



# Etude de l'anisotropie magnétique dans des complexes moléculaires de $\text{Co}^{2+}$ par diffraction de neutrons polarisés

**Karl RIDIER**

Laboratoire Léon Brillouin (UMR12)  
CEA Saclay

**Béatrice GILLON, Grégory CHABOUSSANT,  
Dominique LUNEAU, Ana BORTA, Olga IASCO, Arsen  
GUKASOV,  
Hiroshi SAKIYAMA, Masahiro MIKURIYA**

**GDR MICO**

Mardi 19 Novembre 2013

# Plan de la présentation

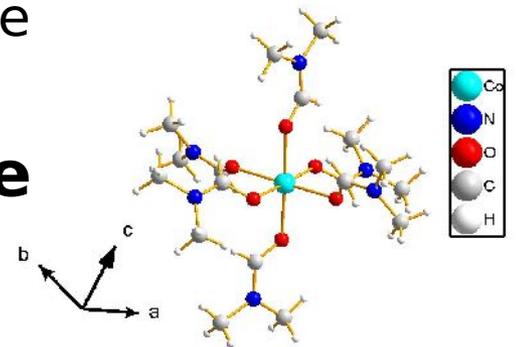
- **Quelques rappels**

- Pourquoi étudier l'anisotropie magnétique ?
- Origines de l'anisotropie magnétique dans les complexes de  $\text{Co}^{2+}$

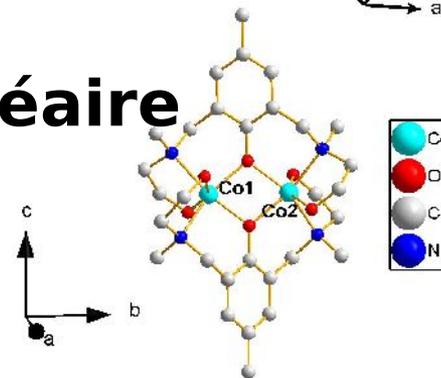
- **Diffraction de neutrons polarisés (DNP)**

- Principes de la technique
- Approche du tenseur de susceptibilité locale

- **Etude du complexe mononucléaire**  
 **$[\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6]$**



- **Etude du complexe dinucléaire**  
 **$[\text{Co}^{2+}2(\text{sym-hmp})_2]$**



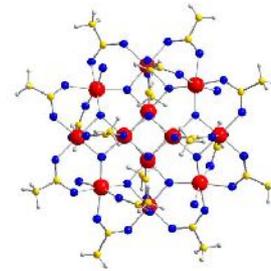
# Pourquoi étudier l'anisotropie magnéto-cristalline ?

- Intérêt grandissant dans le domaine du **magnétisme moléculaire** :
- L'anisotropie magnéto-cristalline est une **caractéristique essentielle des molécule-aimants** (Single-Molecule Magnets)

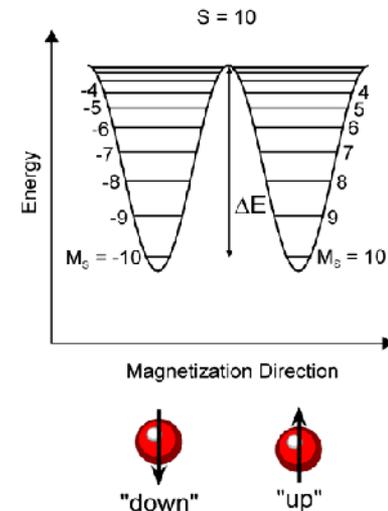
$$\Delta E = S^2 |D|$$

S : spin total de la molécule dans son état fondamental

D : paramètre uniaxiale de Zero-Field Splitting



**Mn12  
acétate**

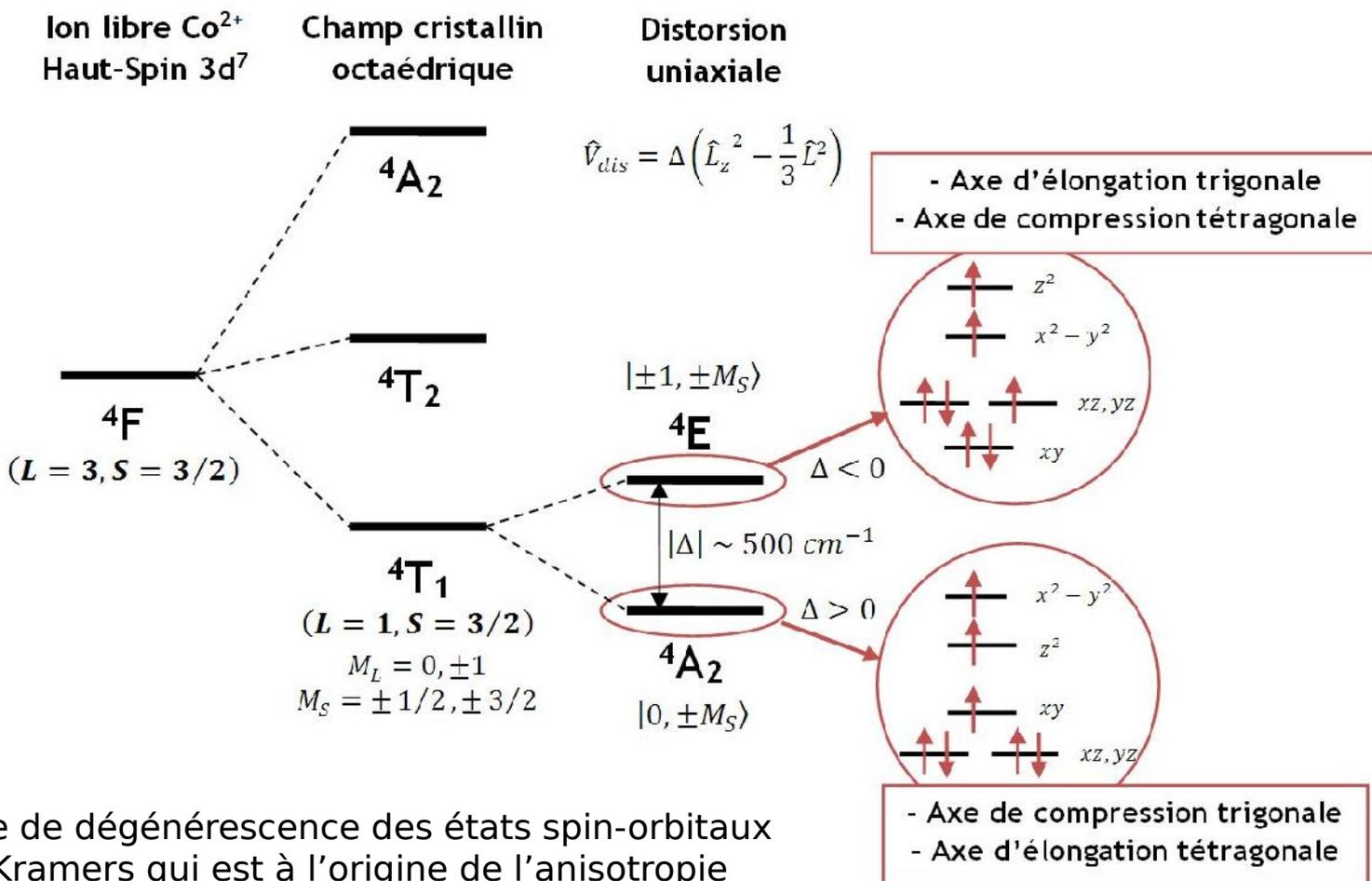


- D'un point de vue plus théorique : comprendre le lien qui existe entre l'anisotropie magnétique et les caractéristiques structurales de la molécule (environnement local des ions magnétiques).

