Après avoir présenté les deux types d'effet tunnel, nous avons pu généraliser le premier résultat pour un système plus complexe qui est un deuxième dimère moléculaire, étudié dans le chapitre VII. Ce système a pour particularité que le couplage ( $J = 0,1$  K) entre les deux molécules à l'intérieur du dimère est plus important que le couplage entre deux dimères voisins ( $J' = 0,015$  K). On peut voir l'effet de l'un comme une perturbation de l'autre, ce qui fait de ce système un très joli cas d'école.

Le résultat saillant de ce travail est que l'effet tunnel n'est pas supprimé par des couplages intermoléculaires. Les interactions d'échange sont suffisamment fortes pour se traduire par des champs de décalage qu'on peut résoudre expérimentalement (si les couplages étaient encore plus faibles, l'écart en champ entre deux résonances consécutives serait trop faible et au lieu d'observer des sauts distincts, on ne mesurerait que des transitions étalées). En même temps, les couplages sont trop faibles pour transformer l'ensemble des spins en un système anti-ferromagnétique « classique ». Ce cristal de dimères moléculaires couplés est le premier exemple d'un réseau tridimensionnel des molécules aimants couplées qui met en évidence que l'effet tunnel est contrôlé par des interactions d'échange. Il ouvre donc des nouvelles perspectives et prouve que la chimie supramoléculaire peut être un instrument adéquat pour moduler les propriétés quantiques de ces molécules

Cette étude prouve que les interactions intermoléculaires ne peuvent pas être négligées. Elles conduisent à des phénomènes collectifs : l'effet tunnel devient un processus à plusieurs spins,

tout en restant quantique. L'analyse de deux types de systèmes moléculaires nous a permis d'identifier plusieurs types d'effet tunnel. Parmi ces processus on distingue deux catégories : l'effet tunnel avec changement de l'état de spin des deux molécules (les relaxations croisées), clairement illustré pour les molécules  $Mn_4$  (limite des couplages très faibles) et l'effet tunnel avec changement de l'état de spin d'une molécule dans le champ de décalage de l'autre (modèle des peignes) clairement illustré pour le dimère moléculaire (où le couplage est plus important). Les positions des résonances appartenant à la première catégorie sont fortement influencées par le couplage intermoléculaire, contrairement à celles de la deuxième catégorie, dont la position est indépendante de la valeur du couplage. Pour ces échantillons, l'effet tunnel n'est pas détruit par les couplages intermoléculaires.

Par contre, si la barrière n'est pas suffisamment haute et le couplage est important on retrouve un comportement magnétique « classique » *i.e.* l'ordre tridimensionnel. C'est le cas du système  $CrNi_2$ , étudié dans le chapitre VIII et pour lequel nous avons vu que les interactions intermoléculaires d'échange induisent un ordre tridimensionnel à basse température. Les deux orientations des molécules dans le cristal et les interactions d'échange intermoléculaires font de  $CrNi_2$  un système modèle pour l'étude d'une structure ferromagnétique cantée. Nous avons prouvé que le couplage intermoléculaire est très sensible à de faibles variations de structure, à la symétrie cristalline ou l'encombrement stérique du ligand terminal. Notre étude permet de mieux comprendre quels sont les paramètres synthétiques qui doivent être changés pour minimiser l'interaction d'échange intermoléculaire, condition nécessaire pour avoir une molécule aimant. On doit utiliser des ligands et des contre-ions les plus volumineux possibles. Pour mieux isoler les molécules à grand spin, une autre solution est de diluer les molécules dans une matrice dia ou paramagnétique. Des résultats préliminaires ont été obtenus sur le système  $CrNi_2$ (tetren) dilué dans une matrice paramagnétique  $CoNi_2$  (tetren).

# Annexes





# Annexe I. Techniques expérimentales

## *Introduction*

*Les mesures présentées dans ce travail de thèse sont des mesures magnétiques, effectués sur des échantillons monocristallins. Le but de ce travail est de remonter au comportement d'une molécule unique. Pour arriver à caractériser ce comportement on doit faire des mesures sur des échantillons de très bonne qualité cristallographique (de façon à ce que toutes les molécules soient identiques à l'intérieur du cristal). La qualité d'un cristal diminue quand sa taille augmente. On est donc limité à de petits échantillons, dont le signal magnétique est faible.*

*D'autre part, le retournement des spins par effet tunnel à l'intérieur du cristal entraîne un réchauffement de ce dernier, réchauffement qui est d'autant plus important que le cristal est grand.*

*Pour surmonter ces problèmes, on est amené à utiliser des techniques capables de mesurer des échantillons de faible taille (typiquement des cristaux de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ), donc des techniques de très grande sensibilité.*

*Ce travail de thèse est axé principalement sur la caractérisation de différents systèmes moléculaires en utilisant des techniques développées préalablement au laboratoire, et non sur l'amélioration et le développement des techniques.*

*Les mesures présentées ont été effectuées à l'aide de différents magnétomètres commerciaux (le magnétomètre SQUID classique) ou développés au laboratoire : le micro-SQUID et les micro-sondes de Hall. Dans ce chapitre, je présente brièvement le principe de fonctionnement de chacun de ces magnétomètres.*

*Je termine par une comparaison entre les trois techniques, en soulignant leurs caractéristiques principales et les avantages et inconvénients de chacune.*



## I.1. Magnétomètre à micro-SQUID

Le magnétomètre à micro-SQUID est une technique très sensible et fiable, capable de mesurer des systèmes dont la taille est de l'ordre de mille atomes. Au laboratoire, la technique est utilisée pour mesurer des *molécules aimants* mais aussi de nano-particules magnétiques. Il détient le record mondial de sensibilité ( $10^{-17}$  emu) grâce, notamment, à un très faible bruit, lié à sa taille micronique. SQUID est l'acronyme anglais de Superconducting QUantum Interference Device. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interférence quantique, ici les paires de Cooper d'un courant passant dans une boucle supraconductrice (en niobium).

