

Première partie

Théorie

Chapitre 1

Le Magnétisme Moléculaire

Pour classer une molécule en tant qu'aimant moléculaire, il faut qu'elle possède un moment magnétique non nul. Celui-ci peut être de spin, orbital ou bien les deux. Il faut de plus, que ce moment magnétique est une orientation préférentielle. Cela se traduit par l'existence d'un axe facile, c'est à dire deux orientations qui correspondent à un minimum d'énergie. Ces deux conditions sont les conditions minimales à remplir pour parler d'aimant moléculaire. Mais pour mettre en évidence ces propriétés, il faut qu'il soit possible de les mesurer. Autrement dit, l'anisotropie doit être suffisamment forte pour que l'énergie thermique ne puisse pas retourner l'aimantation.

Cependant, l'aimant moléculaire que l'on vient de décrire n'est pas vraiment "sexy" pour reprendre les termes de Wolfgang Wernsdorfer. Ce que l'on souhaite aussi, c'est pouvoir mettre en évidence des phénomènes quantiques tel que le retournement de l'aimantation par effet tunnel (ou Quantum Tunneling of the Magnetization - QTM) ou bien encore la phase de Berry. Ceci n'est possible que s'il existe, en plus de l'axe facile, un plan difficile. En effet, comme nous le verrons dans la suite, la présence d'un plan difficile entraîne un couplage entre les différents états magnétique de la molécule.

De plus, le spin électronique n'est pas toujours l'unique acteur du magnétisme moléculaire. Il arrive parfois que le spin nucléaire, au travers du couplage hyperfin, joue un rôle majeur dans les phénomènes quantique et les propriétés magnétiques mesurés.

Afin de comprendre la physique associé aux aimants moléculaires, on peut donc procéder par étape. On peut tout d'abord décrire l'origine physique du moment magnétique d'une molécule. On peut ensuite introduire la notion d'axe facile et voir comment cette notion se traduit dans le formalisme quantique. On peut ensuite aborder la notions de plan difficile, son origine et ces conséquences. Enfin, une description des interaction entre spin électronique et spin nucléaire est nécessaire pour décrire de la façon la plus complète

certaines aimants moléculaire, à base de lanthanide notamment.

1.1 L'origine du moment magnétique

Nous l'avons déjà dit, pour qu'une molécule puisse être appelé aimant moléculaire, il faut tout d'abord qu'elle possède un moment magnétique non nul. Pour arriver à ce résultat, on peut adopter deux stratégies. La première consiste à synthétiser une molécule composé de plusieurs atomes magnétique qui vont interagir entre eux, par l'intermédiaire des ligands, pour donner un moment magnétique résultant non nul. La deuxième technique consiste à n'utiliser qu'un atome métallique magnétique que l'on va venir entourer de ligands non magnétiques.

1.1.1 La solution a plusieurs centres

Cette solution a été la première adopté dans le domaine du magnétisme moléculaire. Elle a permis notamment de synthétiser la désormais célèbre molécule de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ (cf Fig.1.1). Cette dernière est composé de douze atomes de Manganèse et autant d'atomes d'oxygène (qui constituent le coeur magnétique) ainsi que des ligands organiques. Les huit atomes de manganèse en périphérie, de part leur interaction, sont parallèles les uns aux autres. Chacun d'eux possédant un spin $S = 2$, on se retrouve avec un spin total $S = 16$. Les trois atomes situés au centre du coeur magnétique sont également alignés entre eux pour un spin total de $S = 6$ (pour chaque manganèse $S = 3/2$). Ces deux groupes étant antiparallèle l'un par rapport à l'autre, on obtient un spin total de $S = 10$. Dans cet exemple, les atomes d'oxygène jouent un rôle majeur au travers de l'interaction dite de "super échange" qui lie les différents atomes de manganèses entre eux.

