

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : physique

présentée et soutenue publiquement

par

Irinel CHIORESCU

le 24 Novembre 2000

EFFETS QUANTIQUES MAGNÉTIQUES DANS DEUX CAS
LIMITES : MOLÉCULES À HAUT SPIN ET À BAS SPIN

Directeur de thèse :

Bernard Barbara

COMPOSITION DU JURY :

M. L. P. LÉVY, président ;
M. J. E. MOOIJ, rapporteur ;
M. P. C. E. STAMP, rapporteur ;
M. A. MÜLLER ;
M. AL. STANCU ;
M. W. WERNSDORFER ;
M. B. BARBARA.

Soției mele, Corina

Familiei mele

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Louis Néel à Grenoble. Je remercie vivement les deux équipes de direction, M. D. Givord, M. A. Fontaine et respectivement Mme. C. Lacroix, M. Y. Souche, pour leur accueil chaleureux. Je tiens également à remercier tous ceux qui ont accepté de faire partie de mon jury, messieurs L.P. Lévy, J.E. Mooij, P.C.E. Stamp, A. Müller, Al. Stancu, W. Wernsdorfer et B. Barbara.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Bernard Barbara, qui m'a encadré au jour le jour pendant mon séjour à Grenoble. Il a su me faire part de ses méthodes et de ses grandes compétences en physique mésoscopique ; travailler dans son groupe restera pour moi une expérience inoubliable. Je suis fort reconnaissant à Wolfgang Wernsdorfer pour m'avoir initié dans le monde des micro-techniques, pour son enthousiasme et son dynamisme qui m'ont beaucoup aidé à mener à bien ce travail. Une grande contribution à l'embellissement de mes années de thèse est due mes collègues du groupe "nano" que je remercie de toute mon cœur : Luc Thomas, Fred Lioni, Edgar Bonet-Orozco, Christophe Thirion et Romain Giraud. J'adresse ici un merci particulier à Romain pour la lecture soigneuse de ce manuscrit.

Très importantes pour le bon déroulement de ma thèse, ont été les collaborations et les discussions avec des spécialistes reconnus 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 Philip Stamp, le grand gourou de la théorie de l'effet tunnel, pour toutes les discussions et les critiques, aussi passionnantes qu'enrichissantes. Je suis également très reconnaissant envers les divers chercheurs du milieu grenoblois, R. Ballou, E. Lelièvre-Berna, J. Voiron, A. Sulpice, A.G.M. Jansen, P. Lethuiller, E. Eyraud et bien d'autres, pour l'aide qu'ils m'ont apporté en diverses occasions. Qu'il me soit permis d'exprimer aussi ma profonde reconnaissance aux professeurs Alexandru Stancu et Constantin Păpușoi de l'Université Al. I. Cuza de Iași, Roumanie, pour m'avoir initié dans le domaine du magnétisme des petites structures.

Tout au long de ma thèse, j'ai eu le grand plaisir de faire part de la grande famille du laboratoire Louis Néel. Étudiant(e)s et permanent(e)s, qu'ils trouvent tous ici ma profonde reconnaissance pour leur amitié. Adi, Bogdan, Cristian, Delia, Lulu, Ovidiu, Simona, Vasile et tous mes autres copains roumains sont tout spécialement remerciés pour leurs encouragements et pour le temps partagé ensemble. Enfin, un grand merci à tous mes potes de l'Olympique Magnétisme, la plus grande équipe de football de l'histoire, pour toutes les victoires et les défaites qu'on a partagées.

Je dédie ce travail à mon épouse Corina et à ma famille, car leur support moral, de loin ou de près, a été l'élément absolument nécessaire pour la continuation de mes efforts. Et pour dire la vérité, j'ai le sentiment qu'il n'y a pas de mots justes pour exprimer mes sentiments et ma reconnaissance envers Corina, qui a toujours su rester près de moi et m'appuyer. J'espère, tout simplement, que la vie me donnera l'occasion de les lui montrer chaque jour.

Table des matières

Introduction	11
I Nanomagnétisme classique et quantique	15
1 Le modèle classique de Stoner-Wohlfarth	17
1.1 Anisotropie magnétique	18
1.2 Astroïde des champs critiques	19
1.3 Cycles d'hystérésis	22
2 Effet tunnel du moment magnétique	25
2.1 Généralités	25
2.2 Traitement semiclassique	27
2.3 Traitement quantique. Le modèle LZS	30
2.4 Dissipation et décohérence dans l'effet tunnel	32
2.4.1 Le bain de phonons	32
2.4.2 Le bain de spins	34
II Techniques expérimentales	39
3 Magnétométrie à micro-sonde de Hall	41
3.1 Réalisation et caractéristiques des micro-sondes de Hall	41
3.2 Principe de mesure et installation expérimentale	43
3.3 Automatisation et logiciel de contrôle	48
4 Magnétométrie à micro-SQUID	53
4.1 Généralités	53
4.2 Principe de mesure	55

5	Magnétométrie à mesure de couple	57
5.1	Dispositif de mesure	57
5.2	Le principe de mesure et d'analyse de données	59
5.2.1	Le cas général, $0 < \alpha < \pi/2$	59
5.2.2	1 ^{er} cas particulier : champ parallèle à l'axe facile, $\alpha \ll 1$	60
5.2.3	2 ^e cas particulier : champ perpendiculaire à l'axe facile, $\alpha \approx \pi/2$	61
III	Résultats	63
6	Molécules à grand spin : Mn₁₂	65
6.1	Présentation de la molécule	65
6.2	Hamiltonien de spin	68
6.2.1	Les couplages isotropes	68
6.2.2	Le modèle dimérisé	69
6.2.3	Le modèle à un seul spin	71
6.2.4	Un système à deux niveaux	72
6.2.5	L'interaction Dzyaloshinsky–Moriya	72
6.3	Anisotropie magnéto-cristalline	75
7	Résultats expérimentaux dans Mn₁₂	79
7.1	Effet tunnel en régime purement quantique	80
7.1.1	Cycles d'hystérésis en champ parallèle à l'axe facile	80
7.1.2	Cycles d'hystérésis en champ perpendiculaire à l'axe facile . .	89
7.2	Effet tunnel activé thermiquement	91
7.2.1	Mesures de cycles d'hystérésis	91
7.2.2	Mesures de susceptibilité alternative	95
7.3	Effet de l'environnement sur l'effet tunnel	102
7.3.1	La probabilité tunnel	103
7.3.2	Relaxations et taux tunnel à différentes températures	107
8	Étude numérique, application à Mn₁₂	111
8.1	Diagrammes d'énergie	111
8.2	Oscillations de la probabilité tunnel	115
8.3	Passage à la limite classique $S \rightarrow \infty$	120
9	Molécules à petit spin : V₁₅	125
9.1	Présentation de la molécule V ₁₅	125
9.2	Hamiltonien de spin	128
9.3	Frustration et structure magnétique	132
9.3.1	Les positions atomiques ; les facteurs de structure nucléaire . .	136

9.3.2	Les facteurs de structure magnétique	137
9.3.3	La carte de densité du moment magnétique	138
10	Effet de l'environnement sur V_{15}	145
10.1	Processus d'aimantation à l'équilibre	145
10.2	Dissipation et décohérence	151
10.2.1	Mesures d'aimantation en régime hors d'équilibre	151
10.2.2	Couplage spin-phonons	155
10.2.3	Comparaison théorie-expérience	159
	Conclusion	169
	Bibliographie	173
	Liste de publications	183

Introduction

Présentation du sujet et motivations de ce travail

Les phénomènes quantiques dans les réseaux d'agrégats moléculaires, qui font l'objet de ce travail, se sont montrés extrêmement intéressants et riches en informations sur la frontière entre la physique classique et quantique. L'élaboration de nouvelles structures moléculaires ordonnées a été au centre des préoccupations de plusieurs groupes de recherche actifs dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Il s'agit ici d'agrégats magnétiques, composés d'un grand nombre d'atomes (*HNSC-High Nuclearity Spin Clusters*), et disposés régulièrement dans une structure cristalline. Diverses applications ont été envisagées pour ces agrégats, mais la possibilité d'étudier des phénomènes quantiques à une échelle de plus en plus grande a rapidement suscité un vif intérêt des chercheurs de différents domaines de la science, comme la chimie et la physique mésoscopique.

La synthèse de ces matériaux a marqué la naissance d'un nouveau type de systèmes magnétiques dont les caractéristiques sont essentiellement différentes des systèmes étudiés auparavant. Tout d'abord, les agrégats moléculaires sont tous identiques à l'intérieur d'un cristal. Cela implique l'absence d'une distribution de taille des entités magnétiques, contrairement aux systèmes de particules. Chaque molécule est représentée par le même état de spin enchevêtré (*entangled state*) de tous ses constituants, avec un moment magnétique bien défini. Leurs orientations et symétries sont aussi bien déterminées et contrôlables. La disposition relative des constituants d'une molécule génère différents types de barrière d'anisotropie qui sont faciles à caractériser expérimentalement. De plus, à l'heure actuelle, la synthèse chimique macromoléculaire permet de faire varier différentes caractéristiques (spin total, isotopes nucléaires, etc.) dans le cadre du même composé de base. Il devient alors possible d'étudier systématiquement la physique quantique d'un spin moléculaire pour des anisotropies de types et d'amplitudes différents, le tout dans un environnement plus ou moins contrôlable. En particulier, ces systèmes se montrent très 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 impliqués, tout comme par une augmentation très importante des travaux publiés dans les revues les plus importantes. Par ailleurs, on note l'apparition ces dernières années de nouveaux mots-clés et indexations PACS utilisés dans les revues scientifiques ainsi que de nouvelles sections dans les conférences de physique générale. De plus, de nouvelles conférences consacrées à ce sujet fleurissent et deviennent régulières. Enfin, on remarque que les profils des groupes impliqués dans ce domaine, de plus en plus nombreux, montrent clairement la nécessité d'interdisciplinarité dont la science doit faire preuve aujourd'hui .

Le groupe de Grenoble (au sein duquel ce travail s'est déroulé), mondialement reconnu dans le domaine de 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. Ces derniers, notamment les complexes moléculaires à grand spin Mn_{12} et Fe_8 , ont été les premiers systèmes à montrer des sauts brusques et spectaculaires, dus à l'effet tunnel, sur les cycles d'hystérésis. Dès les premières études, plusieurs aspects à approfondir ont été identifiés, comme par exemple l'effet des phonons et des spins nucléaires sur l'effet tunnel, l'extinction de l'effet tunnel pour les spins demi-entiers ou en fonction d'un champ transverse, etc. En plus des molécules à grand spin, nous avons eu la possibilité d'étudier des complexes moléculaires à bas spin (V_{15} et autres), avec des propriétés très différentes des premières. Dans le même temps, la magnétométrie à micro-SQUID a été mise au point, pour des mesures à très basses températures, entre 0,03 et 4 K, et sous des champs allant jusqu'à 1,4 T. De même, le projet de construire un nouveau magnétomètre, basé sur l'effet Hall et capable de mesurer des systèmes à des températures plus élevées et sous des champs très forts, a pris forme. Tous ces aspects mentionnés plus hauts ont défini le cadre et les motivations scientifiques de ce travail axé sur les différences et les similarités entre les aimants moléculaires à grand et à bas spin. Cette étude a nécessité l'utilisation de différentes techniques expérimentales, comme par exemple la micro-magnétométrie, la diffraction de neutrons et la mesure de couple magnétique. Ce travail de thèse orienté selon trois axes, à savoir le développement du magnétomètre à micro-sonde de Hall, l'étude à très basses températures et forts champs de l'effet tunnel dans Mn_{12} et celle du couplage avec l'environnement du spin 1/2 de V_{15} , a abouti à une meilleure connaissance de la dynamique quantique des spins en présence d'un environnement dissipatif et décohérent constitué des spins nucléaires et des phonons.

Présentation du manuscrit

Le manuscrit est structuré en trois parties. Dans la 1^{re} nous donnons quelques repères théoriques sur le retournement de l'aimantation. Dans le 1^{er} chapitre nous

présentons le modèle classique de Stoner-Wohlfarth des rotations uniformes. Dans le 2^e chapitre, les bases théoriques du retournement quantique par effet tunnel sont décrites succinctement.

La 2^e partie présente les trois principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail. Le 3^e chapitre contient une description assez détaillée de la conception et de la réalisation d'un magnétomètre à micro-sonde Hall. D'abord, les étapes de réalisation et les performances d'une micro-sonde habituelle sont présentées. Ensuite, le principe de mesure est décrit, ainsi que l'installation expérimentale et les performances que nous avons obtenues. L'utilisation de ce magnétomètre est facilitée par une automatisation performante, présentée dans la dernière partie du chapitre. Dans le 4^e chapitre nous donnons une description générale de la technique de micro-SQUID ainsi que son principe de mesure. Le chapitre 5 présente l'installation expérimentale et une méthode d'analyse de données utilisée dans les mesures de couple magnétique.

La 3^e partie, est structurée en 5 chapitres, les premiers portant sur la molécule Mn_{12} et les deux derniers sur le complexe V_{15} . Dans le chapitre 6 nous commençons par donner quelques caractéristiques générales de la molécule Mn_{12} ; ensuite, nous discutons les hamiltoniens de spin fréquemment utilisés pour sa description puis différentes études portant sur la caractérisation de l'anisotropie dans ce système.

Dans le 7^e chapitre nous présentons une étude expérimentale détaillée de l'effet tunnel du moment magnétique de Mn_{12} . On présente d'abord le regime purement quantique, quand seulement deux niveaux interviennent dans l'effet tunnel, observé à très basse température (mesures de cycles d'hystérésis). Nous mettons en évidence un passage continu, niveau par niveau, d'un effet tunnel sur le fondamental à un effet tunnel activé thermiquement. Ensuite, à plus hautes températures, l'effet de l'activation thermique sur l'effet tunnel est analysé. Nous discutons en fin de chapitre l'influence de l'environnement sur l'effet tunnel, notamment les phonons et les spins nucléaires. Les mesures de relaxation à très basse température montrent l'apparition d'un effet d'activation thermique à l'intérieur de l'élargissement du niveau fondamental.

Le chapitre 8 présente une étude numérique de l'hamiltonien de spin de Mn_{12} . Les diagrammes d'énergie en champs longitudinal et transverse sont obtenus ainsi que les oscillations de l'écart tunnel entre les niveaux en résonance en fonction d'un champ transverse. Ensuite, nous discutons le passage à la limite classique d'un spin infini en utilisant des calculs de diagonalisation exacte pour un spin $S=1000$ et une visualisation classique des orbites de spin.

La première partie de l'étude portant sur V_{15} est donnée dans le chapitre 9. Ici, les caractéristiques de la molécule ainsi que l'hamiltonien de spin équivalent sont présentés. Ensuite, nous discutons la structure magnétique du complexe issue d'une frustration localisée sur chaque molécule et déterminée par diffraction de neutrons.

L'étude présentée dans le chapitre 10 porte sur l'effet de l'environnement sur le spin $1/2$ de la molécule V_{15} . Nous avons effectué des mesures d'aimantation à

l'équilibre à très basses températures et pour différentes vitesses de balayages qui nous ont aidé à bien préciser le couplage antiferromagnétique dans le triangle frustré équivalent de la molécule. Ensuite, nous présentons une étude réalisée dans des conditions hors d'équilibre, à très basses températures et à grande vitesse de balayage du champ. Ici, nous avons caractérisé le couplage spin-phonon et son influence sur le retournement d'un spin $1/2$. Malgré l'absence de toute barrière, le système couplé spin-phonon présente une ouverture du cycle d'hystérésis. Nous présentons un modèle quantitatif, en très bon accord avec les expériences.

Première partie

Nanomagnétisme classique et
quantique

Chapitre 1

Le modèle classique de Stoner-Wohlfarth

Le magnétisme des particules fines et ultrafines occupe une place privilégiée dans la science moderne, non seulement en raison du nombre impressionnant d'applications industrielles mais aussi grâce aux phénomènes physiques impliqués, importants pour la recherche fondamentale. Un grain magnétique est fondamentalement différent d'un aimant macroscopique, en premier lieu par l'arrangement des moments magnétiques dans son volume. Généralement, un aimant macroscopique présente une structure en domaines magnétiques qui lui permet de minimiser son énergie. Quand la taille de l'aimant devient plus petite qu'une valeur critique, la configuration d'équilibre impose l'existence d'un seul domaine; la particule devient *monodomaine*. Dans ce cas, tous les moments magnétiques atomiques dans l'échantillon sont orientés suivant la même direction. Le moment total s'aligne suivant *l'axe facile*. Nous soulignons ici que l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la limite des grains monodomaines, les études étant effectuées sur un ou quelques monocristaux moléculaires.

Les assemblées de particules monodomaines ont été étudiées depuis un bon nombre d'années. Par exemple, Preisach [Preisach35] a proposé un modèle très simple pour l'étude à 0 K d'une assemblée de particules en interactions dipolaires avec une distribution de champs critiques, tandis que Néel [Néel49], et plus tard Brown [Brown63], ont traité l'influence de la température sur un système de particules identiques. Dans ces études, on suppose généralement un champ magnétique parallèle à l'axe facile de la particule, ce qui simplifie considérablement le problème. L'effet d'un champ appliqué sous un angle quelconque par rapport à l'axe facile a été traité dans le cas d'une anisotropie uniaxiale et pour une rotation cohérente des moments magnétiques dans tout le volume de la particule (modèle Stoner-Wohlfarth [Stoner48]). Plus tard ces modèles ont été améliorés et combinés afin de mieux comprendre le comportement des systèmes de particules réelles; p. ex. dans [Spinu98]

un modèle de type «Preisach-Néel» pour des particules Stoner-Wohlfarth s'applique très bien pour les systèmes utilisés dans l'enregistrement magnétique. Notons aussi le résultat marquant de Coffey [Coffey95, Geoghegan97] qui donne le temps de relaxation d'une particule uniaxiale dans un champ oblique.

1.1 Anisotropie magnétique

Le modèle de Stoner-Wohlfarth [Stoner48], dit aussi de rotations cohérentes, traite le retournement du moment magnétique d'une particule monodomaine à 0 K, sous l'influence d'un champ magnétique oblique. Dans le cadre de ce modèle, tous les moment magnétiques dans l'échantillon restent parallèles pendant le balayage du champ magnétique. La direction d'équilibre du moment magnétique total résulte de la minimisation de l'énergie libre du système, car celle-ci a toujours un caractère anisotrope (suivant la direction d'étude, l'énergie libre a différentes valeurs). Il existe plusieurs sources d'anisotropie dans une particule monodomaine ; les plus importantes sont :

► *L'anisotropie magnétocristalline*

Le potentiel électrique à un nœud du réseau cristallin, créé par les nœuds voisins, est anisotrope et les orbitales atomiques voient une direction ou un plan préférentiel d'orientation. Cette anisotropie se transmet par l'intermédiaire du couplage spin-orbite sur le spin des électrons appariés. Ainsi, le moment magnétique total voit une barrière d'anisotropie dont la forme dépend de la symétrie du réseau. Dans le cas d'une symétrie uniaxiale, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit :

$$W_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (1.1)$$

où $K_{1,2}$ sont des constantes qui dépendent du matériau et de la température et θ est l'angle fait par le moment magnétique avec l'axe de symétrie.

► *L'anisotropie magnétoélastique*

Une particule aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation, phénomène connu sous le nom de magnétostriction. En plus de cette contrainte interne il peut exister des contraintes extérieures ; l'énergie magnétoélastique s'écrit comme :

$$W_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2(\psi - \theta), \quad (1.2)$$

où λ_s est la constante magnétoélastique, σ représente une contrainte uniaxiale qui fait un angle ψ avec l'axe facile et θ est l'angle entre le moment magnétique et l'axe facile.

► *L'anisotropie de forme*

La configuration du champ magnétique à l'intérieur d'une particule aimantée

dépend fortement de la forme de la particule. Les charges magnétiques de surface (positives et négatives pour un flux sortant et entrant, respectivement) créent un champ magnétique *démagnétisant* dans le volume dont l'intensité est opposée et proportionnelle à l'aimantation à saturation : $\mathbf{H}_D = -\mathbf{N}\mathbf{M}_S$. \mathbf{N} est le *facteur démagnétisant* et est, en général, un tenseur de trace 1. Dans l'approximation, très habituelle, d'une particule ellipsoïdale, le facteur démagnétisant est diagonal et constant dans tout le volume et le champ est, en conséquence, uniforme. Ses composantes sont données par :

$$N_{x,y,z} = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_{x,y,z}^2)g(s)}, \quad (1.3)$$

où $a_{x,y,z}$ sont les demi-axes de l'ellipsoïde et $g(s) = \sqrt{(a_x^2 + s)(a_y^2 + s)(a_z^2 + s)}$. L'anisotropie de forme est caractérisée par l'énergie du couplage champ démagnétisant – moment magnétique. Dans le cas d'un ellipsoïde de rotation, cette énergie s'écrit, à une constante près, comme :

$$W_D = \frac{1}{2}(N_x - N_z)M_S^2 \sin^2 \theta. \quad (1.4)$$

► *L'anisotropie de surface*

Les atomes sur la surface de la particule n'ont pas le même environnement que les atomes en volume (symétrie locale, coordination chimique et atomes voisins). En conséquence, une énergie supplémentaire s'ajoute et son importance augmente avec la diminution de la taille de la particule. Dans le cadre d'un modèle phénoménologique, Néel [Néel54] a proposé pour l'anisotropie de surface une énergie (magnétocristalline) de forme :

$$W_S = K_S \sin^2 \theta, \quad (1.5)$$

où K_S est la constante d'anisotropie superficielle dépendante du matériau et θ est l'angle entre les moments magnétiques localisés sur la surface et la normale à la surface.

1.2 Astroïde des champs critiques

Dans ce qui suit nous allons considérer le cas d'une anisotropie magnétocristalline uniaxiale [Stoner48], qui est généralement la source d'anisotropie la plus importante. L'énergie totale est donné par :

$$W = -K \cos^2 \theta - \mu_0 \vec{H}_0 \cdot \vec{M}_s, \quad (1.6)$$

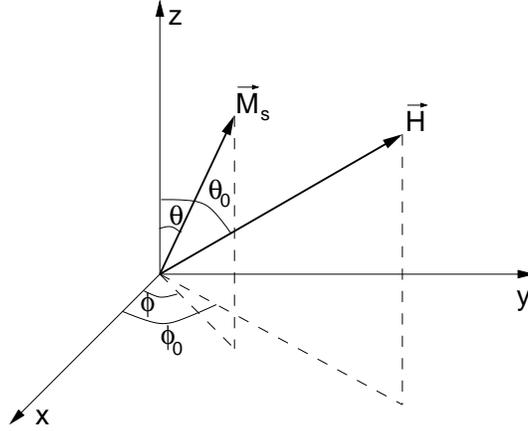


FIG. 1.1 – Orientation du moment magnétique \vec{M}_s et du champ appliqué \vec{H}_0 par rapport à l'axe facile z d'une particule monodomaine uniaxiale.

où $\vec{H}_0(H_0, \theta_0, \phi_0)$ est le champ magnétique appliqué, $\vec{M}_s(M_s, \theta, \phi)$ est le moment magnétique, K est la constante d'anisotropie et z est l'axe facile (voir la Fig. 1.1). Avec les notations $w = W/K$, $h = H_0/H_K$, $H_K = 2K/\mu_0 M_s$ (le champ d'anisotropie), l'éq. 1.6 s'écrit sous la forme :

$$w = -\cos^2 \theta - 2h(\sin \theta_0 \sin \theta \cos \phi_0 \cos \phi + \sin \theta_0 \sin \theta \sin \phi \sin \phi_0 + \cos \theta_0 \cos \theta). \quad (1.7)$$

La condition d'équilibre pour l'angle ϕ , $\frac{\partial w}{\partial \phi} = 0$, donne $\phi = \phi_0$. Cela signifie qu'à l'équilibre le moment magnétique est positionné dans le plan formé par le champ et l'axe facile. La condition d'équilibre stable est maintenant donnée par ($\phi = \phi_0 = 0$) :

$$\begin{cases} \frac{\partial w}{\partial \theta} = \sin 2\theta + 2h_z \sin \theta - 2h_x \cos \theta = 0 \\ \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} = 2 \cos 2\theta + 2h_z \cos \theta + 2h_x \sin \theta > 0 \end{cases}, \quad (1.8)$$

où $h_z = h \cos \theta_0$ et $h_x = h \sin \theta_0$ sont les composantes du champ (normé au champ d'anisotropie) parallèle et perpendiculaire à l'axe facile, respectivement. Le système d'équations 1.8, avec $\partial^2 w / \partial \theta^2 = 0$, détermine le lieu géométrique dans le plan $h_x h_z$ des champs critiques pour lesquels $w(\theta)$ passe d'une structure à deux minima séparés par une barrière à une fonction avec un seul minimum. Les solutions obtenues sont :

$$\begin{cases} h_z = -\cos^3 \theta \\ h_x = +\sin^3 \theta \end{cases} \implies h_x^{2/3} + h_z^{2/3} = 1, \quad (1.9)$$

la dernière équation représentant une astroïde dans le plan $h_x h_z$, comme montrée dans la Fig. 1.2. Dans cette figure, nous montrons une méthode géométrique très connue, utilisée pour trouver la position d'équilibre θ du moment magnétique dans un champ appliqué sous un angle θ_0 par rapport à l'axe facile. À partir de la 1^{re} éq.

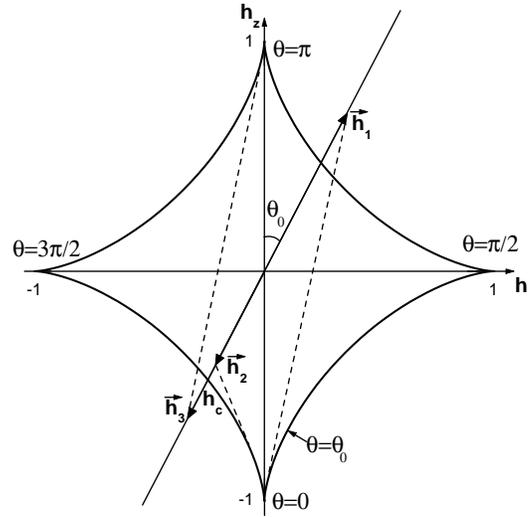


FIG. 1.2 – *Astroïde Stoner-Wohlfarth* représentant le lieu géométrique des champs critiques dans le plan $h_x h_z$. L'évolution de l'angle θ d'équilibre du moment magnétique, sous un champ oblique faisant un angle θ_0 avec l'axe facile, est illustrée par les trois tangentes à l'astroïde (voir le texte).

dans 1.8 on peut facilement montrer que les minima et les maxima de $w(\theta)$ sont donnés par les tangentes à l'astroïde partant de la pointe du vecteur \vec{h} , car à chaque point de l'astroïde correspond une valeur de θ . La 2^eéq. nous aide à identifier le minimum qui nous intéresse. Pour un champ infini, la tangente est parallèle à la direction du champ et $\theta = \theta_0$. Pour $h = h_1 > h_c$ (h_c le champ critique), il existe un seul minimum *stable*, $0 < \theta < \theta_0$. Pour h à l'intérieur de l'astroïde, p. ex. $h = h_2$, il existe deux minima stables et nous avons seulement illustré dans la Fig. 1.2 la tangente correspondante au minimum métastable. Au moment de l'intersection de l'astroïde, le champ atteint la valeur critique pour laquelle le moment magnétique, initialement sur le niveau métastable, va basculer sur le niveau fondamental. Le champ critique d'une particule monodomaine est alors donné (en module) par :

$$H_c = \frac{H_K}{(\sin^{2/3} \theta_0 + \cos^{2/3} \theta_0)^{3/2}}. \quad (1.10)$$

Pour $h = h_3 < h_c$, l'énergie présente à nouveau un seul minimum.

Une fois la position d'équilibre θ connue, le cycle d'hystérésis de la particule peut être déterminé. On note aussi qu'avec cette méthode on peut visualiser l'effet d'un champ d'interaction (dipolaire) sur le cycle d'hystérésis car l'origine du champ externe ($h = 0$) deviendra la pointe du vecteur \vec{h}_{int} . De même, il est possible d'analyser l'effet d'un terme supplémentaire d'anisotropie dans l'éq. 1.6 sur la courbe

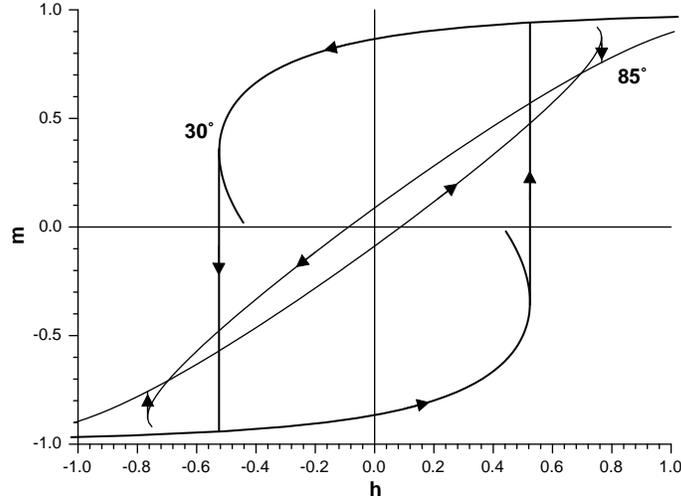


FIG. 1.3 – Cycles d'hystérésis dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (éq. 1.13) pour $\theta_0 = 30^\circ$ et 85° . Les segments verticaux marquent le champ critique quand le moment magnétique bascule d'un minimum métastable sur le niveau fondamental.

des champs critiques. Par exemple, prenons le cas d'une anisotropie supplémentaire magnéto-élastique donnée par l'éq. 1.2 [Stancu96]. Avec les notations $H_k = 2K/\mu_0 M_s$ et $H_\sigma = 3\lambda_s \sigma/\mu_0 M_s$, le champ d'anisotropie s'écrit

$$H_a = \sqrt{H_k^2 + H_\sigma^2 + 2H_k H_\sigma \cos 2\psi} \quad (1.11)$$

et la nouvelle astroïde sera tournée par rapport à l'éq. 1.9 d'un angle θ_a tel que :

$$\tan 2\theta_a = \frac{H_\sigma \sin 2\psi}{H_k + H_\sigma \cos 2\psi}. \quad (1.12)$$

1.3 Cycles d'hystérésis

Le modèle Stoner-Wohlfarth permet un calcul rapide des cycles d'hystérésis, *i.e.* la projection du moment magnétique sur la direction du champ en fonction du champ appliqué. À partir de la condition d'équilibre $\partial w/\partial \theta = 0$ on obtient les expressions suivantes pour les branches descendante (champ décroissant) et ascendante (champ croissant), respectivement [Stancu97] :

$$\begin{cases} h_\downarrow = -m \cos 2\theta_0 + \frac{2m^2-1}{2\sqrt{1-m^2}} \sin 2\theta_0 \\ h_\uparrow = -m \cos 2\theta_0 - \frac{2m^2-1}{2\sqrt{1-m^2}} \sin 2\theta_0 \end{cases}, \quad (1.13)$$

où $m = \cos(\theta - \theta_0)$ est la projection du moment magnétique normée à la saturation sur la direction du champ. Dans la Fig. 1.3 sont présentés deux cycles d'hystérésis

ainsi obtenus pour deux valeurs de l'angle θ_0 , 30° et 85° , entre le champ appliqué et l'axe facile. Les flèches indiquent le sens du balayage du champ et les segments verticaux marquent les champs critiques quand le moment magnétique bascule du niveau métastable sur le niveau fondamental. On remarque une intersection des deux branches à grands angles ($\theta_0 > \frac{1}{2} \arccos(-2/\sqrt{5})$), qui vient de l'approximation du 1^{er} ordre faite dans l'évaluation de l'énergie d'anisotropie; au fur et à mesure que les termes d'ordre supérieurs dans le développement de l'éq. 1.1 sont pris en compte, cette intersection est déplacée vers des champs de plus en plus grands et son amplitude décroît [Stancu97].

Le modèle de Stoner-Wohlfarth s'est avéré être l'un des plus utilisés dans le magnétisme classique, car l'approximation des rotations cohérentes des moments magnétiques élémentaires dans un aimant est souvent utilisée. C'est le cas de l'approche à la saturation dans un aimant macroscopique et du processus d'aimantation dans les couches minces (sous certaines conditions) ou dans une particule individuelle monodomaine. Dans ce dernier cas, le modèle des rotations cohérentes et le modèle de Néel-Brown de l'activation thermique ont été vérifiés expérimentalement [Wernsdorfer97]. Les particules réelles présentent habituellement des anisotropies non-uniaxiales ce qui complique la forme des «astroïdes» (surfaces 3D dans l'espace des champs) obtenues expérimentalement. Une méthode géométrique, généralisée à toute forme d'anisotropie magnéto-cristalline, a été développée par Thiaville [Thiaville98] pour l'analyse des rotations cohérentes. Les champs critiques obtenus par cette méthode et ceux mesurés expérimentalement sont en bon accord [Bonet99b].

Chapitre 2

Effet tunnel du moment magnétique

En présence d'une anisotropie, le moment magnétique peut généralement avoir deux positions d'équilibre séparées par une barrière d'anisotropie, comme on l'a vu dans le chapitre précédent. C'est ainsi que le phénomène d'hystérésis magnétique apparaît, car le moment magnétique reste confiné dans un minimum local jusqu'au moment où le champ ou la température sont suffisamment grands pour annuler la barrière d'énergie entre le minimum local (métastable) et le minimum global (fondamental).

À basses énergies (faibles champs magnétiques et basses températures) le moment magnétique situé dans un puits métastable restera pendant un temps très long, voire ∞ à 0 K, avant que l'excitation thermique au dessus de la barrière soit suffisamment probable pour retourner *classiquement* l'aimantation. Néanmoins, dans certaines conditions, le retournement du moment magnétique peut être accéléré par l'effet tunnel, phénomène essentiellement *quantique*. De nombreuses études théoriques ont porté sur l'effet tunnel de l'aimantation (*QTM- Quantum Tunneling of the Magnetization*), mais une présentation détaillée dépasse le cadre de ce travail, axé sur les aspects expérimentaux. Dans ce qui suit nous allons présenter quelques généralités sur l'effet tunnel du moment magnétique, d'abord dans le traitement semiclassique du problème, ensuite en analogie avec le modèle de Landau-Zener-Stückelberg. À la fin, nous survolons rapidement le rôle de l'environnement dans le retournement quantique par effet tunnel.

2.1 Généralités

Le moment magnétique d'une particule est la somme des moments individuels, atomiques, dans l'échantillon et il est donné par :

$$M_s = g\mu_B \sqrt{S_{\text{total}}(S_{\text{total}} + 1)}, \quad (2.1)$$

où g est le rapport gyromagnétique, μ_B est le magnéton de Bohr et \vec{S}_{total} est le spin *total* de la particule. La valeur de S_{total} dépend du type d'interactions entre les N moments magnétiques individuels, de spin \vec{S} , dans l'échantillon. Cette valeur est très grande dans le cas d'un couplage ferromagnétique ($S_{\text{total}} \approx NS$), petite pour un couplage ferrimagnétique et nulle pour un couplage antiferromagnétique (dans ce cas le vecteur de Néel est très grand). Un cas particulier consiste en l'absence d'un couplage d'échange (ou un couplage extrêmement faible) entre les spins individuels \vec{S} , ce qui est le cas des aimants moléculaires présentés dans ce mémoire. Dans ce cas, tous les spins individuels se comportent de la même manière et le moment magnétique de l'échantillon est égal à $M_s = Ng\mu_B \sqrt{S(S+1)}$.

Dans tous les cas, pour rendre observables les effets quantiques, il faut que le spin total garde un aspect quantique, même sous l'influence de son environnement. Dans le cas d'une particule ferromagnétique monodomaine, cela impose une taille très réduite de l'échantillon, tandis que dans le cas d'un aimant moléculaire, les caractéristiques quantiques du spin S sont préservées à des tailles d'échantillons beaucoup plus grandes. C'est le nombre important des spins S agissant de la même manière qui rend mesurable la physique *quantique* d'un seul spin. Il est important de souligner ici le fait que le couplage entre le spin et son environnement (autres spins, bain de phonons, bain de spins nucléaires, ...) nous permet de parler d'un objet *macroscopique*, en l'occurrence le moment magnétique *total*, présentant des effets *quantiques*, caractéristiques des spins individuels S . Après des travaux pionniers sur des parois étroits, l'effet tunnel du moment magnétique a été recherché dans des particules monodomaines très petites, ferro- ou antiferromagnétiques, puis dans les réseaux moléculaires. Ces derniers se sont avérés particulièrement adaptés à ces recherches, car ils sont bien définis du point de vue structural et l'état de spin \vec{S} de chaque molécule dans le réseau l'est aussi, à très basse température.