Le micro-SQUID que nous utilisons a une particularité : les deux jonctions Josephson sont remplacées par deux micro-ponts, comme on peut le voir sur la Figure I-1. Ces deux derniers ne sont pas formés d'une barrière isolante, mais sont constitués simplement d'un rétrécissement.

Le SQUID est sensible au flux magnétique qui le traverse, donc le champ magnétique doit être appliqué dans le plan de la boucle pour ne pas être mesuré par ce dernier.

Au laboratoire, on utilise un réseau des micro-SQUIDS : deux rangés parallèles, chacun avec six boucles SQUID, disposées d'un côté et de l'autre de la piste de masse, comme on peut voir dans la Figure I-1 à droite. Le parallélépipède semi-transparent est un cristal d'aimants moléculaires, fixé avec de la graisse. L'échantillon étant de très petite taille, il est nécessaire de le poser directement sur le SQUID pour avoir un signal mesurable. Ce réseau nous permet de sonder spatialement la distribution d'aimantation due à l'échantillon.

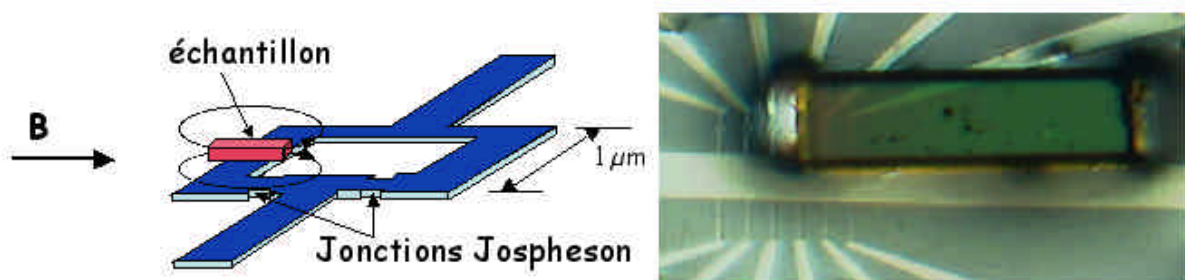


Figure I-1 : À gauche : représentation schématique d'une boucle SQUID ; les constrictionns sont aussi appelés des micro-ponts. Le champ est appliqué dans le plan du SQUID. Le dispositif est sensible au champ de fuite de l'échantillon. À droite : image par microscopie optique d'un cristal moléculaire posé sur un réseau de douze micro-SQUIDS. La piste centrale est la piste de masse. Le cristal est fixé avec de la graisse.

### I.1.1. Le cryostat

Le micro-SQUID fonctionne à des très basses températures. On utilise un cryostat à dilution  $^3\text{He}/^4\text{He}$  SIONLUDI, conçu au CRTBT et commercialisé par Air Liquide. Il permet de travailler en continu entre 30 mK et 1 K. Ce cryostat travaille la tête inversée, c'est-à-dire que la partie froide où se trouve l'échantillon est en haut, protégée de l'extérieur par plusieurs écrans. L'écran extérieur assure le vide. Les suivantes protègent la partie froide du rayonnement du corps noir : ils se thermalisent à 100 K, 30 K et 4 K. Ce dernier écran est directement refroidi par de l'hélium liquide, alors que les deux autres le sont par les vapeurs froides d'hélium. Le porte-échantillon est situé sur la boîte de mélange, qui est le point froid. Pour toutes les températures intermédiaires entre 35 mK et 10 K, on utilise une résistance électrique, asservie par un micro-ordinateur. On dispose d'un jeu de thermomètres en carbone et en oxyde de ruthénium avec différentes gammes de température de fonctionnement.

### I.1.2. Principe et protocole de mesure

Les SQUIDs que nous utilisons sont des SQUIDs hystérétiques, dont la caractéristique courant-tension présente d'hystérésis (voir le graphique de droite de la Figure I-2). Pour un flux constant appliqué à travers la boucle, le SQUID est supraconducteur tant que le courant qui le traverse reste inférieur à une valeur critique  $I_c$ . Lorsque cette valeur est dépassée, le SQUID est chauffé par effet Joule et il reste à l'état normal (résistif) pour des valeurs inférieures à  $I_c$ . C'est seulement lorsque le courant devient inférieur à un autre courant critique  $I_c^{\min}$  que la transition vers l'état supraconducteur est permise à nouveau.

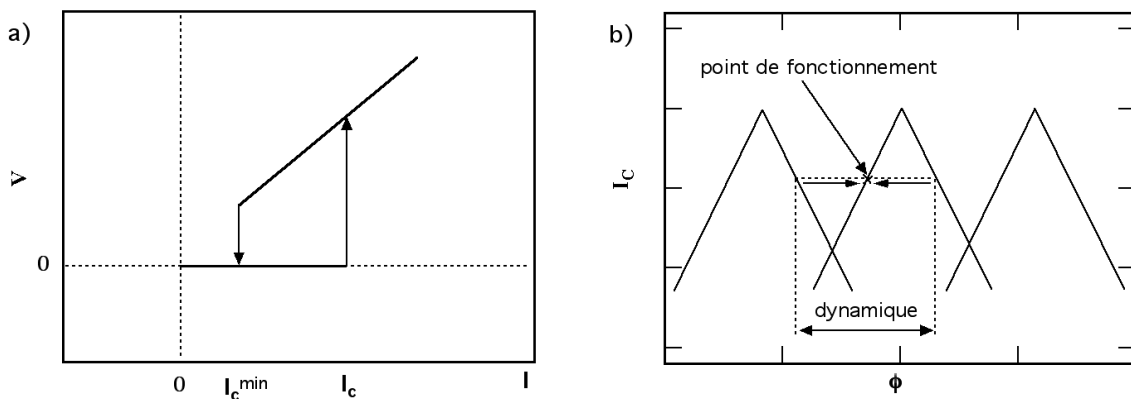


Figure I-2 : Caractéristique courant tension d'un SQUID continu hystérétique et dépendance du courant critique en fonction du flux extérieur appliqué. Les différentes branches du graphe de droite correspondent à des nombres différents de quanta du flux, piégé par la boucle.