1.1.2 La solution de l'ion métallique unique

Dans ce deuxième type d'aimants moléculaires, le moment magnétique total ne dépend que de celui de l'ion qui la compose. Cet ion va être ensuite inséré dans un ligand pour former un aimant moléculaire. Contrairement à ce qui a été présenté précédemment, le moment magnétique total ne dépend donc pas des interactions entre différents centres magnétique. On peut d'ores et déjà y voir un signe de robustesse, ce type d'aimant moléculaire étant par construction, moins sensible à une déformation de sa structure (cf chapitre précédent avec l'effet Jahn-Teller). Parmi les molécules les plus étudiées, on trouve le "double-decker" (nommé en référence aux avions à deux ailes) où plusieurs ion

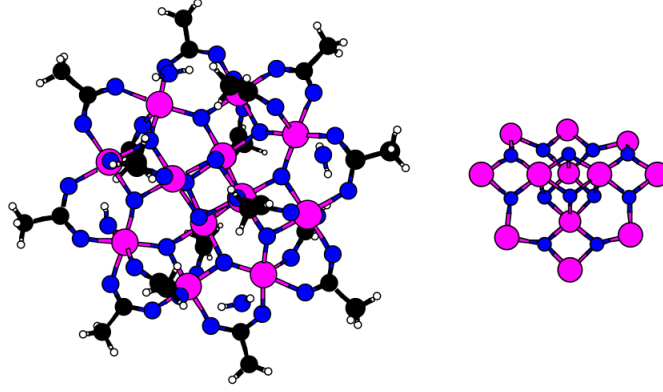


FIGURE 1.1 – Sur la gauche, la molécule de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. Sur la droite, le centre magnétique $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$. Les quatre manganèses internes de spin $S = 3/2$ sont antiparallèles aux huit manganèses de spin $S = 2$ situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est $S = 10$ (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

peuvent être choisi comme centre magnétique. Dans notre cas, nous utiliserons le TbPc_2 où terbium "double-decker".

1.2 Hamiltonien d'un aimant moléculaire "standard"

1.2.1 L'axe facile

Comme nous le disions plus haut, le ligand a aussi une influence sur le magnétisme de la molécule. Cette influence peut être prise en compte par l'introduction d'un champ de ligand. Son origine est purement Coulombienne et dépend très fortement des symétrie du système. On utilise pour rendre compte de ce phénomène les opérateurs de Stevens rappelé en annexe. Pour notre introduction, nous allons nous concentrer sur le terme le plus simple qui peut introduire un axe facile à savoir :

$$E_{ani} = -DS_z^2$$

où D est le paramètre d'anisotropie, S_z la composante en z du moment magnétique et E_{ani} la modification de l'énergie du système du à cette anisotropie. Si $D > 0$, nous avons à faire à un axe difficile et le moment magnétique se trouvera de préférence dans le plan perpendiculaire à l'axe z . Si $D < 0$, nous avons un axe facile et le moment magnétique sera aligné le long de l'axe z .

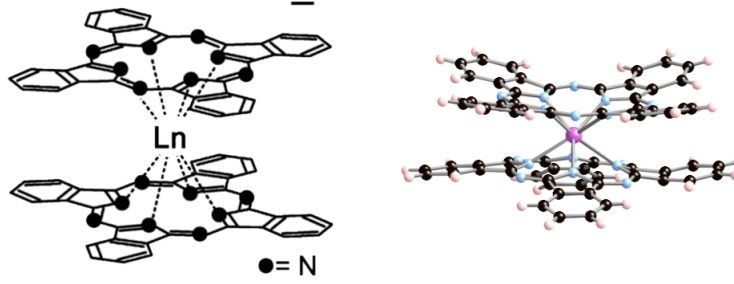


FIGURE 1.2 – A gauche, structure générale d'un "double decker" à base de Lanthanide (noté Ln - tiré de Ishikawa, Single molecule magnet with single lanthanide ion). A droite, vu d'artiste de cette même molécule. Les atomes d'azote sont représentés en bleu, ceux de carbone en noir, ceux hydrogènes en beige et l'atome lanthanide en mauve

1.2.2 Le plan difficile

De même que nous pouvons avoir un axe facile(ou difficile), on peut également rencontrer un plan difficile(ou facile). Il peut être exprimé deux façons rigoureusement équivalente :

$$E_{plan} = E(S_x^2 - S_y^2)$$

ou bien encore

$$E_{plan} = \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) \quad (1.1)$$

où S_x et S_y sont les projection du moment magnétique dans le plan (x, y) , S_+ et S_- les opérateurs création anihilation, E est le paramètre d'anysotropie et E_{plan} l'énergie associé à la présence d'un plan difficile. La présence des termes création anihilation n'est pas sans conséquence sur le système. En effet, ces termes vont venir coupler les différentes valeur m_z . On verra plus tard quelles sont les conséquences d'un tel couplage.