Pour un spin S donné, il existe $2S + 1$ niveaux d'énergie distribués sur la barrière d'anisotropie. À très basse température, le spin, situé sur le niveau d'énergie le plus bas dans un puits, traverse la barrière par effet tunnel seulement s'il trouve de l'autre côté un niveau de même énergie. La probabilité tunnel dépend fortement de la forme de l'hamiltonien du spin. Par exemple, dans le cas d'une barrière uniaxiale, les deux minima d'énergie sont *dégénérés* en champ nul et l'effet tunnel est interdit. Il faut une levée de dégénérescence Δ entre les deux niveaux en *résonance* (situés d'une côté et de l'autre de la barrière) pour que le spin puisse changer de puits, comme suggéré dans la Fig. 2.1. Cette levée de dégénérescence Δ est créée par les éléments non-diagonaux de l'hamiltonien de spin, qui couplent les deux états tunnel. Les termes d'anisotropie transverse ou un champ transverse constituent des exemples courants de couplage à travers une barrière d'énergie. Par exemple, dans la théorie de l'effet tunnel magnétique on utilise souvent un hamiltonien de spin de forme :

$$H = -DS_z^2 - \Gamma S_x, \quad (2.2)$$

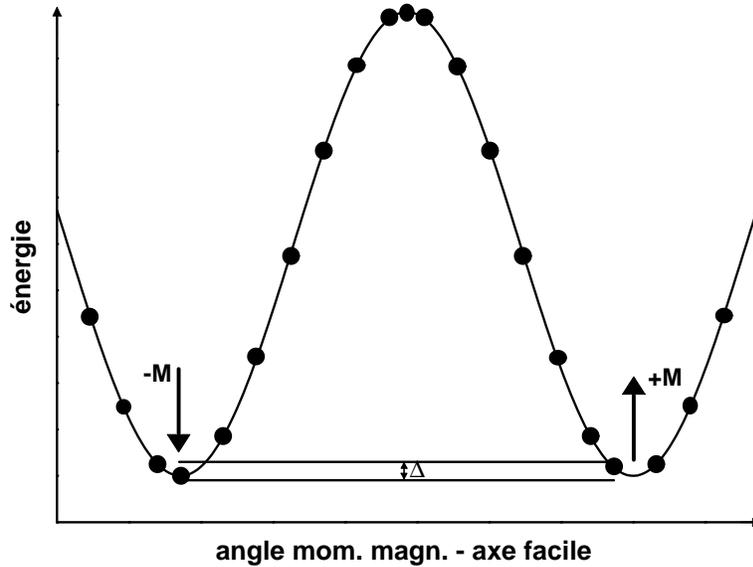


FIG. 2.1 – Illustration d'une structure de $2S + 1$ niveaux d'énergies distribués sur une barrière classique d'énergie. L'effet tunnel entre les deux états d'aimantation possible a lieu seulement si une levée de dégénérescence Δ sépare les états tunnel.

où D est la constante d'anisotropie uniaxiale et Γ un champ transverse, perpendiculaire à l'axe facile.

L'écart tunnel Δ fixe aussi l'amplitude de l'effet tunnel (nous allons voir que la probabilité tunnel varie comme Δ^2) et joue le rôle d'une petite ouverture dans la barrière.

2.2 Traitement semiclassique

Dans l'approche semiclassique de l'effet tunnel, le comportement d'un spin très grand (le moment magnétique) dans un environnement anisotrope est étudié à l'aide de la théorie de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB). Il existe de nombreuses études théoriques à ce sujet (voir p. ex. [Stamp92, Gunther95] et réfs. incluses), ici nous allons seulement résumer quelques résultats.

Dans la limite semiclassique $\hbar \rightarrow 0$ et $S \rightarrow \infty$ de façon à ce que le moment magnétique $\propto \hbar S$ reste constant [van Hemmen95]. L'action \mathcal{S} du spin S dépend de l'hamiltonien de spin H et a une valeur réelle si le spin se trouve dans un des deux puits d'énergie (région classiquement permise) et une valeur complexe quand le spin traverse la barrière par effet tunnel (région classiquement interdite). La méthode

WKB consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante de temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (2.3)$$

en écrivant la fonction d'onde Ψ sous la forme :

$$\Psi = \exp \frac{i\mathcal{S}}{\hbar}. \quad (2.4)$$

L'équation de Schrödinger devient alors

$$-\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = \Psi^{-1} H \Psi. \quad (2.5)$$

Ensuite, le développement en puissances de \hbar de l'action :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^n \mathcal{S}_n \quad (2.6)$$

est introduit dans l'éq. 2.5 et les termes de même puissance sont séparés. Dans la limite semiclassique $\hbar \rightarrow 0$, tous les termes $n \geq 2$ sont négligés et l'éq. 2.5 est résolue pour une forme de H donnée. La méthode ne dépend pas du fait que l'action peut être ou non complexe, et elle donc aussi valide dans la région classiquement permise (les puits) que dans la région classiquement interdite (la barrière). Une fois l'action $\mathcal{S}_0 + \hbar \mathcal{S}_1/i$ connue, l'évolution de la fonction d'onde peut être obtenue en utilisant le formalisme des intégrales de chemins, introduit par Feynman. Ainsi, l'évolution de l'état du système est donnée par :

$$G(t) = \langle \Psi(t) | e^{-(i/\hbar)Ht} | \Psi(0) \rangle = \int D[\Psi] e^{i\mathcal{S}/\hbar}, \quad (2.7)$$

où $D[\Psi]$ est la distribution de probabilité des différents chemins possibles pendant l'évolution du système. Les chemins qui passent au dessous de la barrière s'appellent *instantons* (ils n'existent que pendant un temps très court) et il est possible de montrer (voir p. ex. [Schilling95]) que l'évolution de l'état du système pendant l'effet tunnel a un caractère oscillant, du type :

$$G(t) \propto \sin(\Delta t). \quad (2.8)$$

Cela signifie que le système oscille de manière *cohérente* entre les deux états tunnel, avec une pulsation Δ . Ici, Δ représente la levée de dégénérescence entre les états tunnel et est lié à l'action par la loi :

$$\Delta \propto e^{-\mathcal{S}/\hbar}. \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un état macroscopique, comme le moment magnétique d'un aimant moléculaire, le phénomène d'oscillation à travers la barrière (éq. 2.8) est connu sous le nom de *Macroscopic Quantum Coherence - MQC*.

En utilisant la méthode WKB, van Hemmen et Sütő [van Hemmen95, van Hemmen86] obtiennent une formule *universelle* pour l'écart tunnel Δ entre deux états en position tunnel, dans le cas d'un l'hamiltonien :

$$H = -F_0(S_z) - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^N [F_n(S_z)(S_+^n + S_-^n) + (S_-^n + S_+^n)F_n(S_z)], \quad (2.10)$$

où F_0 est une fonction paire de valeur beaucoup plus grande que la somme des fonctions F_n (fonctions non-négatives et paires) et avec un minimum en $S_z = 0$. La barrière est ainsi donnée par F_0 tandis que les fonctions F_n induisent l'effet tunnel. On obtient un écart tunnel :

$$\Delta = \frac{F'_0(S)}{2\pi} \left[\frac{F_N(0)S^N}{2F_0(S)} \right]^{\frac{2S}{N}}. \quad (2.11)$$

Le rapport $2S/N$ doit être un nombre entier et il représente le nombre de pas que les opérateurs S_{\pm}^N forcent le spin à faire par dessous de la barrière pendant l'effet tunnel. Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale $F_0 = DS_z^2$ avec un champ transverse ($F_1 = B_T$), l'éq. 2.11 donne un écart tunnel en bon accord avec un calcul fait dans une théorie de perturbation [Korenblit78, Garanin91, Gunther97].

L'éq. 2.11 montre que pour certaines valeurs du spin S et/ou de l'ordre maximum de l'anisotropie N , l'écart tunnel entre les états tunnel $|+S\rangle$ et $|-S\rangle$ s'annule et l'effet tunnel est interdit (voir l'éq. 2.8) [von Delft92]. Dans le cas $N = 2$, cela signifie que l'effet tunnel est interdit pour les spins demi-entiers, en accord avec le théorème de Kramers [Loss92]. Dans 8.2 nous discutons plus en détail ce phénomène d'*extinction* de l'effet tunnel, illustré dans le cas de la molécule Mn_{12} . Ici, nous voulons juste remarquer le fait que, comme l'action \mathcal{S} a une valeur complexe pendant l'effet tunnel, l'écart tunnel a un caractère oscillant en fonction de $\mathcal{Im}(\mathcal{S})$, comme le montre l'éq. 2.9. La phase de cette oscillation s'appelle *phase de Berry* [Berry84]. Elle est égale au produit entre le spin S et l'aire A comprise entre les chemins tunnel les plus probables dans l'espace de spin (avec les poids les plus grands dans l'éq. 2.7), représentés sur la sphère unité [Garg93]. Ainsi, l'effet tunnel peut présenter des extinctions régulières si on peut faire varier l'aire A , comme nous le verrons dans 8.2 dans une application numérique dédiée à Mn_{12} .

2.3 Traitement quantique. Le modèle Landau-Zener-Stückelberg.

Un événement tunnel n'implique que deux niveaux, situés d'une côté et de l'autre de la barrière. Il est alors naturel d'essayer de séparer le sous-espace formés par les deux états (fonctions d'onde) pour faciliter l'analyse quantitative ; on obtient ainsi un *système à deux niveaux* (TLS – two level system). L'effet tunnel, *i.e.* le passage d'un niveau à l'autre sous l'influence d'un champ externe variable, est équivalent au mécanisme de Landau-Zener-Stückelberg [Landau32, Zener32, Stückelberg32], utilisé dans la description de plusieurs phénomènes dans la physique (p. ex. le passage des électrons d'une bande à l'autre). L'hamiltonien générique utilisé dans le traitement du mécanisme LZS est :

$$H_{LZS} = -rt\sigma_z - \frac{\Delta}{2}\sigma_x, \quad (2.12)$$

où r est la vitesse de balayage, t est le temps, Δ est un champ transverse constant (élément non-diagonal de couplage entre les deux niveaux) et $\sigma_{z,x}$ sont les matrices de Pauli. Dans la base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$, la matrice de H_{LZS} est :

$$H_{LZS} = \begin{pmatrix} -rt & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & rt \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

avec les valeurs propres $E_{\pm} = \pm\sqrt{(\Delta/2)^2 + (rt)^2}$. Dans la Fig. 2.2 est schématisée l'évolution des niveaux propres d'énergie en fonction d'un champ externe $\mathbf{B} = rt$ appliqué suivant l'axe z de quantification. Si la vitesse de balayage est suffisamment lente (approximation adiabatique), le système restera toujours sur le niveau fondamental E_- . Sur la Fig. 2.1 cela se traduit par un passage complet du spin d'un puits à l'autre par effet tunnel. Pour des vitesses plus grandes, l'évolution de l'état du système $|\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$ est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\begin{pmatrix} -rt & -\frac{\Delta}{2} \\ -\frac{\Delta}{2} & rt \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

dont la résolution nous donne les probabilités $P_a(t) = |a(t)|^2$ et $P_b(t) = |b(t)|^2$ pour trouver le système dans les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, respectivement.

Considérons le TLS dans l'état $|\downarrow\rangle$ à $t = -\infty$ (fort champ négatif). Dans ce cas, $|b(-\infty)|^2 = 1$, comme suggéré dans la Fig. 2.2. Au voisinage de $t = 0$, à l'intérieur de l'écart tunnel Δ , $|\rangle$ devient un mélange des fonctions $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$. Dans cette région, les probabilités $P_{a,b}(t)$ présentent des oscillations amorties en fonction de temps : l'état du système oscille d'une manière cohérente entre les deux états propres $(|\downarrow\rangle + |\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ et $(|\downarrow\rangle - |\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$. Une fois la région de l'écart tunnel dépassée, les états $|\downarrow\rangle$ et $|\uparrow\rangle$ sont à nouveau séparés et leurs probabilités d'occupation

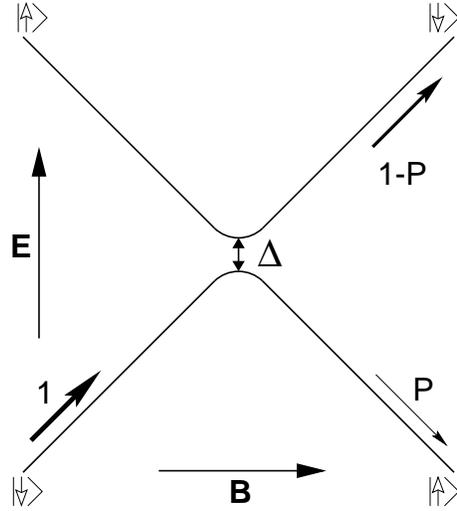


FIG. 2.2 – Niveaux d'énergie d'un système à deux niveaux en fonction d'un champ appliqué suivant l'axe z .

deviennent $P_a(+\infty) = P$ et $P_b(+\infty) = 1 - P$, où P est la probabilité Landau-Zener-Stückelberg, donnée par :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta^2}{4\hbar r}\right). \quad (2.15)$$

La probabilité tunnel augmente donc avec la l'écarter tunnel (l'ouverture dans la barrière) et avec la diminution de la vitesse de balayage ; dans la limite r très petit on retrouve l'approximation adiabatique $P = 1$.

Le modèle LZS peut s'appliquer à des hamiltoniens plus compliqués que celui donné par l'éq. 2.12, chaque fois qu'un écart tunnel (anti-croisement) existe entre deux niveaux car au voisinage de l'anti-croisement, le système devient équivalent à un TLS. Ainsi, il est facile à généraliser la probabilité LZS dans le cas d'un spin $S > 1/2$. Pour un anti-croisement entre les niveaux de projection S_{zi} et S_{zf} , la probabilité LZS est donnée par :

$$P_{LZS} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta^2/\hbar}{2g\mu_B|\Delta S_z|dB_0/dt}\right), \quad (2.16)$$

où $\Delta S_z = S_{zi} - S_{zf}$, $r = dB_0/dt$ et Δ la répulsion des niveaux. Il existe plusieurs travaux, théoriques et numériques (p. ex. [Miyashita95, Gunther97, de Raedt97, Dobrovitski97]) qui utilise le mécanisme LZS discuté ici, dans l'étude de l'effet tunnel dans les molécules à grand spin. Dans ces études l'effet de l'environnement est négligé.

2.4 Dissipation et décohérence dans l'effet tunnel

Dans le modèle LZS présenté ci-dessus, les deux états tunnel sont couplés à un champ longitudinal variable (monotone) et à un champ (ou anisotropie) transverse constant. En plus de ces interactions de base, les spins dans un aimant voient un environnement dynamique, dont il faut tenir compte dans le calcul de la probabilité tunnel. Le couplage spin-environnement moyenne l'état du spin sur le grand nombre de degrés de libertés de l'environnement, ce qui peut rendre non-observable tout phénomène quantique. Deux effets résultent de l'interaction avec l'environnement :

- ▶ la *dissipation* : le spin échange de l'énergie avec l'environnement, la relaxation est accélérée ;
- ▶ la *décohérence* : la phase de la fonction d'onde du spin est altérée par les fluctuations aléatoires de l'environnement.

Notons aussi que la *décohérence* agit sur les deux états en position tunnel. Dans ce cas, la phase des oscillations décrites par l'éq. 2.8 prend un caractère aléatoire ce qui affecte fortement le phénomène de *MQC*.

L'environnement d'un spin \vec{S} dans un solide peut être formé de phonons, photons, électrons de conduction, impuretés magnétiques, spins nucléaires et autres. Les réseaux moléculaires que nous avons étudiés sont des isolants, donc il n'existe pas d'électrons de conduction ; aussi, dans nos expériences, les photons ne jouent pas un rôle important. Dans ce qui suit nous allons considérer l'environnement comme l'ensemble d'un bain d'oscillateurs (phonons – modes délocalisés) et d'un bain de spins (notamment spins nucléaires, mais aussi spins des impuretés – modes localisés). Le rôle du chaque bain dépend des conditions expérimentales (température, type du matériaux, sa thermalisation, écarts tunnel, ...) avec les caractéristiques générales :

- ▶ le bain de phonons n'interagit pas, ou très peu, avec le bain de spins nucléaires ;
- ▶ le bain d'oscillateurs est dominant à hautes températures, tandis que le bain de spins domine à basses températures.

2.4.1 Le bain de phonons

Le couplage avec le bain de phonons permet aux spins d'échanger de l'énergie avec l'environnement et d'accélérer ainsi la relaxation vers l'état fondamental. En plus, les collisions plus ou moins aléatoires avec les phonons déphasent les fonctions d'ondes des états en position tunnel. Quelques caractéristiques seraient [Stamp98] :

- ▶ les modes délocalisés présentent un couplage faible avec le spin \vec{S} étudié, proportionnel à $N^{-\frac{1}{2}}$ où N est le nombre des modes ;
- ▶ le couplage anharmonique entre les oscillateurs de différentes pulsations diminue en $1/N$; il est donc très faible ;
- ▶ dans un bain d'oscillateurs, les pulsations ont une limite maximale $\omega < \Omega_0$, Ω_0 étant de l'ordre de la séparation entre les états tunnel et l'état excité suivant ;

- les mécanismes de dissipation et de décohérence ont la même cause et sont traité ensemble.

Il existe un grand nombre de travaux théoriques sur l'effet tunnel dans un système à deux niveaux en présence d'une dissipation, (voir p. ex. [Feynman63, Caldeira85, Leggett87]). La moyenne faite par le bain est exprimée à l'aide de la densité spectrale $J(\omega)$ des oscillateurs (bosons). À basses températures (nécessaires pour observer l'effet tunnel), la fonction

$$J(\omega) \sim (A/\Omega_0)^{s-1} \omega^s \quad (2.17)$$

où A est une constante, ω est la pulsation des oscillateurs et s une puissance positive. La forme la plus utilisée de la fonction spectrale est

$$J(\omega) = \pi\alpha\omega, \quad (2.18)$$

où α est un paramètre sans dimension qui caractérise le couplage avec le bain. Cette forme, appelée le *cas ohmique*, est justifiée par le fait qu'à basse température, seules les basses fréquences du développement de $J(\omega)$ sont importantes. Dans ce cas, l'effet tunnel à travers une barrière symétrique dépend du couplage α et la température comme il suit [Leggett87] :

- pour $0 < \alpha < 1/2$ et températures plus petites qu'une température critique $T < T_c$ (T_c diminue avec α), l'état du système présente des oscillations *amorties* entre les deux puits (éq. 2.8), à une fréquence $0 < \omega_{\text{res}}(\alpha) < \Delta/\hbar$;
- pour $0 < \alpha < 1/2$, $T \geq T_c$ et $1/2 \leq \alpha < 1$, $T > 0$, l'effet tunnel est *incohérent* (amortissement aperiodique); pour $\alpha = 1/2$ l'amortissement est exponentiel;
- $\alpha > 1$, il n'existe plus d'effet tunnel, le système est *localisé* dans un puits par les fluctuations de l'environnement.

Le cas ohmique est souvent utilisé pour traiter quantitativement la dissipation due aux électrons libres dans un cristal. La dissipation due aux phonons est caractérisé par une densité spectrale *super-ohmique*, $s = 3$, et les temps de relaxation et de déphasage sont estimés dans le cadre de ce modèle dans plusieurs études théoriques, comme p. ex. [Leggett87, Prokof'ev96] ou [Grifoni99] (voir aussi réfs. incluses).

D'autres travaux théorique sont plus orientés sur le mécanisme LZS avec dissipation [Gefen87, Ao89, Kayanuma98, Grifoni98] et déphasage/décohérence [Shimshoni93, Rose98]. Notons que dans le cas d'un processus LZS, l'état excité pourrait rester peuplé avec un poids $1 - P_{\text{LZS}}$ un temps très long, en absence de toute dissipation. Dans [Kayanuma98] les auteurs présentent l'influence de la dissipation sur la probabilité tunnel (le taux de transfert entre les deux niveaux) dans deux cas limites, que nous résumons ici :

- vitesse de balayage très grande, telle que la cohérence des deux états tunnel soit sauvegardée : on retrouve la probabilité tunnel P_{LZS} (éq. 2.15), comme attendu;
- vitesse de balayage très petite, la cohérence est détruite bien avant que l'écart tunnel soit balayé. Deux cas sont analysés :

- haute température, faible couplage spin-phonon, avec la solution :

$$P = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(1 - P_{\text{LZS}})^2;$$
- basse température, fort couplage spin-phonon, avec la solution :

$$P_{\text{fond}} = P_{\text{LZS}} \text{ et } P_{\text{exc}} = P_{\text{LZS}}(1 - P_{\text{LZS}})$$
 où $P_{\text{fond,exc}}$ sont les probabilités de passage par effet tunnel des spins situés sur le niveau fondamental et excité, respectivement (dans tous les autres cas, $P_{\text{fond}} = P_{\text{exc}}$).

Dans le cas des molécules magnétiques avec une barrière d'anisotropie, l'excitation thermique due au bain de phonons active les canaux tunnel d'énergie supérieure (voir p. ex. [Villain94, Würger98]) qui peuvent être traités comme des transitions LZS excités [Leuenberger00]. Si la température est grande, le passage classique au dessus de la barrière (processus Orbach à deux phonons) peut devenir dominant.

Enfin, nous voulons remarquer que dans toutes ces études théoriques le bain de phonons est considéré en *équilibre*. En principe, il n'est pas obligatoire que cela soit toujours vrai, car l'absorption/l'émission des phonons avec une énergie égale à l'écart entre les niveaux tunnel, peut créer un trou/un surplus dans la distribution des phonons. Expérimentalement, nous avons observé un tel comportement, appelé *phonon bottleneck*, dans le cas de la molécule V_{15} , étude présentée dans le dernier chapitre de ce mémoire. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont nécessaires pour bien comprendre le rôle de phonons dans l'effet tunnel, surtout en régime hors d'équilibre.

2.4.2 Le bain de spins

À très basse température le nombre de phonons diminue fortement. En même temps, dans le cas de molécules magnétiques à grand spin et grande barrière, les écarts tunnel sont généralement très petits, de l'ordre de $10^{-7} - 10^{-12}$ K. Comme le nombre de phonons tend vers zéro pour $\omega \rightarrow 0$, les mécanismes de dissipation/décohérence dus aux oscillateurs devient inopérants à l'approche de la zone tunnel (au niveau de l'anti-croisement). Si les deux niveaux pris en compte dans une transition LZS sont séparés par une grande barrière *avant* et *après* la zone tunnel, on peut conclure que les effets dus aux autres sources de dissipation/décohérence, en l'occurrence le bain de spins, deviennent les plus importants. Nous énumérons ici quelques caractéristiques du bain de spins [Stamp98] :

- ▶ pour un bain de spins, il existe une différence claire entre le déphasage dû aux spins du bain et l'échange d'énergie avec ces spins : les mécanismes de dissipation et de décohérence ne sont pas confondus ;
- ▶ le couplage du spin \vec{S} avec les spins du bain ne dépend pas de leur nombre ;
- ▶ il existe une dynamique interne dans le bain provenant des interactions dipolaire entre les spins ;
- ▶ dans la limite d'un couplage très faible, on peut envisager que la *dissipation* due au bain de spins se traite de la même manière que celle due au bain

de phonons; toutefois, le couplage hyperfin spin nucléaire – spin électronique est souvent trop fort pour que cela soit possible. En plus, les mécanismes de décohérence nécessitent un traitement spécifique.

Les spins nucléaires sont les seuls à fluctuer, jusqu'à des températures extrêmement basses. Le champ vu par le spin électronique \vec{S} ne sera plus *monotone* (comme dans l'effet LZS), car il sera la somme du champ externe et du champ hyperfin fluctuant des spins nucléaires dans le bain. Dans le cas d'une assemblée de spins \vec{S} , il existe aussi le champ dipolaire créé par les spins voisins qui s'ajoute au champ externe. Ce champ présente lui aussi un certain caractère dynamique, dû au retournement par effet tunnel des spins moléculaires dans l'échantillon, qui influence fortement l'allure générale de la relaxation. La vitesse moyenne des fluctuations du champ hyperfin est $r_{\text{hyp}} = N B_{\text{hyp}} T_2^{-1}$ [Prokof'ev96] où N est le nombre des spins nucléaires vus par le spin de la molécule, B_{hyp} est le champ hyperfin typique dans l'échantillon (de l'ordre de 15-20 mT dans Mn [Carter77]) et T_2 est le temps de relaxation nucléaire associé aux interactions dipolaires entre les spins du bain (de l'ordre de ms- μ s [Prokof'ev98, Goto00]). Ainsi, le macrospin de la molécule voit un champ variable, avec une vitesse moyenne $r + r_{\text{hyp}}$ largement dominée par les fluctuations du bain dans les expériences habituelles (voir aussi la Fig. 10.8). Bien sûr, cela influence directement la valeur de P_{LZS} dans l'éq 2.16. Pour avoir $r \gg r_{\text{hyp}}$, il nous faudra ou un échantillon sans champs hyperfins (pratiquement impossible) ou des températures très basses pour geler les fluctuations ($T_2 \gg$ temps de mesure) ou encore une vitesse expérimentale de balayage du champ extrêmement rapide (de l'ordre de 10^2 – 10^6 T/s).

Une théorie consistante de l'effet tunnel en présence d'un bain de spins a été développée par Prokof'ev et Stamp ([Prokof'ev93, Prokof'ev96, Prokof'ev98, Prokof'ev00]). Elle s'applique très bien à la dynamique quantique d'une assemblée de spins moléculaires dans les conditions suivantes :

- ▶ la température est suffisamment basse ($k_B T \leq \Omega_0/2\pi$) pour que : (i) le bain de spin soit dominant, par rapport au bain d'oscillateurs; (ii) le spin moléculaire soit un système à 2 niveaux (deux niveaux peuplés uniquement, spin haut et spin bas);
- ▶ les fluctuations des spins du bain sont beaucoup plus rapides que le temps de mesure; le champ hyperfin sera la principale source de décohérence dans l'effet tunnel;
- ▶ l'écart tunnel $\Delta \ll \xi_0$ l'amplitude des fluctuations du champ hyperfin (où $\Delta \gg \xi_0$);
- ▶ les interactions dipolaires donnent une distribution en champ à la densité des molécules avec une largeur bien plus grande ou bien plus petite que ξ_0 .

Dans le cadre de ce modèle, les spins électroniques \vec{S} sont vus chacun comme un spin central (CS) dans un bain des spins nucléaires. L'étude est effectuée en deux

étapes : (i) d'abord la dynamique d'un seul CS en interaction avec le bain de spins (on note ici aussi une autre étude sur l'interaction CS – environnement magnétique [Abarenkova96]) ; (ii) ensuite le cas d'une assemblée de CS, en interaction dipolaire entre eux et hyperfine avec le bain de spins. Les principaux mécanismes qui influencent la dynamique quantique dans un système de CS sont :

- ▶ la *décohérence topologique*. Le spin central accumule, en plus de la phase de Berry habituelle (voir 2.9 et la discussion d'après), les phases des spins du bain qu'il «voit» pendant l'effet tunnel. La phase du CS est donc moyennée par l'environnement et le caractère cohérent du mécanisme LZS disparaît aussitôt. En même temps, l'écart tunnel d'un CS isolé (éq. 2.9) se transforme dans un écart «effectif».
- ▶ le *blocage d'orthogonalité*. Les champs hyperfins créés par le CS sur le site d'un spin du bain, avant et après l'effet tunnel, ne sont pas parfaitement anti-parallèles. Une petite composante transverse résulte et leur somme (sur tout le bain) influence la dynamique quantique de CS. Comme plus haut, d'autres termes s'ajoutent à la phase de Berry d'un CS isolé et le processus n'est plus cohérent.
- ▶ le *blocage de dégénérescence*. Le champ hyperfin parallèle au spin central est beaucoup plus grand que l'écart tunnel ; l'écart Zeeman qu'il cause fait sortir le CS de la fenêtre de résonance. La structure des champs hyperfins peut présenter $2l + 1$ pics distincts ou convolués dans une gaussienne (l – le moment cinétique du spin nucléaire). Dans le 2^e cas, ce mécanisme est moins fort.
- ▶ les fluctuations du bain de spins. La valeur du champ hyperfin fluctue d'une manière aléatoire avec une constante de temps d'environ T_2^{-1} . Le couplage avec un système de CS induit la décohérence des états tunnel et la dissipation de l'énergie dans le bain. Ces fluctuations sont essentielles pour le déblocage du mécanisme présenté auparavant (le *blocage de dégénérescence*).

Les lois de relaxation pour les différents mécanismes présentés plus haut sont analysées et les temps de relaxation obtenus sont très différents de ceux correspondants à un bain de phonons. Dans le cadre du même modèle, Prokof'ev et Stamp calculent la relaxation tunnel à un champ donné ξ , pour un ensemble de spins centraux en interaction dipolaire et couplés au bain de spins. La relaxation est composée de trois régimes. D'abord un régime extrêmement court où la relaxation est linéaire en temps ($\propto 1 - t\Gamma_{\text{lin}}$), puis un régime «racine» dans les temps courts où le moment magnétique varie comme $\propto 1 - \sqrt{t\Gamma_{\text{sqrt}}}$ et, à la fin, un régime complexe qui tend asymptotiquement vers une relaxation exponentielle. Au début, la distribution en champ local (champ externe plus champ dipolaire) des molécules suit une loi typique, habituellement lorentzienne ou gaussienne. Dans l'absence des fluctuations du champ hyperfin, seulement une très petite fraction des molécules, de l'ordre de Δ_0/E_{dip} , se trouverait dans la fenêtre de résonance (champ local \approx champ de résonance). Mais, le couplage avec le bain de spins augmente la largeur de cette fenêtre

($\xi_0 \gg \Delta_0$) et un nombre plus important de molécules pourra changer d'état par effet tunnel. L'effet immédiat consistera dans l'apparition d'un trou de largeur $\xi_0 \ll E_{\text{dip}}$ dans la distribution initiale. Pendant le régime «racine» ce trou évolue et s'élargit.

Le retournement des spins par effet tunnel change la carte du champ dipolaire. D'une part, des pics dus aux premiers voisins apparaissent dans la distribution en dehors de la fenêtre de résonance. D'autre part, de nouvelles molécules seront amenées à la résonance. Ce mécanisme «alimente» l'effet tunnel et est responsable de la loi en racine de temps.

Le taux tunnel Γ obtenu est proportionnel au nombre de spins électroniques disponibles pour l'effet tunnel, dans l'intervalle de champ balayé par les fluctuations du champ hyperfin, ainsi qu'au carré de l'écart tunnel :

$$\Gamma(\xi) = \Gamma_0 n(\xi) \xi_0 \quad (2.19)$$

avec

$$\Gamma_0 = \frac{\xi_0}{E_D} \frac{2(\Delta/h)^2}{\sqrt{\pi} T_2^{-1}} \quad (2.20)$$

et

$n(\xi)$ – la distribution en champ des spins moléculaires (habituellement lorentzienne, mais elle peut parfois être gaussienne), avec $\int n(\xi) d\xi$ le nombre des spins disponibles pour l'effet tunnel (noté n_1 dans 7.3.1),

E_D – l'énergie (le champ) dipolaire typique dans l'échantillon (≈ 40 mT en Mn_{12}),

Δ – l'écart tunnel.

Deuxième partie

Techniques expérimentales

Chapitre 3

Magnétométrie à micro-sonde de Hall

Le travail sur la construction du magnétomètre à micro-sonde de Hall a été concentré dans deux directions, développées en même temps, qui seront présentées dans ce chapitre. Il s'agit de la conception et de la réalisation d'une canne de mesure, à introduire dans un système [cryostat plus bobine supraconductrice] pré-existant, et d'un logiciel capable de contrôler l'ensemble de l'appareillage. Le système cryogénique permet de refroidir jusqu'à 1,5 K sous champ magnétique vertical jusqu'à 16 T. Nous avons aussi utilisé le magnétomètre à micro-sonde de Hall dans un cryostat à dilution jusqu'à 30 mK, avec un système 3D de bobines permettant d'appliquer des champs jusqu'à 1,4 T.

Dans un futur proche, nous avons comme projet l'installation de ce système dans une diluette capable de refroidir jusqu'à 30 mK. Il sera alors possible d'étudier des échantillons magnétiques dans une large gamme de champ et de température. Nous estimons une sensibilité d'environ $10^{-14} - 10^{-12}$ uem ($1 \text{ Am}^2 = 10^3 \text{ uem}$).

3.1 Réalisation et caractéristiques des micro-sondes de Hall

Les micro-sondes de Hall que nous avons utilisées sont réalisées au sein du Laboratoire de Microstructures et de Micro-électronique à Bagneux, dans le groupe de D. Mailly. Une photo d'une telle micro-sonde est présentée dans la Fig. 3.1 (à gauche) ainsi qu'un schéma de sa structure, en couches (à droite). Le courant I est injecté dans la piste horizontale, comme suggéré dans Fig. 3.1 (à gauche), et la tension de Hall est mesurée aux bornes d'une (ou de plusieurs) des trois pistes verticales. L'intersection entre une piste verticale et une piste horizontale est de l'ordre de quelques dizaines de μm^2 , ici de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, mais sa forme et ses dimensions peuvent être

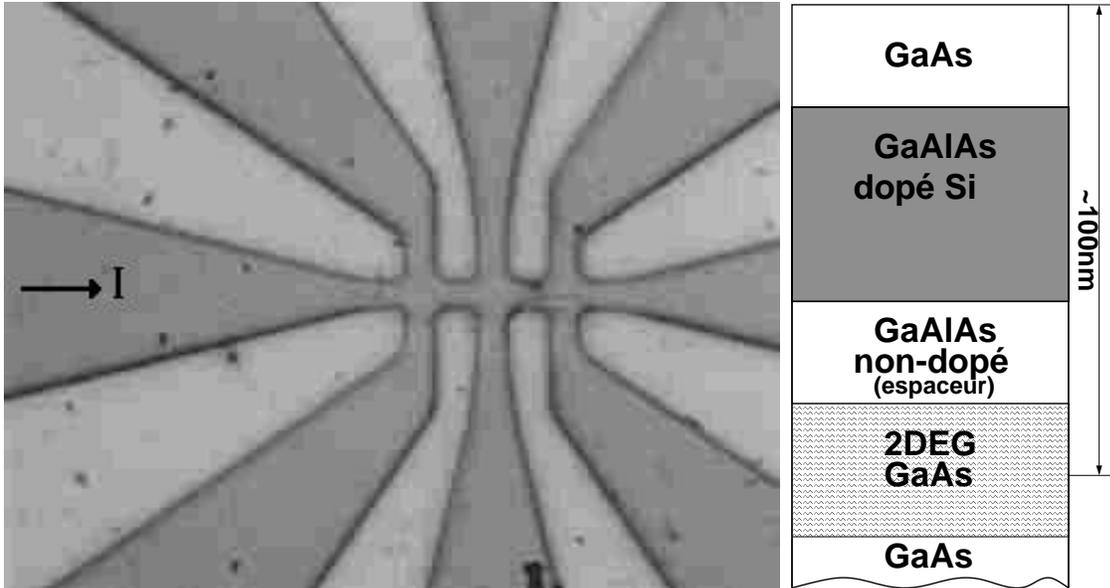


FIG. 3.1 – Photo d’une micro-sonde de Hall typique (à gauche). Le courant est injecté dans la piste horizontale et la tension de Hall est mesurée aux bornes d’une des trois pistes verticales. Ici, l’intersection entre les pistes a les dimensions $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$. À droite, est présenté la structure en couches d’une telle micro-sonde. Le gaz d’électrons ballistiques est confiné à $\approx 100\text{ nm}$ de la surface.

librement choisies au moment de la fabrication. La structure en couches, présentée dans la Fig. 3.1(à droite), est réalisée par épitaxie à jets moléculaire. On obtient une structure avec un niveau de Fermi plus élevé que l’énergie à l’interface GaAs – GaAlAs non-dopé et plus bas que les niveaux d’énergie dans le substrat de GaAs et dans les couches supérieures de GaAs – GaAlAs dopé Si – GaAlAs non-dopé. C’est ainsi que les porteurs se trouvent confinés dans une zone très étroite, de quelques nm, à une profondeur d’environ 100 nm. La technique utilisée fait que l’interface GaAs – GaAlAs contient très peu d’impuretés et les porteurs (électrons ou trous) se déplacent de façon ballistique à l’intérieur du cristal. Toutes ces propriétés font qu’une telle nanostructure est couramment appelé *gaz 2D*. Dans notre cas, nous avons utilisé un gaz 2D d’électrons.

Une fois la structure en couches obtenue, la réalisation d’une micro-sonde de Hall suit les étapes suivantes :

- ▶ réalisation par lithographie électronique d’un masque de chrome sur verre avec le modèle géométrique désiré (p. ex. une piste horizontale et trois verticales, Fig. 3.1); le même masque peut ensuite être utilisé pour la réalisation d’un grand nombre de micro-sonde Hall;
- ▶ une couche de résine d’environ $1,4\ \mu\text{m}$ est déposée sur toute la surface de la

structure en couches ;

- ▶ le masque en chrome est posé sur la résine et l'ensemble est soumis à l'action d'un rayonnement ultra-violet ;
- ▶ la résine est polymérisée à 100 °C et un révélateur laisse ensuite la résine seulement sur la zone couverte par le masque de chrome ; la photo de la Fig. 3.1 est prise à ce stade ;
- ▶ la surface subit un attaque chimique par un acide ; après un certain temps, bien connu, la zone non-couverte par la résine est gravée jusqu'au niveau du substrat de GaAs ;
- ▶ un traitement à l'acétone enlève la résine qui reste sur les pistes ; les pistes de courant sont maintenant réalisées ; les contacts électriques restent à faire ;
- ▶ une nouvelle couche de résine est déposée et chauffée ;
- ▶ un autre masque en chrome, avec le motif des contacts, est appliqué ;
- ▶ l'ensemble est soumis à une irradiation UV ;
- ▶ après un 2^e recuit de la résine, le traitement révélateur découvre cette fois seulement les parties couvertes par le masque (lithographie négative) ;
- ▶ un dépôt d'or par évaporation est réalisé et une dernière attaque à l'acétone relève les connexions électriques d'or sur les terminaisons des pistes verticales et horizontales.