On suppose que le champ magnétique total à travers la boucle du SQUID est quantifié. Soit  $\Phi_0 = h/2e$  le quantum de flux et  $\Phi$  le flux extérieur appliqué. La technique repose sur la modulation du courant critique lorsque le flux imposé par le champ appliqué diffère de  $n \Phi_0$  (à cause des courants de surface s'opposant à la variation du flux). La forme de cette modulation dépend de la nature des jonctions (effet Josephson pour une barrière tunnel, effet géométrique pour une construction ou encore une compétition des deux) et elle est périodique, de période  $\Phi_0$  comme le montre la Figure I-2 à droite.

Le principe est simple : on choisit un point de fonctionnement sur la caractéristique, c'est à dire un courant critique de travail. Lors d'une variation de flux, le système s'écarte de ce point de travail, car un courant de surface se développe dans l'anneau supraconducteur pour compenser cette variation. Une boucle de rétroaction génère alors un flux de compensation, d'amplitude égale à celle du flux imposé par l'échantillon, pour asservir le système sur le point de travail. Pour fonctionner, la technique utilise une rampe de courant et une détection de tension aux bornes du SQUID, quand il a transité de l'état supraconducteur vers l'état normal, afin de déterminer le courant critique on mesure le  $I_C$  périodiquement pour permettre d'asservissement.

Pour la plupart des mesures de cycles d'hystérésis, nous balayons le champ appliqué à vitesse constante entre  $\pm H_{\text{sat}}$ . L'énorme avantage de cet appareil est de pouvoir contrôler la direction du champ à l'aide de trois bobines ( $\mu_0 H < 1,4$  T), orthogonales et pilotées par trois alimentations indépendantes. Le champ est appliqué dans le plan du micro-SQUID pour ne pas créer un flux supplémentaire variable. On place l'échantillon de manière à positionner l'axe facile dans ce plan. Pour retrouver l'axe facile, on applique un champ transverse constant, positif, puis négatif. Si l'échantillon n'est pas bien orienté (le champ transverse n'est pas exactement perpendiculaire à l'axe facile) les deux cycles sont décalés (la projection du champ constant sur l'axe facile est non nulle et de signe opposé dans les deux cas). Cette méthode permet d'orienter facilement le champ le long de l'axe facile avec une précision de l'ordre de  $0,1^\circ$  en général.

Les limites de cette technique (au moins en ce qui concerne les aimants moléculaires) sont le fait que le champ qui doit être appliqué dans le plan du SQUID (un champ transverse trop fort fait transiter le SQUID vers l'état normal) mais aussi le fonctionnement limité aux basses températures (à cause du Nb qui transite de l'état supraconducteur vers l'état normal au-dessus de 20 K).

C'est un outil idéal pour l'étude de très petits objets magnétiques (nano-particules, aimants moléculaires, systèmes d'ions de terres rares extrêmement dilués). Cette technique a été développée dernièrement : notamment il y a la possibilité de mettre des micro-ondes. Le principe de fonctionnement du micro-SQUID a été décrit en détail dans la thèse d'Edgar Bonet-Orozco [Bonet99a].

## I.2. Magnétomètre à micro-sonde de Hall

Le magnétomètre à sonde de Hall est basé sur l'effet Hall : Considérons un matériau conducteur ou semi-conducteur, parcouru par un courant électrique  $I$  et placé dans un champ magnétique  $B$ , perpendiculaire à la direction de déplacement des électrons. Les électrons sont soumis à la fois à la force induite par le champ électrique, qui les accélère et à la force de Lorentz, qui courbe leur trajectoire. Il y a donc une accumulation de charges opposées sur les bords du conducteur, et donc une tension que l'on peut mesurer. Cette tension est liée à l'intensité du champ magnétique, au courant appliqué  $I$ , ainsi qu'à la constante de Hall  $R_H$  du dispositif (dépend de la géométrie).

$$V_H = R_H I B \quad (\text{I-2})$$

En connaissant cette constante, et en mesurant la tension de Hall, nous pouvons remonter au champ magnétique et donc à l'aimantation de l'échantillon qui est proportionnelle à celui-ci.

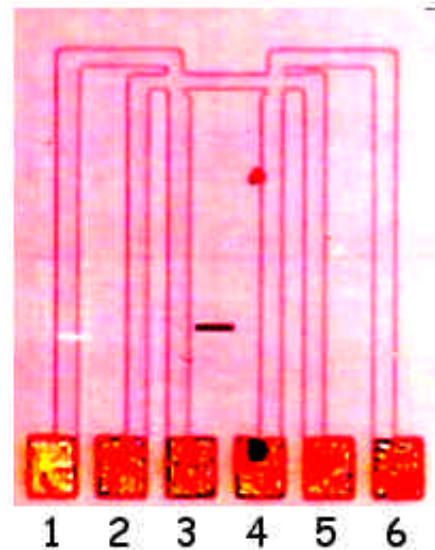
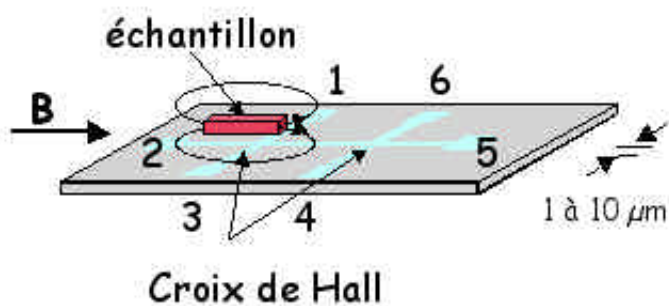