➔ **Objectif** : **Prévoir et contrôler l'anisotropie magnéto-cristalline** afin d'optimiser le design de nouvelles molécule-aimants.

# Origines de l'anisotropie magnétique dans les complexes de $\text{Co}^{2+}$ Haut-Spin ?

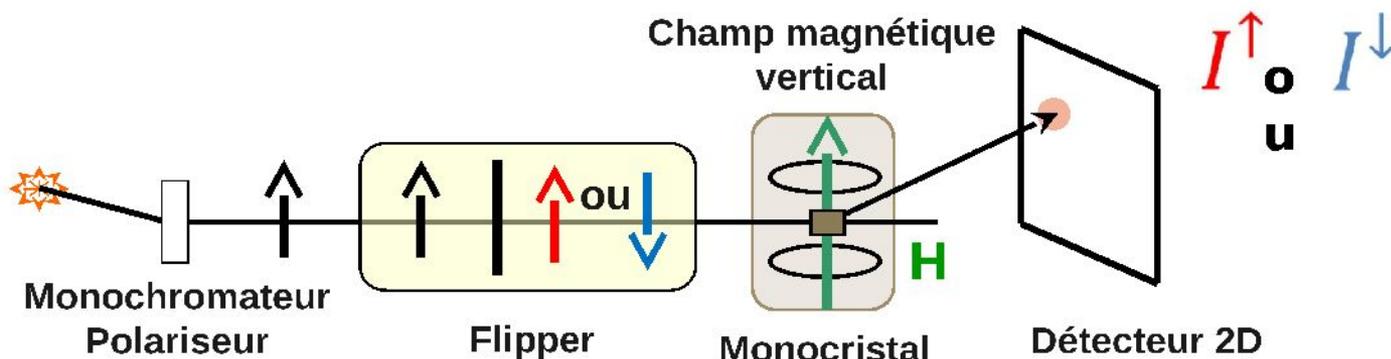
De manière générale, l'anisotropie magnéto-cristalline a pour origine les effets combinés du **champ électrique cristallin** et du **couplage spin-orbite**.



C'est la levée de dégénérescence des états spin-orbitaux en doublets Kramers qui est à l'origine de l'anisotropie magnétique dans les complexes HS  $\text{Co}^{2+}$ .

# Diffraction de neutrons polarisés (DNP)

Utilisation de la **diffraction de neutrons polarisés** pour étudier et **caractériser cette anisotropie magnétique** à l'échelle **atomique**.



Rapport de Flipping :

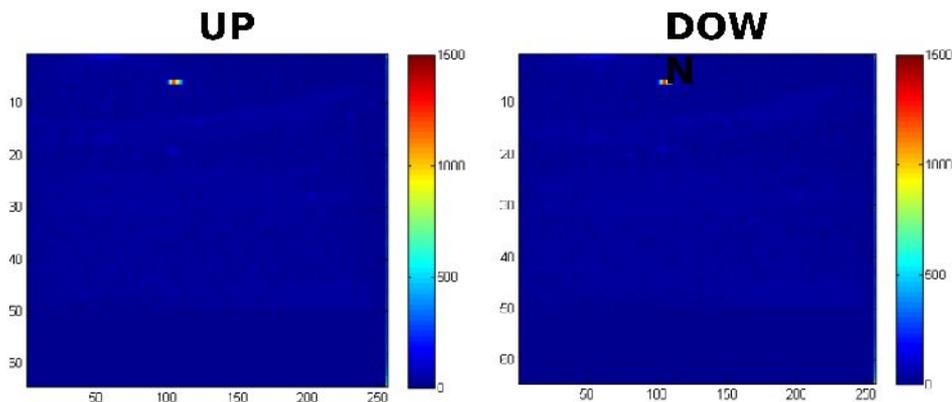
$$R(\vec{Q}) = \frac{I^\uparrow}{I^\downarrow} = \frac{F_N^2 + \vec{F}_{M\perp}^2 + \vec{P}^\uparrow \cdot (F_N^* \vec{F}_{M\perp} + \vec{F}_{M\perp}^* F_N)}{F_N^2 + \vec{F}_{M\perp}^2 + \vec{P}^\downarrow \cdot (F_N^* \vec{F}_{M\perp} + \vec{F}_{M\perp}^* F_N)}$$

Facteur de structure

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = \sum_k^{atoms} \vec{m}_k f_k(\vec{Q}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_k)$$

Facteur de structure nucléaire

Vecteurs polarisation "up" et "down"



# Approche du tenseur de susceptibilité locale

- Méthode fondée sur la définition d'un tenseur local de susceptibilité magnétique pour chaque atome magnétique de la maille (dans le régime de réponse linéaire) :

$$\vec{m} = \chi H$$

## Tenseur local de susceptibilité magnétique

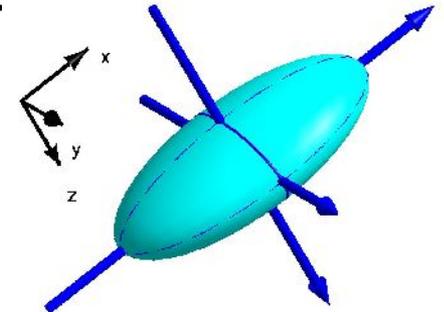
- Tenseur symétrique de rang 2.
- Décrit la réponse magnétique de chaque atome individuel à l'application d'un champ magnétique.