L'application d'une tension sur une piste diminue la barrière induite par les couches supérieures au niveau des connexions, et les électrons du gaz 2D peuvent circuler dans le circuit électrique ainsi créé. Les caractéristiques générales d'une micro-sonde de Hall ainsi obtenue sont :

- ▶ un bon fonctionnement à basse température (max. 30 K) ;
- ▶ une très grande mobilité, dépendante de la température, de l'ordre de $8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ à basses températures ;
- ▶ une densité d'électrons par unité de surface $n \approx 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, donc une constante de Hall $R_H \approx 2000 \text{ } \Omega/\text{T}$, qui varie peu avec la température ;
- ▶ une résistance de contact d'approximativement 20 Ω /connexion.

3.2 Principe de mesure et installation expérimentale

Le fonctionnement du magnétomètre est basé sur l'effet Hall. Considérons un matériau conducteur ou semi-conducteur, parcouru par un courant électrique et soumis à un champ magnétique perpendiculaire à la direction de déplacement des porteurs (électrons ou trous). La force de Lorentz s'exerçant sur les porteurs courbe leur trajectoires, ce qui induit une différence de potentiel à travers le plan formé par les directions du champ magnétique et du déplacement des porteurs. Quantitativement,

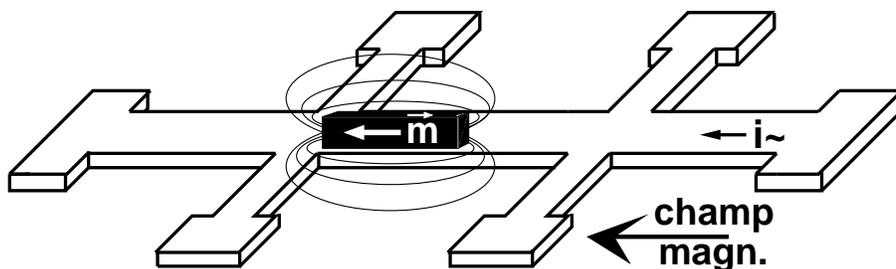


FIG. 3.2 – Géométrie de mesure : le champ externe est parallèle aux pistes des courants et l'échantillon est positionné entre les deux micro-sondes. Un courant alternatif est appliqué dans la piste centrale et la détection synchrone de la différence des deux tensions Hall donne un signal proportionnel au champ de fuite de l'échantillon.

cet effet est caractérisé par la loi très connue :

$$V_H = R_H I B, \quad (3.1)$$

où V_H est la tension Hall, I est l'intensité du courant dont la direction est perpendiculaire à la direction du champ magnétique B . R_H est la *constante de Hall*, définie par :

$$R_H = \frac{1}{ne}, \quad (3.2)$$

où $e = \pm 1,60219 \times 10^{-19}$ C est la charge des porteurs et n la densité des porteurs par unité de surface du conducteur.

Le principe de mesure est alors très simple. Si l'on connaît la concentration n , donc la constante de Hall, la mesure de la tension de Hall nous permet de déterminer le champ magnétique de fuite créé par, et proportionnel à, l'aimantation de l'échantillon étudié (*effet Hall extraordinaire*). Bien entendu, il faut séparer l'effet du champ extérieur, qui agit sur l'échantillon, de celui créé par l'aimantation que nous voulons mesurer. Quelques résultats intéressants, obtenus avec la magnétométrie à sonde Hall sont présentés dans [Gider96, Monzon97, Charalambous98]. Dans la géométrie habituelle, un magnétomètre à sonde Hall contient deux sondes identiques dans un champ magnétique *perpendiculaire*. L'échantillon à mesurer est placé dans le voisinage de l'intersection des pistes, qu'on appellera *la zone active*, d'une seule sonde. Les tensions mesurées aux bornes des deux zones actives sont beaucoup augmentées par le champ appliqué et leur différence donne la contribution du champ de fuite de l'échantillon.

Dans la Fig. 3.2 est présentée la méthode que nous utilisons pour séparer ces deux champs. En principe, cette méthode pourrait marcher même avec une seule micro-sonde, mais, pour plus de rapidité dans l'interprétation des données, nous avons utilisé deux micro-sondes. Le champ appliqué est *parallèle* aux pistes de courants et

l'échantillon positionné entre les deux micro-sondes. La longueur idéale d'un échantillon serait la distance entre les deux zones actives, mais notre technique marche aussi très bien pour un échantillon plus grand ou plus petit que cette distance, à condition qu'il soit très proche d'une de deux zones actives. Les flux captés par les micro-sondes sont proportionnels à la composante longitudinale (\parallel au champ) du moment magnétique, mais ils donnent des signaux de signes opposés ; dans une micro-sonde le flux «entre», dans l'autre le flux «sort» de la zone active. La sensibilité du magnétomètre augmente avec la taille des zones actives ; elle doit rester, toutefois, plus petite que l'échantillon ou la distance entre les micro-sondes. Un courant alternatif est envoyé dans la piste centrale, comme montré dans la Fig. 3.2 et une détection synchrone, calée sur la fréquence du courant, mesure les tensions alternatives Hall des deux micro-sondes. Comme le champ est appliqué le mieux possible dans le plan des micro-sondes, son influence est réduite au maximum, mais une petite composante transverse pourrait ajouter une droite sur un cycle d'hystérésis habituel d'un échantillon. Pour éviter ce problème, nous faisons la différence des deux tensions Hall et le résultat ne dépend que de l'aimantation de l'échantillon. Les mesures sont ensuite normées au signal de saturation.

En pratique, l'ensemble de l'installation expérimentale contient :

- ▶ une bobine supraconductrice avec un champ maximal de 16 T ;
- ▶ un cryostat à ^4He qui refroidit jusqu'à 1,5 K ;
- ▶ la canne de mesure ;
- ▶ plusieurs appareils électroniques : système de contrôle du champ et de la température au niveau de l'échantillon, une détection synchrone, un générateur de fréquence, un ou plusieurs DAC (convertisseur numérique-analogique), une carte d'acquisition, une interface instruments – ordinateur, quelques circuits électroniques et l'ordinateur.

Le cryostat est fixé verticalement dans la bobine supraconductrice, le long de l'axe du champ magnétique. La canne de mesure avec un porte-échantillon est introduite dans le cryostat. La liaison entre les appareils électroniques énumérés plus haut et le porte-échantillon est assurée par des fils en constantan (fixés à l'intérieur de la canne), afin d'éviter la transmission de la chaleur de la température ambiante vers le cryostat. L'échantillon est collé sur la plaquette des micro-sondes de Hall avec une substance qui gèle à basse température (p. ex. graisse à piezon). De même, la plaquette est ensuite fixée sur un petit circuit électronique qui réalise la liaison entre les fils de constantan et les connexions en or des micro-sondes. Les connexions en or sont connectées aux pistes en cuivre du circuit électronique à l'aide d'une microsouduse ; les pistes sont ensuite connectées aux fils de constantan. Le petit circuit électronique est fixé sur le porte-échantillon. Au porte-échantillon nous avons aussi ajouté deux bobines très petites (quelques millimètres). La 1^{re} bobine peut créer un champ alternatif parallèle à la piste de courant et au champ externe (Fig. 3.2) ; l'échantillon se trouve au milieu de l'axe central de la bobine. La 2^e bobine est per-

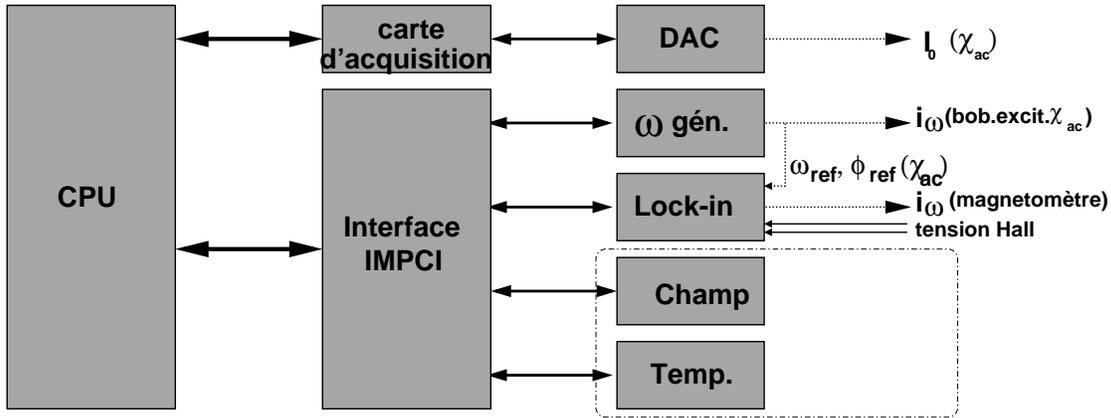


FIG. 3.3 – Schéma du fonctionnement du magnétomètre. L'ordinateur (CPU) commande (i) une carte d'acquisition qui sert à obtenir une tension connue à la sortie du DAC, (ii) une Interface Mac/PC – Instruments qui communique avec le système de réglage de la température et du champ dans la bobine de 16 T, une détection synchrone et un générateur de fréquence. L'ensemble peut être utilisé comme magnétomètre/susceptomètre, comme décrit dans le texte.

pendiculaire au plan des micro-sondes et située dans leur proximité immédiate ; elle crée un champ magnétique local, perpendiculaire aux micro-sondes, qui nous permet d'obtenir la constante de Hall du gaz 2D. Le champ créé par les deux bobines peut être caractérisé en dénombrant le nombre de sauts de flux qu'il induit dans une boucle SQUID mise à la place des micro-sondes ; la mesure est effectuée avec le magnétomètre à micro-SQUID (voir chap. 4). La constante de champ obtenue est, habituellement, d'approximativement 10 mT/A (le courant ne dépasse pas 0,1 A). Une fois le champ au niveau de la zone active d'une micro-sonde connu, les eqs. 3.1 et 3.2 nous permettent d'obtenir la concentration d'électrons du gaz 2D. Par exemple, une telle étude nous a donné $n = 3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, en bon accord avec les valeurs habituelles dans ces systèmes ballistiques.

Le fonctionnement du magnétomètre est schématisé dans la Fig. 3.3. L'ordinateur central contrôle une carte d'acquisition « maison » (CRTBT-LLN) [Bonet99a] et une Interface Mac/PC – Instruments (IMPCI), elle aussi faite « maison » (CNRS-CEA). La carte d'acquisition envoie un signal numérique au DAC qui sort une tension proportionnelle, entre -5 et $+5$ V. L'interface IMPCI commande le système de réglage du champ et de la température, la détection synchrone et un générateur de fréquence. L'ensemble peut fonctionner en tant que magnétomètre ou comme susceptomètre.

Magnétomètre

La détection synchrone (Lock-in Stanford SRS830) peut générer un signal al-

ternatif avec une fréquence allant de 1 mHz jusqu'à 102 kHz et une amplitude jusqu'à 5 V. Habituellement, nous utilisons une tension de 5 V de fréquence 1 kHz qui, après être passée par une résistance de 100 k Ω , est injectée dans la piste de courant des micro-sondes Hall. La différence des deux tensions Hall est effectuée à l'aide d'un système simple de quatre résistances de 10 k Ω ; le résultat est ensuite lu par la détection synchrone qui sélectionne la composante de même fréquence que le signal envoyé dans la piste. Cette technique nous permet d'avoir une sensibilité beaucoup plus grande que dans le cas d'un signal continu quand les fréquences parasites peuvent influencer le résultat de la mesure. Le signal mesuré par la détection synchrone est obtenu en phase avec le courant injecté dans la piste, *i.e.* les électrons dans la zone active de la micro-sonde suivent correctement les oscillations du courant et de la force de Lorentz. Pour des fréquences élevées, cela n'est plus vrai et la composante en quadrature augmente de plus en plus, probablement à cause des capacités parasites existant au niveau des contacts en or.

Dans le cas d'un échantillon de longueur égale à la distance entre les micro-sondes, le signal détecté par le Lock-in est proportionnel au double de l'aimantation de l'échantillon et il est maximum. Dans d'autres cas, le signal reste toujours proportionnel à l'aimantation, multiplié avec un facteur entre 1 et 2, en fonction de la géométrie de l'expérience. Le champ magnétique créé par une bobine Oxford est balayé et la mesure du moment magnétique est faite «au vol» (pendant que le champ est balayé à une vitesse constante) ou «statiquement» (à chaque valeur du champ on attend pendant un court intervalle de temps). Une fois le cycle d'hystérésis mesuré, les données sont normées à la valeur de saturation obtenue dans le champ le plus grand. Quelques exemples de cycles d'hystérésis ainsi tracés peuvent être visualisés dans la partie droite de la Fig. 3.4; une présentation détaillée des résultats obtenus avec cette technique sur le complexe moléculaire Mn₁₂ est donnée dans 7.2.1.

Susceptomètre

Le convertisseur DAC envoie un courant continu I_0 (sortie de 5 V sur une résistance de 100 k Ω) dans la piste des micro-sondes. Le générateur de fréquence HP33120A peut générer un signal alternatif d'amplitude maximale de 10 V et de fréquence allant de 0,1 mHz jusqu'à 15 MHz (la gamme d'utilisation est fixée finalement par les caractéristiques du Lock-in). Ce signal alternatif passe par une «boîte de phase» afin de fournir la fréquence et la phase de référence pour la détection synchrone. En gros, ce dispositif est équivalent à une résistance de 100 Ω dont la tension aux bornes est envoyée comme référence au Lock-in. Le signal arrive ensuite dans la petite bobine d'excitation, décrite plus haut, située autour de l'échantillon et avec l'axe parallèle à l'axe du champ. L'échantillon voit un champ magnétique oscillant avec une amplitude d'approximativement 1,7 mT et une fréquence variable, donnée par le générateur de fréquence. Dans le même temps, les zones actives des micro-sondes Hall voient un flux oscillant dû aux oscillations du moment magnétique

Le champ d'excitation est dans le plan des micro-sondes et son influence, même très petite, est complètement annulée par la différence des deux tensions Hall. La tension finale est détectée par la détection synchrone en utilisant le signal de référence donné par la «boîte de phase». La mesure donnera un signal en phase $x \propto \chi''$ et un signal en quadrature $y \propto -\chi'$, car la phase dans la résistance de la «boîte de phase» est tournée de -90° par rapport à la phase dans la bobine d'excitation. Le champ magnétique longitudinal est fixé par la bobine supraconductrice. Un exemple de mesure est donné dans la partie gauche de la Fig. 3.4, dans le cas de Mn_{12} , en champ longitudinal nul et pour quatre températures. Une étude complète est présentée dans 7.2.2.

Mesures à très basses températures

L'installation présentée auparavant permet l'application d'un champ magnétique longitudinal très fort (max. 16 T) et un refroidissement jusqu'à 1,5 K. Même si la plupart de nos études ont été effectuées sur cette installation, il faut noter que notre magnétomètre peut facilement être implanté dans d'autres types de cryostats, complètement différents. Nous avons ainsi transposé le porte-échantillon dans un cryostat SIONLUDI capable de refroidir jusqu'à 30 mK. Avec presque le même système d'acquisition des données présenté plus haut, nous avons fait plusieurs séries de mesures, en particulier sur l'échantillon moléculaire Fe_8 [Wernsdorfer00a]. Du point de vue technique, la différence consiste dans la disparition des blocs *Champ* et *Temp.* dans la Fig. 3.3 et l'introduction de deux autres blocs *DAC*, nécessaires pour gérer un système de trois bobines B_x, B_y, B_z (champ maximal de 1,4 T).

3.3 Automatisation et logiciel de contrôle

L'ensemble des dispositifs électroniques présentés plus haut sont contrôlés par l'utilisateur à travers un logiciel. Nous avons écrit le programme dans le langage C en faisant aussi appel à la bibliothèque de fonctions *Manip*, développée au sein du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT-Grenoble). L'installation expérimentale est entièrement automatisée, l'utilisateur pouvant commander la température, le champ dans la bobine supraconductrice, la détection synchrone, le générateur de fréquence et la carte d'acquisition.

Dans la Fig. 3.4 est présenté l'écran typique du moniteur de commande, pendant le fonctionnement du logiciel de contrôle. En haut sont présentés deux graphiques avec des mesures sur Mn_{12} :

- ▶ (à gauche) χ_{ac} à 4,5 K, 5 K, 5,5 K et 6 K en champ longitudinal nul (voir aussi la Fig. 7.12) ; la fréquence de blocage augmente avec la température ;
- ▶ (à droite) cycle d'hystérésis à 1,7 K et 2,9 K, pour une vitesse de balayage de 0,12 A/s (18,27 mT/s) ; voir aussi Fig. 7.10.



FIG. 3.4 – Écran du Macintosh, pendant le fonctionnement du logiciel de commande. En bas figurent les trois fenêtres de contrôle ; en haut, on distingue les mesures de susceptibilité (gauche) et de moment magnétique (droite).

En bas figurent les trois principales fenêtres de contrôle ; d'autres fenêtres peuvent apparaître au long de l'expérience, pour communiquer des messages à l'utilisateur ou pour donner au programme les informations nécessaires pour l'enchaînement des expériences.

La fenêtre **SRS830 control panel** est, pratiquement, une copie de la face frontale de la détection synchrone du Lock-in Stanford SRS830, le dispositif principal de l'instrumentation. Elle permet un contrôle rapide et suivi des mesures.

La fenêtre **Set Up** est divisée en deux parties. En haut, nous avons la possibilité d'envoyer une commande de champ à un ou plusieurs DACs (un DAC représente une direction de champ). Cette partie contient des fonctions «héritées» du logiciel de commande du magnétomètre à micro-SQUID qui présente un système 3D de champ magnétique. Comme mentionné plus haut, nous avons aussi utilisé avec succès les micro-sondes de Hall dans ce système. Dans la configuration habituelle, on utilise seulement le champ H_x , créé par une petite bobine perpendiculaire au plan des micro-sondes, dans leur voisinage immédiat (voir plus haut). Le DAC envoie le courant choisi dans la bobine ; le courant maximal est noté 1. La vitesse de balayage, indiquée dans la case **V**, est alors exprimée en unité 1/s. Les boutons **set** et **0** envoient les commandes pour établir le champ (donné dans les cases de gauche) ou pour la mise à zéro du champ. Les cases $\partial/\partial x$ et $\partial/\partial y$ permettent de forcer le champ à rester dans un plan de notre choix. En bas de la fenêtre il existe deux *popmenus*. Le 1^{er} permet de donner une commande directement à l'appareil de notre choix, comme p. ex. la bobine de 16 T dans l'image. Par exemple, on écrit **r0** dans la case à côté de *Cryogenic* et, ensuite, on sélectionne à nouveau *Cryogenic*, dans le *popmenu* qui apparaît en cliquant sur ce bouton. La commande **r0** (*ramp to zero*) est envoyée à la bobine supraconductrice de champ. Telles commandes, décrites dans les manuels des dispositifs, peuvent aussi être envoyées au générateur de fréquence, à l'ordinateur régulant la température et à la détection synchrone. Le bouton **d** à côté, **B16T** dans l'image, représente aussi un *popmenu* qui sert de raccourci pour des commandes souvent utilisées : demander le champ dans la bobine supraconductrice, la fréquence du générateur, la température ou la fréquence du Lock-in. Les réponses sont données à droite du bouton.

En plus de cette fenêtre, un nombre important d'ordres peuvent être envoyés au système cryogénique (cryostat plus bobine supraconductrice) à l'aide du menu, visible en haut de l'image, **16T&Temp**.

La fenêtre **Mesures**, de loin la plus complexe, permet de choisir le type de mesure ou l'enchaînement de mesures que nous désirons lancer. Le bouton **Hall vs B** dans la fenêtre représente un *popmenu* qui nous permet de choisir le type de mesure. Certains choix doivent être complétés par des sélections dans le menu **Mesures**, visible en haut de l'image. Les trois boutons à côté du *popmenu* représentent, dans l'ordre : «arrêt» total de l'expérience, «pause» (un 2^e clic sur le bouton relance les mesures) et «lancement» de l'expérience. Le nombre des mesures possibles à exécuter n'est

jamais limité, il dépend du processus physique à étudier et donc des conditions expérimentales qu'il impose (succession de champs, températures, fréquences, orientations des champs, vitesses de balayages, ...). Quelques mesures seront présentées ici.

A) **Hall vs B** permet de tracer la tension de Hall, en fonction du courant envoyé dans la petite bobine transverse, de test, B_x . Le champ est balayé avec une vitesse V entre H_{min} et H_{max} ; N caractérise la densité de points à tracer.

B) **1.. - 1 vs A** : le petit champ transverse est toujours balayé de -1 à 1 (la valeur maximale) mais l'amplitude du courant alternatif envoyé dans la piste Hall est variée de A_{min} à A_{max} . Une telle étude permet de déterminer la concentration des porteurs dans le gaz 2D, si la bobine transverse est bien caractérisée.

C) **Lock - in vs t** permet de visualiser en temps réel le signal en phase et/ou en quadrature (et/ou la norme, la phase) mesuré par la détection synchrone.

D) **X, Y vs freq** : mesures de susceptibilité alternative. L'utilisateur peut choisir un «trajet de fréquence», à l'aide du menu **Mesures**, et/ou un «trajet de champ» et/ou un «trajet de température», à l'aide du menu **16T&Temp**. Presque toutes les combinaisons pour l'enchaînement des expériences sont ensuite possibles. Par exemple, nous voulons tracer χ' et χ'' en fonction de la température, pour déterminer la température de blocage. Ces mesures doivent ensuite être répétées pour différentes valeurs du champ longitudinal, décrites dans le «trajet de champ». Une fois un «trajet de champ» terminé, toute l'expérience se répète pour plusieurs valeurs de la fréquence d'excitation, définies dans le «trajet de fréquence». Les pas à suivre sont les suivants :

- ▶ dans le menu **Mesures/NouveauTrajetFreq** on donne le trajet de fréquence, en respectant les indications données; le trajet est ensuite lu avec la commande du menu **Mesures/LitTrajetFreq**;
- ▶ dans le menu **16T&Temp/NouveauTrajet16T** on donne le «trajet du champ» qui sera ensuite lu avec la commande **16T&Temp/LitTrajet16T**;
- ▶ dans le menu **Mesures/SusceptibiliteXac/typeXac** on choisit $(2)T_{min}..T_{max}$;
- ▶ dans la fenêtre **Mesures** on donne les valeurs minimum T_{min} et maximum T_{max} pour le balayage en température et le nombre N de températures intermédiaires de mesure;
- ▶ l'expérience est lancée en appuyant sur le bouton «flèche» (start) de la fenêtre **Mesures**.

E) **Hall vs 16T** : mesures de cycles d'hystérésis, au «vol» ou non en fonction de la valeur 1 ou 0 donnée dans la case **vol**. Si $N = 1$, à chaque valeur du champ entre H_{min} et H_{max} , le courant injecté par le DAC dans la petite bobine transverse (notée H_x plus haut) est balayé de -1 à 1 . Ainsi, on peut étudier la variation de concentration de porteurs du gaz 2D avec le champ magnétique. Habituellement, cette expérience est utilisée pour mesurer des cycles d'hystérésis à différentes vitesses de balayage et température. Comme dans le cas D), on peut choisir un «trajet de champ»,

une liste de vitesses de balayages et un «trajet de température». Au lancement de l'expérience, seront tracés, pour chaque température du «trajet de température» les cycles d'hystérésis, définis par le «trajet de champ», pour toutes les vitesses de balayages sélectionnées.

Il existe aussi plusieurs types d'expériences (mesures) conçues pour le système de bobines 3D dans le cryostat SIONLUDI, mais une description détaillée de toutes les possibilités offertes par le logiciel de contrôle, dépasserait le cadre de ce travail.

Chapitre 4

Magnétométrie à micro-SQUID

La magnétométrie à micro-SQUID constitue une technique expérimentale remarquable, autant par sa sensibilité extrême que par sa fiabilité et sa robustesse. De plus, son utilisation est simplifiée par une automatisation très poussée. Nous allons en donner ici une description générale et nous présenterons le principe de mesure du magnétomètre à micro-SQUID.

Cette technique a été utilisée avec succès dans l'étude de la molécule V_{15} , les résultats étant présentés dans 10.2.

4.1 Généralités

SQUID est l'acronyme anglais de *Superconducting QUantum Interference Device*. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un dispositif capable de mesurer le résultat de l'interférence quantique entre deux ondes, ici les paires de Cooper d'un courant passant dans une boucle supraconductrice. Le résultat de l'interférence dépend du flux qui traverse la boucle. La caractéristique principale d'une boucle supraconductrice (le SQUID) est que, dès qu'un champ externe la traverse, elle crée un courant non-dissipatif afin d'ajuster la valeur du flux total dans la boucle à un nombre entier de quanta de flux $\phi_0 = h/2e = 2,068 \times 10^{-15}$ Weber.

Cette propriété donne naissance à un problème très intéressant, qui a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Au moment où le champ externe correspond à un flux de $\phi_0/2$, le SQUID peut créer un courant circulaire dans un sens ou dans l'autre, avec la même probabilité, afin d'annuler le flux ou de l'augmenter à ϕ_0 . Des mesures récentes ont montré la coexistence de ces courants *macroscopiques* en un mélange *quantiquement* cohérent en temps [Friedman00, van der Wal00]. Ces résultats importants peuvent ouvrir de nouveaux chemins dans la réalisation des *quantum bits*, la brique élémentaire des ordinateurs du futur.

Depuis un bon nombre d'années, le SQUID a trouvé une application pratique en

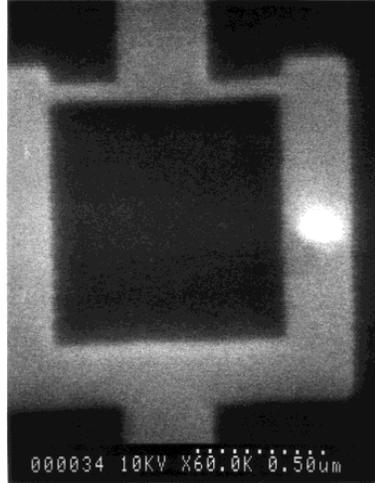


FIG. 4.1 – Boucle SQUID connectée à un circuit électrique par les pistes verticales. Quand le courant dépasse une valeur critique, le SQUID devient résistif. La zone claire sur le bras droit représente un échantillon magnétique, dont le moment est mesuré par le SQUID.

magnétométrie : la mesure du flux qui traverse la boucle supraconductrice conduit à la valeur du moment magnétique qui génère ce flux (voir la Fig. 4.1). Les SQUID utilisés présentent une caractéristique hystérétique courant – tension, quand la boucle SQUID est connectée à un circuit électrique. Le SQUID reste supraconducteur (résistance nulle) pour un courant plus petit qu’une valeur critique I_c , ensuite il transite dans l’état normal (résistance non-nulle) pour redevenir supraconducteur pour une valeur du courant $I_c^{\min} < I_c$. Les SQUID utilisés dans un circuit de courant continu présentent sur chaque branche une jonction tunnel Josephson, comme illustré dans la Fig. 4.1 par les portions resserrées dans le bras supérieure. Dans ces jonctions la densité de courant est augmentée et le courant critique local est diminué. Une fois résistives, les jonctions se chauffent par effet Joule ce qui cause la transition du SQUID dans l’état normal, résistif.

Le fait que le SQUID génère un courant intrinsèque pour que le flux total soit $n\phi_0$, donne une dépendance du courant I_c par rapport au flux externe. Dans la Fig. 4.2 est représentée la variation du courant critique en fonction du courant dans une bobine dont le champ est perpendiculaire au plan du SQUID. La caractéristique essentielle du courant critique, visible sur la Fig. 4.2, est sa périodicité par rapport au flux externe. La période est égale à ϕ_0 .

Notons aussi qu’on peut utiliser cette propriété pour caractériser une bobine en mesurant le nombre des périodes qu’elle génère dans un certain intervalle de courant. Ici, une petite bobine, comme celle utilisée dans le magnétomètre à micro-sonde de Hall (chap. 3), génère 11 périodes dans un intervalle de 1,87 A ; pour une aire du

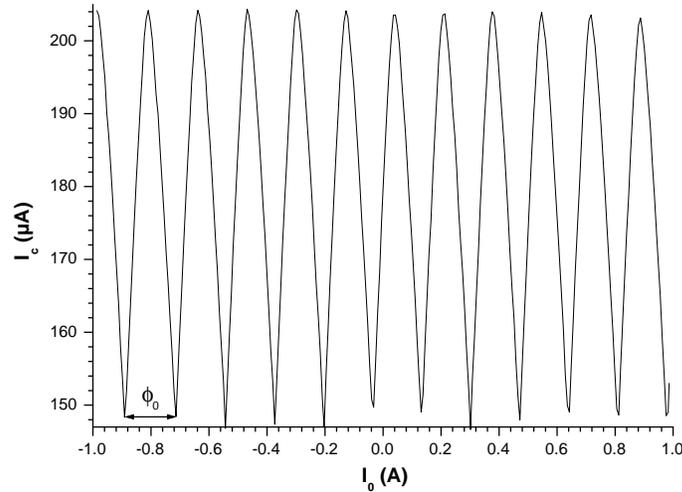


FIG. 4.2 – Courant critique du SQUID en fonction du courant dans une bobine dont le champ est perpendiculaire au plan du SQUID. La période des oscillations est égale à un quanta de flux ϕ_0 .

SQUID de $0,675 \mu\text{m}^2$, on obtient la constante de la bobine égale à 18 mT/A .

4.2 Principe de mesure

Le magnétomètre à micro-SQUID a été développé au sein du Laboratoire Louis Néel, en collaboration avec le CRTBT, à Grenoble [Wernsdorfer96, Bonet99a]. Les micro-SQUID, comme les micro-sondes de Hall, sont réalisés au sein du Laboratoire de Microstructures et de Micro-électronique à Bagnaux, par D. Mailly.

Le principe de mesure du magnétomètre à micro-SQUID s'appuie sur la mesure du courant critique d'une boucle SQUID avec deux jonctions Josephson. D'abord, on choisit un point de travail sur une caractéristique du même type que celle présentée dans la Fig. 4.2. Le courant critique est ensuite mesuré périodiquement : un courant est envoyé dans la boucle, proche de la valeur critique, et une rampe montante du courant est appliquée. Quand le SQUID devient résistif ($I = I_c$), une variation importante de la tension est détectée à ses bornes. Une rétroaction régule le flux externe (à l'aide d'une bobine transverse) pour que le courant critique revienne toujours au point de travail. Cette variation représente une mesure du flux externe au SQUID.

Dans les magnétomètres à SQUID classiques, le couplage de flux entre l'échantillon et le SQUID se fait par l'intermédiaire d'un circuit électrique, ce qui limite considérablement ses performances. Par contre, dans la technique micro-SQUID l'échantillon mesuré est positionné *directement* sur le bras de la boucle. Dans la

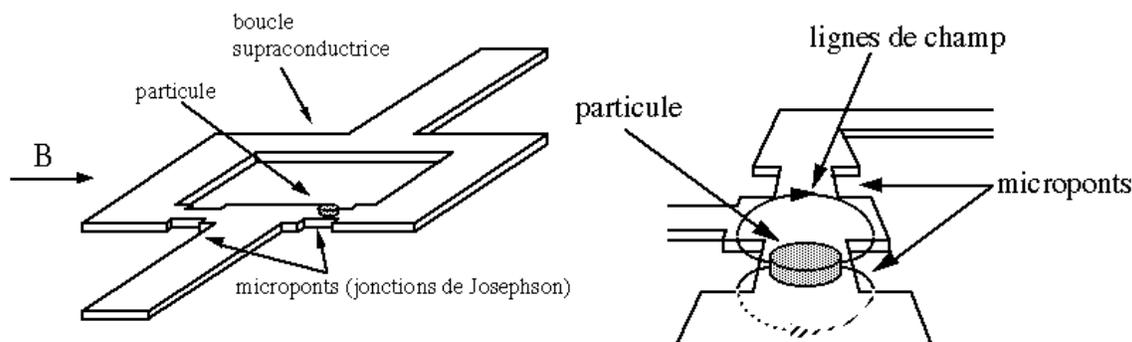


FIG. 4.3 – Géométrie de mesure : (à gauche) l'échantillon est positionné sur le micropont pour assurer un couplage optimum avec le SQUID et le champ est appliqué dans le plan de la boucle ; (à droite) agrandissement sur l'emplacement de l'échantillon.

Fig. 4.1, l'échantillon est représenté par la tache claire sur le bras droit du SQUID. Dans les schémas de la Fig. 4.3 est présenté l'emplacement optimum d'un échantillon, sur (ou même à l'intérieur) d'un micropont (jonction de Josephson). Dans ce cas, le flux magnétique de l'échantillon, capté par la boucle supraconductrice, est maximum. Le champ externe est appliqué dans le plan du micro-SQUID, pour ne pas influencer le résultat de la mesure. Dans le cas d'échantillons de taille plus importante, comme c'est souvent le cas pour les aimants moléculaires, l'échantillon est plus distancé de la boucle, toujours dans le but d'optimiser le couplage avec le SQUID. Pour chaque valeur du champ appliqué, l'électronique mesure la variation correspondante du courant critique et la rétroaction applique la variation du flux nécessaire pour compenser la variation du moment magnétique dans l'échantillon. Cette variation de flux est proportionnelle à la variation de la composante parallèle au champ du moment magnétique. Techniquement, le micro-SQUID est collé sur un porte-échantillon qui joue aussi le rôle de connecteur avec le système électronique de mesure. Le porte-échantillon, lié à un système de bobines 3D, est ensuite introduit dans un cryostat SIONLUDI, capable d'abaisser la température jusqu'à 30 mK. Les trois systèmes de bobines de Helmholtz permettent d'appliquer, suivant la direction de notre choix, un champ magnétique important, jusqu'à 1,4 T, avec une vitesse de balayage maximale de 1 T/s. La sensibilité obtenue par la technique micro-SQUID est tout à fait remarquable. Récemment [Jamet] le moment magnétique d'une particule de cobalt noyée dans une matrice de niobium, approximé à seulement $10^3 \mu_B$, a été caractérisé à l'aide de la magnétométrie à micro-SQUID.

Chapitre 5

Magnétométrie à mesure de couple

Nous avons utilisé la technique de mesure de couple magnétique, développée au sein du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses – Grenoble, pour l'étude de la molécule de Mn_{12} . Cette étude, effectuée dans le cadre d'une collaboration avec L. Jansen (LCMI), sera présentée dans 7.1.

Dans ce chapitre nous présentons d'abord les caractéristiques générales du dispositif de mesure. Ensuite, le principe de mesure est présenté, suivi de la méthode d'analyse des données que nous avons utilisée dans notre étude.

5.1 Dispositif de mesure

Le dispositif de mesure est présenté dans la Fig. 5.1. L'échantillon, suggéré par le trait noir au milieu de la figure, est collé sur la plaque d'un condensateur. Cette plaque peut être ronde avec un seul bras, comme dans la Fig. 5.1, de diamètre 2,5 mm, ou rectangulaire et maintenue par deux bras. La capacité du condensateur est de l'ordre du pF. En fonction de la géométrie du condensateur, les déformations dues au couple magnétique de l'échantillon peuvent être plus ou moins importantes. La sensibilité de mesure varie entre 10^{-9} et 10^{-12} Nm.

Le condensateur est solidaire d'un petit plateau qui peut tourner autour d'un axe central ; l'angle de rotation peut être choisi avec une très bonne précision, de l'ordre de $\approx 0,01^\circ$. L'ensemble est inséré dans un cryostat à ^3He pouvant être refroidi jusqu'à 0,4 K ; nous soulignons ici la thermalisation excellente de l'échantillon, induite par le contact direct entre l'hélium liquide et l'échantillon. Le cryostat est ensuite introduit à l'intérieur d'une bobine supraconductrice qui peut créer un champ magnétique allant jusqu'à 10 T, dans le plan du plateau tournant (voir la Fig. 5.1).

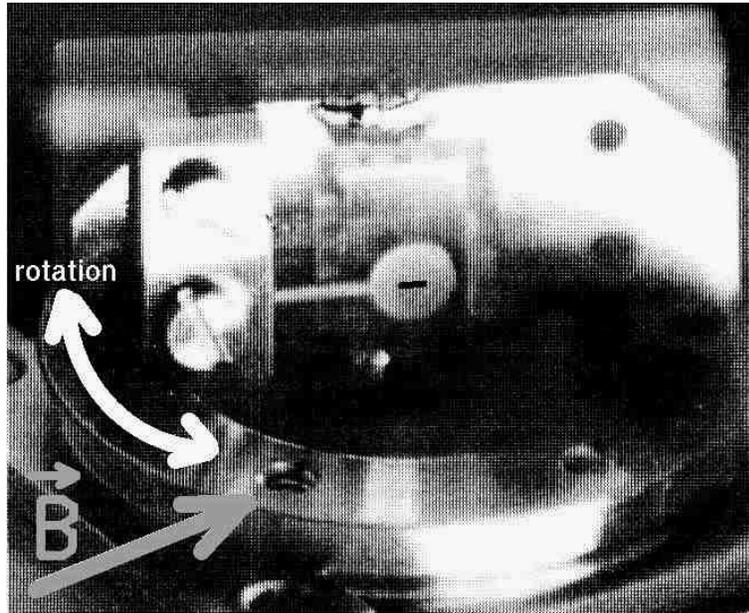


FIG. 5.1 – Dispositif de mesure de couple magnétique. L'échantillon, illustré par le trait noire au milieu de la figure, est collé sur la plaque d'un condensateur (disque de diamètre de 2,5 mm), ici avec un seul bras, situé sur un petit plateau tournant. Le champ est appliqué dans le plan du plateau.