Figure I-3 : À gauche : vue schématique d'un réseau des croix de Hall. Le champ magnétique est appliqué dans le plan de la croix. Le dispositif est sensible au flux de fuite de l'échantillon, perpendiculaire au plan des croix. À droite : image obtenue par microscopie optique. On reconnaît les deux croix lithographiées et les six plot en or, destinés à la prise des contacts électriques. Les croix sont alimentées en courant par les contacts 2 et 5. Le signal correspondant au moment magnétique de l'échantillon est  $V_1 - V_3 + V_4 - V_6$ , où  $V_i$  est le potentiel du plot  $i$ .

Les croix sont réalisées par Dominique Mailly au LPN à Marcoussis. Une photo d'une telle microsonde est présentée dans la Figure I-3. Dans la géométrie qu'on utilise, le magnétomètre à sonde de Hall contient deux sondes identiques. L'échantillon à mesurer est placé dans le voisinage de l'intersection des pistes (appelée zone active) d'une seule sonde. Il est fixé à l'aide d'une goutte de graisse, qui facilite aussi la thermalisation du cristal. Le dispositif est sensible au flux de fuite de l'échantillon, perpendiculaire au plan de la croix.

En général, le champ et les croix sont coplanaires ce qui n'induit pas de tension de Hall, mais le champ magnétique terrestre ou un faible écart au parallélisme induisent une petite tension. Il faut séparer la contribution du champ extérieur de celle créée par l'aimantation de l'échantillon que nous voulons mesurer. Le courant est injecté dans la piste horizontale par les contacts 2 et 5 et la tension de Hall est mesurée aux bornes des pistes verticales sur les contacts 1 et 3 pour une sonde et 4 et 6 pour l'autre. La différence entre les tensions mesurées aux bornes des deux croix donne la contribution du champ dû à l'échantillon.

L'acquisition des signaux se fait par l'intermédiaire d'une détection synchrone SR830DSP (Lock-in Amplifier). Le champ magnétique est appliqué par l'intermédiaire de trois bobines de Helmholtz, orthogonales et pilotées par trois alimentations indépendantes (champs maximaux de 7 T, 2 T et 0.7 T). Ce système permet d'explorer plusieurs configurations de champ avec une vitesse de balayage maximale de 1 T/s.

Les avantages de cette technique par rapport au micro-SQUID sont la gamme de température dans laquelle elle fonctionne et la possibilité d'appliquer du champ magnétique perpendiculaire au plan de la croix. Par contre, la sensibilité est plus faible que celle du micro-SQUID.

**Rq un peu plus de détail sur la détection synchrone**



### I.3. Magnétomètre conventionnel à SQUID

Le SQUID-rf Quantum Design, récemment installé au laboratoire, est un appareil très performant, capable de mesurer des très faibles signaux de l'ordre de  $10^{-8}$  emu. Avec ce dispositif, on peut faire des mesures en deux modes différents : DC ou AC. Il travaille dans la gamme des températures de 1,7 K à 400 K, avec des fréquences pour le mode AC  $f < 1500$  Hz, et un champ maximal de  $|H_z| < 5$  T.

Pour réduire le bruit de mesure, les bobines de détection sont arrangées selon une disposition de gradiomètre du deuxième ordre – deux jeux de bobines, séparées de 1,5 cm, et montées en opposition selon une configuration – + + –. Ce dispositif est présenté dans la Figure I-4, ainsi que le signal détecté par le SQUID lorsqu'un dipôle magnétique est déplacé entre les bobines de détection.

Le principe de fonctionnement du SQUID est simple. D'un côté le SQUID est couplé aux bobines de détection, sensibles au champ de fuite de l'échantillon mesuré, et de l'autre côté il est relié via un résonateur (particularité de SQUID-rf) à un amplificateur opérationnel. Ce dernier est lui-même connecté à une boucle de rétroaction qui commande un flux de compensation. On utilise une première détection synchrone pour imposer un asservissement de tension aux bornes de SQUID.

L'appareil permet d'utiliser deux techniques distinctes pour la mesure des signaux quasi-statiques : une extraction conventionnelle et une mesure à échantillon vibrant, associée à une détection synchrone. En outre il permet des mesures de susceptibilité alternative aussi. Je vais brièvement décrire, par la suite, ces trois techniques distinctes.

#### I.3.1. Extraction conventionnelle

Une des deux têtes de mesure du SQUID – la tête DC – utilise un moteur pas à pas pour réaliser une extraction de l'échantillon sur une distance de l'ordre de 5-6 cm, à travers les bobines de détection. Trois algorithmes de mesure différents peuvent être utilisés pour mesurer le signal magnétique de l'échantillon : régression itérative au linéaire, ou encore un balayage complet. Une mesure est obtenue en moyennant les résultats de plusieurs extractions consécutives. Le nombre d'extractions est un paramètre variable, contrôlé par l'opérateur.