Mesures des rapports de Flipping

$$\vec{F}_M(Q) = \sum_k^{\text{atoms}} \chi H f_k(Q) \exp(iQ \cdot \vec{r}_k)$$

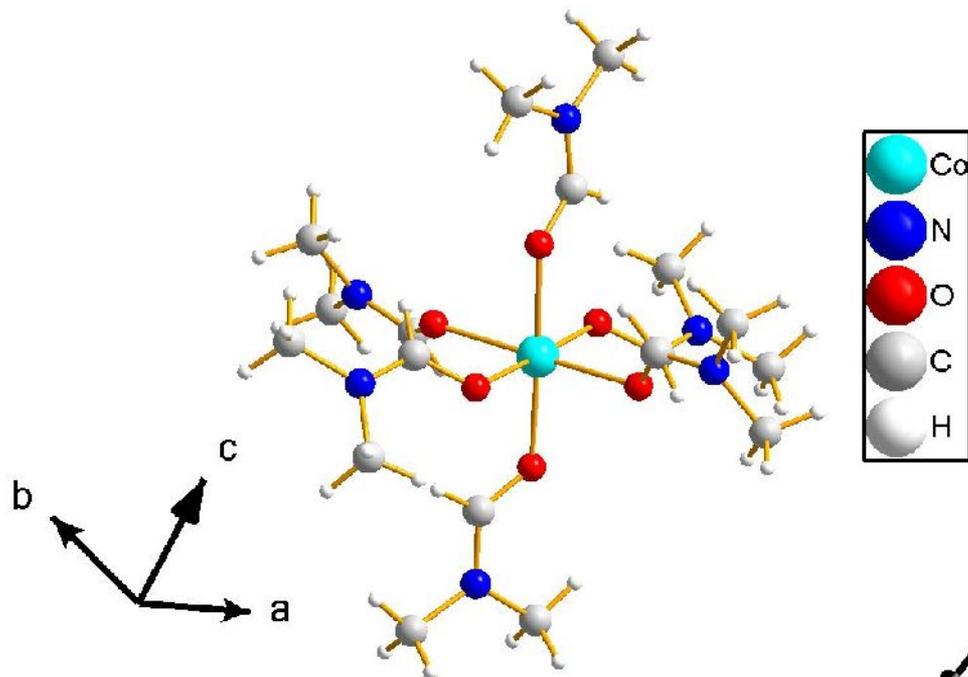
Affinement des rapports de Flipping pour déterminer les composantes du tenseur pour chaque atome magnétique

- La réponse magnétique d'un atome à un champ peut être vue sous la forme d'une **ellipsoïde magnétique**.



A. Gukasov and J. Brown, *J. Phys.: Cond. Matter*, 14, 2002,

## Complexe mononucléaire [Co<sup>2+</sup>(DMF)<sub>6</sub>]

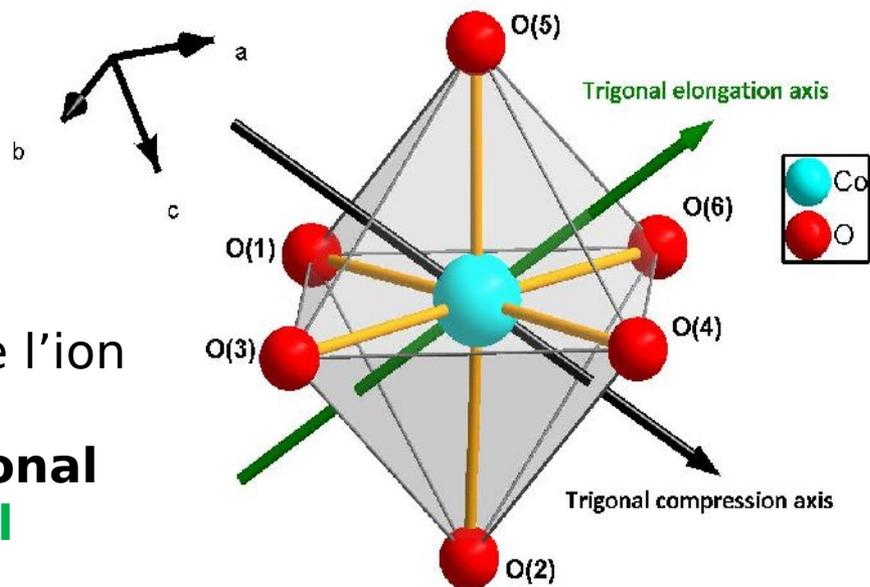


Ion Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) Haut-Spin ( $S = 3/2$ ) entouré par 6 ligands DMF

(DMF = diméthylformamide)  
Structure orthorhombique,  
groupe d'espace Pca21

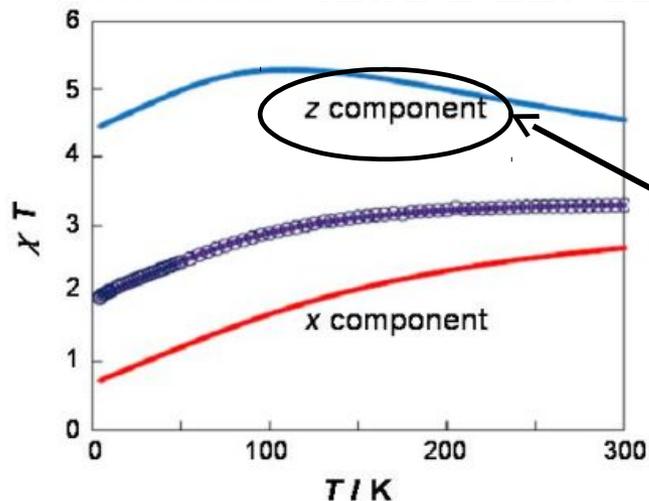
L'octaèdre de coordination de l'ion Co est distordu:

- **Axe de compression trigonal**
- **Axe d'élongation trigonal**



## Complexe mononucléaire [Co<sup>2+</sup>(DMF)<sub>6</sub>]

Mesures de **susceptibilité magnétique sur poudres** : les données expérimentales sont très bien reproduites par un modèle « single-ion » où l'octaèdre est déformé suivant un **axe de distorsion principal (axe z par convention)**



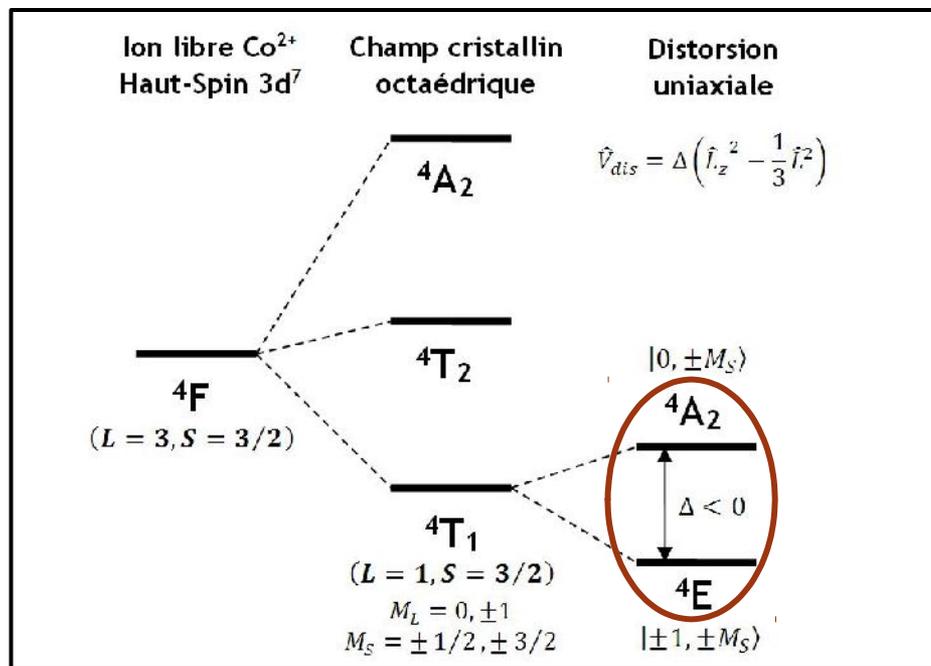
L'axe de distorsion principal z est l'axe local de facile aimantation

$$\hat{H} = -\frac{3}{2} \kappa \lambda L \cdot S + \Delta \left[ \hat{L}_z^2 - \frac{2}{3} \right] + \mu_B \left[ \frac{3}{2} \kappa L + g_e S \right] \cdot B$$