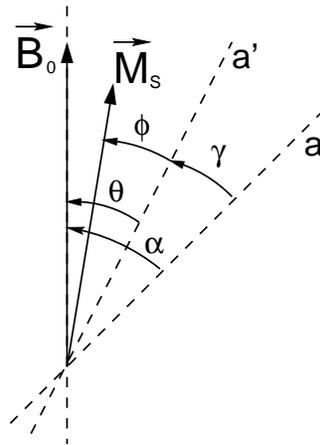


FIG. 5.2 – Géométrie de mesure dans une expérience de couple magnétique. a est la position initiale de l'axe facile en champ nul et a' dans un champ \vec{B}_0 . \vec{M}_s , initialement parallèle à l'axe a , est en équilibre entre la direction du champ et a' .

5.2 Le principe de mesure et d'analyse de données

Dans la Fig. 5.2 sont présentés schématiquement les éléments de base d'une expérience de couple. Considérons un aimant saturé avec une anisotropie uniaxiale et dont le moment magnétique \vec{M} est initialement parallèle à l'axe facile \mathbf{a} . L'aimant est solidaire d'un porte-échantillon qui est l'une des deux plaques d'un condensateur. Sous l'action d'un champ magnétique appliqué sous un angle α , un couple magnétique $\vec{\Gamma}_m = \vec{B}_0 \times \vec{M}$ fait tourner le moment magnétique d'un angle $\phi + \gamma$. Ce couple, de valeur $B_0 M \sin(\theta - \phi)$ est équilibré par le couple d'anisotropie $\Gamma_a = KV \sin(2\phi)$, où K est la constante d'anisotropie et V le volume de l'échantillon. Comme l'axe facile est solidaire de la structure cristalline, l'échantillon tourne jusqu'au moment où le couple d'anisotropie est équilibré par le couple élastique $\Gamma_e = C\gamma$ développé dans le bras du condensateur. Le signal mesuré est proportionnel à la variation de capacité du condensateur et ainsi à Γ_e .

En conséquence, pour B_0 , M , KV , C connus, le problème devient équivalent à un système de 3 équations

$$\theta + \gamma = \alpha, \quad \Gamma_m = \Gamma_a, \quad \Gamma_a = \Gamma_e \quad (5.1)$$

à 3 inconnues θ, ϕ, γ .

Dans l'expérience, le champ magnétique est orienté verticalement et on peut choisir l'angle α en tournant le porte-échantillon. Dans une description classique, conforme au modèle de Stoner-Wohlfarth, le moment magnétique \vec{M} tourne d'une manière réversible dans un champ B_0 variable jusqu'à une valeur critique du champ magnétique. Ensuite, le moment saute irréversiblement dans l'autre puits d'énergie pour continuer à tourner, pour des valeurs plus grandes de B_0 . Dans le cas de la molécule Mn_{12} (7.1), à cette rotation cohérente du moment magnétique s'ajoute une variation de sa valeur M de $+M_S$ à $-M_S$, par effet tunnel. Ces brusques variations sont autorisées pour certaines valeurs du champ magnétique, comme on l'a vu auparavant. Le but de l'étude est de déterminer la variation en champ ou en temps du moment magnétique M , en connaissant le couple magnétique $\Gamma_m = \Gamma_a = \Gamma_e$, et ainsi de caractériser l'effet tunnel magnétique.

5.2.1 Le cas général, $0 < \alpha < \pi/2$

À partir des eqs. 5.1, on trouve le résultat suivant :

$$\frac{\Gamma}{B_0} = M \sin\left(\alpha - \frac{\Gamma}{C} - \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\Gamma}{KV}\right)\right). \quad (5.2)$$

Les paramètres α , C sont fixés par les conditions expérimentales, KV est une constante caractéristique de l'échantillon, seul M étant dépendant du champ magnétique appliqué. Pour trouver α , C , KV il suffit d'ajuster avec la loi 5.2 une mesure de

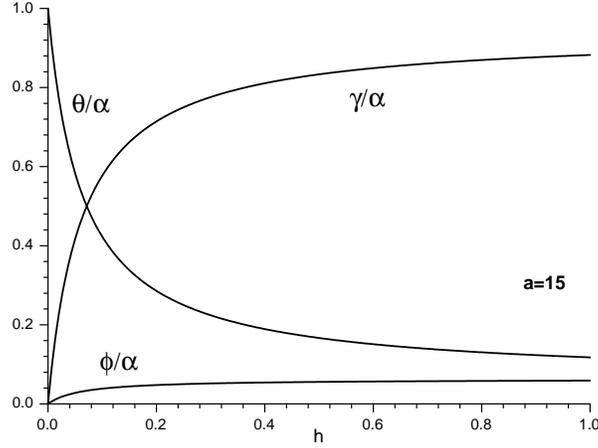


FIG. 5.3 – Variation avec le champ des solutions données par l'éq. 5.5. Le couple varie comme γ .

couple dans la région de saturation où le moment magnétique est constant, $M = M_S$, comme par exemple la branche descendante champ saturation \rightarrow champ nul. Avec les valeurs ainsi obtenues de α , C , KV et M_S , le moment magnétique normé à la saturation est donné par :

$$m = \frac{\Gamma}{M_S B_0 \sin(\alpha - \frac{\Gamma}{C} - \frac{1}{2} \arcsin(\frac{\Gamma}{KV}))}, \quad (5.3)$$

qui, tracé en fonction du champ externe appliqué, représente le cycle d'hystérésis du moment magnétique total.

Remarquons ici qu'en utilisant la loi 5.3 sur toute la courbe $\Gamma(B_0)$ mesurée, nous faisons une *extrapolation* d'un ajustement à 4 paramètres effectué dans la région de saturation, ce qui rend plus délicate l'analyse des données.

5.2.2 1^{er} cas particulier : champ parallèle à l'axe facile, $\alpha \ll 1$

Pour des valeurs petites de α , θ , ϕ et γ , le système d'équations 5.1 s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} \theta + \gamma = \alpha \\ 2KV\phi - C\gamma = 0 \\ MB_0\theta - MB_0\phi - C\gamma = 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

avec les solutions :

$$\begin{cases} \theta = \alpha \frac{2CKV + CB_0M}{2CKV + B_0M(2KV + C)} = \alpha \frac{1+h}{1+(1+a)h} \\ \phi = \alpha \frac{CB_0M}{2CKV + B_0M(2KV + C)} = \alpha \frac{h}{1+(1+a)h} \\ \gamma = \alpha \frac{2KVB_0M}{2CKV + B_0M(2KV + C)} = \alpha \frac{ah}{1+(1+a)h} \end{cases} \quad (5.5)$$

où $\mathbf{a} = 2KV/C$ et $\mathbf{h} = B_0/B_K$, avec $B_K = 2KV/M_S$ le champ d'anisotropie (pour l'instant on considère $M = M_S = \text{const.}$). Dans la Fig. 5.3 sont présentées les variations en champ de θ, ϕ, γ , normés à α , pour $\mathbf{a} = 15$. En champ nul $\theta = \alpha$ et $\phi = \gamma = 0$ car l'échantillon et le moment magnétique sont orientés suivant l'axe \mathbf{a} (Fig. 5.2). Ensuite, une déformation γ du porte-échantillon apparaît et le couple mesuré est proportionnel à γ/α dans Fig. 5.3. En champ très fort, on obtient les valeurs limites $\theta = \phi = \alpha/(1 + \mathbf{a})$ et $\gamma = \mathbf{a}\alpha/(1 + \mathbf{a})$. Notons que les solutions 5.5 sont valables aussi pour des valeurs négatives du champ magnétique, à condition que les angles restent petites ($\mathbf{h} \ll -1/(1 + \mathbf{a})$).

Habituellement, le comportement sous champ magnétique d'un aimant est clairement décrit par les cycles d'hystérésis (la composante parallèle au champ de l'aimantation *vs.* le champ appliqué). Dans le cas considéré ($\alpha \ll 1$) l'aimantation parallèle est $M_{\parallel} = M \cos(\theta - \phi) \approx M$. La mesure du couple $\Gamma(B_0)$ permet d'étudier la variation de M par effet tunnel et de tracer la courbe d'hystérésis $M(B_0)$. En remplaçant l'angle γ , donné par l'éq. 5.5, dans $\Gamma = C\gamma$, nous trouvons :

$$\frac{B_0}{\Gamma} = \frac{1}{\alpha M_S} + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{2K} \right) B_0. \quad (5.6)$$

En pratique, le tracé B_0/Γ *vs.* B_0 dans la région de saturation $M = M_S = \text{const.}$ est ajustée avec une droite $u + vB_0$, où $v = \frac{1}{C} + \frac{1}{2KV}$ restera le même pour toute valeur de B_0 car il n'est pas affecté par l'effet tunnel. Ensuite, nous trouvons l'aimantation normée à la saturation $m = M/M_S$ en fonction du champ magnétique (le cycle d'hystérésis) :

$$m = \frac{u}{B_0/\Gamma - vB_0}. \quad (5.7)$$

5.2.3 2^e cas particulier : champ perpendiculaire à l'axe facile, $\alpha \approx \pi/2$

Le rapport Γ/B_0 donne M_{\perp} et, dans le cas particulier présenté ici, $M_{\perp} \approx M$ si $\sin(\theta - \phi) \approx 1$. Mais, comme cette condition n'est pas toujours valable, un tracé Γ/B_0 *vs.* B_0 sera affectée par la rotation de \vec{M} en champ. Pour essayer d'améliorer l'analyse des données dans ce cas, nous ferons une seule approximation dans l'éq. 5.2 : $\sin(2\phi) \approx 2\phi$, *i.e.* le champ est suffisamment petit devant le champ d'anisotropie pour que le moment magnétique reste proche de l'axe facile. Dans cette hypothèse, l'éq. 5.2 devient :

$$\frac{\Gamma}{B_0} = M \sin(\alpha - \alpha v \Gamma) \quad (5.8)$$

avec $v = \frac{1}{C} + \frac{1}{2KV}$. L'ajustement de la région de saturation de Γ/B_0 *vs.* Γ nous donne les 3 paramètres M_S, α et v nécessaires pour trouver le cycle d'hystérésis du moment

magnétique, donné ensuite par :

$$m = \frac{\Gamma}{M_S B_0 \sin(\alpha - \alpha \nu \Gamma)} . \quad (5.9)$$

Dans 7.1 nous allons présenter une étude magnétique portant sur le complexe moléculaire Mn_{12} à l'aide des mesures de couple en champ variable et des relaxations en champ fixe, dans deux cas $\alpha \ll 1$ et $\alpha \approx \pi/2$.

Troisième partie

Résultats

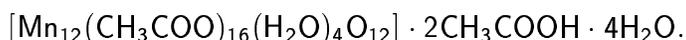
Chapitre 6

Molécules à grand spin : Mn_{12}

La molécule de Mn_{12} , avec un spin total $S = 10$, est l'une des plus représentatives de la classe des molécules à haut spin. Une étude détaillée des phénomènes quantiques se manifestant dans ce système sera présentée dans les trois chapitres suivants. Tout d'abord, nous allons présenter les caractéristiques physico-chimiques du complexe. Ensuite, plusieurs modèles utilisés dans la description de l'hamiltonien de spin, essentiel pour la compréhension du comportement du complexe, seront introduits.

6.1 Présentation de la molécule

La formule complète du complexe Mn_{12} est :



Ce composé a été synthétisé pour la première fois par Lis en 1980 sous la forme de petits monocristaux de couleur noire avec les caractéristiques suivantes [Lis80] :

- ▶ symétrie tétragonale centrée, groupe d'espace $\bar{I}4$;
- ▶ $a = 17,319(9) \text{ \AA}$, $c = 12,388(7) \text{ \AA}$, $V = 3716 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$;
- ▶ masse molaire $M = 2060,3 \text{ g/mol}$, une densité massique de 1.84 g/cm^3 ;
- ▶ un état d'oxidation moyen de 3,34 par atome de Mn correspondant à 8 atomes Mn^{+3} et 4 atomes Mn^{+4} ;
- ▶ une température de décomposition lente de 308 K et une rapide de 463 K.

Les échantillons se présentent sous la forme des monocristaux avec la forme approximative d'un parallélépipède de dimensions allant du micromètre jusqu'à quelques millimètres. Des études physico-chimiques encore plus détaillées ont été menées dès les années '90 dans le groupe de D. Gatteschi à Florence (voir, p. ex., [Caneschi91, Sessoli93a, Sessoli93b]) qui ont mis en évidence un état fondamental de

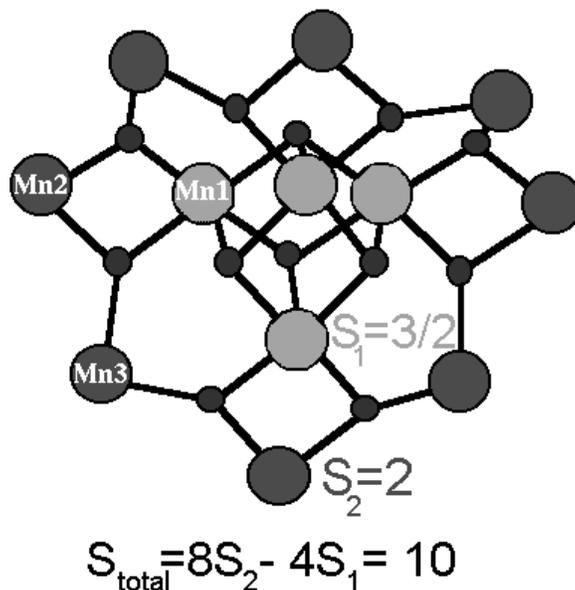


FIG. 6.1 – Vue schématique de la molécule Mn_{12} constituée d'un tétraèdre (4 Mn^{+4} avec $s = 3/2$) entouré d'un anneau (8 Mn^{+3} avec $s = 2$). Le spin total est $S = 10$.

grand spin $S = 10$ de Mn_{12} . La molécule est composée d'un tétraèdre, formé par les quatre atomes Mn^{+4} , entouré d'un anneau de huit atomes Mn^{+3} , comme représenté dans la Fig. 6.1 :

- ▶ cercles gris clair, Mn^{+4} ;
- ▶ cercles gris foncé, Mn^{+3} ;
- ▶ petits cercles noirs, O (ponts de super-échange).

L'agrégat a une axe de symétrie d'ordre 4 qui coïncide avec l'axe c du cristal. Cet axe sort du plan de la Fig. 6.1 et il est, approximativement, parallèle aux arêtes du «cube» formé par les 4 Mn^{+4} et les 4 oxygènes de liaison.

Il n'existe pas de transfert de charge entre les ions, ce qui donne des spins $s = 3/2$ pour Mn^{+4} et $s = 2$ pour Mn^{+3} . Les distances $Mn-Mn$, de l'ordre de 3 Å, sont trop grandes pour permettre une interaction magnétique directe métal-métal. En revanche, il existe de forts couplages de super-échange à travers des ponts oxo O triple, schématisés dans la Fig. 6.2, comme suit [Sessoli93b] :

- ▶ couplage antiferromagnétique $J_1 \approx -215$ K entre Mn^{+4} et Mn^{+3} (2 ponts oxo $Mn1-Mn2$ en Fig. 6.1) ;
- ▶ couplage antiferromagnétique $J_2 \approx J_3 \approx -86$ K respectivement entre Mn^{+4} et Mn^{+3} (1 pont oxo $Mn1-Mn3$) et entre deux Mn^{+4} (2 ponts oxo $Mn1-Mn1'$) ;
- ▶ couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique $|J_4| \leq 43$ K entre deux Mn^{+3} (1 pont oxo $Mn2-Mn3$).

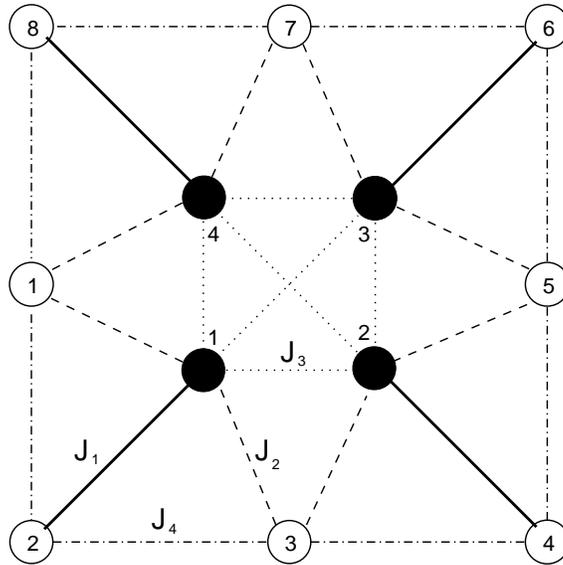


FIG. 6.2 – Schéma bidimensionnel des couplages entre les 4 ions de Mn^{+4} (en noir) et les 8 ions de Mn^{+3} (en blanc). Il existe principalement 4 couplages J_1 , J_2 , J_3 , J_4 décrits dans le texte.

Pour déterminer la valeur de J_1 on fait référence aux propriétés du couplage entre deux ions de Mn via 2 ponts oxo et pour trouver les 3 autres une approche numérique a été utilisée. Pour résoudre ce problème numérique très complexe, les états de haut énergie ont été négligés et on trouve que des petites variations de J_2 et J_3 peuvent conduire à des états de spin très différents. Par exemple, le spin de l'état fondamental peut varier comme suit :

- ▶ $J_2 = J_3 = -86$ K, $J_4 = 0$ K, $S_{\text{fond}} = 8$;
- ▶ $J_3 = -90$ K, $J_2 = -86$ K, $J_4 = 0$ K, $S_{\text{fond}} = 0$;
- ▶ $J_3 = -82,7$ K, $J_2 = -86$ K, $J_4 = 0$ K, $S_{\text{fond}} = 10$.

Néanmoins, toutes les expériences effectuées sur Mn_{12} montrent, sans aucune ambiguïté, un état fondamental de spin $S = 10$ et aussi l'existence d'une forte barrière d'anisotropie. Les valeurs approximatives de J_1 , J_2 , J_3 , J_4 permettent, entre autres, d'expliquer le moment magnétique à saturation de $\approx 20 \mu_B$ par molécule déterminé expérimentalement [Caneschi91]. Les couplages antiferromagnétiques importants J_1 et J_2 génèrent une orientation antiparallèle des spins Mn^{+3} de l'anneau par rapport aux spins du tétraèdre. Ainsi, il existe une frustration à l'intérieur du tétraèdre car les 4 spins seront parallèles, même si J_3 est antiferromagnétique. Le plus faible couplage J_4 joue un rôle moins important dans la configuration de l'état fondamental que, par exemple, les couplages J_2 et J_3 .

Dans notre cas, on peut conclure que les spins $s = 2$ des 8 Mn^{+3} seront alors parallèles entre eux et antiparallèles avec les spins $s = 3/2$ des 4 Mn^{+4} . Cela conduit

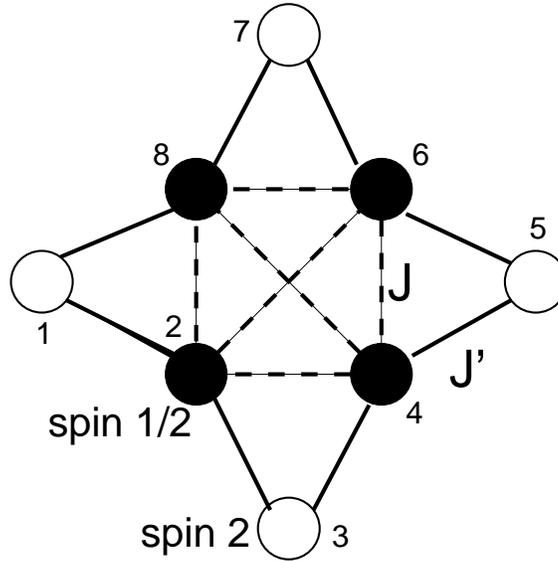


FIG. 6.3 – Schéma simplifié des couplages dans la molécule Mn_{12} . Les cercles blancs représentent les Mn^{+3} ($\sigma_{1,3,5,7} = 2$) et les cercles noirs représentent les dimères $Mn^{+3}-Mn^{+4}$ ($\sigma_{2,4,6,8} = 1/2$).

à un état fondamental de spin $S = 10$ correspondant à un moment magnétique de $20 \mu_B$.

6.2 Hamiltonien de spin

6.2.1 Les couplages isotropes

Comme on l'a vu dans le sous-chapitre précédent, il existe principalement 4 couplages entre les 12 ions Mn dans la molécule de Mn_{12} . Le schéma des couplages est représenté dans la Fig. 6.2.

D'une manière générale, l'hamiltonien correspondant s'écrit sous la forme :

$$H_J = -J_1 \sum_{i=1}^4 \vec{\tau}_i \cdot \vec{\sigma}_{2i} - J_2 \sum_{i=1}^4 (\vec{\tau}_i + \vec{\tau}_{i+1}) \cdot \vec{\sigma}_{2i+1} - J_3 \sum_{i,j=1,i < j}^4 \vec{\tau}_i \cdot \vec{\tau}_j - J_4 \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} \quad (6.1)$$

où τ_i et σ_i représentent respectivement les spins des 4 ions Mn^{+4} et des 8 ions Mn^{+3} et respectent les conditions cycliques $\tau_{i+4} = \tau_i$ et $\sigma_{i+8} = \sigma_i$. La dimension de l'espace de Hilbert pour l'hamiltonien 6.1 est de $(2 \cdot 2 + 1)^8 (2 \cdot 3/2 + 1)^4 = 10^8$. Même s'il existe la possibilité de séparer la matrice de l'hamiltonien par blocs, une résolution numérique du problème reste toujours très difficile à mettre en œuvre.

6.2.2 Le modèle dimérisé

Pour contourner la difficile tâche d'analyser l'hamiltonien 6.1, il a été proposé un modèle dit *dimérisé* de la molécule dans lequel on considère J_1 suffisamment fort pour que les spins $\vec{\sigma}_i$ et $\vec{\sigma}_{2i}$ restent bloqués dans un état de spin $s = 1/2$ [Sessoli93b, Zvezdin96, Katsnelson99, Tupitsyn00]. Dans cette configuration il reste seulement 8 spins, 4 avec un spin 2 et 4 avec un spin $1/2$, couplés par deux échanges effectifs J et J' , comme il est représenté dans la figure Fig. 6.3 :

- les cercles noirs représentent les dimères $Mn^{+3}-Mn^{+4}$, leurs spins gardent l'orientation du spin le plus grand, *i.e.* le $s = 2$ du Mn^{+3} . Comme tous les Mn^{+3} ont des spins parallèles, le couplage J' doit être ferromagnétique. Par contre, le couplage J peut garder sa nature antiferromagnétique, comme le couplage J_3 dans la Fig. 6.2.
 - les cercles blancs représentent les 4 ions Mn^{+3} avec chacun un spin 2.
- Dans ce modèle, l'hamiltonien 6.1 est tronqué sous la forme :

$$H_D = -J \sum_{i,j=1,i < j}^4 \vec{\sigma}_{2i} \cdot \vec{\sigma}_{2j} - J' \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} \quad (6.2)$$

avec $\sigma_{1,3,5,7} = 2$, $\sigma_{2,4,6,8} = 1/2$ et $\sigma_{i+8} = \sigma_i$. Le nombre des états de spins étant maintenant sensiblement réduit, la technique de diagonalisation exacte peut être appliquée afin de trouver quel est l'état de spin de chaque niveau d'énergie et, en particulier, celui de l'état fondamental. La différence d'énergie entre les états de basse énergie déterminera la stabilité avec la température du spin total de la molécule. L'hamiltonien 6.1 et sa forme simplifiée 6.2 peuvent conduire à un état fondamental $S = 10$ mais ils ne peuvent pas justifier d'une barrière d'anisotropie entre les états $S_z = +10$ et $S_z = -10$, car chaque état de spin est $2S + 1$ fois dégénéré.

L'anisotropie vient des ions Mn^{+3} (voir 6.3) et peut être «simulée» en introduisant dans l'éq. 6.2 une anisotropie du couplage J' du type :

$$J' \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} \rightarrow J'_\perp \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} + (J'_\parallel - J'_\perp) \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z. \quad (6.3)$$

Pour faire une estimation quantitative de ces couplages, il faut introduire un couplage Zeeman entre un champ magnétique externe et les spins et, ensuite, essayer d'ajuster différentes courbes obtenues expérimentalement. En tenant compte du couplage avec un champ externe B_0 , l'hamiltonien 6.2 s'écrit sous la forme :

$$H_D = -J \sum_{i,j=1,i < j}^4 \vec{\sigma}_{2i} \cdot \vec{\sigma}_{2j} - J' \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} - J'' \sum_{i=1}^8 \sigma_i^z \cdot \sigma_{i+1}^z - g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i \quad (6.4)$$

avec $J' = J'_\perp$, $J'' = J'_\parallel - J'_\perp$, μ_B le magnéton Bohr et g le facteur de Landé (habituellement $g = 2$). En utilisant les états propres $|i\rangle$ et les valeurs propres E_i , $i = 1 \dots 10^4$

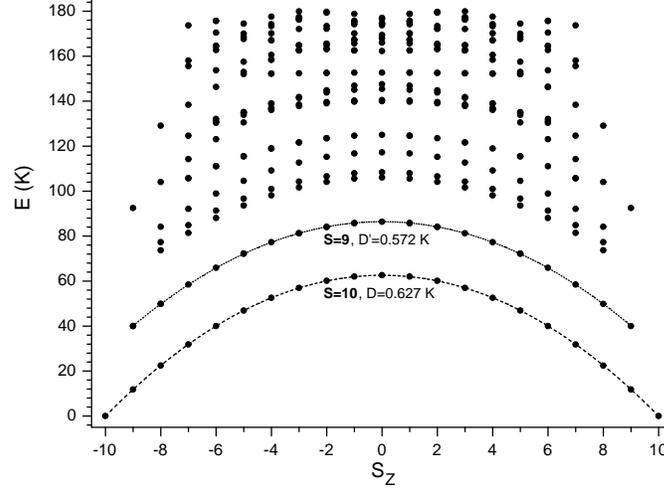


FIG. 6.4 – Niveaux d'énergie de Mn_{12} , jusqu'à 180 K, obtenus par diagonalisation exacte dans le modèle dimérisé [Tupitsyn00]. L'état fondamental de spin $S = 10$ a $2S + 1$ niveaux distribués sur une parabole.

de l'hamiltonien 6.4, il est possible de calculer différentes courbes d'aimantation à l'équilibre thermodynamique. Par exemple, la courbe M_z à différentes températures et en fonction d'un champ externe est donnée par :

$$M_z(T, \vec{B}_0) = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | S_z^i | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (6.5)$$

avec $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ la fonction de partition. Dans [Tupitsyn00], l'ajustement des courbes $M_z(T, B_{0z})$, $\chi_z(T, B_{0z})$, $M_x(T, B_{0x})$ et $\chi_x(T, B_{0x})$ donne pour les constantes de couplage les valeurs :

$$J = -55 \text{ K}, J' = 85 \text{ K}, J'' = 7,5 \text{ K}. \quad (6.6)$$

L'accord expérience – modèle est bon jusqu'à une température $T \approx 150 \text{ K}$ quand le dimère $Mn^{+3}-Mn^{+4}$ commence à se dissocier. La température limite est donnée, en fait, par la valeur du couplage J_1 , un couplage plus fort entraînant une résistance du dimère plus forte face aux fluctuations thermiques.

Même si l'hamiltonien 6.4 décrit bien la molécule pour des températures inférieures à $|J_1|$, la région de basses températures $T < 15 - 20 \text{ K}$, où les effets quantiques commencent à se manifester, est de loin la plus intéressante. Il est utile alors de tronquer encore plus l'hamiltonien de la molécule, afin de faciliter la compréhension et la simulation des phénomènes physiques observés. Pour cela, il faut d'abord étudier les états de basse énergie de l'hamiltonien 6.4 calculés par diagonalisation exacte. Ces états correspondent à un état fondamental $S = 10$. L'anisotropie d'échange J''

lève la dégénérescence des $2S + 1$ niveaux $|S, S_z\rangle$ qui se trouvent maintenant distribués sur une parabole du type $-DS_z^2$. Les états excités de spin suivants sont $S = 9$, $S = 8$ qui montrent aussi une structure en barrière parabolique (voir Fig. 6.4, [Tupitsyn00]). La constante D pour l'état de spin 10 est obtenue par ajustement avec une parabole $a - DS_z^2$, avec $a = 62,581$ K et $D = 0,627$ K, donc on trouve une barrière d'énergie $DS^2 = 62,7$ K. Pour l'état excité $S = 9$, l'ajustement donne $a = 86,409$ K et $D' = 0,572$ K ce qui implique un écart d'environ 25 K entre les deux états de spin. Cette différence d'énergie $\Delta_{S=9}^{S=10}$ est une marque importante de la structure des niveaux car elle donne l'échelle d'énergie où un modèle à un seul spin $S = 10$ est valable, dans notre cas la température limite étant d'approximativement 10 K. Il est important de mentionner que le calcul numérique présenté plus haut néglige les couplages diagonaux $\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{\sigma}_6$ et $\vec{\sigma}_4 \cdot \vec{\sigma}_8$ dans l'éq. 6.4.

Dans l'hamiltonien 6.4 l'anisotropie est vue comme une anisotropie d'échange du couplage J' . Une autre possibilité pour introduire l'anisotropie est de la considérer de type *à un seul site*, en remplaçant le produit $\sigma_i^z \cdot \sigma_{i+1}^z$ dans l'éq. 6.4 avec $(\sigma_i^z)^2$. L'hamiltonien 6.4 devient alors :

$$H_D = -J \sum_{i,j=1,i<j}^4 \vec{\sigma}_{2i} \cdot \vec{\sigma}_{2j} - J' \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_{i+1} - J'' \sum_{i=1}^8 (\sigma_i^z)^2 - g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^8 \vec{\sigma}_i. \quad (6.7)$$

Des études numériques effectuées avec cette représentation donnent aussi un état de spin fondamental $S = 10$ et une barrière d'anisotropie en bonne concordance avec les expériences et l'hamiltonien 6.4 [Katsnelson99].

6.2.3 Le modèle à un seul spin

Les résultats numériques présentés plus haut, obtenus à partir de l'hamiltonien 6.4, permettent de conclure que la molécule de Mn_{12} se comporte à basses températures comme un seul spin $S = 10$, présentant une anisotropie en $-DS_z^2$. L'hamiltonien de basse énergie correspondant est :

$$H_S = H_{\text{anis}} + g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S} \quad (6.8)$$

avec $H_{\text{anis}} = -DS_z^2$ (des mesures récentes de RPE et d'autres techniques ont montré que H_{anis} peut avoir une forme un peu plus compliquée, voir 6.3). Dans le cadre de ce modèle *à un seul spin* (SSM – *single spin model*) la dimension $2S + 1 = 21$ de l'espace de Hilbert est réduite énormément, par rapport aux hamiltoniens 6.1 ou 6.4, ce qui facilite sensiblement toute étude numérique et, surtout, analytique. Dans la grande majorité des études à basses températures, l'hypothèse $S = 10$ est utilisée avec succès, ce qui est justifié par le fait que les phénomènes les plus intéressants ont lieu à des températures inférieures à 3 K.

6.2.4 Un système à deux niveaux

Pour des températures encore plus basses, quand la population du 1^{er} niveau excité devient négligeable, il n'existe que deux états possible pour le spin S : *spin haut* et *spin bas*, soit $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. Nous avons donc un système à *deux niveaux* (TLS-*two level system*). Dans ce dernier cas, l'hamiltonien a une dimension égale à 2 et s'écrit sous la forme :

$$H_0 = -B_{0z}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| - |\downarrow\rangle\langle\downarrow|) - \frac{\Delta_0}{2}(|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + |\downarrow\rangle\langle\uparrow|) = -B_{0z}\sigma_z - \frac{\Delta_0}{2}\sigma_x \quad (6.9)$$

avec σ_z et σ_x les opérateurs de spin Pauli, B_{0z} un champ externe parallèle à l'axe de quantification z et Δ_0 la levée de dégénérescence en champ nul. Notons qu'une telle représentation est souvent utilisée dans des nombreuses études théoriques d'un système à deux niveaux, isolé ou couplé à un bain dissipatif. Bien entendu, la présence d'un environnement (*dissipation* et *déphasage* des fonctions d'onde) doit être modélisée en ajoutant des termes supplémentaires dans l'hamiltonien 6.9 (voir, p. ex., [Prokof'ev00]).

L'échelle d'énergie caractéristique de l'hamiltonien 6.9 est donnée par la différence d'énergie $\Delta_{S_z=\pm 10}^{S_z=\pm 9}$ entre les états $|10, \pm 10\rangle$ et $|10, \pm 9\rangle$, approximativement 10–15 K. En pratique, l'expérience montre qu'il faut descendre à des températures plus petites que 1 K, pour pouvoir isoler l'état fondamental de Mn_{12} et étudier les effets quantiques associés.

Dans la Fig. 6.5 est représenté un schéma des intervalles d'énergie correspondant aux hamiltoniens décrits jusqu'à présent. Ainsi, à haute énergie (température) la molécule Mn_{12} est caractérisée par l'hamiltonien 6.1 H_J avec une matrice de dimension $N = 10^8$. Dans la gamme d'énergie entre J_1 et la séparation entre les états de spin 10 et 9, il faut utiliser l'hamiltonien 6.4 H_D (le modèle *dimérisé*, $N = 10^4$). Pour des énergies plus petites, allant jusqu'à la séparation entre les états ± 10 et ± 9 du spin 10, l'hamiltonien 6.8 H_S d'un seul spin (*SSM*, $N = 21$) est suffisant. Pour les plus basses énergies, la molécule est équivalente à un système à deux niveaux, décrit par l'hamiltonien 6.9 (H_0 , $N = 2$) dans l'hypothèse d'un spin isolé de tout environnement.

6.2.5 L'interaction Dzyaloshinsky–Moriya

Pour l'instant, dans l'hamiltonien de Mn_{12} seulement les couplages d'échange (ferro- ou antiferromagnétique) entre les spins de la molécule sont pris en compte, description qui s'avère très puissante dans la plupart des cas. Néanmoins, pour avoir une vision complète des interactions entre les spins, il faut étudier la possible existence d'un autre couplage, non-symétrique, le couplage Dzyaloshinsky–Moriya (D–M) [Dzyaloshinsky58, Moriya60a, Moriya60b, Shekhtman92].

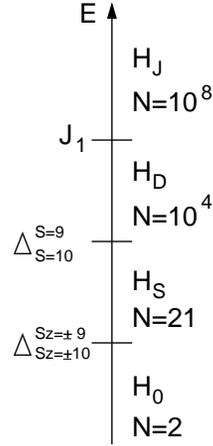


FIG. 6.5 – Schéma des échelles d'énergie correspondant aux différents hamiltoniens utilisés dans l'étude de Mn_{12} : H_J , H_D , H_S , H_0 . N représente la dimension de l'espace de Hilbert (de la matrice) de chaque hamiltonien.

À l'origine de l'interaction (couplage) D–M se trouve le couplage spin-orbite $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ qui produit une variation $\Delta g/g$ du facteur gyromagnétique g (Δg – déviation de la valeur pour un électron libre, $g = 2$). L'interaction entre deux spins \vec{S}_1 , \vec{S}_2 peut se développer, principalement, en une somme de 3 termes :

- ▶ un couplage isotrope, symétrique, $J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, avec $J \sim b^2/U$, indépendant du couplage spin-orbite (b – intégrale de transfert entre les orbitales de S_1, S_2 ; U – l'énergie nécessaire pour transférer un électron d'un ion à l'autre) ;
- ▶ un couplage antisymétrique

$$H_{D-M} = \vec{D}_{DM} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2), \quad (6.10)$$

avec $D_{DM} \sim J \Delta g/g$, qui varie linéairement avec le couplage spin-orbite ;

- ▶ un couplage anisotrope, symétrique, $\vec{S}_1 \cdot \vec{\Gamma} \cdot \vec{S}_2$, avec des composantes de Γ différentes entre elles et de l'ordre de $(\Delta g/g)^2 J$, donc du 2^e ordre en couplage spin-orbite.

Le couplage isotrope symétrique crée des termes similaires à ceux pris en compte dans les hamiltoniens 6.1 et 6.2. Le couplage anisotrope symétrique peut déterminer l'apparition d'une anisotropie comme celle donnée par l'hamiltonien 6.4.

Le couplage 6.10 représente ce qu'on appelle *le couplage Dzyaloshinsky–Moriya*. Dans les cristaux à haute symétrie ce couplage disparaît, tandis que dans les cristaux de basse symétrie, il peut jouer un rôle très important. Le vecteur \vec{D}_{DM} dépend de la *symétrie de la liaison* entre S_1 et S_2 ; les directions de ces vecteurs pour des liaisons différentes (voisines) sont liées par des opérations de *symétrie du cristal*. Considérons, par exemple, 2 ions couplés par l'interaction D–M et localisés dans

les points A et B, et soit le point C le milieu du segment AB. On déduit les règles suivantes pour \vec{D}_{DM} [Moriya60a] :

- ▶ si C est un centre d'inversion,
 $\vec{D}_{DM} = 0$;
- ▶ si un plan miroir m, perpendiculaire à AB, passe par C,
 $\vec{D}_{DM} \parallel m$ ou $\vec{D}_{DM} \perp AB$;
- ▶ si un plan miroir m inclut A et B,
 $\vec{D}_{DM} \perp m$;
- ▶ si un axe de rotation d'ordre 2, perpendiculaire à AB, passe par C,
 $\vec{D}_{DM} \perp \text{axe}$;
- ▶ si un axe de rotation d'ordre n ($n \geq 2$) passe par A et B,
 $\vec{D}_{DM} \parallel \text{axe}$.