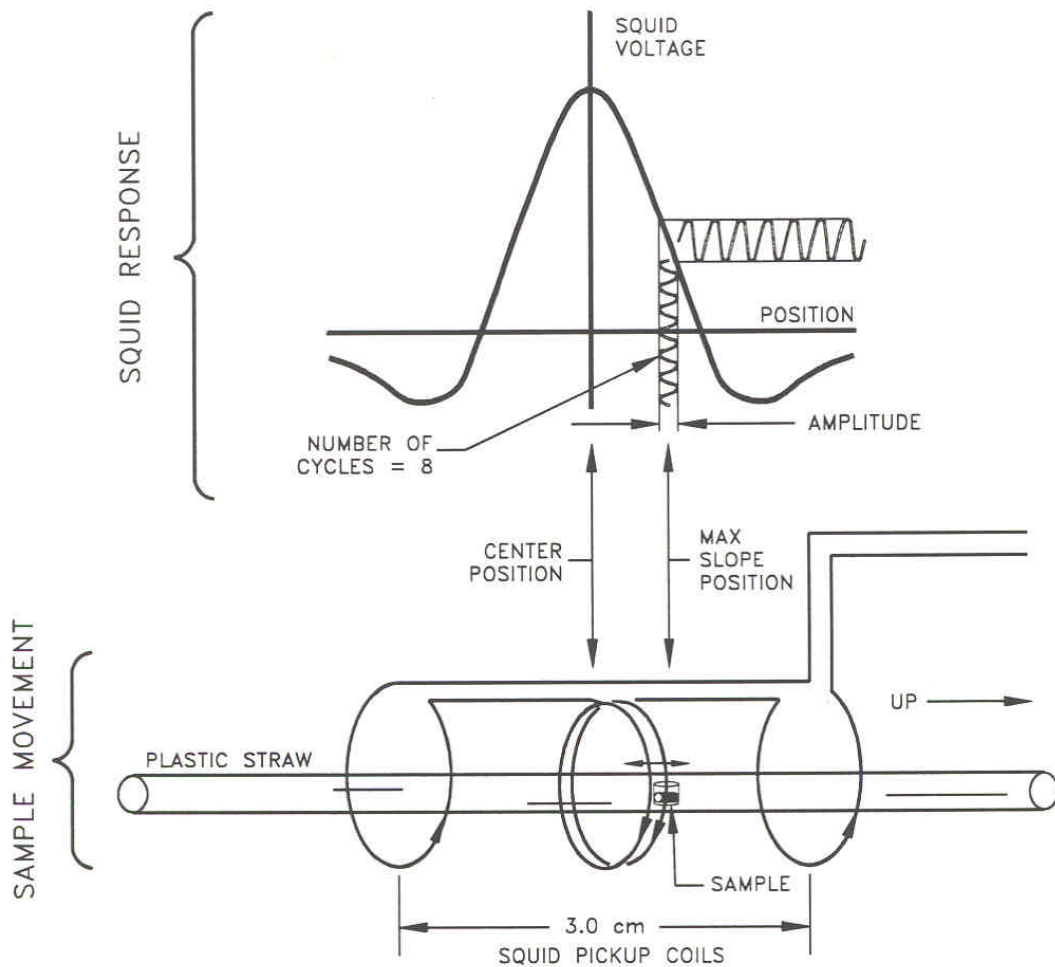


Figure I-4 : En haut – variation de la tension en sortie de la boucle de rétroaction lorsqu'un dipôle magnétique est déplacé le long de l'axe de révolution des bobines de détection. L'allure du signal est caractéristique de la configuration de bobines de mesure. Les petits signaux périodiques suggèrent une modulation du signal de sortie si l'échantillon effectue des oscillations sinusoïdales de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement. Remarquons que si l'échantillon est au voisinage d'un point d'inflexion, la fréquence de la réponse périodique de SQUID est égale à la fréquence de vibration. En revanche, si on choisit comme point de travail le maximum, la réponse est à une fréquence double. En bas : les bobines de détection sont montées dans une configuration de type gradiomètre du deuxième ordre. Les deux enroulements centraux sont montés en opposition par rapport aux bobinages externes. D'après la documentation du SQUID-rf MPMS Quantum Design.

### **I.3.2. Susceptibilité alternative**

La même tête d'extraction – la tête DC – permet de mesurer précisément la réponse dynamique d'un échantillon donc la susceptibilité alternative. Le champ d'excitation ( $H < 4$  Oe,  $f < 1500$  Hz) est créé par un bobinage solidaire du circuit de détection, pour réduire le bruit de mesure.

La mesure est une mesure en deux points. Pour la première partie de la mesure, l'échantillon est placé au voisinage d'une des bobines de détection extérieures (dans un minimum de la courbe de réponse de la Figure I-4). La détection synchrone génère un signal à la fréquence d'excitation  $f$  qui compense le flux périodique induit par l'échantillon et la bobine d'excitation dans les bobines de mesure. Dans un deuxième temps, l'échantillon est placé au centre des bobines de détection, où il produit un signal deux fois plus important et de signe opposé. La deuxième détection synchrone compense toujours le flux produit par la bobine d'excitation. De cette façon, on mesure seulement le signal de l'échantillon, en phase et en quadrature de phase par rapport à l'excitation.

### **I.3.3. Echantillon vibrant**

L'appareil comporte une deuxième tête de mesure – la tête RSO. Le principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon autour du centre des bobines de détection (c'est à dire autour du maximum de la courbe de réponse) ou au voisinage du point de compensation de l'un des deux bobinages de Helmholtz. Le grand avantage de cette technique est de réduire le bruit d'une part grâce à la détection synchrone, d'autre part grâce au fait qu'on ne sonde plus les bords de la courbe de réponse, source de bruit dans le cas des mesures par extraction conventionnelle.

### **I.3.4. Conclusion**

Un désavantage de cette technique est l'impossibilité de tourner le champ et de mieux orienter l'échantillon, une fois dans l'appareil. La direction du champ magnétique appliqué ainsi que la direction de mesure sont identiques et prédéfinies par la géométrie du bobinage. Un autre désavantage de cette technique est l'impossibilité de faire des mesures dynamiques (pour différentes vitesses de balayage du champ) : les mesures sont quasi-statiques.