Paramètre de distorsion axiale :  $\Delta = -573 \text{ cm}^{-1}$   
 Constante de couplage spin-orbite :  $\lambda = -173 \text{ cm}^{-1}$   
 Facteur de réduction orbital :  $\kappa = 0,93$

➤ L'état fondamental est l'état doublet 4E...

Niveaux d'énergie pour un ion Co<sup>2+</sup> (Haut-Spin) S = 3/2 dans un environnement octaédrique avec une distorsion axiale.



Complexe mononucléaire [Co<sup>2+</sup>(DMF)<sub>6</sub>]  
 Diffraction de neutrons  
 polarisés

**Diffractomètre 5C1 (LLB)**

- Monocristal (4x3x3 mm<sup>3</sup>)
- Rapports de Flipping collectés à **2K** pour **trois directions orthogonales du champ magnétique appliqué (1T)**.
- Tenseur de susceptibilité magnétique du Co affiné dans la base

**(x'//a, y'//b, z'//c) :**

$$\vec{\chi} = \begin{pmatrix} 1.17(4) & -0.23(5) & -0.32(4) \\ -0.23(5) & 0.84(9) & 0.02(8) \\ 0.32(4) & 0.02(8) & 0.40(5) \end{pmatrix} (\mu_B/T)$$

Valeurs propres	
1.38 μB/T	←
0.75 μB/T	←
0.28 μB/T	

**Axe local de facile aimantation**

**Plan local de plus difficile aimantation**

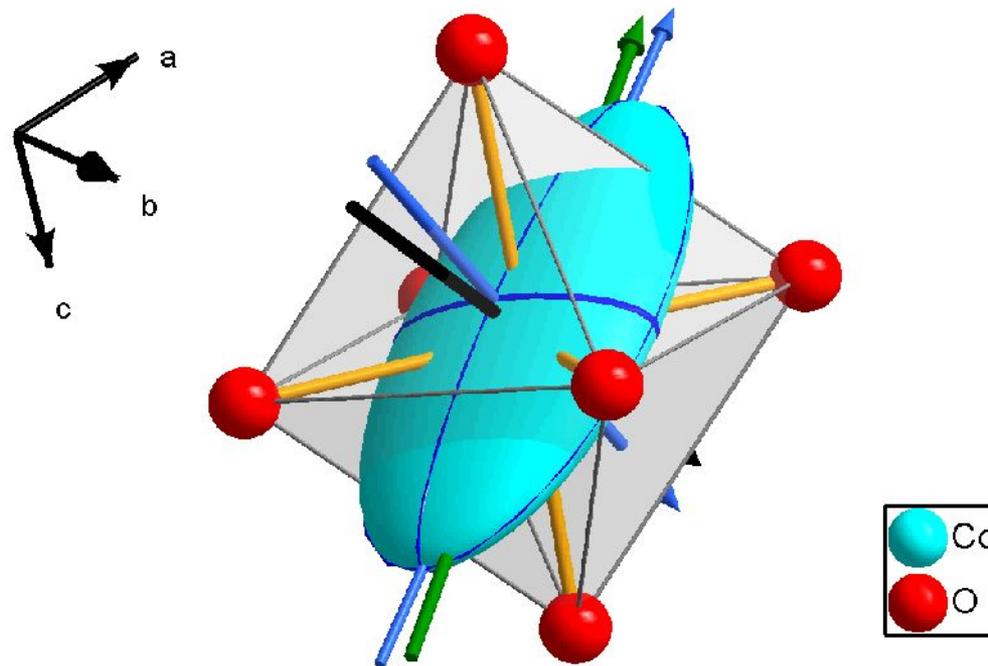
**5C1 (LLB)**



**Cryoaimant**

**Détecteur bidimensionnel**

Complexe mononucléaire  $[\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6]$   
Diffraction de neutrons  
polarisés