1.2.3 L'effet Zeeman

Comme tout système magnétique, un aimant moléculaire est sensible au champ magnétique. Celui si va venir faire varier l'énergie du système de la valeur

$$E_{Zeeman} = g\mu_b \mathbf{BS}$$

ou E_{Zeeman} est l'énergie associée à l'effet Zeeman, g le facteur de Landé, μ_b le magnéton de Bohr, B le champ magnétique appliqué et S le moment magnétique du système. Si maintenant ce champ magnétique est appliqué selon l'axe z du système, cette expression devient :

$$E_{Zeeman} = g\mu_b B S_z$$

1.2.4 La cas du Fe_8

Si l'on synthétise ce qui vient d'être présenté, un aimant moléculaire soumis à un champ magnétique B appliqué suivant l'axe z possède l'hamiltonien suivant :

$$E = -DS_z^2 + \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) + g\mu_b B S_z \quad (1.2)$$

Nous allons maintenant appliquer cet hamiltonien à l'étude d'un aimant très utilisé dans les expériences relatives au magnétisme moléculaire : le Fe_8 . Nous avons déjà vu l'influence de l'effet Zeeman et de l'axe facile sur le spectre en énergie d'un système. Ici, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la présence d'un plan difficile et voir comment se plan vient perturber le système. Nous avons donc tracé le diagramme Zeeman de la molécule de Fe_8 en ne tenant pas compte de la présence d'un plan facile et ensuite en l'introduisant dans l'hamiltonien du système. On constate tout d'abord une altération forte de l'allure générale du diagramme Zeeman. Mais plus important que cela, nous voyons apparaître des zones où, au lieu de se croiser, les niveaux d'énergie ont l'air de "s'éviter" : on parle d'anti-croisement. La présence de ces anti-croisements témoigne du couplage entre les différents états de l'aimantation du système. Nous allons à présent étudier les conséquences d'un tel couplage.

1.2.5 les anti-croisement

Au niveau d'un anti-croisement, les états propres du système ne sont plus les états magnétiques (S, S_z) mais plutôt une combinaison de ces états. Si l'on se place loin de l'anti-croisement, les états m et m' sont les états propres du système. Mais plus on se rapproche de l'anti-croisement plus les états sont mélangés pour atteindre un maximum d'intrication quand la séparation en énergie entre les deux niveaux est minimale.

Lorsque l'on balaie le champ magnétique autour d'un tel anti-croisement, il y a une certaine probabilité de passer de l'état m à l'état m' et vice-versa. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zener qui dépend à la fois de la séparation minimale