## I.4. Comparaison des trois techniques

J'ai donc détaillé dans les paragraphes précédents le principe de fonctionnement des trois techniques utilisées pendant ma thèse : le micro-SQUID, les sondes de Hall et le SQUID classique. Je vais finir ce chapitre par une analyse comparative des qualités et défauts caractérisant ces trois techniques.

Ainsi, le SQUID classique n'a pas la sensibilité nécessaire pour mesurer des monocristaux d'aimants moléculaires. Il ne descend pas non plus, en dessous de 1,8 K, donc il n'a pas accès au régime purement quantique, caractéristique du retournement de l'aimantation par effet tunnel. Par contre, grâce à son mode AC, le SQUID classique nous permet de faire des mesures de susceptibilité alternative.

Pour mesurer avec une grande sensibilité des monocristaux et dans la gamme des basses températures, on fait donc appel aux autre deux techniques : le micro-SQUID et les croix de Hall. Par ailleurs ces dispositifs sont équipés de systèmes de dilution, ce qui nous permet de descendre bien plus bas en température (typiquement jusqu'à 40 mK).

La principale différence entre un SQUID classique et le micro-SQUID consiste dans le fait que le SQUID classique utilise un système de transformateur, ou de bobine d'induction, alors que le micro-SQUID est directement couplé à l'échantillon. Cela a plusieurs conséquences :

- 1) On n'est pas limité par le temps de réponse du système inductif - avec le micro-SQUID on a la possibilité de faire des mesures dynamiques, pour différentes vitesses de balayage du champ appliqué (jusqu'à qqs. 10 T/s) ;
- 2) On observe le champ proche de l'échantillon, et non pas une valeur moyenne du champ

**Tableau I-3 : Tableau récapitulatif pour comparer les deux techniques : micro-sonde de Hall et micro-SQUID. Les (+) indiquent des qualités et les (-) des défauts.**

Micro sonde de Hall		Micro-SQUID	
Basé sur la force de Lorentz		Basé sur la quantification du flux	
Taille des échantillons de qqs $\mu\text{m}$ .	+ +	Taille des échantillons de qqs $\mu\text{m}$ .	
Sensibilité : $10^{-10}$ $10^{-15}$ emu	- +	Sensibilité : $10^{-12}$ $10^{-17}$ emu	
Gamme de températures large 0,035 K à 300 K	+ -	Gamme de températures restreinte 0,035 K à 6 K	
Champ magnétique important	+ -	Champ magnétique < 1,4 T	
Rotation du champ	+ +	Rotation du champ	
Réseau des croix	+ +	Réseau des SQUIDs	

lointain ;

- 3) La sensibilité est beaucoup plus importante ( $10^{-12}$  emu pour le micro-SQUID par rapport à  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  emu pour un SQUID classique).

D'autre part, les deux techniques - le micro-SQUID et les croix de Hall - ne sont pas complètement équivalentes. Le tableau récapitulatif Tableau I-3 est présenté pour comparer ces deux dispositifs. Ainsi le micro-SQUID a une sensibilité plus importante que les micro-sondes de Hall. Par contre, ces dernières peuvent être utilisées dans une gamme plus large de température. Elles supportent aussi des champs magnétiques transverses plus importants.

## Bibliographie

- [Abragam70] A. Abragam and B. Bleaney. Electronic paramagnetic resonance of transition ions. *Clarendon Press*, Oxford, (1970).
- [Affronte02] M. Affronte et al., *Phys. Rev. B.* **66**, 064408 (2002).
- [Alcalde04] N. Aliaga Alcalde et al, unpublished.
- [Alcalde04b] N. Aliaga Alcalde, thèse de doctorat, Université de Floride, Etas Unies (2003).
- [Anderson59] P. W. Anderson, Theory of magnétique exchange interactions-Exchange in insulators and semi-conducteurs. *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959)
- [Aullon98] G. Aullón, D. Bellamy; L. Brammer, E. A Bruton.; A. G. Orpen, *Chem. Commun.* 653 (1998).
- [Berry84] M.V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc. London A*, **392**, 45 (1984).
- [Bhaduri02] S. Bhaduri, M. Pink, K. Folting, W. Wernsdorfer, D.N. Hendrikson, G. Christou, *J. Chem. Soc*, soumis vers publication
- [Brillouin26] L. Brillouin, *J. Phys. (Paris)* **7**, 353 (1926).
- [Chiorescu00a] I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, and B. Barbara. Phonon-assisted relaxation in the quantum regime of Mn12-ac. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4807 (2000).
- [Chundnovsky94] E. M. Chundnovsky. Conservation of angular momentum in the problem of tunnelling of the magnetic moment. *Phys Rev Lett.* **72**, 3433 (1994).
- [Cohen-Tannoudji77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique. Hermann*, Paris, France, (1977).