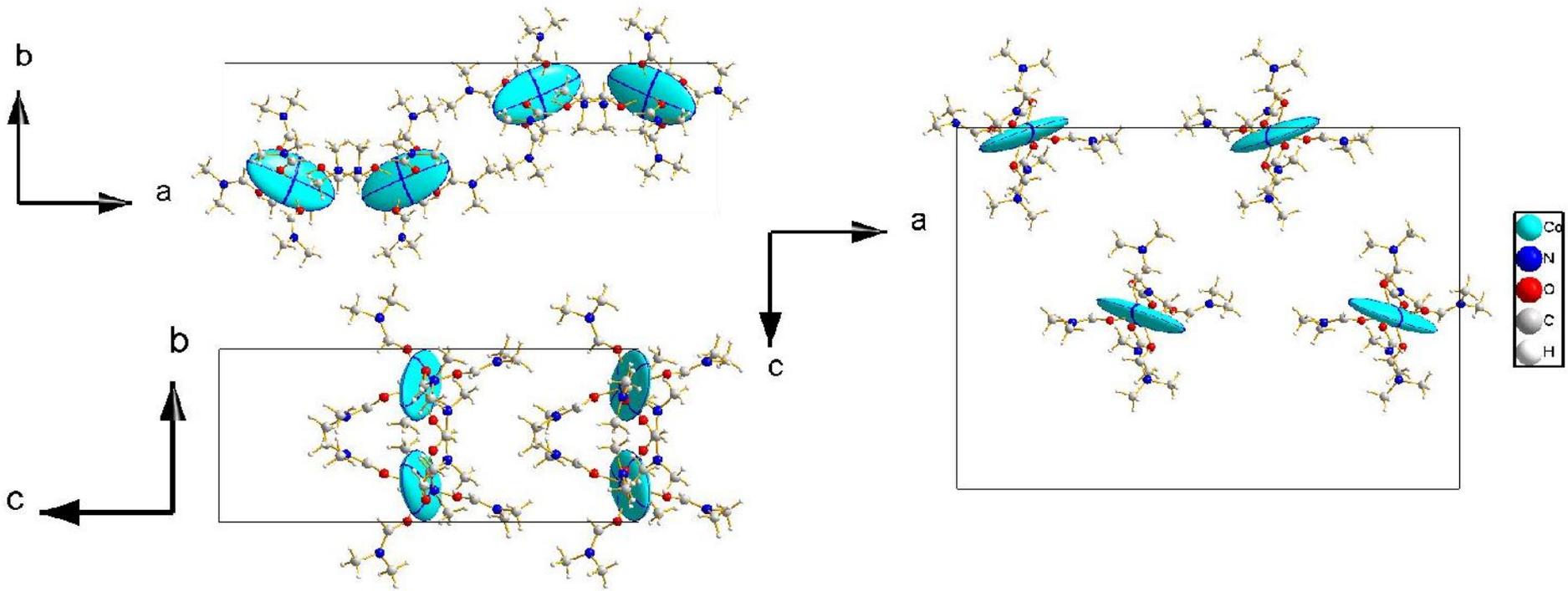
**Conclusions :**

- L'anisotropie des propriétés magnétiques dans ce complexe est pilotée par l'existence d'un **axe d'élongation trigonale** de l'octaèdre de coordination du Co
- Preuve expérimentale que l'état fondamental est l'état 4E (en accord avec le modèle théorique)

# Complexe mononucléaire [Co<sup>2+</sup>(DMF)<sub>6</sub>] Diffraction de neutrons

polarisés

- Au niveau de la maille : 4 sites équivalents de Co<sup>2+</sup>. On construit les ellipsoïdes sur les quatre sites à partir des éléments de symétrie du cristal.



On peut définir un tenseur de susceptibilité « bulk » à partir des quatre tenseurs locaux de la maille :

$$\chi = \frac{1}{4} \sum_{p=1}^4 \chi_p = \begin{bmatrix} 1,17 & 0 & 0 \\ 0 & 0,84 & 0 \\ 0 & 0 & 0,40 \end{bmatrix} \left[ \mu_B / T \right]$$

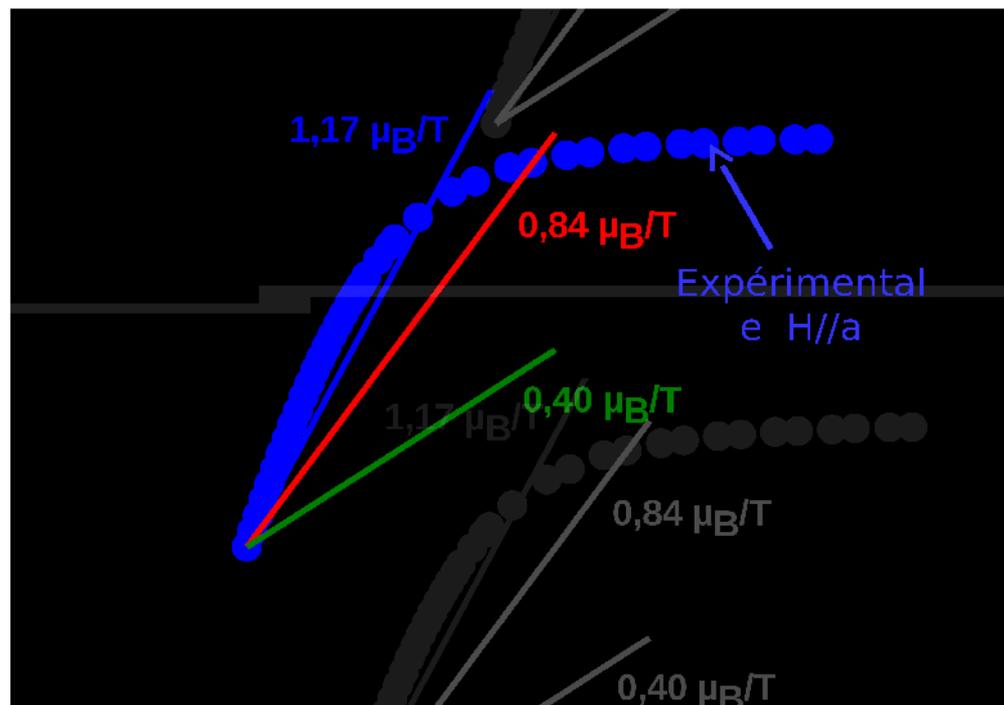
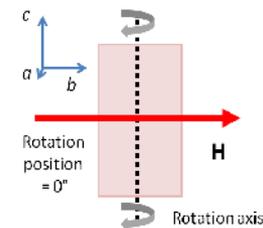
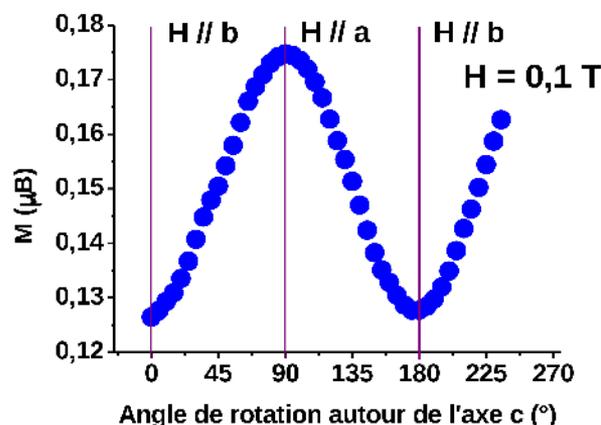
*Composantes définies dans la base orthonormée liée au cristal*

# Complexe mononucléaire [Co<sup>2+</sup>(DMF)<sub>6</sub>] Diffraction de neutrons polarisés

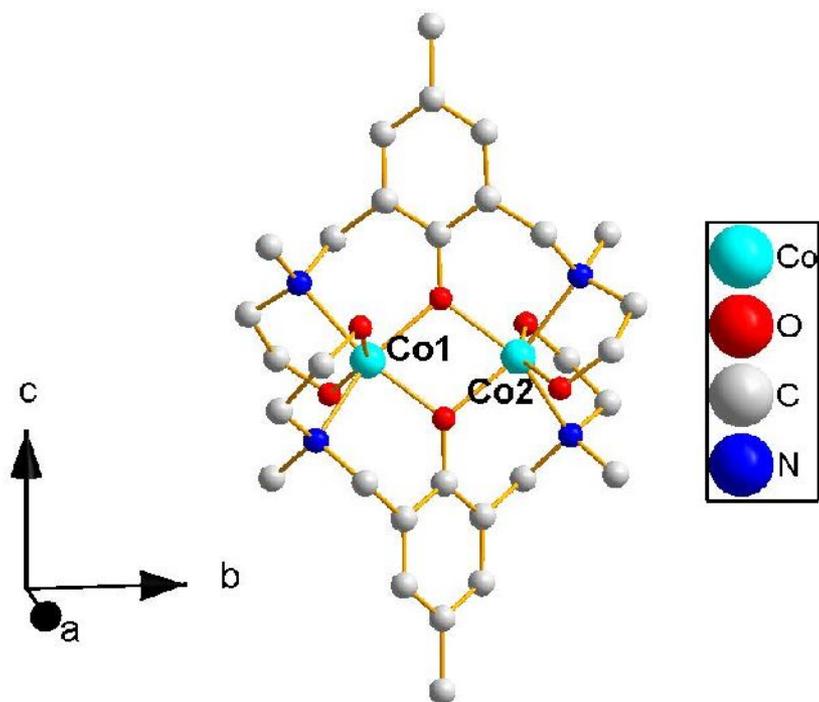
$$\chi_{ab} = \frac{1}{4} \sum_{p=1}^4 \chi_p = \begin{bmatrix} 1,17 & 0 & 0 \\ 0 & 0,84 & 0 \\ 0 & 0 & 0,40 \end{bmatrix} \left[ \frac{\mu_B}{T} \right]$$

A l'échelle du cristal :

- L'axe **a** est l'axe de facile aimantation.
- L'axe **c** est l'axe de difficile aimantation.