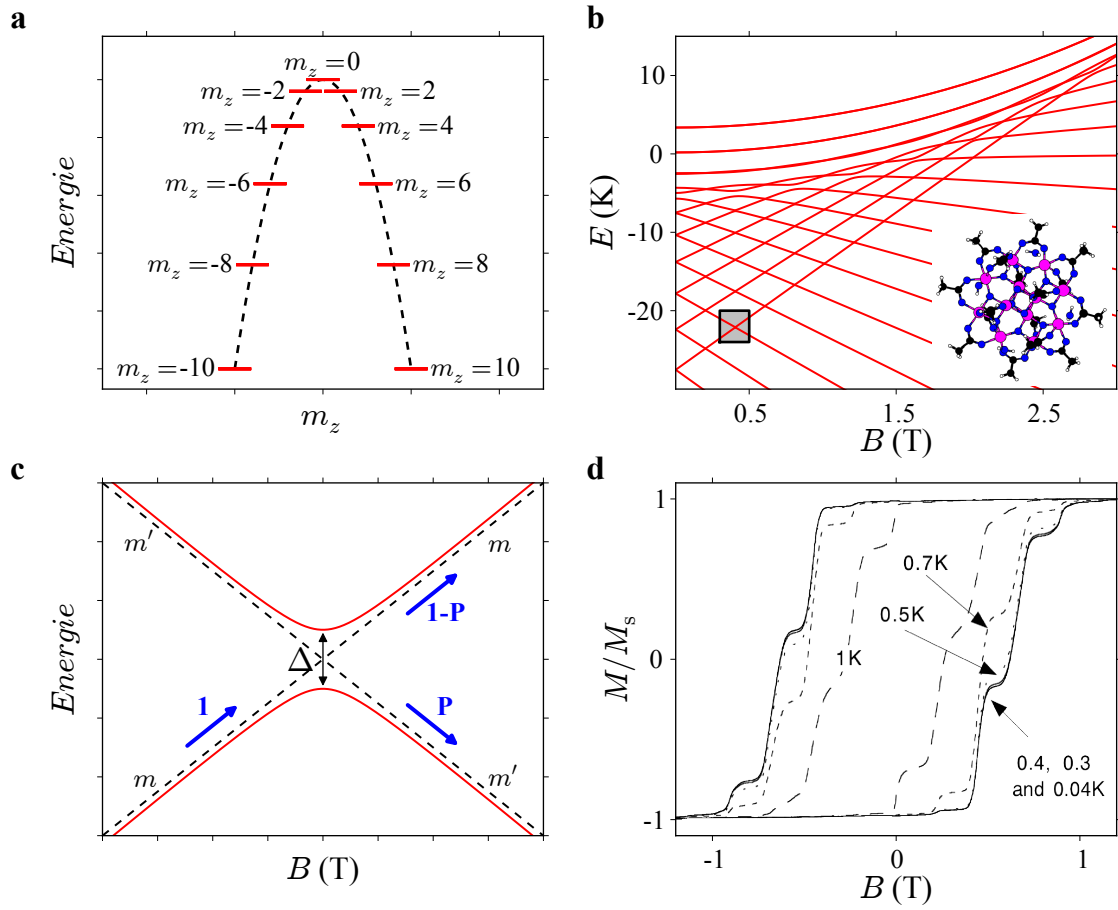


FIGURE 1.3 – Sur la gauche, la molécule de Mn₁₂-ac. Sur la droite, le centre magnétique Mn₁₂O₁₂. Les quatre manganèses internes de spin $S = 3/2$ sont antiparallèles aux huit manganèses de spin $S = 2$ situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est $S = 10$ (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

entre les deux niveaux ainsi que de la vitesse de balayage du champ magnétique. Cette probabilité peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = 1 - \exp \left(- \frac{\pi \Delta_{mm'}^2}{2\hbar g \mu_B |m - m'| \frac{dH_z}{dt}} \right) \quad (1.3)$$

ou P est la probabilité de passer de l'état m à l'état m' , $\Delta_{mm'}$ l'écart minimum en énergie entre les deux niveaux, $\frac{dH_z}{dt}$ la vitesse de balayage en champ magnétique. On constate tout d'abord que si la vitesse est très faible, la probabilité de passer d'un état à l'autre est de 1. On retrouve ici le théorème adiabatique. A l'autre bout de l'échelle, si je balaie très rapidement le champ magnétique cette probabilité devient nulle. Tout se passe comme si l'on avait été si vite que le système n'avait pas eu le temps de "sentir" l'anti-croisement.

1.3 Le Terbium double-decker ou TbPc₂

1.3.1 Origine du moment magnétique

Le terbium double-decker est un aimant moléculaire dont le moment magnétique est dû à un centre magnétique unique : l'ion Tb³⁺. L'atome de Terbium possède un noyau relativement lourd et le couplage spin orbite joue donc un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de ce dernier. Le moment magnétique fondamental total de cet ion peut être déterminé par un calcul relativement complexe. La théorie donne un moment total $J = 6$ pour l'état fondamental ainsi qu'une séparation en énergie de plusieurs milliers de Kelvin entre celui-ci et le premier état excité $J = 5$. On peut donc sans trop de risque négliger les états excités et considérer uniquement la configuration $J = 6$. Ce moment provient du moment angulaire électronique ($L = 3$) ainsi que des six spins électroniques non appariés.