- [Desiraju89] G. R. Desiraju, Crystal Engineering. *The Design of Organic Solids*: Elsevier: Amsterdam, (1989).
- [Desiraju96] G. R Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 441 (1996).
- [Dzialoshinski58] I. Dzialoshinski. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism and antiferromagnetics. *J.Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [Freytag00] M. Freytag, P. G Jones. *Chem. Commun*, 277 (2000).
- [Garg93] A.Garg, *Europhys.Lett.* **22** ,205 (1993).
- [Gatteschi03] D. Gatteschi and R. Sessoli. Single-Molecule Magnets Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew.Chem.* **42** ,268 (2003).
- [Gaudin02] G. Gaudin, P Gandit, J. Chaussy, R. Sessoli. Magnetic field dependent thermodynamic of Fe<sub>8</sub> single crystal in the thermally activated regime, *J. Magn. Magn. Mat.* **242**, 915 (2002).
- [Giraud01] R. Giraud, W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. M. Tkachuk , B. Barbara. *Pys. Rev. Lett.* **87**, 057203 (2001).
- [Giraud03] R. Giraud, A. M. Tkachuk, B. Barbara. Quantum dynamics of atomic magnets: cotuneling and dipolar biased tunnelling. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257204-1(2003).
- [Hendrickson92] D.N. Hendrickson et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2455 (1992).
- [Hernandez96] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, R. Ziolo. Field tuning of thermally activated magnetic quantum tunnelling in Mn<sub>12</sub>-ac molecules. *Europhys. Lett.* **35**, 301 (1996).
- [Hernandez97] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo. Evidence for resonant tunnelling of magnetisation in Mn<sub>12</sub> ac complex. *Phys. Rev. B.* **55**, 5858 (1997)
- [Hill03] S. Hill, R. S . Edward, N. Aliaga-Alcade, G. Christou. Quantum coherence in an exchange-coupled dimer of single-molecule magnets. *Science*, **302**, 1015 (2003).
- [Hou03] J-M Hou, M-L Ge. A two-qubit quantum logic gate in molecular magnets. *Condmate* 0312180 v1.

- [Hu03] J-M Hu, Z-D Chen, S-Q Shen. Quantum tunnelier of two coupled single-molecular magnets. *Phys. Rev. B* **68**, 104407 (2003).
- [Jahn37] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states , I orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond.* **A161**, 220-235 (1937).
- [Jahn38] H. A. Jahn. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, II orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond.* **A164**, 117 (1938).
- [Jeffrey91] G. A. Jeffrey. & W. Saenger. *Hydrogen bonding in biological structures*; Springer: Berlin (1991).
- [Jones98] P. F. Jones, G. Ahrens. *Chem. Commun.* 2307 (1998).
- [Kim03a] G-H Kim. *Phys. Rev. B* **67**, 024421 (2003).
- [Kim03b] G-H Kim. Tunneling in a single molecular magnet via anisotropic exchange interaction. *Phys. Rev. B* **68**, 144423 (2003).
- [Korenblit78] I. Ya. Korenblit and E.F. Shender. Low-temperature properties of amorphous magnetic materials with random axis of anisotropy. *Sov. Phys. JETP* **48**, 937 (1978).
- [Kramers26] H. A. Kramers, *Z. Phys.* **39**, 826 (1926).
- [Landau32] L. D. Landau. Zur theorie der energie bertragung. II. *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46-51 (1932).
- [Lee00] S.Y. Lee, S. K. Yoo, *Phys. Rev. B* **38**, 518 (2000).
- [Liu02] J. Liu, B. Wu, L. Fu, R. B. Diener, Q. Niu. Quantum step hights in hysteresis loops of molecular magnets. *Phys. Rew. B* **65**, 224401 (2002).
- [Luis98] F. Luis, J. Bartolomé, and J. F. Fernandez. Resonant magnetic tunneling through thermally activated states. *Phys. Rev. B* **57**, 505 (1998).
- [Marvaud03a] V. Marvaud, A. Sculler, C. Decroix, J. Vaisserman, C. Guyard-Duhayon, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem Eur. J.* **9**, 1677 (2003).
- [Marvaud03b] V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyèras, J. Vaisserman, C. Guyard-Duhayon, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem Eur. J.* **9**, 1692 (2003).



- [Marvaud04a] V. Marvaud, A. Sculler, F. Tuyères, J. Vaisserman, C. Guyard-Duhayon, F. Fabrizini de Biani, M. Verdaguer, *Chem Eur. J.* soumis vers publication.
- [Marvaud04b] V. Marvaud, J. Vaisserman, C. Guyard-Duhayon, M. Verdaguer, en préparation.
- [Moriya60a] T. Moriya. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 28 (1960).
- [Moriya60b] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [Novak95] M. A. Novak, R. Sessoli. Ac susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound: Mn<sub>12</sub>ac. In L. Gunther and B. Barbara, editors, Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94, volume 301 of NATO ASI Series E: Applied Sciences, pages 171-188. Kluwer Academic Publisher (1995).
- [Ohm98a] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen. Local field dynamics in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules. *Eur. Phys. J. B* **6**, 195 (1998).
- [Ohm98b] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen. Non-exponential relaxation in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules. *J. Low Temp. Phys.* **113**, 1141 (1998).
- [Park02] K. Park, M.A. Novotny, N.S. Dalal, S. Hill, P.A. Rikvold. Role of dipolar and exchange interactions in the positions and widths of EPR transitions for the single-molecule magnets Fe<sub>8</sub> and Mn<sub>12</sub>. *Phys. Rev. B* **66**, 144409 (2002).
- [Park03a] K. Park, M. R. Pederson, S. L. Richardson, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou. DFT calculation of the intermolecular exchange interaction in the magnetic Mn<sub>4</sub> dimer. *Phys. Rev. B* **020405(R)** (2003).
- [Park03b] K. Park, M.A. Novotny, N.S. Dalal, S. Hill, P.A. Rikvold, S. Bhaduri, G. Christou, D.N. Hendrickson. Defects, tunneling, and EPR spectra of single-molecule magnets. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **746**, Q1.3.1-Q1.3.12 (2003).
- [Pederson99] M. R. Pederson and S. N. Khanna. Magnetic anisotropy for spin tunnelling in Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> molecules. *Phys. Rev. B.* **58**, 9566-9572 (1999).