Expérimentalement, l'effet immédiat d'un tel couplage est l'apparition d'une faible composante ferromagnétique, observable dans les structures anti-ferromagnétiques comme, par exemple, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 , CoCO_3 [Dzyaloshinsky58], $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CrF_3 [Moriya60a], La_2CuO_4 [Shekhtman92], des agrégats organiques [Gatteschi96, Park96]. En même temps, le couplage D–M peut augmenter la levée de dégénérescence des états de spin d'un ion, effet important dans l'étude de l'effet tunnel; dans le cas de Mn_{12} , l'existence d'une interaction antisymétrique a été suggérée dans [Barbara98].

Dans Mn_{12} , le couplage D–M peut être pris en compte seulement dans les hamiltoniens 6.1 ou 6.4 car cette interaction implique, par définition, plusieurs spins. Du point de vue de la faisabilité numérique, la seule possibilité serait de compléter l'hamiltonien 6.4 (le modèle dimérisé) avec un terme :

$$H_{DM} = \sum_{i=1}^8 \vec{D}_{i,i+1} \cdot (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_{i+1}) + \sum_{i,j=1, i < j}^4 \vec{D}_{2i,2j} \cdot (\vec{\sigma}_{2i} \times \vec{\sigma}_{2j}). \quad (6.11)$$

Une étude numérique, basée sur les hamiltoniens 6.7 et 6.11 ($H_D + H_{DM}$) est présentée dans [Katsnelson99]. Les auteurs essaient de trouver les couplages isotrope et anisotrope en ajustant plusieurs pics expérimentaux obtenus en diffusion inélastique de neutrons à très basse température [Hennion97] : un maximum à 0.3 THz correspondant à la séparation entre les niveaux $S_z = \pm 10$ et $S_z = \pm 9$ et plusieurs maxima à environ 1.2 THz et 2 THz. Le couplage $\vec{D}_{2i,2i+2} \cdot (\vec{\sigma}_{2i} \times \vec{\sigma}_{2i+2})$ est négligé, en étant entre spins petits (1/2) ainsi que la composante D_y de $\vec{D}_{i,i+1}$, par raison de symétrie. L'ajustement donne 3 jeux possibles pour les 5 paramètres à trouver, comme p. ex. le suivant : $J = 41, 4 \text{ K}$, $J' = 69 \text{ K}$, $J'' = 5, 75 \text{ K}$, $D_x = 20 \text{ K}$, $D_z = 10 \text{ K}$. Remarquons ici que les 2 couplages J et J' sont ferromagnétiques, en désaccord avec les valeurs 6.6 obtenues avec l'hamiltonien 6.4. Les valeurs obtenues pour les constantes $D_{x,z}$ sont notamment grandes, par rapport aux couplages isotropes, ce qui impliquerait

l'existence d'une interaction D–M importante dans Mn_{12} . Il faut noter aussi que la diffusion inélastique de neutrons montre l'existence d'un maximum à 0.2 THz, correspondant à un niveau *caché* situé entre les niveaux $S_z = \pm 10$ et $S_z = \pm 9$, à 2 K au dessus du niveau fondamental $|10, \pm 10\rangle$; ce niveau n'est pas trouvé dans les calculs numériques présentés plus haut. L'origine de ce maximum n'est pas bien connu pour l'instant, néanmoins, il est probable que l'interaction D–M puisse l'expliquer.

Une autre façon pour estimer l'intensité du couplage D–M dans Mn_{12} serait de suivre, tout simplement, la relation donnée par T. Moriya : $D_{DM} \approx J(\Delta g/g)$. Pour déterminer la valeur de J, il faut trouver à quelle énergie l'antiferromagnétisme commence à disparaître dans la molécule. Par exemple, dans le cas d'un triangle frustré formé de 3 spins 1/2 couplés par un échange antiferromagnétique J, un champ magnétique de $3|J|/2g\mu_B$ (ou une température $T \sim |J|$) est capable d'effacer toute trace d'antiferromagnétisme, car les spins s'orientent parallèlement (ou deviennent désordonnés). Cet exemple sera approfondi dans le chapitre suivant, dédié à l'étude du système moléculaire V_{15} . Dans le cas de Mn_{12} , le couplage J est donné par la valeur du couplage antiferromagnétique J_1 , qui est aussi le plus fort couplage existant à l'intérieur de la molécule. Cette hypothèse est aussi confirmée par des calculs analytiques approximatifs qui montrent que le moment magnétique de la molécule présente un saut de 20 à $28 \mu_B$ dans un champ de $3|J_1|/g\mu_B$ [Zvezdin96]. Après encore 2 sauts à $5|J_1|/g\mu_B$ et à $7|J_1|/g\mu_B$, les 12 spins deviennent parallèles entre eux et le moment magnétique atteint $44 \mu_B$ ($S = 22$). En ce qui concerne la variation $\Delta g = 2 - g$, des mesures récentes de RPE ont donné les résultats suivants [Barra97] : $g_{\parallel} = 1,93(1)$, $g_{\perp} = 1,96(1)$ où \parallel et \perp représentent, respectivement, parallèle et perpendiculaire à l'axe facile (l'axe c du cristal). Pour une valeur moyenne $\Delta g/g \approx 3\%$ et $J_1 \approx -215$ K, l'interaction D–M a une intensité :

$$D_{DM} \approx 6K. \quad (6.12)$$

Bien sûr, cette méthode pour déterminer D_{DM} n'est qu'approximative mais donne, néanmoins, une bonne estimation du couplage D–M dans Mn_{12} .

6.3 Anisotropie magnéto-cristalline

Une première étude systématique des propriétés physico-chimiques de Mn_{12} a été effectuée par Caneschi et al en 1991 [Caneschi91] en utilisant plusieurs techniques expérimentales au LCMG-Grenoble : résonance paramagnétique électronique (RPE), mesures de susceptibilité alternative et mesures d'aimantation en champs forts. Pour la première fois, leur étude détermine deux caractéristiques de Mn_{12} : le spin total de la molécule est $S = 10$ et il se trouve dans une barrière d'énergie d'origine magnéto-cristalline d'approximativement 72 K.

À l'origine de cette anisotropie magnéto-cristalline se trouve, fort probablement, une distorsion Jahn-Teller [Jahn37, Jahn38] sur les ions Mn^{+3} qui ont les spins individuels $s = 2$ parallèles entre eux [Sessoli93a]. Un ion Mn^{+3} est localisé à l'intérieur d'un octaèdre formé par 8 ions d'oxygène (responsables, entre autres, du champ cristallin sur le site de l'ion Mn). Cette distorsion Jahn-Teller provoquera une anisotropie locale sur chaque ion Mn^{+3} qui se transmet ensuite à tout l'agrégat. Au premier ordre, cette anisotropie est uniaxiale, l'axe facile étant l'axe de symétrie d'ordre 4, parallèle à l'axe c du cristal. En pratique, l'axe facile est très simple à repérer car il est donné par la plus grande dimension d'un échantillon monocristallin. Il est important de remarquer l'anisotropie du facteur gyromagnétique g , obtenue par RPE : $g_{\parallel} = 1,93(1)$, $g_{\perp} = 1,96(1)$ où \parallel et \perp représentent, respectivement, parallèle et perpendiculaire à l'axe facile [Barra97]; une estimation quantitative de cette anisotropie basée sur la distorsion Jahn-Teller est en bonne concordance avec l'expérience.

Une autre voie pour expliquer l'apparition de l'anisotropie s'appuie sur le couplage spin-orbite [Pederson99]. Ce couplage pourrait donner une variation de l'énergie totale de la molécule en fonction de la projection S_z du spin total S , *i.e.* une barrière d'énergie pour le retournement du spin. Dans [Pederson99] les auteurs présentent une étude numérique *ab initio*, basée sur la théorie DFT (*density functional theory*) en prenant en compte les 100 atomes de la molécule $Mn_{12}O_{12}(HCOO)_{16}(H_2O)_4$, avec des résultats en concordance avec les expériences. Ainsi, les distances intramoléculaires d'équilibre sont proches des valeurs expérimentales, les moments magnétiques sont localisés principalement sur les Mn^{+4} ($-2,6 \mu_B$) et les Mn^{+3} ($3,6 \mu_B$) et la constante d'anisotropie du 2^e ordre D obtenue est très proche de la valeur expérimentale (voir le tableau Tab. 6.1). Ils concluent que l'anisotropie de 2^e ordre DS_z^2 dans Mn_{12} provient principalement d'un couplage entre les états de valence (conduction) des 8 Mn^{+3} et ceux de conduction (valence) des 4 Mn^{+4} , donc un chevauchement spatial des états occupés et libres des spins différents.

Sans doute, il reste encore des points à éclaircir sur l'origine de l'anisotropie dans les complexes moléculaires, mais on peut conclure que les deux contributions présentée plus haut sont, probablement, les plus importantes.

Aujourd'hui il est généralement accepté que Mn_{12} présente une anisotropie quadratique, que l'on peut écrire sous la forme :

$$H_{\text{anis}} = -DS_z^2 - BS_z^4 - C(S_+^4 + S_-^4). \quad (6.13)$$

Des études récentes ont donné plus d'informations sur l'anisotropie magnéto-cristalline dans Mn_{12} en utilisant :

- ▶ la technique de RPE [Sessoli93b, Barra97, Hill98],
- ▶ la susceptibilité alternative [Sessoli93a, Barbara95, Paulsen95, Gomes98, Hernández96, Lioni98],

D (K)	B (K)	C (K)	W (K)	τ_0 (μ s)	exp.	réf.
–	–	–	61	0,21	χ_{ac}	[Sessoli93a]
–	–	–	64	0,2	χ_{ac}	[Barbara95]
–	–	–	61	6,6	χ_{ac}	[Paulsen95]
–	–	–	64	0,1	χ_{ac}	[Novak95]
–	–	–	65 _{0T}	0,028	χ_{ac}	[Gomes98]
–	–	–	76 _{0,15T}	0,028	χ_{ac}	[Gomes98]
–	–	–	95 _{≥9K}	–	χ_{ac}	[Gomes98]
–	–	–	65	0,03	χ_{ac}	[Lionti98]
–	–	–	61.2	0,06	χ_{ac}	[Hernández96]
–	–	–	61.6	0,15	relax.	[Hernández96]
–	–	–	60	1	relax.	[Thomas97]
–	–	–	59	–	hyst.	[Friedman96]
0,557	–	–	55,7	–	<i>ab in.</i>	[Pederson99]
0,863	–	–	86,3	–	RPE	[Sessoli93b]
0,56(5)	1,11(8) x 10 ⁻³	±2,9(5) x 10 ⁻⁵	67,68	–	RPE	[Barra97]
0,61	8,81 x 10 ⁻⁴	6,29 x 10 ⁻⁵	69,8	–	RPE	[Hill98]
0,56	1,1 x 10 ⁻³	–	67	–	IR	[Mukhin98]
0,54(8)	1,17(5) x 10 ⁻³	±2,1(9) x 10 ⁻⁵	66,55	–	n ⁰	[Mirebeau99]

TAB. 6.1 – Valeurs des coefficients D, B, C de l'anisotropie, de la barrière W et du temps de fluctuation τ_0 à l'intérieur d'un puits d'énergie.

- ▶ les mesures de relaxation [Barbara95, Hernández96, Thomas97],
- ▶ les sauts tunnel sur les cycles d'hystérésis [Friedman96], voir aussi 7.1.1 (fin),
- ▶ la spectroscopie infra-rouge [Mukhin98],
- ▶ la diffraction des neutrons [Hennion97, Mirebeau99],
- ▶ des méthodes numériques *ab initio* [Pederson99].

Dans le tableau Tab. 6.1 sont répertoriés les résultats ainsi obtenus.

Les études ont été effectuées sur un seul grain monocristallin [Thomas97, Hill98], sur quelques grains orientés [Sessoli93a, Paulsen95, Gomes98] ou sur poudre [Sessoli93b, Novak95, Friedman96, Barra97, Lionti98, Mukhin98, Mirebeau99]. D'une manière générale, on trouve une barrière en champ nul d'approximativement 60–70 K et qui augmente en valeur dès qu'un petit champ est appliqué. Par exemple, sous 0,15 T elle devient de 76 K. La diminution de la barrière en champ nul est due à l'effet

tunnel (le temps de relaxation diminue), comme il sera présenté dans la suite de ce chapitre. À haute température, la barrière déduite à partir de la loi d'Arrhenius augmente. La valeur ainsi mesurée de W (95 K pour $T \geq 9$ K) devrait être celle de la barrière correspondante aux niveaux d'état de spin $S = 9$. Le temps caractéristique τ_0 varie d'une mesure à l'autre; en général, on peut considérer comme tout à fait acceptable une valeur de τ_0 entre 10^{-8} s et 10^{-7} s.

Sans doute, les techniques de RPE et, plus récemment, de diffraction des neutrons, se sont avérées les plus adaptées pour déterminer les constantes d'anisotropie de l'hamiltonien 6.13 et la barrière d'énergie. Cette barrière est donnée par la formule :

$$W = DS^2 + BS^4 \quad (6.14)$$

car la petite valeur du terme en $S_+^4 + S_-^4$ n'influence pas la barrière mais seulement la levée de dégénérescence de certains niveaux. Les études [Barra97, Hill98] donnent des résultats assez différents pour les constantes d'anisotropie et nous allons préciser, pour un plus de clarté, le passage entre les notations utilisées dans ces deux études. Hill *et al.* prennent un hamiltonien d'anisotropie de la forme :

$$H_{\text{anis2}} = D_1 S_z^2 + D_{4\parallel} S_z^4 + D_{4\perp} (S_x^4 + S_y^4) \quad (6.15)$$

avec $D_1 = 0,676$ K, $D_{4\parallel} = D_{4\perp} = 5,035 \times 10^{-4}$ K. Après le développement de $S_x^4 + S_y^4$ en fonction de S_+ et S_- on peut écrire les equations de passage vers l'hamiltonien 6.13 :

$$D = -D_1 + D_{4\perp} [6S(S+1) - 5]/5 \quad , \quad B = -D_{4\parallel} - 3D_{4\perp}/4 \quad , \quad C = -D_{4\perp}/8 \quad (6.16)$$

qui permettent de calculer les constantes présentées dans le tableau Tab. 6.1.

Enfin, il faut remarquer que trois techniques expérimentales très différentes [Barra97, Mukhin98, Mirebeau99] donnent des résultats proches, ce qui leur donne plus de crédibilité.

Chapitre 7

Résultats expérimentaux dans Mn_{12}

Une caractéristique très importante des complexes magnétiques moléculaires est la quasi-absence d'un échange ferro- ou antiferromagnétique entre les molécules ainsi qu'une faible interaction dipolaire. Ces propriétés font que *la physique quantique* d'une seule molécule, amplifiée par le grand nombre d'entités moléculaires dans le système, se manifeste à *l'échelle macroscopique*. Nous présenterons ici une analyse de ces effets quantiques, d'abord à très basse température (mesures de cycles d'hystérésis) et ensuite à plus hautes températures (mesures de cycles d'hystérésis et de susceptibilité alternative). Nous discuterons ensuite de l'influence de l'environnement sur l'effet tunnel.

Court rappel sur l'effet tunnel

À basses températures, une molécule de Mn_{12} agit comme un seul spin $S = 10$, en présence du champ cristallin (barrière d'anisotropie) et d'un champ externe. Les positions des $2S + 1$ niveaux d'énergie sur la barrière d'énergie (voir Fig. 6.4, $S = 10$) dépendent directement du champ magnétique appliqué. Pour donner un exemple, considérons un hamiltonien diagonal de type $H = -DS_z^2 - g\mu_B B_0 S_z$, avec $S_z = -10 \dots +10$ et B_0 un champ magnétique appliqué suivant l'axe facile z . En champ nul, le schéma des niveaux est donné par une parabole $-DS_z^2$ et les états $|10, \pm m\rangle$ sont dégénérés. En réalité, cette dégénérescence est levée par divers éléments non-diagonaux (anisotropie ou champ transverse) ce qui donne une probabilité non-nulle de passage par effet tunnel entre les états $|10, \pm m\rangle$. Ainsi, si l'état initial était $|10, +10\rangle$ (*spin haut*), après le passage en champ nul, les états $|10, -10\rangle$ (*spin bas*) et $|10, +10\rangle$ existent avec les probabilités $P_{10,-10}$ et $1 - P_{10,-10}$ respectivement. Ensuite, en appliquant un champ négatif, d'autres événements tunnel peuvent être obtenus. Un tel événement, d'indice n , se produit quand les états $|10, 10\rangle$ et $|10, -10 + n\rangle$ sont en résonance ($E_S = E_{-S+n}$). Avec l'hamiltonien considéré dans cet exemple, cette condition donne une succession de champs $B_n = -nD/g\mu_B$: entre B_n et B_{n+1} le moment magnétique reste constant (*plateau d'aimantation*) et à chaque

résonance B_n le moment varie brusquement par effet tunnel (*saut d'aimantation*).

7.1 Effet tunnel en régime purement quantique

L'étude présentée ici est issue d'une collaboration avec M. L. Jansen, au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, dans lequel nous avons utilisé une installation expérimentale de *mesure de couple magnétique*. Le dispositif de mesure et la méthode utilisée pour l'analyse des données sont présentés dans le chap. 5.

Nous avons étudié le complexe moléculaire Mn_{12} à l'aide des mesures en champ variable et des relaxations en champ fixe pour différentes valeurs de α (l'angle entre la direction du champ et le porte-échantillon), sur des échantillons monocristallins de longueur (la dimension la plus grande) plus petite ou de l'ordre du millimètre. L'étude présentée ici sera axée sur deux cas, les plus intéressants, $\alpha \ll 1$ et $\alpha \approx \pi/2$.

7.1.1 Cycles d'hystérésis en champ parallèle à l'axe facile

Dans ce cas, l'échantillon est orienté avec son axe facile *presque* parallèle à l'axe vertical du champ appliqué. Idéalement, pour une orientation parfaitement parallèle, le couple mesuré sera toujours nul. En pratique, il existe toujours des petites désorientations inhérentes ($\alpha \neq 0$) à l'installation expérimentale, entre l'échantillon et le porte-échantillon, et entre ce dernier et la direction réelle du champ. Toutefois, le signal reste habituellement trop petit pour une étude détaillée ce qui nous a amené à introduire une désorientation supplémentaire, très petite par rapport à la nature des processus à étudier, mais suffisante pour augmenter considérablement le signal. Expérimentalement, on trouve d'abord la position angulaire de couple minimum, dans un petit champ appliqué, et ensuite on tourne légèrement l'échantillon avec $\approx 2^\circ$.

Dans la Fig. 7.1 est représenté une courbe typique couple–champ obtenue à une température de 0.45 K et pour une vitesse de balayage du champ de 0.01 T/s. La tension mesurée, exprimée ici en mV, est proportionnelle au couple. En termes de variation relative de la capacité, la valeur maximale est de 4.4% à la saturation (0.42 mV) et de -5.5% (-0.57 mV) avant le champ coercitif (quand le couple s'annule). Pour trouver le cycle d'hystérésis nous avons utilisé notre méthode, présentée avant (éq. 5.7) et le résultat est présenté dans Fig. 7.2. L'insert contient une illustration de la méthode de dépouillement des données expérimentales (éqs. 5.6, 5.7) : le rapport champ/couple est tracé en fonction de champ et dans la région de saturation cette courbe est ajustée avec l'éq. 5.6 (pour des petits valeurs du champ, la valeur expérimentale du rapport champ/couple devient imprécise car $B_0, \Gamma \rightarrow 0$). L'ajustement est très bon jusqu'au champ maximum appliqué, ce qui montre qu'une

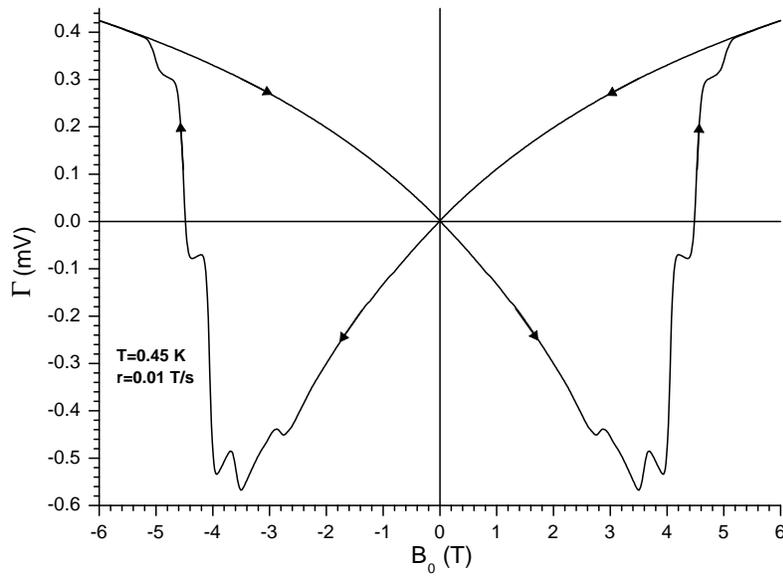


FIG. 7.1 – Mesure typique de couple en fonction du champ appliqué, parallèle à l'axe facile.

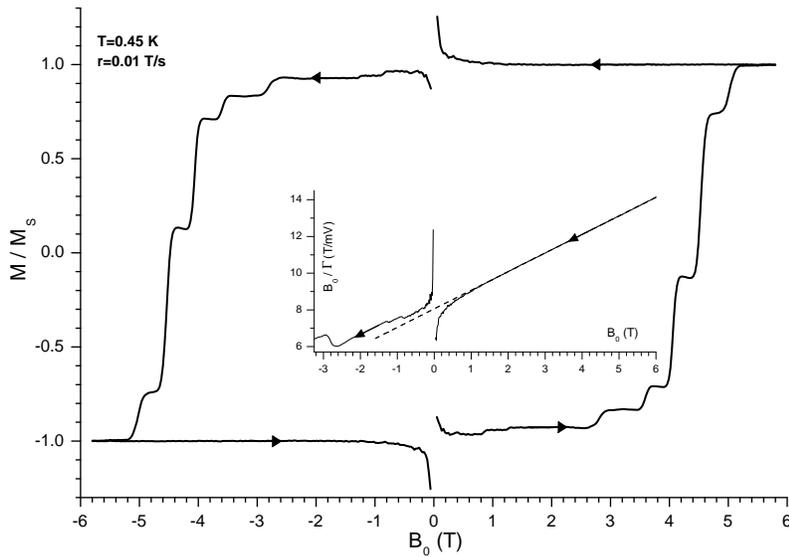


FIG. 7.2 – Cycle d'hystérésis obtenu à partir de la mesure du couple magnétique (éq. 5.7). Dans l'insert est représenté l'ajustement (tiret) avec l'éq. 5.6 de la région de saturation (trait continu).

variation relative de la capacité de 4 – 5% est suffisamment petite pour négliger, pour l’instant, une éventuelle dépendance non-linéaire $\Gamma(\gamma)$.

Il est important de mentionner ici le travail de J.A.A.J. Perenboom et al [Perenboom98] présentant des mesures de couple dans un champ parallèle à l’axe facile et pour une gamme de température de 0,05–2,8 K. Les auteurs supposent que le tracé $\Gamma/B_0(\Gamma)$ ne donne pas directement le moment magnétique à cause d’une dépendance non-linéaire $\Gamma(\gamma)$ (dans leur étude, la variation relative de la capacité de mesure atteint 20%). Pour retrouver le cycle d’hystérésis à partir du couple, ils ajustent numériquement la région de saturation pour trouver une fonction de *correction instrumentale*. Notre commentaire serait qu’une telle fonction a des bases physiques et peut être obtenue analytiquement (l’éq. 5.2), au moins pour des signaux jusqu’à 5% en variation relative, comme nous l’avons démontré dans ce chapitre.

Le but principal de cette étude est la caractérisation de l’effet tunnel à différentes températures, entre 0,45 et 1,4 K, pour voir le passage d’un système à deux niveaux (TLS-éq. 6.9) à un système à $2S + 1$ niveaux (éq. 6.8). Dans la suite du chapitre nous allons distinguer ces deux types d’effet tunnel (Fig. 7.3) : i) *effet tunnel sur le (niveau) fondamental*, ii) *effet tunnel thermiquement assisté*. Ici, quelques explications de vocabulaire s’imposent. La notion d’effet tunnel sur le niveau fondamental fait référence, en fait, au niveau de plus basse énergie dans le puits où se trouve le moment magnétique. Si la symétrie de la barrière est brisée par un champ parallèle à un axe facile et approchant le champ critique, ce minimum local sera un niveau *métastable* et non pas le *fondamental*. L’effet tunnel a lieu dans ce cas entre ce niveau métastable et le niveau de même énergie de l’autre côté de la barrière ; ensuite, le système relaxe sur le niveau fondamental (dissipation d’énergie dans les degrés de liberté de l’environnement). Si le champ est nul ou perpendiculaire à l’axe facile, la barrière reste symétrique ; les minimas des deux puits seront égaux et le moment magnétique pourra passer d’un niveau à l’autre par effet tunnel.

Néanmoins, les deux cas présentés ici (barrière asymétrique et symétrique) sont similaires à très basse températures ($T \ll \Omega$, Ω - la séparation entre le niveau métastable et le 1^{er} niveau excité), dans le sens qu’il n’existe qu’un seul canal tunnel, celui de plus basse énergie. C’est ce qu’on appelle couramment *l’effet tunnel sur le niveau fondamental* (ou *ground-state tunneling*). Si la température est du même ordre de grandeur que Ω , les niveaux excités thermiquement, à l’intérieur des puits, pourront donner naissance à d’autres canaux tunnel, en augmentant ainsi le passage par effet tunnel. C’est *l’effet tunnel assisté thermiquement*. Quand les niveaux proches du sommet de la barrière entrent en jeu, l’effet tunnel est souvent dit *actif thermiquement* ; ces canaux présentent une probabilité tunnel proche de 1, ils court-circuitent donc la barrière d’anisotropie (on parle alors d’une barrière *effective*). Pour des températures encore plus grandes (que la température de blocage) le passage du moment magnétique d’un puits à l’autre se fait par *activation thermique classique*.

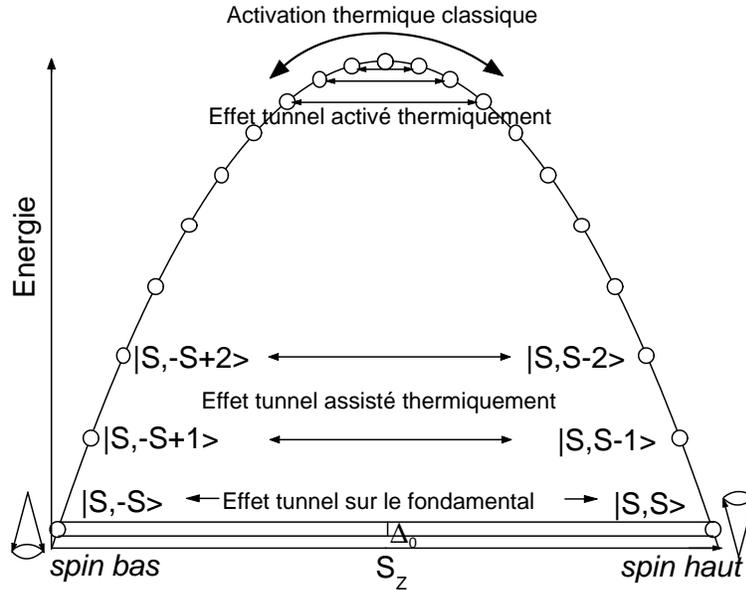


FIG. 7.3 – Niveaux d'énergie (cercles), en fonction de la projection S_z du spin sur l'axe facile, distribués sur la barrière d'anisotropie, ici en champ nul. Une résonance tunnel entre 2 niveaux en coïncidence (en position tunnel) est caractérisée principalement par l'écart tunnel (la levée de dégénérescence) entre ces niveaux; la probabilité tunnel augmente quand l'écart tunnel augmente. En fonction de la température, on distingue 3 types d'effet tunnel : sur le fondamental, thermiquement assisté et thermiquement activé (court-circuit de la barrière). Pour des températures supérieures à la température de blocage, le passage du moment magnétique d'un puits à l'autre se fait par activation thermique classique.

Des cycles d'hystérésis déterminés avec la méthode décrite plus haut (Fig. 7.2) sont présentés dans la Fig. 7.4 : en haut les cycles complets, pour 9 températures; en bas un agrandissement sur les sauts caractéristiques de l'effet tunnel, pour 13 températures. Chaque cycle montre clairement des marches raides, régulièrement espacées en champ avec un pas de $\approx 0,5$ T. Pour trouver les valeurs B_n des champs de sauts, nous avons ajustés avec des fonctions lorentziennes (ou parfois gaussiennes) la dérivée du cycle d'hystérésis. Un exemple est présenté dans la Fig. 7.5 (gauche), pour $T = 0,95$ K et le saut $n = 8$. Une observation très importante est que chaque saut présente une structure fine, due à 2 pics convolués. L'ajustement avec 2 lorentziennes (en *tirets*) donne un bon accord entre leur somme (en *continu*) et la courbe expérimentale (*points*). Les 2 lignes verticales montrent les champs de saut ainsi obtenus. Dans la Fig. 7.5 (droite) sont présentés quelques exemples de dérivées pour les sauts 7,8 et 9 à différentes températures. Pour un saut n donné, nous observons expérimentalement que :

- à très basse température, le saut présente un seul pic, lorentzien ;

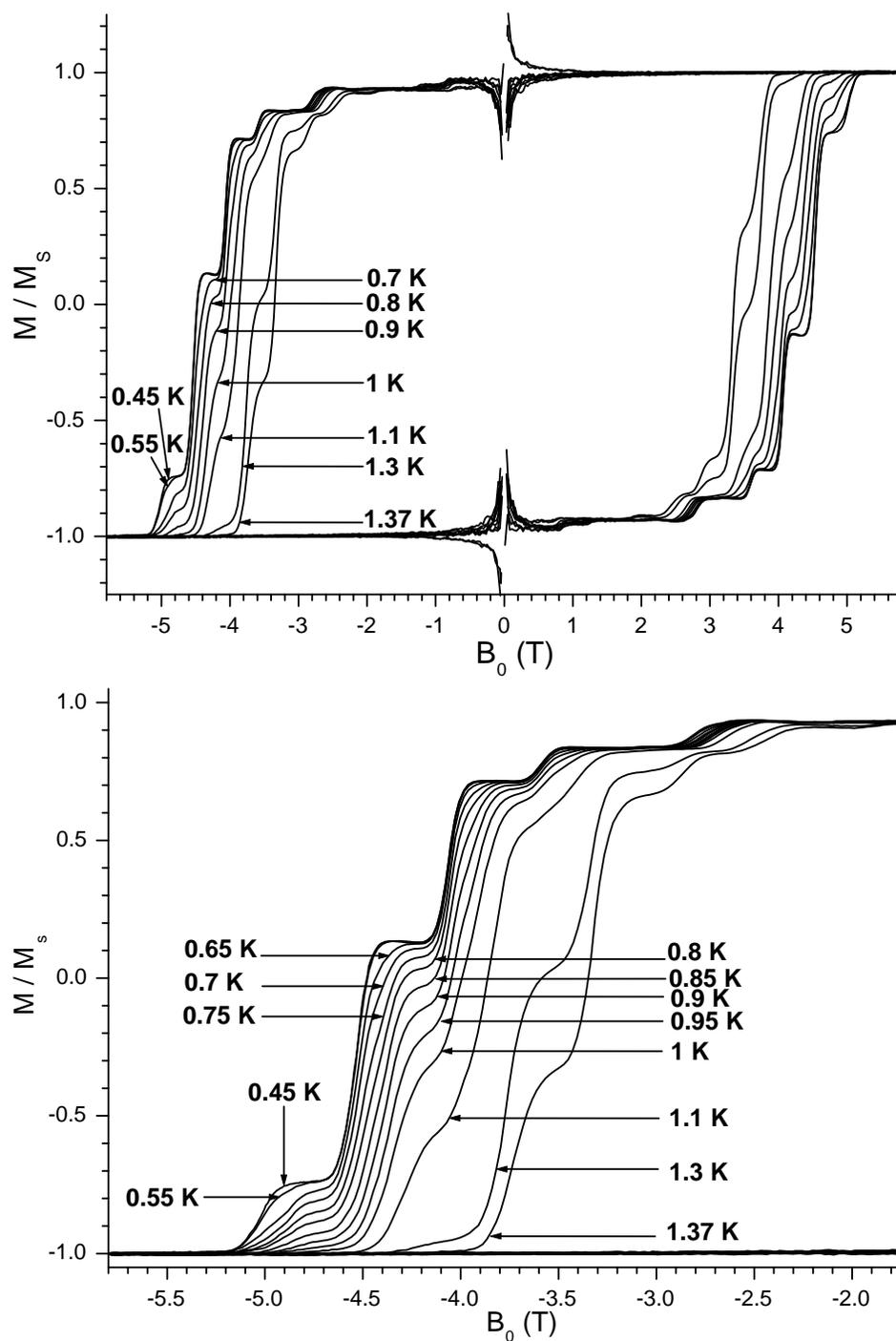


FIG. 7.4 – Cycles complets d'hystérésis mesurés à différentes températures (haut); agrandissement (bas) avec les sauts d'aimantation dus à l'effet tunnel.

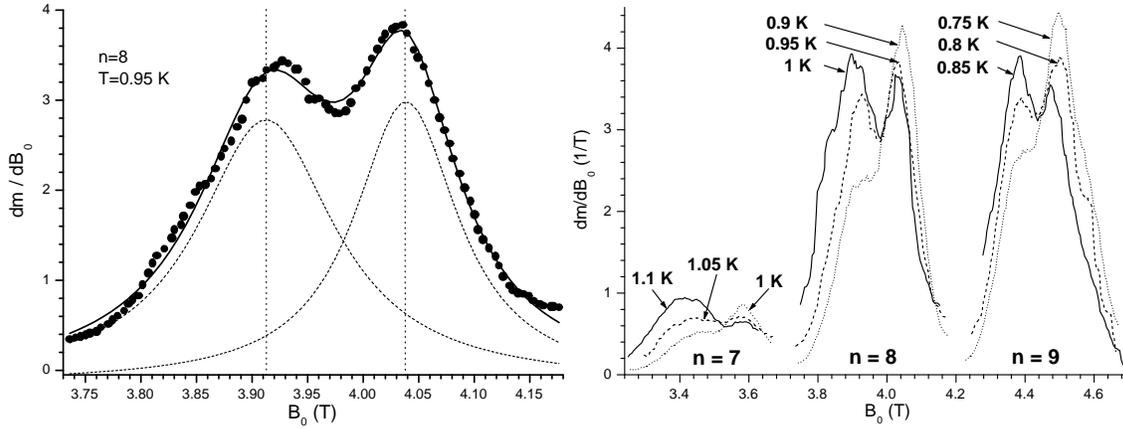


FIG. 7.5 – *gauche* : exemple d’ajustement de la dérivée du cycle d’hystérésis à 0,95 K pour $n = 8$, présentant 2 pics (les points – les données expérimentales, la courbe continue – la somme des 2 lorentziennes, tracées en tiret). *droite* : pics de la dérivée à différentes températures, pour $n = 7, 8, 9$.

- ▶ dans une gamme de température intermédiaire, il existe deux pics, généralement lorentziens;
- ▶ à plus haute température, le saut présente à nouveau un seul pic, généralement lorentzien, mais un ajustement avec une gaussienne peut parfois donner un meilleur accord.

Le résultat de cette analyse est présenté dans la Fig. 7.6a où les champs de saut obtenus sont tracés en fonction de la température, pour les résonances tunnel $n = 6, 7, 8, 9, 10$. Le saut $n = 6$ est le plus faible ce qui pourrait impliquer un erreur relative plus grande, par rapport aux autres sauts. Notons aussi que, dans la Fig. 7.4, on distingue un petit saut d’aimantation avant 2,8 T. L’analyse de sa dérivée montre, pour quelques températures, des pics correspondants à $n = 5$, mais, d’une manière générale, le pic principal ne respecte pas la variation en température attendue. Il pourrait être dû, par exemple, à un morceau d’échantillon détaché et désorienté du reste pendant le refroidissement, ou à une autre cause expérimentale, mais il n’influence pas la position des autres pics (vérifié expérimentalement dans une autre campagne de mesure). Les lignes horizontales de Fig. 7.6a sont les champs correspondants aux anticroisements (levées de dégénérescence) indexés dans la Fig. 7.6b. Le diagramme d’énergie présenté a été calculé par diagonalisation exacte de l’hamiltonien de Mn_{12} (voir éqs. 6.8, 6.13) :

$$H = -DS_z^2 - BS_z^4 - C(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B S_z B_{0z}, \quad (7.1)$$

avec les constantes d’anisotropie $D = 0,56$ K, $B = 1,11$ mK, $C = \pm 2,9 \times 10^{-5}$ K [Barra97] et $g = 2$, $\mu_B = 0,67171$ K/T.