1.3.2 Hamiltonien

Le moment magnétique électronique

L'Hamiltonien relatif au TbPc₂ est beaucoup plus complexe que ce qui a été présenté précédemment. Il est pour cela plus pratique de faire appel aux opérateurs de Stevens afin d'obtenir une écriture plus concise. Cependant et de la même manière, on peut discerner une composante relative à l'axe facile et une seconde relative au plan difficile.

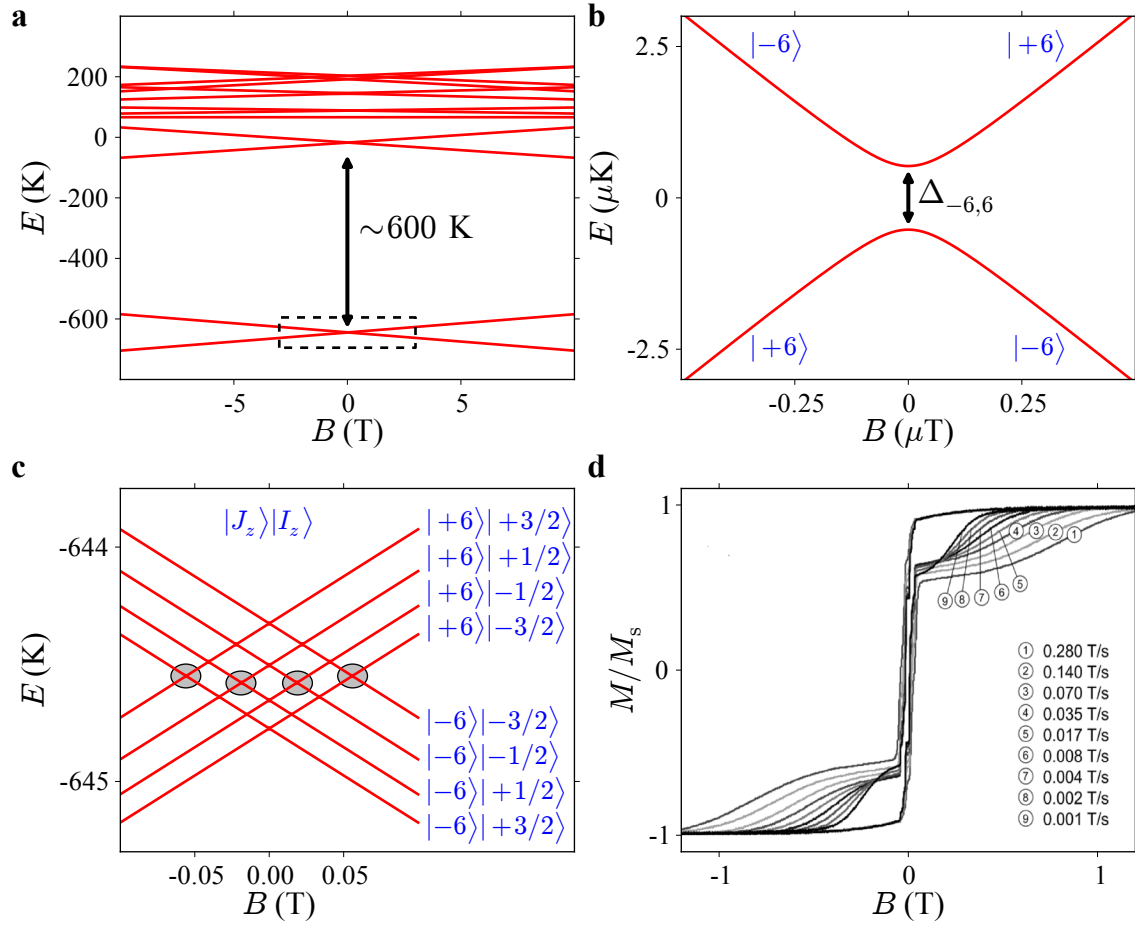


FIGURE 1.4 – Sur la gauche, la molécule de Mn₁₂-ac. Sur la droite, le centre magnétique Mn₁₂O₁₂. Les quatre manganèses internes de spin $S = 3/2$ sont antiparallèles aux huit manganèses de spin $S = 2$ situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est $S = 10$ (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