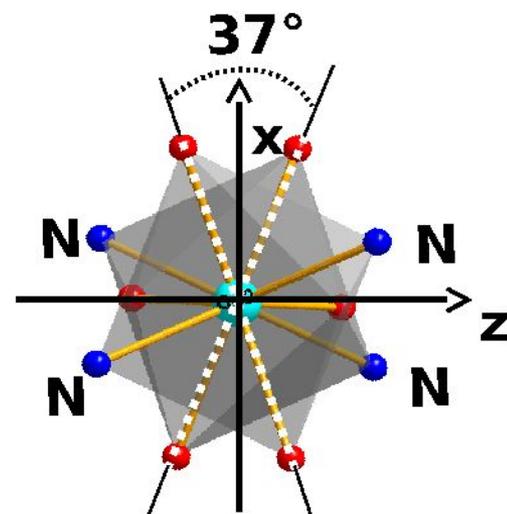
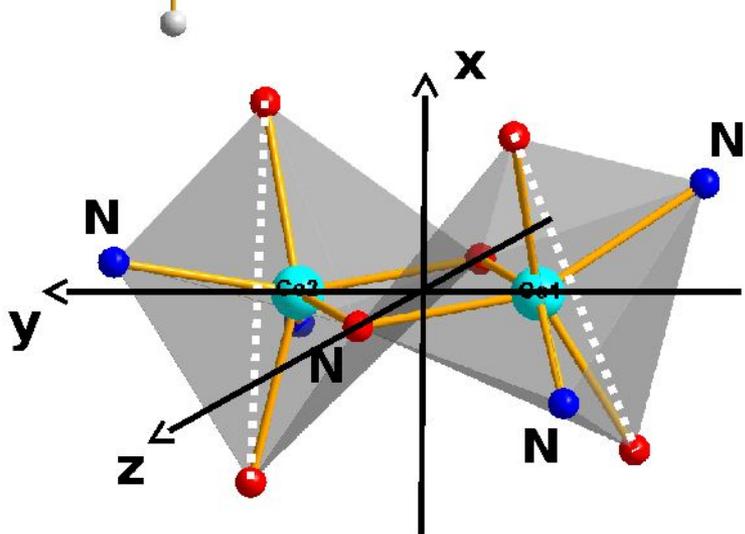
# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(*sym*-hmp)<sub>2</sub>]



Structure monoclinique, groupe d'espace C2/c.

Les deux ions Co<sup>2+</sup> Haut-Spin sont en symétrie octaédrique et leur géométrie locale est inclinée d'un angle de **37°** par rapport **au plan Co-O-O-Co** ou **plan (y,z)**

Couplage antiferromagnétique entre les deux Co ( $J \sim -20 \text{ cm}^{-1}$ )



# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(sym-hmp)<sub>2</sub>]

**Diffractomètre 5C1 (2K, 1T)**

Monocrystal (5x9x3 mm<sup>3</sup>)

Tenseurs sur les deux sites de Co affinés dans la base

(**X//a\***, **Y//b**, **Z//c**) :

$$\vec{\chi}_{Co1} = \begin{pmatrix} 0.29(4) & 0 & 0.77(9) \\ 0 & -0.03(7) & 0 \\ 0.77(9) & 0 & 0.17(5) \end{pmatrix} (\mu_B/T)$$

$$\vec{\chi}_{Co2} = \begin{pmatrix} 0.35(5) & 0 & -0.41(10) \\ 0 & 0.00(7) & 0 \\ 0.41(10) & 0 & -0.05(5) \end{pmatrix} (\mu_B/T)$$

**Co**

**Co**

Directions 1 propres	Valeurs propres
(0.73 0.00 0.68)	<b>1.00 (14)</b>
(0.68 0.00 - 0.73)	<b>μB/T</b>
(0.00 1.00 0.00)	<b>- 0.55 (14)</b>
	<b>μB/T</b>
	<b>- 0.03 (7)</b>
	<b>μB/T</b>

Directions 2 propres	Valeurs propres
(0.85 0.00 0.53)	<b>0.60 (14)</b>
(- 0.53 0.00 0.85)	<b>μB/T</b>
(0.00 1.00 0.00)	<b>- 0.31 (14)</b>
	<b>μB/T</b>
	<b>0.00 (7)</b>
	<b>μB/T</b>



- Direction magnétique propre commune suivant l'axe b (axe Co-Co)
  - Lié au fait que la géométrie locale des ions Co est monoclinique
- Valeurs propres nulles dans cette direction
  - Les moments magnétiques locaux sont contenus dans le plan (a,c)

**Anisotropie planaire des propriétés magnétiques !**

# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(sym-hmp)<sub>2</sub>]

**Diffractomètre 5C1 (2K, 1T)**

Monocristal (5x9x3 mm<sup>3</sup>)

Tenseurs sur les deux sites de Co affinés dans la base

(**X//a\***, **Y//b**, **Z//c**) :

$$\vec{\chi}_{Co1} = \begin{pmatrix} 0.29(4) & 0 & 0.77(9) \\ 0 & -0.03(7) & 0 \\ 0.77(9) & 0 & 0.17(5) \end{pmatrix} (\mu_B/T)$$

$$\vec{\chi}_{Co2} = \begin{pmatrix} 0.35(5) & 0 & -0.41(10) \\ 0 & 0.00(7) & 0 \\ 0.41(10) & 0 & -0.05(5) \end{pmatrix} (\mu_B/T)$$

**Co**

**Co**

Directions propres <b>1</b>	Valeurs propres
(0.73 0.00 0.68)	<b>1.00 (14)</b>
(0.68 0.00 - 0.73)	<b>μB/T</b>
(0.00 1.00 0.00)	<b>- 0.55 (14)</b>
	<b>μB/T</b>
	<b>- 0.03 (7)</b>
	<b>μB/T</b>

Directions propres <b>2</b>	Valeurs propres
(0.85 0.00 0.53)	<b>0.60 (14)</b>
(- 0.53 0.00 0.85)	<b>μB/T</b>
(0.00 1.00 0.00)	<b>- 0.31 (14)</b>
	<b>μB/T</b>
	<b>0.00 (7)</b>
	<b>μB/T</b>