- [Prokof'ev93] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Giant spins and topological decoherence: a hamiltonian approach. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L663 (1993).
- [Prokof'ev96] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Quantum relaxation of magnetisation in magnetic particles. *J. Low Temp. Phys.* **104**, 143 (1996).
- [Prokof'ev98] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Low-temperature quantum relaxation in a system of magnetic nanomolecules. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794 (1998).
- [Prokof'ev00a] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Theory of the spin bath. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 669 (2000).
- [Prokof'ev00b] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Spin bath-mediated decoherence in superconductors. cond-mat/0006054.
- [Raymo01] F. M. Raymo, M. D. Bartberger, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9254 (2001).
- [Sangregorio97] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi. Quantum tunneling of magnetization in an iron ion cluster nanomagnet. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645 (1997).
- [Schilling95] R. Schilling. Quantum spin-tunneling: a path integral approach. In L. Gunther and B. Barbara, editors, Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94, **301** of NATO ASI Series E: *Applied Sciences*, 59. Kluwer Academic Publisher (1995).
- [Scuiller96] A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorazkin, J.-L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.* **20**, 1 (1996).
- [Sorace03] L. Sorace, W. Wernsdorfer, C. Thirion, A.-L. Barra, M. Pacchioni, D. Mailly, B. Barbara. Photon-assisted tunneling in a Fe<sub>8</sub> Single-Molecule Magnet. cond-mat/0304274 (2003).
- [Stückelberg32] E.C.G. Stückelberg. *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1932).
- [Su03] Y. Su, R. Tao. Field-tuned quantum tunnelling in the supramolecule dimer (Mn<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* **68**, 024431 (2003).
- [Tiron03a] R. Tiron et al Hexacyanometalate molecular chemistry: Trinuclear CrNi<sub>2</sub> complexes: MicroSQUID magnetisation studies of intermolecular interactions. *Polyhedron* **22**, 247-2433 (2003).

- [Tiron03b] R. Tiron, W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcade, G. Christou. Quantum tunneling in a three dimensional network of exchange coupled single-molecule magnets. *Phys. Rev. B* **68**, 140407 (2003).
- [Tiron03c] R. Tiron, W. Wernsdorfer, D. Foguet-Albiol, N. Aliaga-Alcade, G. Christou, Spin quantum tunneling via entangled states in a dimer of exchange coupled single-molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227203 (2003).
- [Verdaguer99] M. Verdaguer et al., *Coord. Chem. Rev.* **190**, 1023 (1999).
- [Villain00] J. Villain and A. Fort. Magnetic tunneling told to ignorants by two ignorants. *Eur. Phys. J. B* **17**, 69 (2000).
- [Vorstrikova00] K. E. Vorstrikova, D. Luneau, W. Wernsdorfer, P. Rey, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 718 (2000).
- [Wernsdorfer96] W. Wernsdorfer. Magnetometrie a micro-SQUID pour l'etude de particules ferromagnetiques isolees aux echelles sub-microniques. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1996).
- [Wernsdorfer97] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, D. Boivin, H. Pascard, and D. Mailly. Experimental evidence of the Neel-Brown model of magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- [Wernsdorfer99a] W. Wernsdorfer and R. Sessoli. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science* **284**, 133 (1999).
- [Wernsdorfer99b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, and D. Gatteschi. Nuclear spin driven resonant tunnelling of magnetisation in Mn<sub>12</sub> acetate. *EuroPhys. Lett.* **47**, 254 (1999).
- [Wernsdorfer99c] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Roberta, D. Mailly, C. Paulsen. Observation of the distribution of molecular spin states by resonant quantum tunneling of the magnetization. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3903 (1999).
- [Wernsdorfer00a] W. Wernsdorfer, I. Chiorescu, R. Sessoli, D. Gatteschi, and D. Mailly. Quantum phase interference in magnetic molecular clusters. *Phys. B* **284-288**, 1231 (2000).

- [Wernsdorfer00b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, and D. Maily. Landau-Zener method to study quantum phase interference of Fe<sub>8</sub> molecular nanomagnets. *J. Appl. Phys.* **87**, 5481 (2000).
- [Wernsdorfer00c] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen. Effects of nuclear spins on the quantum relaxation of the magnetisation for the molecular nanomagnets Fe<sub>8</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2965 (2000).
- [Wernsdorfer00d] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia. Non adiabatic Landau Zener tunneling in Fe<sub>8</sub> molecular nanomagnets. *Europhys. Lett.* **50**, 552 (2000).
- [Wernsdorfer01a] W. Wernsdorfer. *Adv. Chem. Phys.* **118**, 99 (2001).
- [Wernsdorfer02a] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D.N. Hendrickson and G. Christou. Exchange-biased quantum tunneling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. *Nature (London)* **416**, 409 (2002).
- [Wernsdorfer02b] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou, D.N. Hendrickson. Spin-parity dependent tunneling of magnetization in single-molecule magnets. *Phys. Rev. B* **65**, 180403(R) (2002).
- [Wernsdorfer02c] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D.N. Hendrickson. Quantum phase interference (Berry phase) in single-molecule magnets of Mn<sub>12</sub>. *J. Appl. Phys.* **91**, 7164 (2002); cond-mat/0109066.
- [Wernsdorfer02d] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D.N. Hendrickson, G. Christou. Spin-spin cross-relaxation in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **89** 197201 (2002).
- [Wernsdorfer04a] W. Wernsdorfer et al, en préparation.
- [Wernsdorfer04b] W. Wernsdorfer, A. Mueller, D. Maily, B. Barbara, Resonant photon absorption in the low spin molecule V<sub>15</sub>. *cond-mat/0404410* (2004).
- [Wentzel26] G. Wentzel. *Z. Phys.* **38**, 518 (1926).
- [Xu96] C. Xu et al. *Organometallics* **15**, 3972 (1996).
- [Yamaguchi02] A. Yamaguchi et al., *J. Phys. Soc. Jpn* **71**, 414 (2002).
- [Zener32] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137**, 696 (1932).