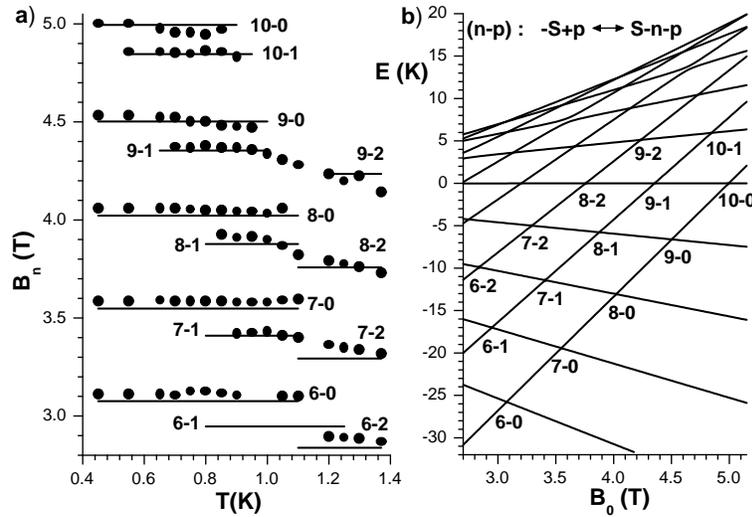


FIG. 7.6 – **a** : Champs de saut expérimentaux (points) et calculés numériquement (lignes horizontales) à partir de l'hamiltonien 7.1. **b** : Diagramme d'énergie, obtenue par diagonalisation exacte de l'hamiltonien 7.1. Les anticroisements indexés $n - p$ caractérisent le champ B_n pour lequel un événement tunnel de $|S, -S + p \rangle$ vers $|S, +S - n - p \rangle$ se produit.

L'interprétation des résultats est très simple. À très basse température, seulement le niveau métastable $|S, -S \rangle$ et le fondamental $|S, +S \rangle$ sont peuplés. Ainsi, l'effet tunnel peut se produire uniquement aux anticroisements d'indice $(n - 0)$. En augmentant la température, l'excitation thermique devient suffisamment grande pour voir un second pic, $(n - 1)$, apparaître ; l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de molécules dont les spins ont traversé la barrière par effet tunnel. La température seuil d'apparition du pic $(n - 1)$ dépend, bien évidemment, de la séparation entre les niveaux et diminue quand n augmente, comme on peut le voir sur la Fig. 7.6a. Avec la température, le pic de résonance $(n - 1)$ devient de plus en plus important et, à une température $T_{c,n}$ de *changement de régime*, son aire dépasse celle du pic $(n - 0)$. À $T = T_{c,n}$, on peut dire qu'on passe d'un effet tunnel sur l'état fondamental à un effet tunnel thermiquement assisté. Pour des températures encore plus grandes, il ne reste qu'un seule résonance dont la position change continuellement avec la température en passant par les positions des pics $n - 1$, $n - 2$, ... jusqu'à des valeurs mesurées pour des températures $T > 1,5$ K (voir 7.2).

L'analyse des mesures à basses températures nous a aussi permis de trouver la température $T_{c,n}$ pour différentes valeurs de n . Les valeurs obtenues sont : $T_{c,6} \simeq 1,10$ K, $T_{c,7} \simeq 1,03$ K, $T_{c,8} \simeq 0,95$ K, $T_{c,9} \simeq 0,84$ K, $T_{c,10} \simeq 0,72$ K. Un ajustement linéaire de ces points, extrapolé à $n = 0$, donne $T_{c,0} \simeq 1,7$ K. Cette valeur est proche de 2 K, valeur obtenue en mesurant le temps de relaxation en champ nul pour

$T > 1,5$ K [Barbara95, Thomas99].

Les températures critiques $T_{c,n}$ peuvent aussi être utilisées pour tester, en quelque sorte, l'hamiltonien 7.1. Une conséquence immédiate de l'éq. 7.1 est l'existence des résonances *permises* et *interdites*. En effet, pour qu'une résonance tunnel entre $|S, -S + p\rangle$ et $|S, S - n + p\rangle$ présente une probabilité non-nulle, il faut que l'écart tunnel Δ_{n-p} entre ces niveaux soit aussi non-nul. La symétrie d'ordre 4 de l'hamiltonien 7.1 impose que la différence des (bons) nombres quantiques S_z des deux états en résonance ($\Delta S_z = 2S - n - 2p$) soit un multiple de 4 car le spin a besoin d'un nombre entier de pas $\Delta m = 4$ pour traverser la barrière. Ainsi, en dehors des résonances $(6 - 1)$, $(8 - 0)$, $(8 - 2)$, $(10 - 1)$, les autres résonances observées expérimentalement devraient être interdites! Pour clarifier cet aspect, il faut identifier d'autres termes non-diagonaux dans l'hamiltonien de spin de Mn_{12} , capables d'autoriser toutes les résonances observées. Bien entendu, dans tout échantillon il existe des champs internes et externes perpendiculaires à l'axe de quantification z se traduisant en des termes supplémentaires (linéaires en S_x et S_y) dans l'éq. 7.1. Ces termes donnent des écarts tunnels pour *toutes* les résonances $(n - p)$.

Est-ce que l'existence d'un tel champ transverse suffirait à expliquer l'observation des sauts «interdits» par l'anisotropie et leur *amplitude*? Pour répondre à cette question nous allons utiliser le fait que, quelque soit l'origine des écarts tunnel Δ_{n-p} , la probabilité tunnel et donc l'amplitude de saut, est proportionnelle à $\Delta_{n,p}^2$ (voir l'éq. 2.20) et au taux d'occupation des niveaux, donné par une distribution Boltzmann. Cela nous permet d'écrire la température $T_{c,n}$, définie plus haut, sous la forme :

$$k_B T_{c,n} = \frac{E_n}{2 \ln(\Delta_{n-1}/\Delta_{n-0})}, \quad (7.2)$$

où E_n représente l'écart en énergie entre les résonances $(n - 0)$ et $(n - 1)$. Par exemple, pour $n = 8$, $T_{c,8} \simeq 0,95$ K (voir plus haut) et l'hamiltonien 7.1 donne $E_8 = 7,3$ K ce qui conduit à $\ln(\Delta_{8-1}/\Delta_{8-0}) = 3,88$. En utilisant la technique de diagonalisation exacte, qui sera discutée en fin de chapitre, nous trouvons numériquement que le champ transverse à ajouter dans l'hamiltonien 7.1 est de $\approx 0,31$ T, équivalent à une désorientation de $\approx 4,5^\circ$ entre l'axe facile et le champ appliqué. Un tel angle est sûrement plus grand que les éventuelles désorientations, inhérentes à toute expérience, existantes pendant nos mesures.

Les autres résonances nous mènent à la même conclusion, *i.e.* qu'un champ transverse existant dans l'échantillon ne suffirait pas à expliquer l'observation des sauts «interdits». D'autres termes d'anisotropie transverse doivent exister dans l'éq. 7.1 en plus de $B_4^4 O_4^4$ ($O_4^4 = (S_+^4 + S_-^4)/2$ dans la notation des opérateurs de Stevens [Stevens52, Hutchings64]). Dans [Kahan72] p. 228, on trouve que l'hamiltonien de spin correspondant à une symétrie S_4 , *i.e.* celle de la molécule de Mn_{12} , contient aussi les termes $B_3^2 O_3^2$, $B_5^2 O_5^2$ et d'autres termes d'ordre $q \geq 6$. L'effet de ces termes sur l'écart tunnel peut être très important, car l'écart tunnel varie comme $(C_q)^{2S/q}$ où C_q est

un terme non-diagonal d'ordre q (éq. 2.11, [van Hemmen86]). Cette dépendance vient du fait que, pendant l'effet tunnel, le spin fait des pas $\Delta m = q$ pour passer de $m = +S$ à $m = -S$ sous l'action d'un opérateur d'ordre q . Pour $S = 10$, par exemple, un champ transverse autorise 20 pas (B_{\uparrow}^{20}), CS_{\pm}^4 donne 5 pas (C^5) et ainsi de suite. Malheureusement, les termes d'anisotropie transverse et, surtout, d'ordre supérieure sont difficilement mesurables avec les techniques habituelles (EPR, neutrons, etc.) car leur contribution aux grandeurs physiques mesurées diminue avec l'ordre q de l'opérateur.

Enfin, notons que, en plus des termes d'anisotropie, l'hamiltonien de Mn_{12} devrait aussi tenir compte des couplages Dzyaloshinski-Moriya (voir 6.2, éq. 6.10) mais cela nécessite un modèle multi-spin beaucoup plus lourd que celui de l'hamiltonien 7.1. Comme conclusion à la question des sauts «interdits», nous soulignons la nécessité d'une amélioration des connaissances sur l'anisotropie de Mn_{12} en général et, en particulier, des termes transverses impairs ou d'ordre supérieur à 2.

Une autre question très intéressante serait la nature de la transition *quantique-classique* d'un effet tunnel sur l'état fondamental à un effet tunnel thermiquement activé. D'une manière générale, il existe deux possibilités :

- ▶ transition du «1^{er} ordre», *brusque* : de l'effet tunnel sur l'état fondamental on passe directement à l'activation thermique au dessus de la barrière ;
- ▶ transition du «2^e ordre», *continue* : les canaux tunnel entre les deux puits sont excités thermiquement les uns après les autres pour retrouver à la fin l'activation thermique au dessus de la barrière.

Des travaux théoriques ([Garanin99] et réfs. incluses) trouvent une transition continue dans un champ transverse suffisamment grand (un tel champ diminue la barrière et augmente les écarts tunnel) et une transition du 1^{er} ordre pour des petites valeurs d'un champ transverse appliqué. Toutefois, il faut remarquer que cette étude prend en compte un hamiltonien simplifié, sans les termes BS_z^4 et $C(S_+^4 + S_-^4)$, et qui n'a donc pas une application immédiate à Mn_{12} . Notons aussi une étude expérimentale de A. Kent et al [Kent00] qui suggère un saut brusque (transition du 1^{er} ordre) de la résonance sur le fondamental vers des résonances excitées, proches du sommet de la barrière. L'étude présentée dans ce sous-chapitre ([Chiorescu00a]) montre clairement un passage niveau après niveau, donc une transition *quantique-classique* continue.

Les champs de saut B_n représentés dans la Fig. 7.6a nous permettent de retrouver les constantes d'anisotropie D et B (éq. 7.1). Rappelons-nous qu'un événement tunnel se produit quand les niveaux d'énergie d'un côté de la barrière ($S_z = -S + p < 0$, $p = 0, 1, 2, \dots$, branches descendantes dans la Fig. 7.6b) se trouvent en coïncidence avec les niveaux de l'autre côté de la barrière ($S_z = S - n - p > 0$, branches ascendantes). Un agrandissement de ces coïncidences nous montre que les termes non-diagonaux de l'hamiltonien 7.1 (champ interne transverse, $C(S_+^4 + S_-^4)$) vont déterminer une levée de dégénérescence (l'écart tunnel), dont la *probabilité* tunnel

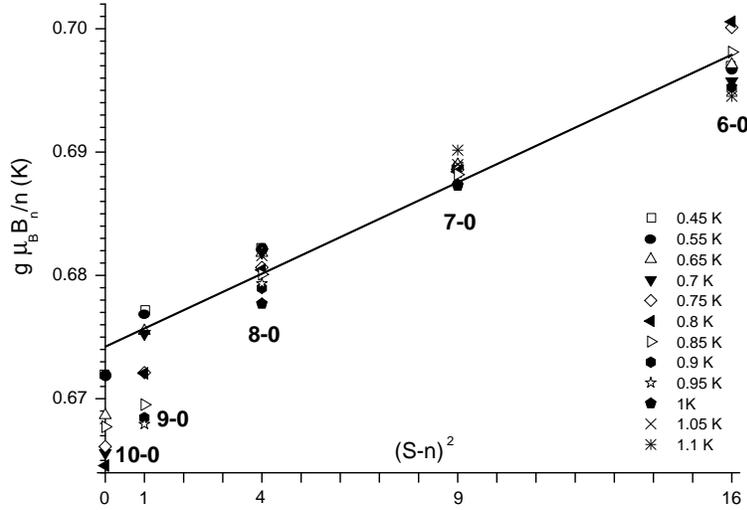


FIG. 7.7 – Champs de sauts des résonances $n - 0$ (avec $m = S = 10$), à différentes températures, normés à n et en fonction de $(S - n)^2$ (éq. 7.3). L'ajustement linéaire (ligne continue) à $0,45$ K conduit à $D = 0,51$ K, $B = 1,44$ mK.

dépend fortement. Mais, pour trouver les *positions* des sauts, il suffit de prendre la partie diagonale de l'hamiltonien 7.1 qui nous donne les $2S + 1$ niveaux d'énergie et de résoudre l'équation $E_{-S+p} = E_{S-n-p}$. On trouve :

$$B_{np} = \frac{nD}{g\mu_B} \left\{ 1 + \frac{B}{D} [(S-p)^2 + (S-n-p)^2] \right\}. \quad (7.3)$$

Les champs de sauts des résonances $n - 0$ (avec $m = S = 10$), à différentes températures, sont représentés dans la Fig. 7.7 sous la forme $g\mu_B B_n/n$ vs. $(S - n)^2$. On note des écarts par rapport à une variation linéaire (conforme à 7.3) mais qui s'encadrent dans la barre d'erreur expérimentale. Un ajustement linéaire de points à $0,45$ K (la ligne continue) nous donne des valeurs proches de celles obtenues par d'autres techniques expérimentales ([Barra97], Tab. 6.1) :

$$B = 1,44 \text{ mK}, C = 0,51 \text{ K}.$$

7.1.2 Cycles d'hystérésis en champ perpendiculaire à l'axe facile

Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe précédent, les résonances *sur le fondamental* étudiées en champ parallèle sont les transitions de plus basse énergie (Fig. 7.6, $p = 0$) et représentent un passage de $|S, -S\rangle$ (métastable) à $|S, +S - n\rangle$. Dans une géométrie perpendiculaire, la barrière reste symétrique et, à basse température, l'effet tunnel *sur le fondamental* se produit cette fois-ci entre les états $|S, -S\rangle$

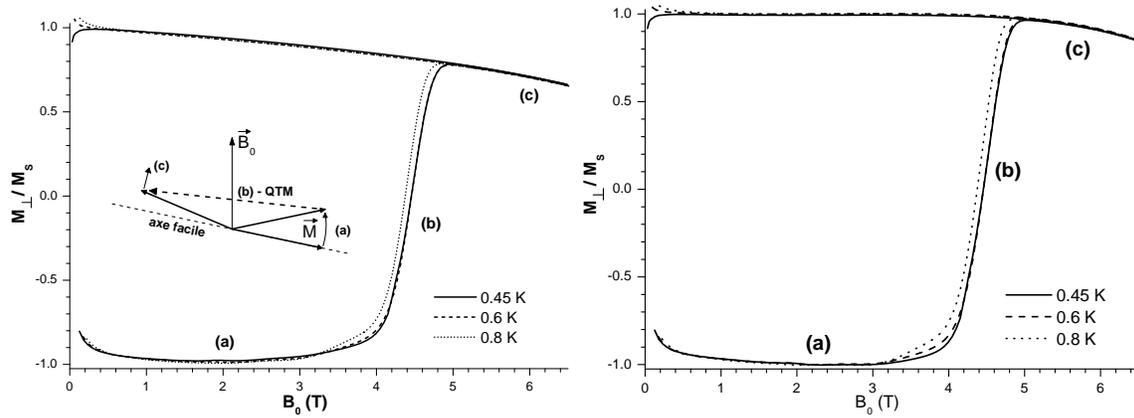


FIG. 7.8 – Cycles d’hystérésis à trois températures, le champ appliqué est perpendiculaire à l’axe facile. L’aimantation transverse M_{\perp} est calculée comme le rapport couple/champ (gauche) et à l’aide de l’éq. 5.9 (droite). Dans l’insert, la géométrie de mesure est présentée.

et $|S, +S\rangle$. Ainsi, la spécificité de cette géométrie est que la dissipation d’énergie qui suit l’effet tunnel, nécessaire au système pour redescendre sur le niveau fondamental, est pratiquement supprimée.

Le protocole de mesure est identique à celui utilisé auparavant. Dans l’insert de la Fig. 7.8 la géométrie de l’expérience est présentée. L’échantillon est d’abord saturé sous ≈ 8 T. Ensuite le champ est réduit à zéro. En champ nul le moment magnétique est parallèle à l’axe facile, qui est presque perpendiculaire à la direction du champ. Expérimentalement, l’angle champ–axe facile ne peut pas être parfaitement 90° et cette déviation est de l’ordre de $0,1^\circ$ (dans l’insert elle est particulièrement exagérée, pour mieux voir les angles). Ainsi, quand le champ s’annule le système a déjà choisi un des deux puits d’énergie ; l’échantillon est donc saturé. Le champ est ensuite inversé puis balayé jusqu’à 6–8 T. Le couple mesuré a une variation en champ de même type que celle présentée dans la Fig. 7.1 avec la différence qu’il n’existe qu’un seul saut, étalé entre 4 et 4,5 T. L’aimantation peut être approximée par $M_{\perp} = \Gamma/B_0$ (Fig. 7.8 gauche) ou calculée à l’aide de la formule 5.9 (Fig. 7.8 droite). Dans les deux cas, nous considérons que le signal mesuré est directement proportionnel au couple, mais les effets non-linéaires peuvent être assez importants quand le champ est perpendiculaire à l’axe facile ce qui pourrait influencer légèrement la forme des cycles (le signal atteint 50% en variation relative de la capacité de mesure, 10 fois plus important que dans le cas $B_0 \parallel$ axe facile).

Les cycles d’hystérésis obtenus ne présente qu’un seul saut qui, en dessous de 0,6 K, devient indépendant de la température. Ce comportement est dû à l’effet tunnel. Au fur à mesure que le champ augmente, le moment magnétique (le spin

S) tourne (la partie a) jusqu'au moment où la probabilité tunnel est suffisamment grande pour que l'effet tunnel puisse commencer. Comme la probabilité et le taux de transfert tunnel augmente en loi de puissance avec le champ transverse, à 4,5–5 T le moment magnétique a passé entièrement la barrière (la partie b). En ce moment, tous les spins S sont parallèles entre eux et ils se trouvent dans l'autre puits d'énergie. Ensuite, ils continuent de tourner, vers la direction du champ appliqué (la partie c).

Nous allons discuter plus en détails la probabilité tunnel, se manifestant jusqu'à 4,5–5 T, dans le paragraphe 7.3 qui porte sur l'effet de l'environnement (champ hyperfin et ses fluctuations, phonons, champ dipolaire) sur l'effet tunnel. Dans le même cadre nous allons présenter des mesures de relaxation, en champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe facile, réalisées au niveau des sauts tunnel.

7.2 Effet tunnel activé thermiquement

Dans le paragraphe précédent nous avons vu comment l'effet tunnel devient indépendant de la température, lorsqu'il agit seulement sur les plus bas niveaux d'énergie. Maintenant, nous allons présenter une étude à des températures plus élevées, où l'ensemble des $2S + 1$ niveaux entre en jeu. L'étude a été effectuée sur un nouveau magnétomètre à sonde Hall, dont la construction a constitué un des axes de cette thèse (voir chap. 3). Des travaux sur l'effet tunnel en régime d'activation thermique ont déjà été présentés dans diverses études effectuées dans notre groupe ([Thomas96, Lioni98, Barbara99b] et réfs. incluses) ou par d'autres équipes (voir, p. ex., les réfs. du Tab. 6.1), ici nous allons nous restreindre à quelques généralités et à certains aspects nouveaux.

7.2.1 Mesures de cycles d'hystérésis

Quelques cycles d'hystérésis mesurés avec le magnétomètre à sonde Hall sont présentés dans la Fig. 7.9. Les mesures ont été faites à 1,5 K et pour 8 vitesses de balayage du champ appliqué parallèlement à l'axe facile. On retrouve les sauts caractéristiques de l'effet tunnel, espacés régulièrement en champ. Quand la vitesse de balayage diminue, leur amplitude augmente car l'effet tunnel a plus de temps pour renverser le moment magnétique. Une discussion quantitative à ce sujet sera présentée dans le sous-chapitre suivant. Notons que le saut $n = 0$ est déplacé à 0,04 T (Fig. 7.9 insert) par le champ interne, d'origine dipolaire, et que le saut à 0,4 T a une amplitude plus importante que le saut suivant, à 0,69 T. En plus, l'amplitude du saut à 0,4 T diminue avec la vitesse de balayage, comme s'il s'agissait d'un saut d'approche à la saturation (voir le saut à 3,6 T à grande vitesse de balayage et le saut à 3,25 T pour des vitesses basses). En fait, le saut à 0,4 T caractérise le retournement d'une petite partie de l'échantillon (quelques pourcents) connue comme une *2^e phase* dans

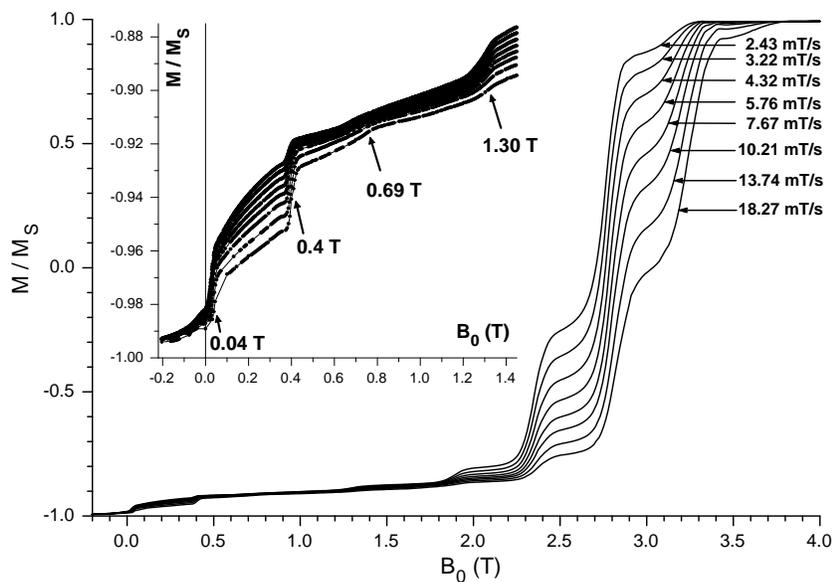


FIG. 7.9 – Branches ascendantes des cycles d’hystérésis de Mn_{12} à 1,5 K pour différentes vitesses de balayages. L’amplitude des sauts augmentent quand la vitesse diminue. En insert, un agrandissement des 4 premiers sauts : le $n = 0$ est déplacé de 0,04 T par le champ interne, un saut supplémentaire à 0,4 T dû au retournement d’une phase minoritaire dans l’échantillon et les sauts $n = 1$, $n = 2$ à 0,69 T et 1,3 T respectivement.

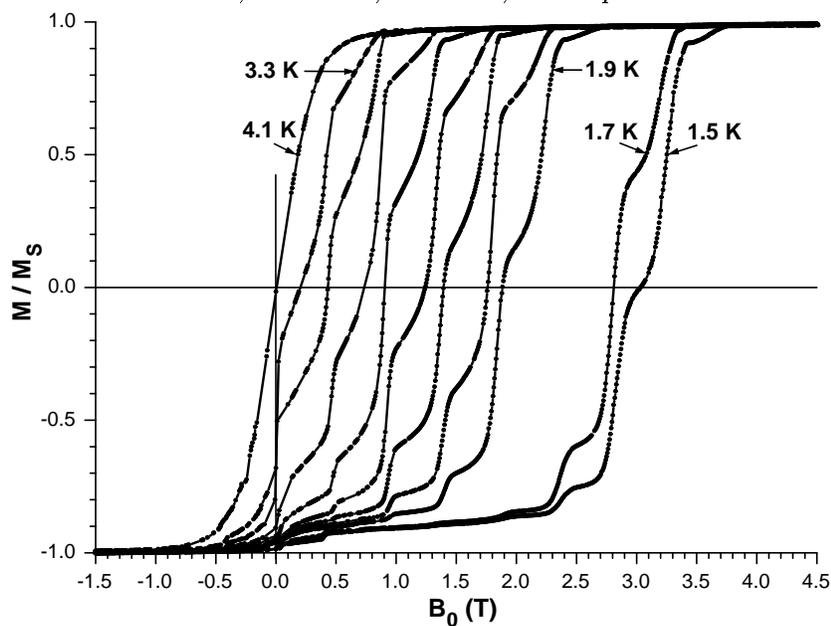


FIG. 7.10 – Branches ascendantes des cycles d’hystérésis de Mn_{12} à des températures entre 1,5 K et 3,3 K avec un pas de 0,2 K et à 4,1 K ; la vitesse de balayage est de 18,27 mT/s. On note un écart important entre les courbes à 1,7 K et 1,9 K.

Mn₁₂-ac, issue de la synthèse chimique [Wernsdorfer99b, Sun99, Evangelisti00]. La phase principale de l'échantillon, celle qui fait l'objet de cette étude, présente ensuite des sauts, à 0,69 T, 1,3 T, . . . , de plus en plus grands, car les écarts tunnel augmentent en champ longitudinal ou transverse, comme on l'a vu à très basses températures (Fig. 7.4).

L'étude en fonction de la température des cycles d'hystérésis nous permet d'analyser le passage au régime d'activation thermique. Dans la Fig. 7.10 sont tracés plusieurs cycles d'hystérésis (la branche ascendante des cycles) mesurés à plusieurs températures, de 1,5 K à 3,3 K avec un pas de 0,2 K et à 4,1 K. La vitesse de balayage du champ a été fixée à 18,27 mT/s. On observe que, au fur et à mesure que la température augmente, l'amplitude des sauts devient de plus en plus grande et le champ de saturation diminue en conséquence. Ce comportement est dû à l'excitation croissante des niveaux d'énergie plus élevés, niveaux qui présentent des probabilités tunnel bien plus grandes que le fondamental. Dans ce cas, l'effet tunnel *assisté thermiquement* se manifeste en trois étapes : i) l'agitation thermique crée une population sur les niveaux excités (distribution de Boltzmann) ; ii) les spins se situant sur les niveaux excités passent rapidement par effet tunnel dans l'autre puits ; iii) une fois les spins passés, ils se désexcitent vers le fondamental avec une émission de phonons. Entretemps, l'équilibre thermique est réétabli et le processus se répète. Ainsi, même si la population Boltzmann reste très petite, l'effet tunnel sur les niveaux excités domine la dynamique des spins et donne la dépendance thermique observée des sauts, car ces niveaux présentent une probabilité tunnel assez importante. Les champs de sauts B_{np} obtenus à partir des dérivées des courbes présentées dans la Fig. 7.10, ainsi que les champs de sauts obtenus à très basses températures ($T < 1,5$ K, Fig. 7.6), sont présentés dans la Fig. 7.11. Les *carrés* sont mesurés avec la sonde Hall, les *cercles* avec les mesures de couple. Les segments horizontaux sont les champs de sauts calculés avec l'éq. 7.3 avec $D = 0,565$ K, $B = 1,118$ mK [Barra97], pour différentes résonance tunnel ($n - p$) entre $|-S + p\rangle$ et $|S - n - p\rangle$:

- ▶ *trait continu* : ($n - 0$), effet tunnel sur le fondamental, observé expérimentalement à très basses températures. La probabilité (l'écart) tunnel est suffisamment petite en champ faible pour ne rendre observables que les sauts de grand n . Pour $n < 5$, les éléments non-diagonaux (petite composante transverse du champ appliqué, anisotropie transverse, etc) sont trop petits pour produire un effet tunnel mesurable dans la fenêtre de temps d'un cycle d'hysteresis ($\tau \approx 1 - 10^3$ s).
- ▶ *tiret dense, pointillé dense, tiret* : ($n - 1$), ($n - 2$) et ($n - 3$), effet tunnel *assisté thermiquement* respectivement sur le 1^{er}, 2^e et 3^e canal excité.
- ▶ *pointillé* : ($n - p_{\max}$) où p_{\max} représente le canal tunnel le plus proche du sommet de la barrière (*résonance proche du sommet*). La condition de minimum de l'éq. 7.3 et le fait que les états tunnel doivent être différents donnent ($[x] =$ la

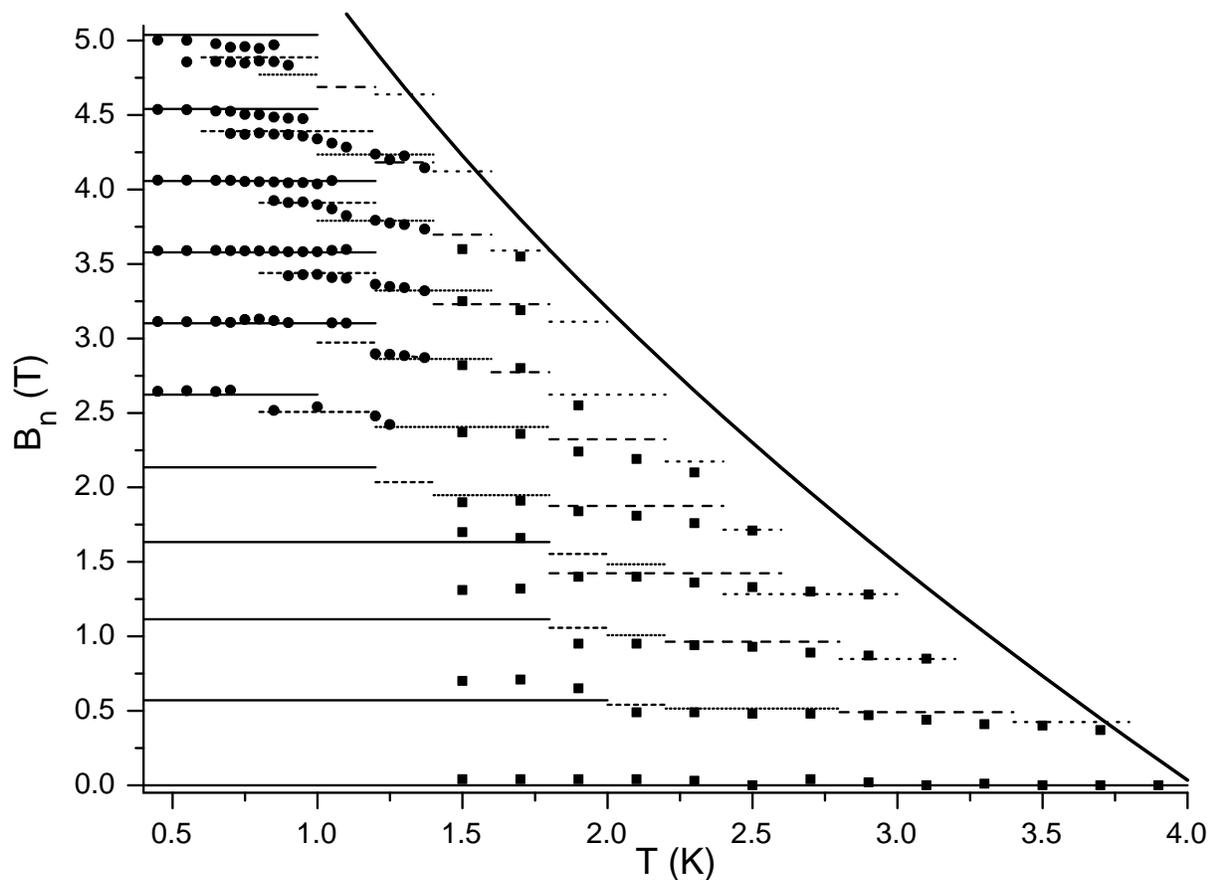


FIG. 7.11 – Champs de sauts mesurés à $T < 1,5$ K par une méthode de couple (cercles, voir aussi Fig. 7.6) et à $T > 1,5$ K (carrés) avec un magnétomètre à sonde Hall. Les segments horizontaux sont calculés à partir de l'hamiltonien 7.1 et l'éq. 7.3 : $B_{n,0}$ (continu), $B_{n,1}$ (tiret dense), $B_{n,2}$ (pointillé dense), $B_{n,3}$ (tiret), $B_{n,p_{max}}$ (pointillé, $n - p_{max}$ est la résonance tunnel la plus proche du sommet de la barrière). La courbe continue à droite représente le champ classique de retournement, estimé pour une barrière de 67,68 K, un champ d'anisotropie de 10,85 T et un rapport $\tau/\tau_0 = 2 \times 10^7$.

partie entière de x) :

$$p_{\max} = [S - 1 - n/2]. \quad (7.4)$$

La courbe continue représente le champ classique de retournement au dessus de la barrière. En considérant un processus d'activation thermique de type Arrhenius avec une barrière qui varie en champ comme $(1 - B/B_{\text{anis}})^2$, la limite classique est donnée par :

$$B_{\text{classique}} = B_{\text{anis}} \left(1 - \sqrt{\frac{k_B T}{W} \ln \frac{\tau}{\tau_0}} \right) \quad (7.5)$$

avec $B_{\text{anis}} = B_{2S-1,0} = 10,85$ T (éq. 7.3), $W = 67,68$ K (éq. 6.14), $\tau/\tau_0 = 2 \times 10^7$. Les champs de saut $B_{np} < B_{\text{classique}}$ sont des champs de retournement partiel par effet tunnel et ont une origine quantique. Les positions des sauts $B_{np}(T)$ diminuent avec la température, ce qui signifie que l'effet tunnel sur les niveaux excités devient de plus en plus important ($B_{np} \downarrow$ quand $p \uparrow$). Près de la limite classique (éq. 7.5) les champs de sauts sont proches de $B_{n,p_{\max}}$ car la résonance proche du sommet ($n - p_{\max}$) est dominante.

Enfin, notons sur la Fig. 7.10 un écart assez important entre les cycles à 1,7 et à 1,9 K. Cet écart se traduit dans la Fig. 7.11 par la disparition de sauts $n = 7$ et $n = 8$ pour températures supérieures à 1,7 K. La raison s'appuie sur le fait que dans cet intervalle de température se produit le passage d'un effet tunnel sur le fondamental à un effet tunnel assisté thermiquement, pour les sauts d'indice n petit ($n = 1, 2$). Ainsi, ces sauts, et les sauts suivants, acquièrent une amplitude importante. En même temps, le fait qu'à 1,9 K le dernier saut correspond à la résonance proche du sommet ($6 - 6$), implique qu'à partir de cette température l'activation thermique classique devient présente.

7.2.2 Mesures de susceptibilité alternative

La même technique à micro-sonde de Hall permet d'effectuer des mesures de susceptibilité alternative. Une petite bobine longitudinale autour de l'échantillon crée un champ magnétique d'excitation ($\approx 1,7$ mT) qui peut osciller avec une fréquence $0,5 < f < 10^5$ Hz. Une détection synchrone permet ensuite de déterminer le signal en phase χ' et en quadrature χ'' . Un exemple est représenté dans la Fig. 7.12, à gauche $\chi'(f)$ et à droite $\chi''(f)$ mesurés en champ nul pour plusieurs températures. La susceptibilité est donnée par $\chi = dm/dB_0 = \chi' - i\chi''$ ($m = M/M_S$) et elle est exprimée en T^{-1} (afin de normer les mesures, nous avons utilisé la valeur de la susceptibilité initiale des courbes d'aimantation à haute température).

Comme on l'a vu auparavant, pour températures supérieures à 4 K le système présente un comportement superparamagnétique. À très basse fréquence, le moment magnétique de Mn_{12} peut suivre en phase les oscillations du champ d'excitation, donc $\chi'' = 0$ et $\chi' = \chi_0$, où χ_0 représente l'amplitude de la susceptibilité.

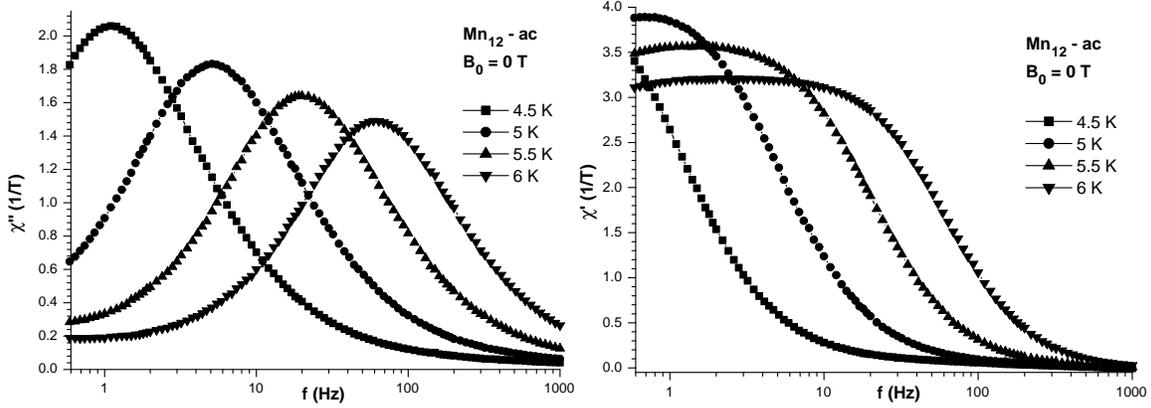


FIG. 7.12 – Mesures de susceptibilité alternative en champ nul : le signal en phase avec l'excitation (*gauche*) et en quadrature (*droite*).