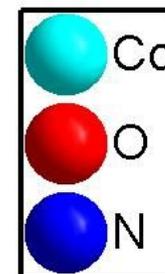
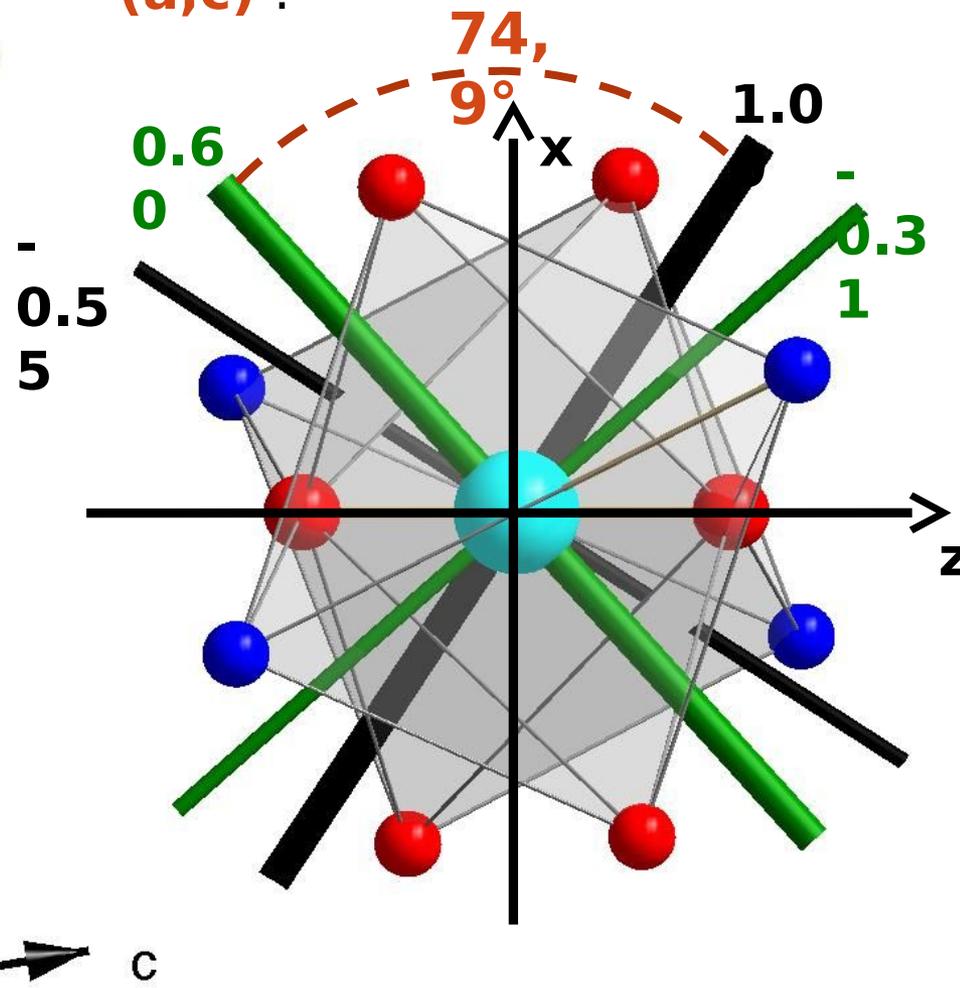
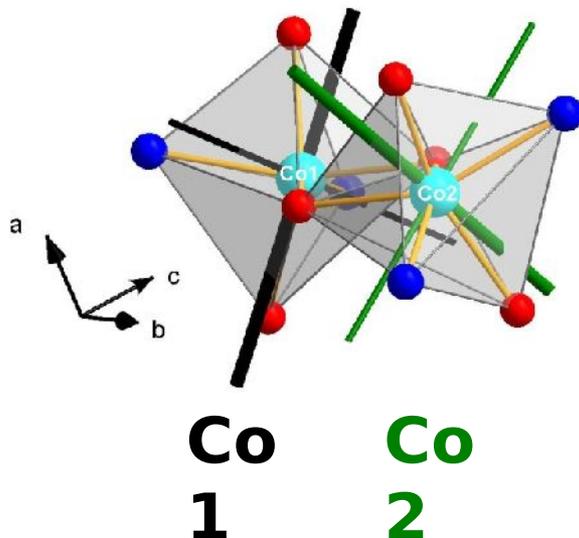
(a,c)  
↓

- Directions propres différentes entre les deux Co (angle de **74,9°** (+/- 3,5°))
- Pour chaque Co, une valeur propre **positive** et une **négative** :
  - Impossibilité de représenter les tenseurs sous forme d'ellipsoïdes (**hyperboloïdes**)
  - **Signature du couplage antiferromagnétique entre les deux Co** (Déviation par rapport au comportement paramagnétique pour les deux Co)

# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(sym-hmp)<sub>2</sub>]

**Directions magnétiques propres** pour les

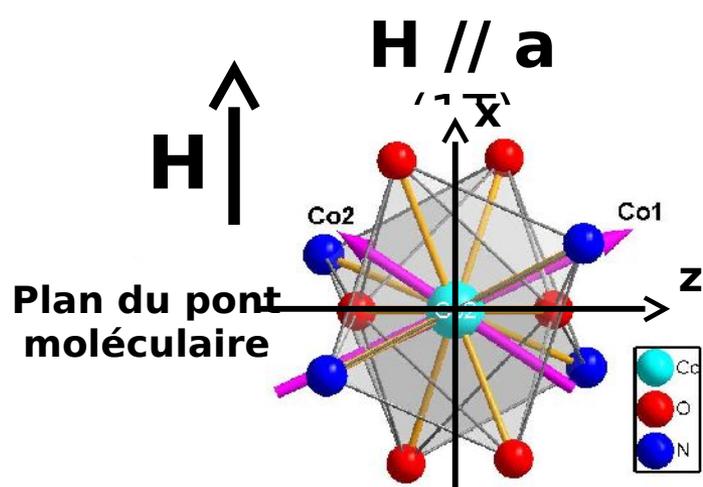
Dans le **plan**  
**(a,c)** :