En ce qui concerne l'axe facile, l'Hamiltonien correspondant est le suivant :

$$H = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^2 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^2 \rangle O_6^0 \quad (1.4)$$

ou les différents O_i^0 sont les opérateurs de Stevens, A_i^0 les coefficients relatifs à la molécule de TbPc₂ et α , β et γ les coefficients introduits par Stevens. Les opérateurs O_i^0 sont basés sur des sommes d'opérateurs S_z^{2n} . Il s'agit donc d'un opérateur diagonal qui ne vient pas coupler les différents états de la base (J, J_z) entre eux. Le diagramme Zeeman correspondant est donné dans la Fig. ??a.

Si l'on s'arrête un temps sur les échelles d'énergie, on constate que les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ sont isolés des états excités par une énergie de plus de 400 K. Puisque nos expériences se font dans le domaine du sub-Kelvin, on peut dans notre traitement négliger les états excités et nous concentrer sur les deux états fondamentaux $J_z = \pm 6$.

Si l'on veut tenir compte de la présence d'un plan difficile, il faut introduire un dernier terme dont la forme est

$$H = \beta A_4^4 \langle r^2 \rangle O_4^4 \quad (1.5)$$

où la même notation a été utilisée. Ce dernier terme ne modifie pas l'allure générale du diagramme Zeeman. En revanche, il introduit un couplage entre les états $J_z = \pm 6$. On observe donc des anti-croisements comme le montre la figure ??b.

Le spin nucléaire

Les orbitales électroniques étant de type 4f, leur interaction avec le spin nucléaire doit être prise en compte. Dans le cas du terbium, le spin nucléaire est de $I = 3/2$. Du fait de sa forme allongée, il possède également un moment quadripolaire de sorte que l'Hamiltonien relatif au spin nucléaire est donné par :

$$H_I = P \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (1.6)$$

où P est le moment quadripolaire et un terme constant a été ajouté pour garder le barycentre des énergies sur zéro.

De plus, cet spin nucléaire interagit avec le moment magnétique électronique au travers de l'interaction hyperfine. Un terme rendant compte de cette interaction doit donc être introduit pour tenir compte de cette interaction. Son expression est simple et ne met en

jeux que le produit scalaire des deux spin :

$$H_{hf} = A_{hf} \mathbf{J} \mathbf{I} \quad (1.7)$$

où \mathbf{J} et \mathbf{I} sont respectivement le moment magnétique électronique et le spin nucléaire, A_{hf} étant la constante d'interaction hyperfine.

L'Hamiltonien de l'aimant moléculaire

Ces différents terme doivent bien sûr être inclus dans l'Hamiltonien total de l'aimant moléculaire. Cela donne, en reprenant la notion précédente

$$H = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^2 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^2 \rangle O_6^0 + \beta A_4^4 \langle r^2 \rangle O_4^4 + A_{hf} \mathbf{J} \mathbf{I} + P \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (1.8)$$

Les trois derniers terme n'agissent que comme une perturbation et l'allure générale présenté dans la figure ??a n'est pas altéré. On peut donc continuer à se concentrer sur les seuls états $J_z = \pm 6$. A cette échelle en revanche, les effets ne sont plus négligeable. En plus de l'anti-croisement introduit par la présence du plan difficile, le couplage hyperfin vient diviser les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ en deux jeux de quatre états, chacune de ces quatre états étant relatif à un état de spin nucléaire. De plus, pour un même état de spin nucléaire, l'anti-croisement entre les états de $J_z = \pm 6$ sont conservé. En revanche, seul des croisements sont observés pour les état de spin nucléaire différents. Ceci est clairement visible sur le diagramme Zeeman présenté dans la figure ??.