Dans ce cas, $\chi_0 = \chi_{in}$, la susceptibilité initiale à haute température présente une dépendance thermique de type Curie-Weiss. Au fur et à mesure que la fréquence augmente, le mouvement des spins commence à accumuler du retard par rapport aux oscillations d'excitation. Si $m_{eq} = \chi_0 B_0 e^{i\omega t}$ est la valeur d'équilibre, sans retard, vers laquelle tend le moment magnétique, la dynamique des spins respecte l'équation $\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\tau}(m_{eq} - m)$ avec la solution :

$$m(t) = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} B_0 e^{i\omega t}, \quad (7.6)$$

où τ est le temps de relaxation [Bunget84]. En général, la susceptibilité présente deux composantes, χ_1 très rapide qui suit toujours les oscillations d'excitations et χ_2 , plus lente, qui représente le retard par rapport à ces oscillations. La susceptibilité sera alors donnée par l'équation :

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \frac{1}{1 + i\omega\tau}. \quad (7.7)$$

Avec les notations $\chi_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi = \chi_1 + \chi_2$ et $\chi_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi = \chi_1$ les composantes en phase et en quadrature de la susceptibilité sont données par les relations de Debye :

$$\chi' = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \chi'' = (\chi_0 - \chi_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (7.8)$$

La forme de courbes $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ est bien reproduite par les tracés de la Fig. 7.12. La susceptibilité χ'' représente la dissipation d'énergie dans l'échantillon, due aux fluctuations de spins moléculaires S . Quand cette dissipation atteint son maximum, le transfert d'énergie entre les deux systèmes – excitateur (la bobine) et excité (l'échantillon) – est maximum et ces systèmes se trouvent en résonance. La

fréquence de résonance représente la fréquence des oscillations *propres* du système de spins et elle est donc donnée par le maximum de $\chi''(f)$; dans le modèle de Debye (éq. 7.8) cela implique :

$$\omega\tau = 1 \Rightarrow \tau = (2\pi f_0)^{-1}. \quad (7.9)$$

Pour des fréquences plus grandes que f_0 les spins prennent de moins en moins d'énergie au système excitateur, et χ' et χ'' diminuent fortement avec la fréquence.

Dans l'exemple présenté plus haut la résonance est mise en évidence à température constante et en balayant la fréquence. On peut aussi observer la résonance champ alternatif – échantillon en gardant la fréquence constante et en variant la température. Dans le cas d'un aimant dans l'état superparamagnétique, comme c'est le cas de Mn_{12} pour $T > 4$ K, les variations thermiques $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ peuvent être estimées si l'on connaît $\tau(T)$ dans l'éq. 7.8. Dans le cas d'un champ appliqué parallèlement à l'axe facile, Néel [Néel49] donne pour τ l'expression :

$$\begin{cases} \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_-} \\ \frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{\tau_0}(1 \pm h)\sqrt{1-h^2} \exp\left[-\frac{W(1\pm h)^2}{k_B T}\right] \end{cases} \quad (7.10)$$

avec $\tau_- \leq \tau_+$ les constantes de temps de passage de la barrière dans le sens du champ (τ_-) et dans le sens opposé (τ_+), h le champ appliqué normé au champ d'anisotropie, W la barrière en champ nul et τ_0 un temps caractéristique des fluctuations dans le même puit. Comme la variation en champ de τ_{\pm} est très rapide, on peut faire l'approximation :

$$\tau \approx \tau_- \approx \tau_0 \exp(W_h/k_B T) \quad (7.11)$$

avec $W_h = W(1-h)^2$ la barrière vue par les spins se situant sur le niveau métastable. Le préfacteur τ_0 est une caractéristique de l'échantillon étudié et il peut aussi dépendre du champ et de la température. L'équation 7.11 (*la loi d'Arrhenius*) nous permet de déterminer la barrière et le τ_0 à partir d'un ajustement linéaire de $\ln(\tau)$ vs. $1/T$, obtenu expérimentalement.

L'équation 7.11 et la condition $\omega\tau = 1$ permettent de définir, à une fréquence donnée, une *température de blocage* pour laquelle la résonance se manifeste :

$$T_B = \frac{W_h/k_B}{\ln(\omega\tau_0)^{-1}}. \quad (7.12)$$

À basses températures ($T < T_B$), les spins sont bloqués dans les minimas d'énergie et l'excitation externe ne peut pas leur transférer d'énergie, donc $\chi' = \chi'' = 0$. Quand la température augmente, l'agitation thermique fournit l'énergie nécessaire pour que de plus en plus de spins arrivent à suivre les oscillations du champ externe, et χ' et χ'' augmentent. À la résonance ($T = T_B$), la dissipation (χ'') atteint son maximum et la fréquence d'excitation est égale à la fréquence des oscillations propres du système

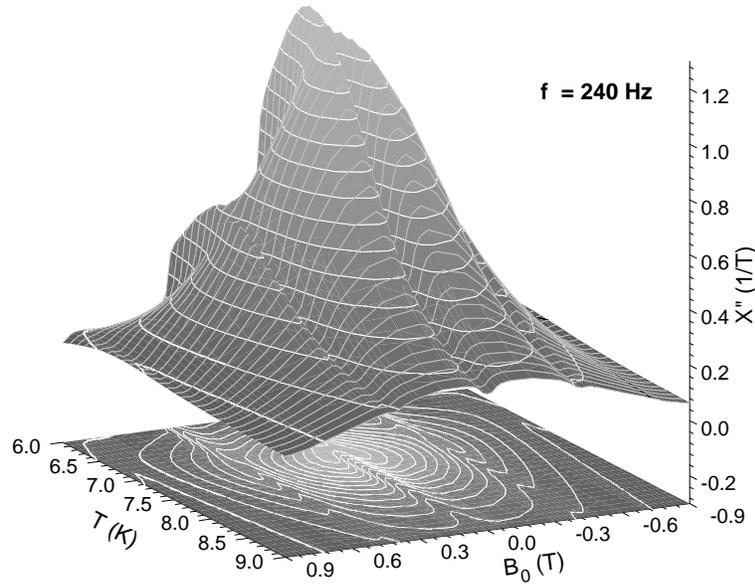


FIG. 7.13 – Mesure de la composante χ'' en fonction de la température et du champ appliqué le long de l'axe facile, à une fréquence de mesure est de 240 Hz. Le maximum d'une courbe $\chi''(T)$ donne la température de blocage. À 0 T, 0,4 T et à 0,8 T l'effet tunnel sur les niveaux hautement excités induit une diminution de cette température.

de spins. Pour des valeurs encore plus grandes de la température, les spins arrivent à mieux suivre les oscillations du champ d'excitation ce qui produit une saturation de la composante en phase $\chi' \rightarrow \chi_0$ et une diminution de la composante en quadrature $\chi'' \rightarrow 0$.

Ce comportement est illustré dans la Fig. 7.13 où χ'' est tracé en fonction de la température et du champ appliqué, pour une fréquence d'excitation de 240 Hz. D'abord on applique un champ longitudinal constant et ensuite l'échantillon est chauffé de 6 à 9 K ; le processus est répété pour des champs allant jusqu'à 1 T (pour $B_0 > 1$ T on approche la saturation et le signal devient trop petit). Pour chaque champ, la courbe $\chi''(T)$ présente un maximum, comme attendu, qui nous permet de trouver ainsi la température de blocage $T_B = T_{\max}$. En même temps, nous pouvons distinguer de manière très claire comment l'effet tunnel agit sur la valeur de T_B . On observe sur la Fig. 7.13 que pour $B_0 = 0$ T, $\pm 0,4$ T et $\pm 0,8$ T le maximum de la courbe $\chi''(T)$ est déplacé vers des valeurs plus petites de T_B . Une valeur plus petite de la température de blocage est équivalente à une diminution de la barrière. L'effet tunnel sur les niveaux excités peut avoir un tel effet, car il s'agit en réalité d'un «court-circuit» de la barrière par des niveaux en position tunnel. La probabilité tunnel est très grande (≈ 1) sur ces niveaux et le moment magnétique a le temps nécessaire pour passer dans l'autre puits.

Les mesures de cycles d'hystérésis ont montré comment le champ de saut diminue quand T augmente, dû à l'excitation thermique (voir Fig. 7.11), jusqu'à une valeur limite $B_{n,p_{\max}}$ (éq. 7.3, 7.4). Par exemple, pour $n = 1$, l'équation 7.3 donne $B_{1,8} = 0,42$ T et les mesures des cycles donnent : 0,41 T à 3,3 K, 0,4 T à 3,5 K et 0,37 T à 3,7 K. Ces valeurs sont en bon accord avec la résonance à 0,4 T obtenue avec les mesures de χ_{ac} , car dans la gamme de température utilisée en χ_{ac} , l'effet tunnel sur les niveaux hautement excités, proches du sommet de la barrière, sont les seuls qui comptent, vu la grande probabilité tunnel qui leur correspond. La situation est identique pour le saut $n = 2$: l'équation 7.3 donne $B_{2,8} = 0,85$ T et les mesures des cycles donnent : 0,87 T à 2,9 K et 0,85 T à 3,1 K, comparé à 0,8 T obtenu avec les mesures χ_{ac} . Dans les cas présentés ici (effet tunnel sur les niveaux proches du sommet) l'effet tunnel est souvent appelé *activé thermiquement* et non plus *assisté thermiquement* [Garanin97]. La raison est qu'à haute température le canal ($n - p_{\max}$) devient le principal chemin pour le retournement du spin et le temps de relaxation correspondant devient le temps τ mesuré pour tous les spins. Ainsi, τ respecte la loi d'Arrhenius 7.11, où W_h est une barrière réduite par l'effet tunnel. Pour des températures plus basses, il peut exister plusieurs canaux tunnel excités (*assistés thermiquement*), ce qui cause un mélange de plusieurs τ tunnel. La loi d'Arrhenius 7.11 n'est plus respectée. En même temps, les courbes de relaxation $m(t)$ en champ fixe prennent des formes plus complexes [Thomas99, Chiorescu00a] comme on le verra dans la suite de ce chapitre.

À haute température, une façon de vérifier si le système est caractérisé par un seul temps de relaxation est de représenter χ'' vs. χ' , mesurés à différentes fréquences (*diagramme d'Argand*). En éliminant $\omega\tau$ dans les relations de Debye 7.8, la courbe $\chi''(\chi')$ est donnée par l'équation d'un demi-cercle dans le plan complexe :

$$\chi'' = \sqrt{(\chi' - \chi_\infty)(\chi_0 - \chi')} \quad (7.13)$$

En conséquence, un tracé expérimental $\chi''(\chi')$ devrait être symétrique par rapport à $(\chi_0 + \chi_\infty)/2$ et avec un rayon égal à $(\chi_0 - \chi_\infty)/2$ pour respecter le modèle de Debye. Dans la Fig. 7.14 sont présentées plusieurs courbes $\chi''(\chi')$ mesurés à 4,5 K, 5 K, 5,5 K et 6 K dans un champ longitudinal nul (résonance tunnel $n = 0$). Un essai d'ajustement avec la loi 7.13 ne donne pas un très bon résultat et, comme c'est le cas de nombreux matériaux, le maximum des courbes est plus petit que prévu. Cela arrive souvent quand les courbes de dissipation $\chi''(f)$ sont plus élargies par rapport au modèle de Debye et il existe plusieurs modèles qui essayent de tenir compte de ce phénomène. Nous allons énumérer quelques modèles utilisés principalement dans la physique des milieux diélectriques ([Bunget84]) :

- ▶ Debye : $\chi = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{1 + i\omega\tau}$; il existe un seul temps de relaxation et $\chi''(\chi')$ est symétrique par rapport à la verticale passant par $(\chi_0 + \chi_\infty)/2$.
- ▶ Cole-Cole : $\chi = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$, avec $0 \leq \alpha < 1$ paramètre empirique ; distribution symétrique des temps de relaxation et $\chi''(\chi')$ est symétrique. La relation

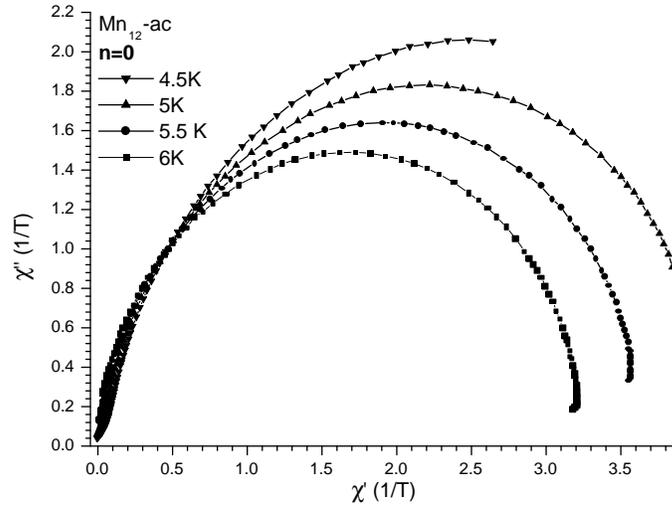


FIG. 7.14 – Diagramme d'Argand mesuré en champ longitudinal nul ($n = 0$), à différentes températures. Il existe une légère dissymétrie par rapport à un demi-cercle parfait, signe que dans cette gamme de température il y a plusieurs canaux tunnel excités, avec des temps de relaxation voisins.

entre les composantes en phase et en quadrature de χ est donnée par :

$$\left(\chi' - \frac{\chi_0 + \chi_\infty}{2}\right)^2 + \left(\frac{\chi''}{\cos \frac{\pi\alpha}{2}}\right)^2 = \left(\frac{\chi_0 - \chi_\infty}{2} - \chi'' \tan \frac{\pi\alpha}{2}\right)^2. \quad (7.14)$$

- Cole-Davidson : $\chi = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{(1+i\omega\tau)^\alpha}$, avec $0 < \alpha \leq 1$ paramètre empirique ; distribution disymétrique des temps de relaxation et $\chi''(\chi')$ est aussi disymétrique.

Une analyse des courbes présentées dans Fig. 7.14 nous montre : (i) une légère dissymétrie par rapport à la verticale passant par le centre $((\chi_0 + \chi_\infty)/2, 0)$ et (ii) les courbes sont difficiles à ajuster d'une manière convaincante avec les modèles présentés plus hauts. Notre conclusion serait que, dans cette gamme de température, il existe plusieurs canaux tunnel participant avec des temps de relaxation voisins à l'effet tunnel activé thermiquement. Il existe un temps de relaxation «principal», correspondant au maximum de dissipation, et, fort probablement, encore quelques canaux de fréquence plus rapide car on observe une légère dissymétrie vers les hautes fréquences.

Après avoir déterminé les températures de blocage à différents champs (Fig. 7.13) et fréquences, on peut avoir accès au préfacteur τ_0 ainsi qu'à la barrière d'anisotropie. L'équation 7.12 conduit à la relation : $\ln f = -\ln(2\pi\tau_0) - W_h/(k_B T_B)$ qui nous permet de déterminer τ_0 et la barrière W_h par un ajustement linéaire des courbes $\ln f$ vs. $1/T$ à différents champs (*courbes d'Arrhenius*). Ces courbes sont représen-

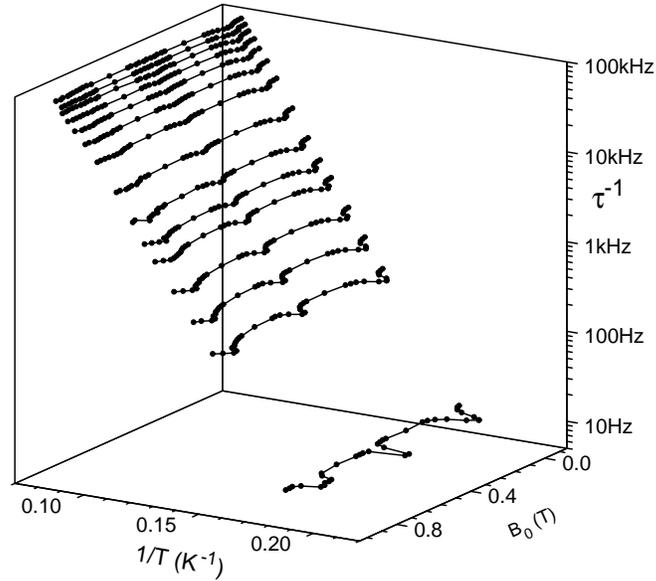


FIG. 7.15 – L'inverse du temps de relaxation (la fréquence de mesure) vs. l'inverse de la température de blocage pour différentes valeurs du champ appliqué ; les courbes respectent la loi d'Arrhenius 7.11. Aux résonances $n = 0, 1, 2$ la température de blocage est réduite par l'effet tunnel activé thermiquement.

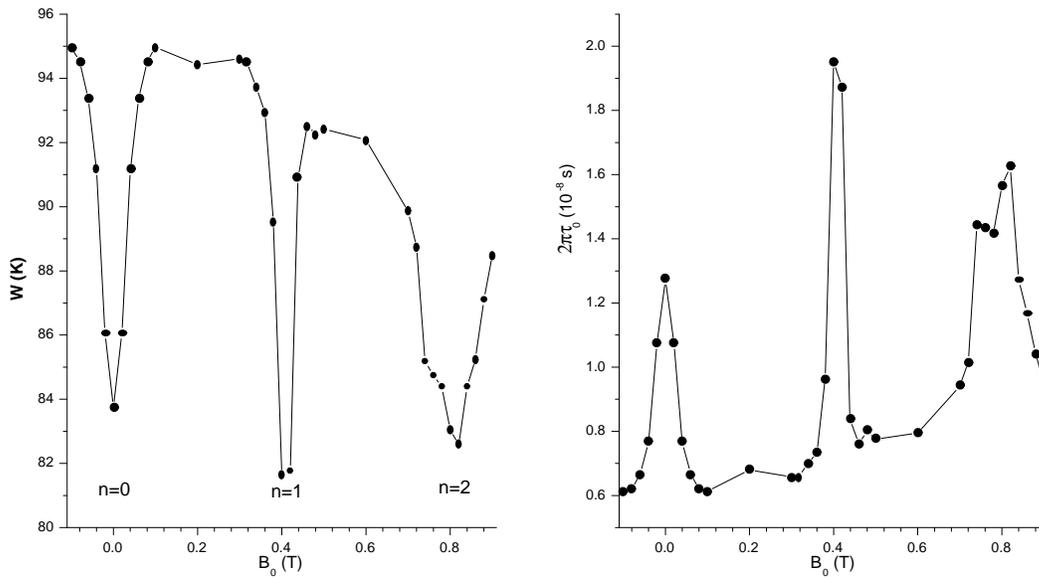


FIG. 7.16 – Barrière d'anisotropie (*gauche*) et le préfacteur τ_0 (*droite*) en fonction du champ longitudinal, obtenus par l'ajustement linéaire des courbes d'Arrhenius (Fig. 7.15). Aux résonances $n = 0, 1, 2$ la barrière est réduite et τ_0 (le temps des fluctuations libres) est augmenté par l'effet tunnel activé thermiquement.

tées dans la Fig. 7.15 et le résultat des ajustements est donné dans Fig. 7.16. Pour les valeurs de champs correspondant aux sauts $n = 0, 1, 2$, la barrière est diminuée par l'effet tunnel activé thermiquement, sur les niveaux proches du sommet de la barrière. Ainsi, la barrière d'anisotropie est court-circuitée et on peut parler d'une barrière «effective» dont la valeur est donnée par la position des niveaux d'énergie impliqués dans l'effet tunnel. Notons que les valeurs obtenues pour la barrière (entre 80 et 95 K) sont plus grandes que la valeur attendue de ≈ 70 K calculée à partir des mesures de RPE, mais en concordance avec la valeur de 95 K donnée dans [Gomes98] pour $T > 9$ K (voir aussi Tab. 6.1). Des variations dues à l'effet tunnel sont aussi observables sur la valeur de τ_0 ; aux résonances tunnel τ_0 augmente ce qui suggère des fluctuations libres légèrement ralenties (les spins ont plutôt tendance à osciller d'un puits à l'autre que dans le même puit).

Un aspect très important et accessible avec les mesures de susceptibilité alternative, est le passage *effet tunnel activé thermiquement – activation thermique classique*. Dans la gamme de fréquences de notre générateur ($f \lesssim 100$ kHz), il est possible de mettre en évidence des températures de blocage jusqu'à 13 K (Fig. 7.15), ce qui est une valeur assez importante. On s'attend alors à voir, pour les températures les plus hautes, le régime classique quand le moment magnétique se retourne seulement par dessus la barrière et où aucune oscillation en champ de W_h ou τ_0 n'est observable. Les mesures présentées dans la Fig. 7.15 montrent un tel phénomène pour les résonances $n = 1$ et $n = 2$. La résonance $n = 0$ est la plus «robuste» et le minimum correspondant $T_B(0)$ reste observable jusqu'à ≈ 80 kHz. Le minimum suivant à 0,4 T ($n = 1$) résiste jusqu'à ≈ 60 kHz ($T_B \approx 12$ K) et celui à 0,8 T ($n = 2$) disparaît à ≈ 40 kHz ($T_B \approx 11,5$ K). On observe donc une température de *changement de régime* qui diminue quand le champ augmente, ce qui est dû bien sûr à l'abaissement de la barrière dans un champ longitudinal.

En conclusion, nous avons vu qu'à très basse température, $T < 1$ K, il existe une seule résonance tunnel impliquée (sur le niveau fondamental) et qu'ensuite, pour des températures plus hautes, les résonances de plus en plus excitées thermiquement jouent le rôle le plus important (effet tunnel assisté et activé thermiquement). Finalement, pour des températures supérieures à 11–13 K, le système entre dans un régime superparamagnétique classique.

7.3 Effet de l'environnement sur l'effet tunnel

L'environnement joue un rôle essentiel dans la dynamique quantique du spin \vec{S} d'une molécule, comme nous l'avons vu dans 2.4. Généralement, *l'environnement* ajoute un nombre très grand de degrés de liberté au système étudié. Il inclut des *modes localisés* (spins nucléaires, impuretés paramagnétiques, défauts, etc.) et *délocalisés* (électrons de conduction, phonons et autres quantas). Dans le cas des

aimants moléculaires, qui sont généralement des isolants, l'environnement est formé d'un bain de phonons et d'un bain de spins nucléaires. Le bain de phonons est dominant à *haute température*, tandis qu'à *basse température le bain de spins nucléaires reste le seul efficace*. L'interaction spins \vec{S} -environnement est l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales et la physique de l'effet tunnel en présence d'un environnement n'a pas encore été complètement dévoilée. Ici seront présentés quelque résultats expérimentaux dans Mn_{12} , qui nous ont permis d'établir les grandes lignes de l'action de l'environnement sur le spin total de cette molécule.

7.3.1 La probabilité tunnel

L'effet tunnel d'un spin \vec{S} *isolé*, en présence d'un champ magnétique variable, est analogue à l'effet Landau-Zener-Stückelberg (LZS), décrit dans 2.4 : (i) à $t = -\infty$ le spin se trouve dans un puits, dans un état initial $|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zi}\rangle$; (ii) le champ varie avec une vitesse $r = d\mathbf{B}_0/dt$ et, au voisinage de $t = 0$, un autre niveau d'énergie s'approche et vient croiser le niveau initial. Les deux niveaux sont en position tunnel et une résonance se produit. L'état du spin présente des oscillations (amorties) entre les deux états, avec une fréquence égale à l'écart tunnel (exprimé en Hz); (iii) à $t = +\infty$ l'état du spin est distribué sur les 2 états propres du système $|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zi}\rangle$ (dans le puits initial) et $|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zf}\rangle$ (dans le puits final), avec les poids $1 - P_{LZS}$ et P_{LZS} , respectivement. La probabilité tunnel P_{LZS} pour que le spin \mathbf{S} arrive dans l'état $|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zf}\rangle$ est donnée par l'éq. 2.16.

Comment ce processus est influencé par l'interaction avec l'environnement, nous l'avons décrit dans 2.4. Tout d'abord l'effet immédiat des fluctuations des spins nucléaires est la décohérence rapide des états en résonance ($|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zi}\rangle$ et $|\mathbf{S}, \mathbf{S}_{zf}\rangle$). L'étude théorique d'un bain de spins proposée par N. Prokof'ev et P.C.E. Stamp ([Prokof'ev93, Prokof'ev96, Prokof'ev98, Prokof'ev00]) met en évidence la décohérence créée par le moyennage des phases aléatoires des spins nucléaires avec la phase du spin central (*décohérence topologique* et *blocage d'orthogonalité*), par les fluctuations du champ hyperfin (qui est aussi un mécanisme de dissipation) ainsi qu'un blocage de l'effet tunnel créé par ce champ (*blocage de dégénérescence*). Ces effets «destructifs» pour la cohérence des états tunnel mettent directement en cause l'hypothèse de base du mécanisme LZS présenté plus haut. En effet, dans le cas d'un spin ou d'une assemblée des spins \vec{S} on doit plutôt parler d'un *taux (de relaxation) tunnel* à champ constant (p. ex. $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_{np}$, éq. 7.3) que d'une probabilité tunnel en champ variable, dans le sens du mécanisme LZS.

Néanmoins, nous pouvons toujours définir une probabilité tunnel (*globale*) pour un saut donné n , à partir du nombre *total* de spins retournés pendant le balayage de la résonance tunnel. Soit $n_{1,2}$ le nombre des spins dans le puits métastable et le puits fondamental, respectivement, avec $n_1 + n_2 = 1$, et $m = 1 - 2n_1$ le moment

magnétique de l'échantillon normé à la saturation avant l'effet tunnel et $n'_{1,2}$, m' après l'effet tunnel. La variation du nombre de spins dans chaque puits est proportionnelle à la probabilité tunnel, ce qui nous donne $n'_1 = n_1(1 - P)$, $n'_2 = n_2 + Pn_1$ et

$$P = \frac{\Delta m}{1 - m} \quad (7.15)$$

avec $\Delta m = m' - m$ la hauteur du saut. L'éq. 7.15 nous donne un accès direct à la probabilité tunnel *expérimentale*, car Δm et m sont facilement mesurables. Dans le cas d'une probabilité P très petite, la précision de mesure, peut être augmentée en balayant plusieurs fois la zone où l'effet tunnel se produit (des allers-retours successifs). On distingue deux cas différents : (i) $n = 0$ (champ nul) quand la barrière est symétrique et $n_{1,2}$ participent également au transfert des spins d'un puits à l'autre ; (ii) $n > 0$, la barrière est disymétrique et seul n_1 fournit des spins à chaque aller et retour. La variation du nombre n_1 des spins dans le puits métastable en fonction du nombre N de passages (2 passages pour un aller-retour) dans les deux cas est la suivante :

- $n = 0$. Après le 1^{er} balayage de la zone tunnel, $n_1 \rightarrow T_0(n_1) = P + n_1(1 - 2P)$. Après N passages : $n'_1 = P \sum_{k=0}^{N-1} (1 - 2P)^k + n_1(1 - 2P)^N = \frac{1}{2} + (1 - 2P)^N(n_1 - \frac{1}{2})$. Ainsi, le moment magnétique varie à chaque passage comme :

$$m' = (1 - 2n_1)(1 - 2P)^N \approx me^{-2NP} \quad (7.16)$$

pour $P \ll 1$.

- $n > 0$. Après le 1^{er} balayage de la zone tunnel, $n_1 \rightarrow T_n(n_1) = n_1(1 - P)$. Après N passages : $n'_1 = n_1(1 - P)^N$. Le moment magnétique varie à chaque passage comme :

$$m' = 1 - 2n_1(1 - P)^N \approx 1 - (1 - m)e^{-NP} \quad (7.17)$$

pour $P \ll 1$.

La Fig. 7.17 représente un schéma pour le processus de relaxation décrit plus haut, pour $n_1 = 1$, $m = -1$, dans les deux cas $n = 0$ (lignes en gras) et $n > 0$ (lignes simples). Après chaque passage, les droites $T_0(n_1)$ et $T_n(n_1)$ nous indiquent la nouvelle valeur de $n_1(N)$ (les segments verticaux). Les segments horizontaux nous aident à positionner cette nouvelle valeur, pour un nouveau passage tunnel. Les intersections avec la 1^{re} bissectrice (en pointillé) se rapprochent suivant les éqs. 7.16 et 7.17. Les points d'équilibre sont $n_1 = \frac{1}{2}$, $m' = 0$ pour $n = 0$ et $n_1 = 0$, $m' = 1$ pour $n > 0$. Expérimentalement, on trace la variation m' vs. N et un ajustement exponentiel nous donne la probabilité tunnel P (voir, par exemple, [Wernsdorfer00b] où cette méthode est appliquée à la molécule Fe_8). Il serait intéressant maintenant de comparer cette probabilité avec les théories existantes et de pouvoir trouver, si l'accord est bon, différentes grandeurs physiques comme p. ex. l'écart tunnel.

Dans ce qui suit, nous allons présenter une estimation de la probabilité tunnel P et une comparaison avec les mesures expérimentales.

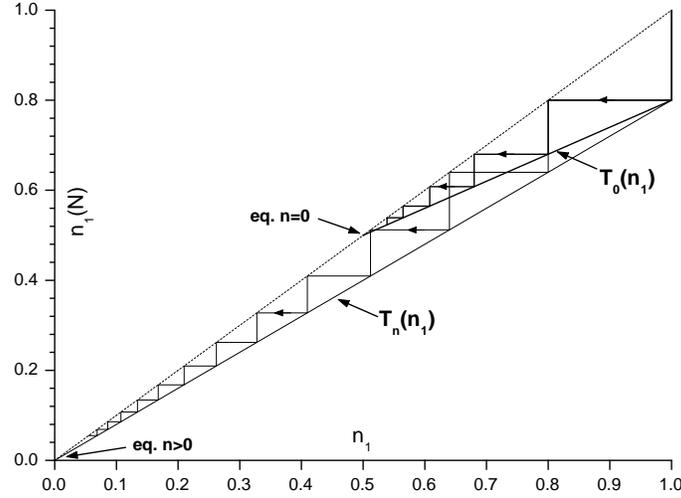


FIG. 7.17 – Représentation schématique du processus de relaxation par effet tunnel pour plusieurs balayages aller-retour successifs du saut tunnel (voir le texte).

- **vitesse rapide de balayage du champ.** Dans ce cas, la vitesse de balayage r d'un saut n est suffisamment rapide pour ne considérer que le régime linéaire. Pour un champ donné l'aimantation varie comme $m(t) = m_i + t\Gamma_{lin}$, où m_i est l'aimantation initiale, négative (on considère le saut n en champ positif). Alors, la variation totale Δm de l'aimantation dans le temps Δt du balayage d'un saut est (voir aussi les éqs. 2.19, 2.20) :

$$\Delta m = \int_0^{\Delta t} \Gamma(t) dt = \Gamma_0 \int_0^{\Delta t} n(t) dt = \Gamma_0 \xi_0 n_1 / r. \quad (7.18)$$

La probabilité tunnel s'écrit alors (éq. 7.15) :

$$P = \frac{\Gamma_0 \xi_0}{2r}. \quad (7.19)$$

- **vitesse lente de balayage du champ.** Dans ce cas, la relaxation tunnel à un champ donné se trouve dans le régime «racine» : $m(t) = m_i + \sqrt{t\Gamma_{sqr}}$. Le saut d'aimantation est alors :

$$\Delta m = \frac{\sqrt{\Gamma_0}}{2} \int_0^{\Delta t} \sqrt{\frac{n(t)}{t}} dt. \quad (7.20)$$

Pour trouver cette valeur, il faut connaître la distribution $n(t) = \xi_0 n(\xi)$. Ici nous allons considérer deux cas, $n(\xi)$ gaussienne (A) ou lorentzienne (B) de largeur w avec $u = \frac{\Delta t/2}{w/r} \approx 1$.

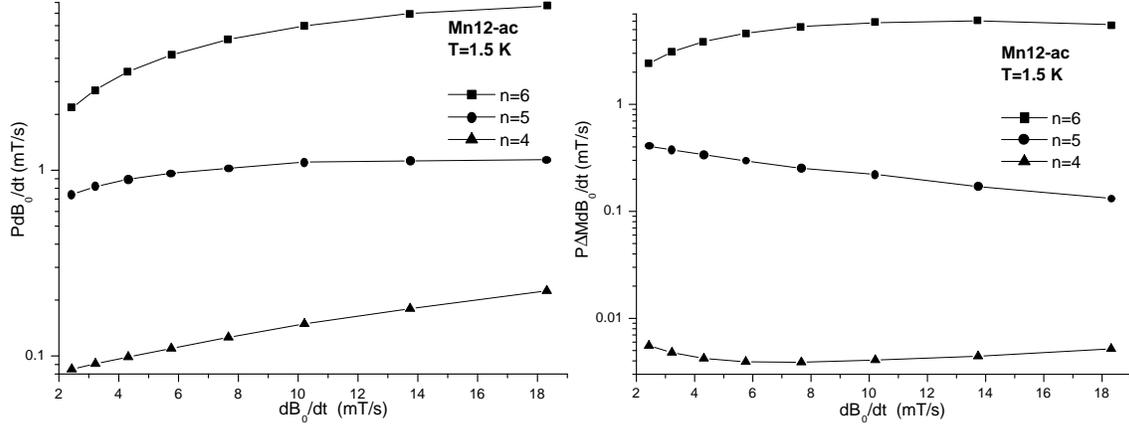


FIG. 7.18 – Probabilité tunnel déterminée pour les sauts 4, 5, 6 de Mn_{12} à 1,5 K à partir des courbes tracées dans la Fig. 7.9. Le résultat est présenté comme suggéré par les éqs. 7.19 et 7.21 : rP vs. r (à gauche) et $rP\Delta m$ vs. r (à droite).

$$(A) \quad n(t) = \xi_0 \frac{n_1}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\frac{(t-\Delta t/2)^2}{(w/r)^2}\right) \text{ et } \Delta m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Gamma_0 n_1 \xi_0}{w\sqrt{\pi/2}}} \int_0^{\Delta t} f_1(t) dt \text{ avec}$$

$f_1(t) = \frac{1}{\sqrt{t}} \exp(-(t/v - u)^2)$, où $v = w/r \approx \Delta t/2$. Comme la somme de 0 à Δt représente la somme sur toute la distribution $n(t)$, nous allons utiliser le résultat :

$\int_0^{\infty} f_1(t) dt = \frac{\pi}{2} \sqrt{v} e^{-u^2/2} [B_{-1/4}(u^2/2) + B_{1/4}(u^2/2)] \approx 1,41\sqrt{v}$ où $B_q(x)$ est la fonction de Bessel modifiée du 1^{er} ordre (solution de $x^2 y'' + xy' - (x^2 + q^2)y = 0$). L'éq. 7.20 devient $\Delta m \approx 0,63\sqrt{\Gamma_0 \xi_0 n_1}/r$ et la probabilité est donnée par la loi :

$$P\Delta m = 0,2 \frac{\Gamma_0 \xi_0}{r}. \quad (7.21)$$

$$(B) \quad n(t) = \frac{2n_1 \xi_0}{\pi w} \frac{(w/r)^2}{4(t-\Delta t/2)^2 + (w/r)^2} \text{ et } \Delta m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\Gamma_0 n_1 \xi_0}{\pi w}} \int_0^{\Delta t} f_2(t) dt \text{ avec}$$

$f_2(t) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{v^2}{4(t-v)^2 + v^2} \Rightarrow \int_0^{\infty} f_2(t) dt = \frac{\pi}{10} \sqrt{\frac{5v}{\sqrt{5}-2}}$. Finalement, on trouve approximativement la même formule pour Δm (le coefficient 0,63 devient 0,58) et, donc, l'éq. 7.21 est aussi valable dans ce cas.

Nous avons déterminé expérimentalement (éq. 7.15) la probabilité tunnel pour les sauts $n = 4, 5, 6$ de Mn_{12} à 1,5 K, à partir des mesures présentées dans la Fig. 7.9. Le résultat est présenté dans la Fig. 7.18, comme suggéré par les éqs. 7.19 et 7.21 : rP vs. r (à gauche) et $rP\Delta m$ vs. r (à droite). Il nous semble qu'on obtient un meilleur accord avec une valeur constante dans le 2^e cas, ce qui implique que dans la gamme de vitesses de balayage utilisée (2–18 mT/s) l'effet tunnel atteint le régime «racine» à chaque valeur du champ balayé. Il faut noter, toutefois, que la probabilité tunnel pour les sauts 4 et, surtout, 5 et 6 est peut-être trop grande pour appliquer le modèle

proposé plus haut.

Un aspect, sans doute essentiel dans cette discussion, est la température de mesure, 1,5 K, la plus basse accessible pour l'instant avec le magnétomètre à sonde Hall. La Fig. 7.11 nous montre que l'effet tunnel a lieu sur les niveaux excités pour les sauts 4, 5 et 6 alors que l'effet des phonons n'est pas pris en compte dans la discussion précédente. Cependant, dans un régime d'équilibre thermodynamique (où le retour à l'équilibre de la distribution Boltzmann est plus rapide que l'effet tunnel), on peut facilement imaginer que le Γ_0 des éqs. 7.19 et 7.21 soit une moyenne thermique de tous les canaux tunnel d'un puits, et de même pour l'écart tunnel Δ dans l'éq. 2.20.