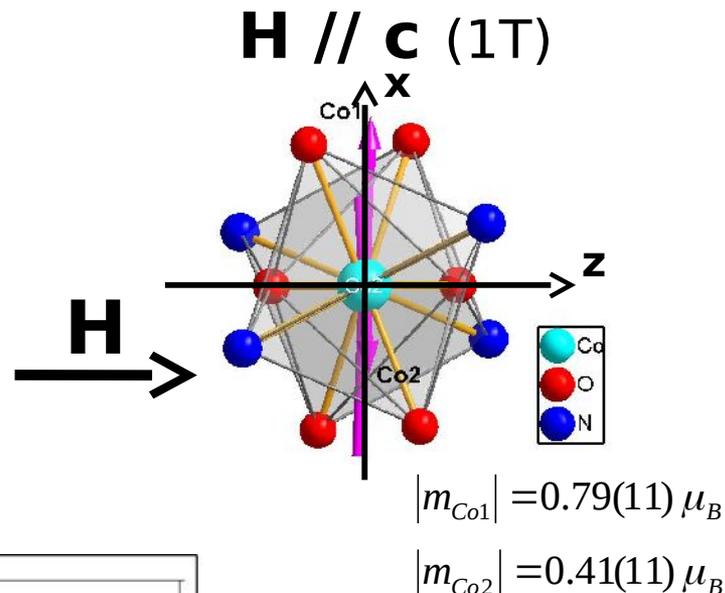
**Plan du pont moléculaire**

# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(sym-hmp)<sub>2</sub>]

## Anisotropie des propriétés magnétiques :

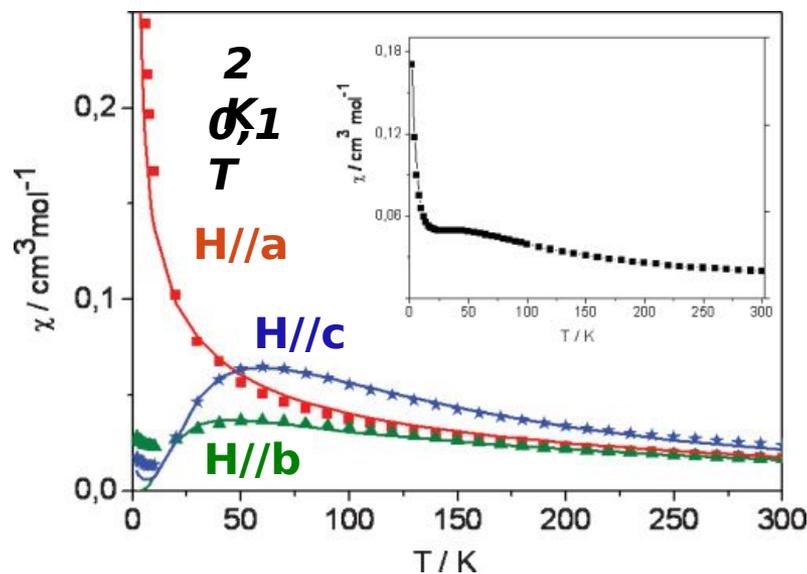


**T =  
2K**



$$|m_{Co1}| = 0.77(10) \mu_B$$

$$|m_{Co2}| = 0.56(10) \mu_B$$



**Mesures  
macroscopiques sur  
monocristal**

# Complexe dinucléaire [Co<sub>2</sub>+2(sym-hmp)<sub>2</sub>]

Deux cas limites possibles :

➤ **Géométrie locale >> Echange**

- Valeurs propres positives (« vrai » comportement paramagnétique pour les deux Co)
- Angle de **37°** attendu entre les directions magnétiques propres dans le plan (a,c)

➤ **Echange AF isotrope >> Géométrie locale**

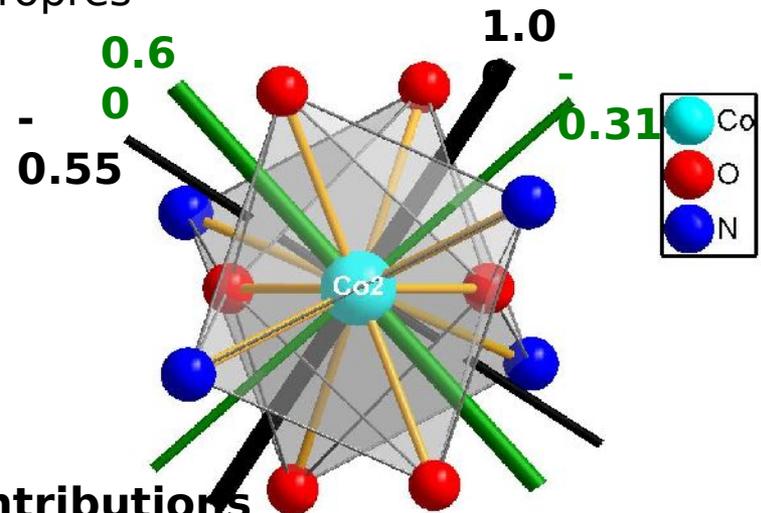
- Une valeur propre positive et une négative (égales en valeur absolue)
- Tend à orienter à **90°** les axes magnétiques propres

**Résultat expérimental :**

- Une valeur propre positive et une négative (positives supérieures à celles négatives en valeur absolue)
- Angle de **74,9°** entre les directions propres

➤ **Montre la compétition entre ces deux contributions**

➤ **L'échange AF joue un rôle important dans l'anisotropie des propriétés magnétiques dans ce complexe...**



# Remerciements

➤ **Laboratoire Léon Brillouin  
- CEA Saclay (France)**

- Béatrice Gillon
- Grégory Chaboussant
- Arsen Gukasov
- Alain Cousson



➤ **Laboratoire des Multimatériaux  
et Interfaces - Université  
C.B.Lyon (France)**

- Dominique Luneau
- Ana Borta
- Olga Iasco



➤ **Faculty of Science -  
Yamagata University  
(Japon)**

- Hiroshi Sakiyama



➤ **School of Science and  
Technology - Kwansei  
Gakuin University (Japon)**

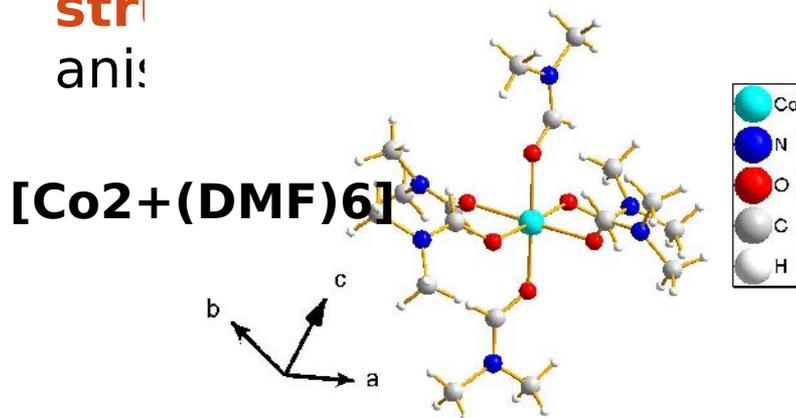
- Masahiro Mikuriya



**Merci de votre attention**

## Diffraction de neutrons polarisés

- L'étude des complexes moléculaires de  $\text{Co}^{2+}$  Haut-Spin présente un grand intérêt du fait de leur **forte anisotropie magnétique**.
- Utilisation de la **diffraction de neutrons polarisés** pour étudier et **caractériser l'anisotropie magnétique à l'échelle microscopique**.
- But : mieux comprendre les **relations magnéto-**  
**str**  
anis



plex