Les courbes tracées dans la Fig. 7.18 nous permettent d'estimer l'écart tunnel pour les sauts étudiés. Pour $T_2^{-1} \sim 5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $E_d/\xi_0 \sim 3$, l'éq. 2.20 donne (la 1^{re} et la 2^e valeur correspondent à la Fig. 7.18 gauche et droite, respectivement) : $\Delta_{n=4} = 2/0,72 \text{ nK}$, $\Delta_{n=5} = 6,3/5,5 \text{ nK}$, $\Delta_{n=6} = 7,3/11,5 \text{ nK}$. À titre d'exemple, la mesure de couple à 0,45 K (Fig. 7.4, $r = 10 \text{ mT/s}$, $P \approx 0,2\%$ pour $n = 6$), donne, à partir des éqs. 7.19 et 7.21 respectivement, $\Delta_{n=6} = 0,9/0,1 \text{ nK}$, valeur plus petite que la valeur obtenue à 1,5 K. Numériquement, la diagonalisation exacte de l'hamiltonien de Mn_{12} avec une anisotropie d'ordre 4, nous donne accès aux niveaux d'énergies ainsi qu'aux écarts tunnel (voir chap. 8). Les valeurs données plus haut sont, approximativement, en bon accord avec les valeurs numériques, en faisant l'observation que les écarts tunnel dépendent dramatiquement du champ transverse interne (sauf pour les sauts autorisés par l'anisotropie) qui n'est pas précisément connu dans un échantillon réel.

7.3.2 Relaxations et taux tunnel à différentes températures

Une méthode efficace pour l'étude de la dynamique quantique des spins en présence d'un environnement est la mesure de relaxation, au niveau d'une résonance tunnel. Des simulations numériques, ainsi que des résultats analytiques ([Stamp98] et réfs. incluses) montre l'effet crucial d'un bain de spins nucléaires sur la dynamique de l'effet tunnel. Un des résultats marquants de cette théorie est la prédiction d'une relaxation tunnel en racine du temps (le régime «racine», mentionné plus haut), qui a ensuite été vérifiée expérimentalement dans Fe_8 en dessous de 0,4 K [Ohm98] et dans Mn_{12} entre 1,5 et 1,9 K [Thomas98].

L'étude qui sera présentée ici porte sur le même régime «racine» dans les temps courts, dans Mn_{12} entre 0,45 et 1,3 K, ainsi que sur le changement de régime qui apparaît dans les temps longs [Chiorescu00a, Barbara00]. Nous avons utilisé la technique de mesure de couple magnétique, présentée dans 5.2, en collaboration avec L. Jansen (LCMI-MPI-CNRS Grenoble). Le protocole de mesure est le suivant : (i) après avoir stabilisé une température T , l'échantillon est saturé en champ fort ; (ii) le champ est inversé puis fixé à une valeur B_n correspondant à la résonance tunnel étudiée (le balayage du champ se fait avec une vitesse constante) ; (iii) le couple

est mesuré en fonction de temps. Le couple magnétique est ensuite transformé en aimantation (voir 5.2); la température de mesure peut être variée entre 0,4 K et 1,3 K.

Un exemple de relaxation, mesurée jusqu'à 28000 s, est présenté dans Fig. 7.19, pour la résonance $(8 - 0)$ de Mn_{12} . À 0,45 K, le spin de la molécule peut être considéré comme un système à deux niveaux (il n'existe qu'un seul pic dans la dérivé du cycle d'hystérésis à l'endroit de la résonance $(8 - 0)$, Fig. 7.11) bien sûr en interaction avec les autres spins et avec le bain de spins nucléaires. D'abord il existe un régime très court, approximativement linéaire, entre $t = 0$ s et $t_0 \sim 1,5$ s. Ce régime, prédit par le modèle de Prokof'ev et Stamp, est observable dans Mn_{12} grâce à un rapport ξ_0/E_D plus important que dans d'autres molécules, comme Fe_8 (les limites inférieure et supérieure du régime suivant, «racine», sont proportionnelles à ξ_0/E_D et à E_D/ξ_0 respectivement). Cela est dû au champ hyperfin important des ions de Mn. Ce 1^{er} régime est suivi par le régime «racine», entre $t \sim t_0$ et $t \sim t_0(E_D/\xi_0)^2$. Les limites inférieure et supérieure diminuent généralement avec la température et donnent une valeur de E_D/ξ_0 approximativement entre 5 et 10. Ici, l'aimantation varie comme $m(t) - m(t_0) = \sqrt{\Gamma_{\text{sqrt}}(t - t_0)}$. L'existence de ce régime est due aux interactions dipolaires, qui alimentent la résonance tunnel avec d'autres molécules, initialement hors résonance. Mais, dans les temps longs, le nombre de molécules retournées est trop grand et la distribution en champ de molécules encore disponibles pour l'effet tunnel ne peut plus jouer de rôle. Le régime «racine» se termine et un autre régime commence. Après un temps suffisamment long, il peut être approximé par une exponentielle (le système présente un seul temps de relaxation), comme on peut voir sur la Fig. 7.19.

Plusieurs relaxations au maximum de la résonance $(8 - 0)$, à différentes températures, sont représentées dans la Fig. 7.20. On note d'abord un régime de début, transitoire, suivi du régime «racine», très évident, surtout à 0,45 K. Le taux tunnel augmente avec la température, comme montré dans l'insert de la Fig. 7.21 (les carrés noirs) puis au dessus de 0,8 K le taux diminue. La diminution du taux tunnel est simplement due à la décroissance du nombre de spins dans l'état métastable à cause des sauts tunnel précédents d'indice $n < 8$ ($\Gamma \propto n(\xi)\xi_0$).

Le régime «racine» a aussi été observé en champ transverse, comme montré dans la Fig. 7.21. Dans cette figure sont représentées deux relaxations, la 1^{re} en champ parallèle, pour le saut $(8 - 0)$ à 0,9 K, et la 2^e en champ perpendiculaire à l'axe facile, donc $n = 0$, à 0,5 K et dans un champ de 4,42 T (au milieu du saut, voir Fig. 7.8). Les deux relaxations présentent un régime «racine» aux temps courts (tirets), suivi par une relaxation exponentielle, en temps longs (pointillés). Dans l'insert sont tracées les variations thermiques du taux tunnel, mesurés dans le régime «racine», en champ transverse (cercles) et en champ longitudinal (carrés). Les taux tunnel Γ_T et Γ_L augmentent légèrement avec la température et Γ_L décroît pour $T > 0,8$ K, comme nous l'avons expliqué plus haut.

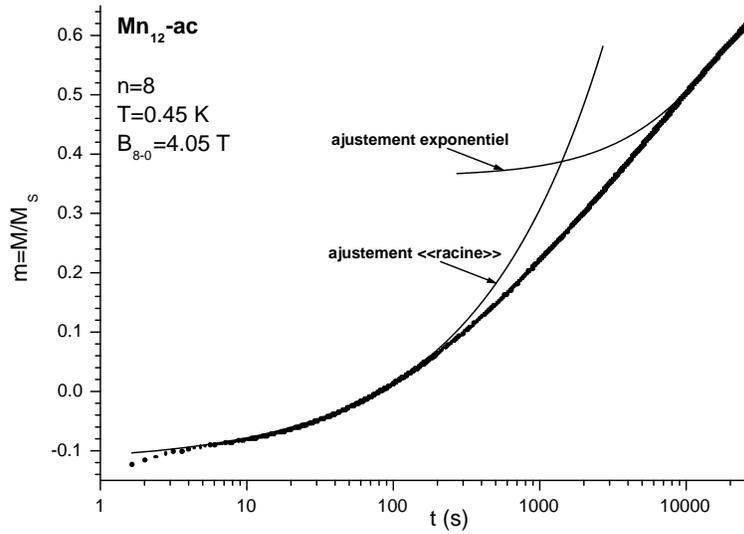


FIG. 7.19 – Exemple de relaxation à 0,45 K, dans un champ longitudinal correspondant à la résonance (8 – 0) : les points – données expérimentales et les courbes continues – ajustement des deux régimes, aux temps courts (racine) et aux temps longs (exponentiel). On note un régime très court, au début de la relaxation, avec une variation approximativement linéaire en temps.

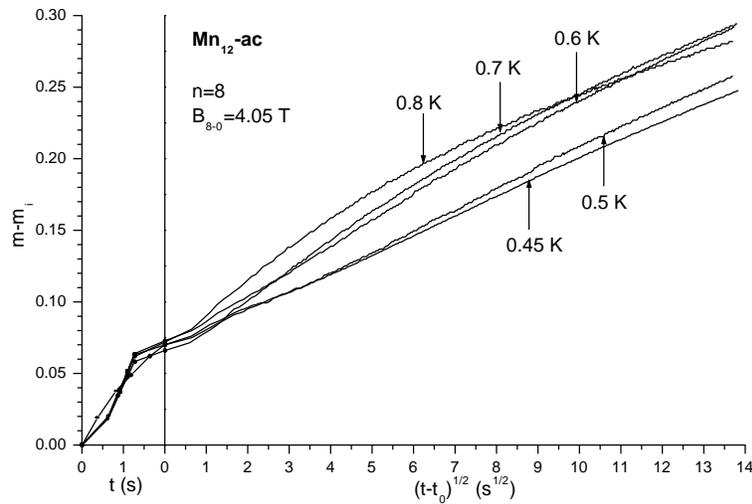


FIG. 7.20 – Relaxations tunnel à différentes températures, pour la résonance (8 – 0). Après un 1^{er} régime ($t \lesssim 2$ s) la relaxation entre dans le régime «racine», dont l'extension diminue quand la température augmente ($t > t_0 \sim 2$ s). À 0,8 K et au dessus, n_1 est diminué fortement par les sauts précédents ; implicitement, Γ diminue.

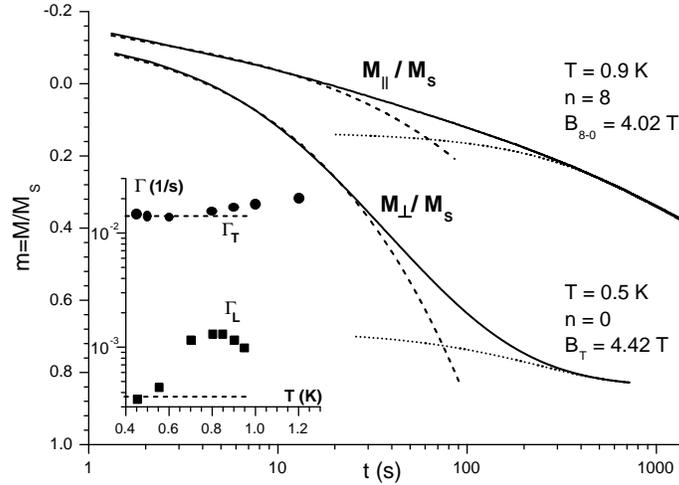


FIG. 7.21 – Relaxations en champ parallèle et transverse, dans un champ de 4,02 T et 4,42 T, au milieu des sauts $n = 0$ à $T = 0.5$ K et $n = 8$ à $T = 0.9$ K, respectivement. Dans les deux cas, le régime «racine» (tirets) est observé dans les temps courts, suivi d'un régime exponentiel (pointillés). Dans l'insert : variation thermique du coefficient Γ en champ transverse (cercles) et longitudinal (carrés).

L'explication pour l'augmentation du taux tunnel avec la température s'appuie sur l'effet de l'activation thermique, au sein du même groupe de niveau $S_Z = -S$. Le niveau suivant $S_Z = -S + 1$ se trouvant à une distance

$$\Omega_0 = (2S - 1)\{D + [S^2 + (S - 1^2)]B\} - g\mu_B B_0 = 9, 14 \text{ K}$$

du niveau métastable, il ne peut pas être suffisamment peuplé à 0,45 K pour permettre l'apparition d'un canal tunnel excité. Une telle résonance excitée devrait avoir un taux tunnel caractéristique 10^9 fois plus grande que celui de la résonance fondamentale, pour que le taux tunnel global change. Dans l'intérieur d'un même groupe S_Z , les interactions dipolaires peuvent créer une dispersion des niveaux avec une largeur de quelques dizaines de mT ce qui correspond, en énergie du spin, à une dispersion $\lesssim 1$ K. C'est bien ce champ dipolaire qui provoque le *blocage de dégénérescence*, mentionné au début de ce sous-chapitre (voir 2.4). En fait, un phonon d'énergie $\hbar\omega = 2B_{\text{dipolaire}}g\mu_B S$ permettra au spin de vaincre ce mécanisme de blocage et, ainsi, de passer la barrière par effet tunnel. Avec l'augmentation de la température, le nombre de tels événements tunnel débloqués augmente, ce qui expliquerait l'augmentation du taux tunnel. Aussi, le régime «racine» se retrécit de plus en plus, car le blocage de dégénérescence est un mécanisme vital pour ce phénomène.

Chapitre 8

Étude numérique, application à Mn₁₂

Dans 6.2 dédié à l'hamiltonien de spin d'une molécule de Mn₁₂ *isolée*, nous avons vu qu'il existe plusieurs niveaux de complexité dans la compréhension du problème : multi-spins isotrope ou anisotrope, avec ou sans couplage Dzyaloshinsky-Moriya, SSM («single spin model») avec $S = 10$ et, à très basses énergies (températures), l'équivalence avec un système à 2 niveaux. Comme nous l'avons vu, pour la large majorité des phénomènes observés, l'hypothèse d'un spin géant $S = 10$ est tout à fait satisfaisante, tandis qu'à très basse température, le modèle à 2 niveaux s'est montré particulièrement utile pour l'étude de l'interaction spin géant–environnement.

Ici, seront présentés quelques résultats numériques dans le cadre du modèle SSM, obtenus par une méthode de diagonalisation exacte avec ou sans anisotropie transverse d'ordre 4.

8.1 Diagrammes d'énergie

L'hamiltonien de Mn₁₂, dans l'hypothèse d'un spin géant isolé, est donné par (voir éq. 6.8, 6.13) :

$$H = -DS_z^2 - BS_z^4 - C(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B(B_x S_x + B_y S_y + B_z S_z), \quad (8.1)$$

avec les constantes d'anisotropie $D = 0,56(5)$ K, $B = 1,11(8)$ mK, $C = \pm 2,9(5) \times 10^{-5}$ K ([Barra97]), $g \approx 2$ et $\mu_B = 0,67171$ K/T. Le champ $\vec{B}(B_x, B_y, B_z)$ est le champ appliqué au spin (le champ d'une bobine externe, le champ interne dans l'échantillon, le champ terrestre, etc.). Pour écrire la matrice de H , on remplace $S_{x,y}$ par $S_{+,-}$ ($S_{\pm} = S_x \pm iS_y$) et la diagonalisation exacte de celle-ci nous donne accès aux $2S + 1$ valeurs propres (niveaux d'énergie) et vecteurs propres du spin. Ces états propres sont distribués sur une barrière d'anisotropie, qui donne naissance au blocage bistable de Mn₁₂. On distingue un axe facile, l'axe z , car $D > 0$ est la plus grande énergie dans le système en champ nul, et deux plans difficiles, zx et zy , pour $C < 0$

(si $C > 0$, les plans faciles sont tournés de 45°). Les expériences de RPE ne pouvant pas préciser le signe de C , nous avons considéré $C < 0$, sans affecter la généralité de la discussion.

En champ nul, la barrière d'anisotropie est symétrique (voir Fig. 7.3); les niveaux avec $m < 0$ sont dans un puits et ceux avec $m > 0$ sont dans l'autre, m étant la valeur propre de l'opérateur S_z . Cette description est un peu simple, car les termes d'ordre 4 font que les niveaux $\pm m$ avec m pair présentent une levée de dégénérescence, ce qui autorise l'effet tunnel entre ces niveaux. Ainsi, la valeur *moyenne* de l'opérateur S_z sur chacun de ces niveaux est nulle, car l'effet tunnel délocalise le spin entre les 2 puits. Sous l'effet d'un champ externe, les niveaux d'énergie évoluent. Deux exemples sont présentés dans la Fig. 8.1 et la Fig. 8.2, représentant les diagrammes d'énergie en champs longitudinal et transverse, respectivement.

Dans le cas d'un champ externe longitudinal, suivant l'axe facile z ($B_{x,y} = 0$), les niveaux d'énergies présentent de nombreux croisements (ou anti-croisements, s'il y a une levée de dégénérescence), comme montré dans la Fig. 8.1. Un tel exemple est présenté dans l'agrandissement de la résonance $(4 - 0)$ (insert de la Fig. 8.1, voir aussi [Barbara99a]), résonance tunnel autorisée par les termes d'ordre 4 de l'anisotropie transverse comme toutes les résonances $(n - p)$ entre $|-S + p\rangle$ et $|S - n - p\rangle$ avec $-2S + n + 2p$ multiple de 4. Considérons un champ longitudinal variable agissant sur le spin S et supposons que le système a été saturé en champ négatif (*spin bas*, $m = -10$). En champ positif, le niveau $m = -10$ devient le niveau métastable qui croisera ensuite différentes branches appartenant à l'autre puits d'énergie avec $m = S - n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Les branches ascendantes $m = -9, -8, \dots$, d'énergie plus haute, présentent aussi des croisements avec les branches $m = +9, +8, \dots$ de l'autre puits. Dans la Fig. 8.1, le sommet de la barrière entre les deux groupes de niveaux est donné par la limite supérieure, en haut du diagramme d'énergie. Chaque fois qu'un écart tunnel existe, la probabilité tunnel est non-nulle et proportionnelle au carré de l'écart tunnel Δ (ouverture dans la barrière). Cet écart tunnel dépend des composantes d'anisotropie (ou de champ) transverses, à la puissance $(-2S + n + 2p)/q$ [van Hemmen86], où q est l'ordre du terme non-diagonal ($q = 4$ pour CS_\pm^4 et $q = 1$ pour $B_{x,y}S_{x,y}$ dans l'éq. 8.1). Dans le tableau Tab. 8.1 sont donnés les valeurs des écarts tunnel $(n - p)$ autorisés par l'anisotropie transverse d'ordre 4 de l'hamiltonien 8.1.

Une étude dépendant du temps d'un spin *isolé* nous conduit à l'analogie entre l'effet tunnel et le mécanisme de Landau-Zener-Stückelberg (LZS) où la probabilité tunnel P est donnée par l'éq. 2.16. Ainsi, à chaque anti-croisement, une *partie* P du spin passe dans l'autre puits, pendant que le reste $1 - P$ se maintient sur le niveau métastable jusqu'à la prochaine résonance tunnel, et ainsi de suite, comme présenté dans l'insert de Fig. 8.1. Si on considère un grand nombre N de spins S , on peut dire que NS spins passent *complètement* de l'autre côté de la barrière, pendant que le reste $N(1 - P)$ se trouvent toujours dans l'état métastable (*hypothèse ergodique*).

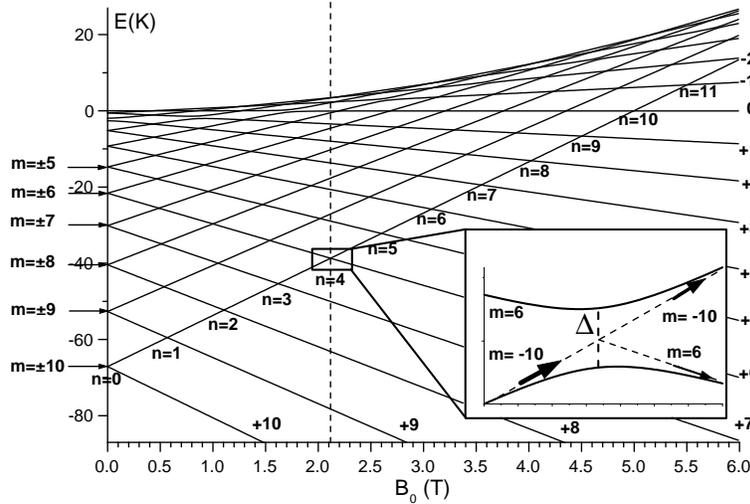


FIG. 8.1 – Niveaux d'énergie de Mn_{12} (diagonalisation exacte de l'hamiltonien 8.1) en champ parallèle à l'axe facile. Une intersection des niveaux représente un événement tunnel seulement si $\Delta \neq 0$ (Insert : avant, le spin est sur la branche $m = -10$ et, après l'effet tunnel, sur $m = -10$ et $m = 6$). Les branches $+10, +9, \dots$, se trouvent dans un puits d'énergie, les branches $-10, -9, \dots$, dans l'autre ; la limite supérieure du diagramme donne le sommet de la barrière.

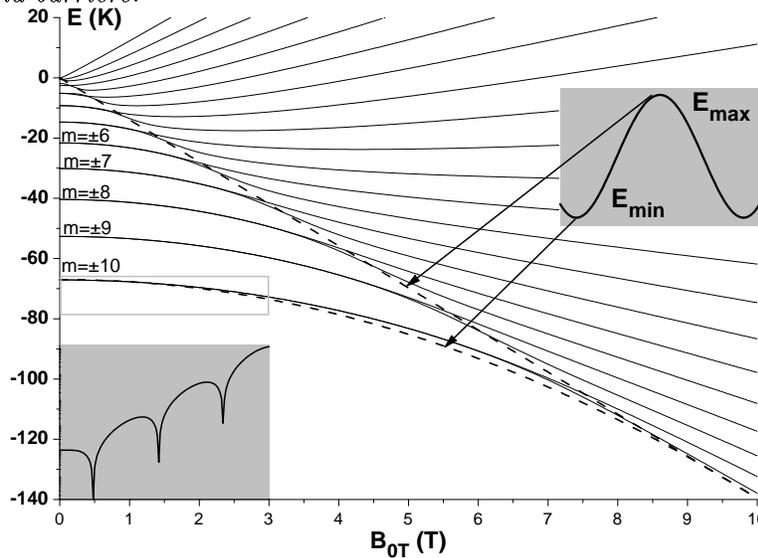


FIG. 8.2 – Niveaux d'énergie de Mn_{12} (éq. 8.1) dans un champ transverse, appliqué suivant x ; la barrière reste symétrique et respecte les limites classiques (courbes en tirets). Avant de croiser le sommet de la barrière, les niveaux $\pm m$ sont très proches. L'insert gauche représente l'écart entre les niveaux ± 10 ((0-0) dans la Fig. 8.4) ; les oscillations sont dues à l'interférence de deux chemins tunnel.

(-10,10,0) $1,15 \times 10^{-11}$	(-10,6,4) $4,67 \times 10^{-8}$	(-10,2,8) $1,61 \times 10^{-5}$	(-10,-2,12) $1,84 \times 10^{-3}$	(-10,-6,16) $9,67 \times 10^{-2}$
(-9,7,2) $9,41 \times 10^{-8}$	(-8,8,0) $1,16 \times 10^{-7}$	(-8,4,4) $7,45 \times 10^{-5}$	(-8,0,8) $8,68 \times 10^{-3}$	(-8,-4,12) $2,98 \times 10^{-1}$
(-9,3,6) $4,19 \times 10^{-5}$	(-7,5,2) $1,03 \times 10^{-4}$	(-6,6,0) $1,14 \times 10^{-4}$	(-6,2,4) $1,77 \times 10^{-2}$	(-6,-2,8) $4,97 \times 10^{-1}$
(-9,-1,10) $4,69 \times 10^{-3}$	(-7,1,6) $1,33 \times 10^{-2}$	(-5,3,2) $2,08 \times 10^{-2}$	(-4,4,0) $2,2 \times 10^{-2}$	(-4,0,4) $6,38 \times 10^{-1}$
(-9,-5,14) $1,94 \times 10^{-1}$	(-7,-3,10) $4,02 \times 10^{-1}$	(-5,-1,6) $4,97 \times 10^{-1}$	(-3,1,2) $6,76 \times 10^{-1}$	(-2,2,0) $6,89 \times 10^{-1}$

TAB. 8.1 – Écart tunnel autorisés par l'anisotropie transverse du 4^e ordre, obtenus par diagonalisation exacte de l'hamiltonien 8.1. Chaque cellule contient la désignation de l'anti-croisement sous la forme $(-S + p, S - n - p, n)$ et l'écart tunnel exprimé en K .

Pour l'hamiltonien considéré ici, le champ de saut d'une résonance tunnel $(n - p)$ est donné par l'éq. 7.3 (pour $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{np}$ les termes diagonaux des deux niveaux en résonance sont égaux). Cette équation nous dit aussi quel est le champ d'anisotropie, qui correspond à l'intersection des branches $-S$ et $-S + 1$ quand la barrière disparaît : $\mathbf{B}_K = \mathbf{B}_{2S-1,0} \approx 10,85$ T.

Dans le cas d'un champ externe perpendiculaire à l'axe facile, la variation en champ des $2S + 1$ niveaux indique que la barrière d'anisotropie reste symétrique, comme attendu pour cette géométrie (Fig. 8.2). En même temps, les niveaux $m = \pm 10, \pm 9, \dots$ restent toujours en position tunnel, deux par deux. Cela implique qu'un *saut tunnel* a lieu pour toute valeur du champ transverse, mais avec une probabilité qui dépend de la valeur de ce champ. On note donc une différence importante entre cette géométrie et celle présentée plus haut, en champ longitudinal avec des sauts tunnel $n = 0, 1, 2, \dots$ restreints. La barrière d'énergie respecte assez bien les limites classiques E_{\min} et E_{\max} (en tiret dans Fig. 8.2) données par :

$$E_{\min} = -W[1 + (\mathbf{B}_T/\mathbf{B}_K)^2], \quad E_{\max} = -2W\mathbf{B}_T/\mathbf{B}_K, \quad (8.2)$$

où $W = 67,68$ K c'est la barrière d'anisotropie en champ nul, \mathbf{B}_T le champ transverse appliqué et \mathbf{B}_K le champ d'anisotropie (voir plus haut). La levée de dégénérescence entre deux niveaux $\pm m$ et la probabilité tunnel augmente avec le champ transverse, mais elle peut néanmoins présenter des minima, régulièrement espacés en champ, comme illustré dans l'insert gauche de Fig. 8.2. Ce phénomène est dû à l'interférence quantique de deux chemins tunnel (rotation *gauche* et *droite* sous la barrière) et sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

8.2 Oscillations de la probabilité tunnel

Le passage par effet tunnel du moment magnétique d'un puits à l'autre, implique nécessairement un déplacement de \vec{S} dans l'espace de spin. Du point de vue semi-classique, à chaque trajectoire possible entre les deux puits il est associé une certaine probabilité, et la probabilité tunnel totale est donnée par la somme de toutes ces probabilités (voir chap. 2). Les poids des différentes trajectoires dans cette somme dépendent fortement de l'anisotropie locale et du champ appliqué. D'abord, il faut que le champ longitudinal appliqué corresponde à une résonance tunnel (voir éq. 7.3). Ensuite, il faut tenir compte de l'anisotropie transverse du système. Dans le cas de Mn_{12} , cette anisotropie donne naissance à deux plans difficiles zx et zy (pour $C < 0$ dans l'éq. 8.1) et à un axe facile z .

La Fig. 8.3 présente un schéma des trajectoires tunnel dominantes (de grande probabilité) dans l'espace de spin, en projection sur le plan équatorial $S_x S_y$. En champ nul, le spin est orienté soit vers le haut $S_z = +S$, soit vers le bas $S_z = -S$ et les deux minima sont séparés par la barrière d'anisotropie. Pendant l'effet tunnel, le spin aura tendance à rester dans les plans faciles (en pointillés dans la Fig. 8.3, \perp aux plans difficiles zx et zy), pour minimiser son énergie. Les trajectoires contenues dans ou très proches de ces plans auront les poids maximaux dans la probabilité tunnel résultante. Mais, pour un plan facile donné, il existe toujours deux sens de rotation pour arriver d'un sens de z à l'autre et le spin choisit les deux sens *en même temps*. Cela donne naissance à une interférence quantique, de nature topologique, des deux chemins tunnel (par plan facile) au bout de la trajectoire dans l'espace de spin. Le résultat de cette interférence joue sur la probabilité tunnel : interférence *destructive* – probabilité nulle donc pas d'effet tunnel ; interférence *constructive* – probabilité maximale et effet tunnel maximal. Cet effet, analogue à l'effet Aharonov-Bohm, dépend de la valeur du spin S qui entre dans la différence de phase entre les chemins tunnel ; dans le cas d'un axe facile de symétrie d'ordre q , la condition nécessaire pour que les états tunnel ne soit pas dégénérés est $2S = kq$, où k est un nombre entier [von Delft92] (pour Mn_{12} avec $q = 4$ cela implique que la résonance $(0 - 0)$ est autorisée). Dans le cas $q = 2$ (un seul plan facile), l'effet tunnel présente une *extinction* topologique pour les spins demi-entiers, en accord avec la théorème de Kramers [Loss92].

L'extinction de l'effet tunnel ne dépend pas seulement de la valeur du spin, mais aussi du champ appliqué perpendiculairement à l'axe facile [Garg93, Park]. Soit un champ transverse appliqué suivant l'axe x , ce qui fixe une position d'équilibre pour le spin dans le plan $S_z S_x$ (quantiquement, la moyenne de S_y est nulle). Pour passer dans l'autre puits, le spin tourne autour de x , en prenant les quatre trajectoires schématisées dans la Fig. 8.3. L'interférence des trajectoires se fait dans ce cas deux par deux car elles sont symétriques par rapport au plan $S_x S_z$. Cela rend possible l'annulation de leur différence de phase, à 2π près, à l'arrivée dans l'autre puits.

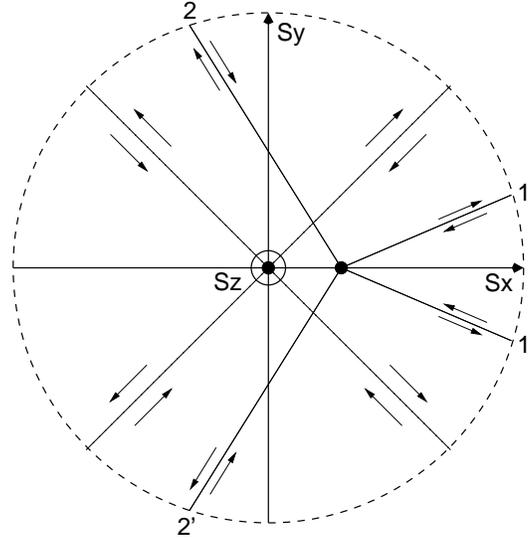


FIG. 8.3 – Schéma des chemins tunnel de grande probabilité dans l'espace de spin, projection dans le plan équatorial (tirets). En champ nul, les plans faciles (pointillés, \perp au plan équatorial) contient les quatre chemins liant la position initiale $+S$ et finale $-S$ à travers le plan équatorial, comme suggéré par les flèches. En champ transverse B_x , les positions d'équilibre sont dans le plan $S_x S_z$ et les quatre trajectoires, schématisés par les lignes continues, se somment deux par deux.

Les phases accumulées par le spin pendant l'effet tunnel (connues sous le noms de phases de Berry [Berry84]) dépendent du champ transverse et, pour certaines valeurs, l'interférence de deux chemins tunnel devient destructive; l'écart tunnel présente des minimas ou des *nœuds*. Dès que le champ quitte l'axe x (ou y) le problème n'est plus symétrique et l'interférence destructive n'est guère possible.

La différence de phase entre deux trajectoires est donnée par le produit entre le spin S et l'aire A , encadrée par les trajectoires tunnel, de la surface de la sphère unité dans l'espace de spin [Garg93]. En champ nul, $A = \pi$ et, en choisissant la phase d'une trajectoire comme référence, la condition d'interférence destructive (écart tunnel nul) s'écrit [Park] :

$$\Delta \propto 1 + e^{-i\pi S} + e^{-2i\pi S} + e^{-3i\pi S} = 0, \quad (8.3)$$

ce qui implique $\cos \frac{\pi S}{2} \cos \pi S = 0$. On retrouve l'extinction pour les spins demi-entiers (1^{er} cosinus) et une extinction pour les spins impaires (2^e cosinus). Dans le cas d'un champ transverse appliqué suivant x (ou y), les chemins se somment deux par deux, $1 - 1'$ et $2 - 2'$, par raison de symétrie (voir la Fig. 8.3). Les chemins 1 et 1' sont les plus courts et leurs probabilités tunnel sont les plus grandes, ce qui fait que les

chemins 2 et 2' peuvent être négligés. La condition d'extinction devient :

$$\Delta \propto \cos \frac{AS}{2} = 0 \quad (8.4)$$

où A est l'aire entre les trajectoires 1 et 1'. Ainsi, on obtient la condition :

$$A = \frac{(2j+1)\pi}{S} < \pi, \quad (8.5)$$

où $j = 0, 1, 2, 3, 4$. Il existe alors cinq valeurs du champ transverse pour lesquelles l'effet tunnel est interdit.

La diagonalisation exacte de l'hamiltonien 8.1 nous permet d'étudier ce phénomène. À chaque valeur du champ appliqué (longitudinal ou transverse), on trouve les $2S + 1$ niveaux d'énergie et, ainsi, les écarts tunnel dont la probabilité tunnel dépend directement ($P \propto \Delta^2$). Quelques exemples sont donnés les dans Fig. 8.4 et Fig. 8.5, pour un champ appliqué suivant x (lignes continues) et à 10° de l'axe x dans le plan transverse (Fig. 8.4, pointillé). Dans la Fig. 8.4 sont présentés les écarts tunnel des résonances en champ longitudinal nul ($n = 0$) et dans la Fig. 8.5 ceux des résonances vues par le niveau métastable $m = -10$: $(0 - p)$ avec $p = 0 \dots 9$. On observe clairement les résonances tunnel autorisées par l'anisotropie (écart tunnel grand en champ transverse nul), comme p. ex. $(0 - 0)$, $(0 - 2)$, $(0 - 4)$, $(0 - 6)$, $(0 - 8)$, $(4 - 0)$, $(8 - 0)$. Tous les écarts tunnel présentent des oscillations, expliquées plus haut dans la description semi-classique de trajectoires tunnel dominantes qui interfèrent. Pour la résonance $(0 - 0)$ on retrouve les cinq nœuds, en accord avec la condition 8.5. Dès que le champ quitte l'axe x , les oscillations disparaissent (courbe en pointillés, angle de 10° par rapport à l'axe x). Si le champ transverse est suffisamment fort pour que le spin soit fortement incliné par rapport à l'axe facile z , $A < \pi/S$ et les nœuds disparaissent. De même, les niveaux excités ($p > 0$) correspondent à des orbites de plus en plus larges et éloignées de l'axe facile; le champ transverse correspondant au dernier nœud est ainsi de plus en plus petit quand p augmente.

Il est important de mentionner le fait que la description en termes d'interférence de trajectoires dominantes dans l'espace de spin est une description semi-classique (S très grand), tandis que les résultats présentés ici sont obtenus par *diagonalisation exacte* d'une matrice assez petite, en général $(4S + 2) \times (4S + 2)$ (les éléments complexes multiplient par 4 la taille réelle de la matrice de travail). Cela prouve que le spin $S = 10$ des aimants moléculaires de Mn_{12} (et Fe_8) sont assez grands pour que leurs propriétés se trouvent à la frontière entre la physique (semi)classique et quantique. Il est encore plus important de mentionner le fait que les oscillations de la probabilité tunnel discutées dans ce paragraphe ont en fait été observées expérimentalement. Des mesures récentes [Wernsdorfer99a] sur l'aimant moléculaire Fe_8 , de spin 10, lui aussi avec un axe facile mais *un seul* plan facile, ont mis en évidence, pour la 1^{re} fois, le phénomène d'interférence quantique des chemins tunnel dans un

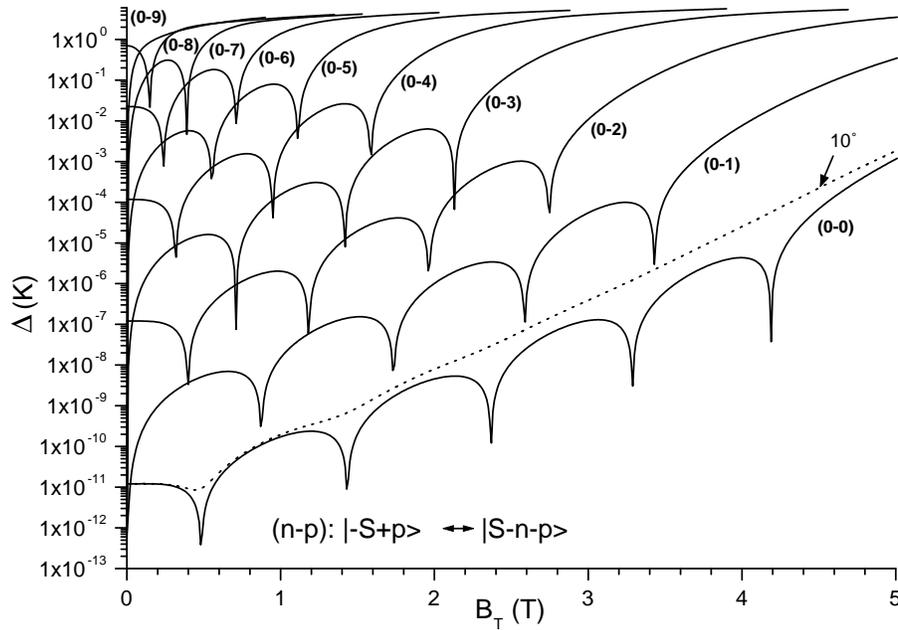


FIG. 8.4 – Écarts tunnel en champ longitudinal nul ($(n-p)$ avec $n = 0$ et $p = 0 \dots 9$), en fonction d'un champ transverse appliqué suivant l'axe x (courbes en continu) et à 10° de cet axe (pointillé, pour $(0-0)$) obtenus par diagonalisation exacte de l'hamiltonien 8.1. Les oscillations disparaissent rapidement si le champ n'est plus \perp à l'un des plans faciles.

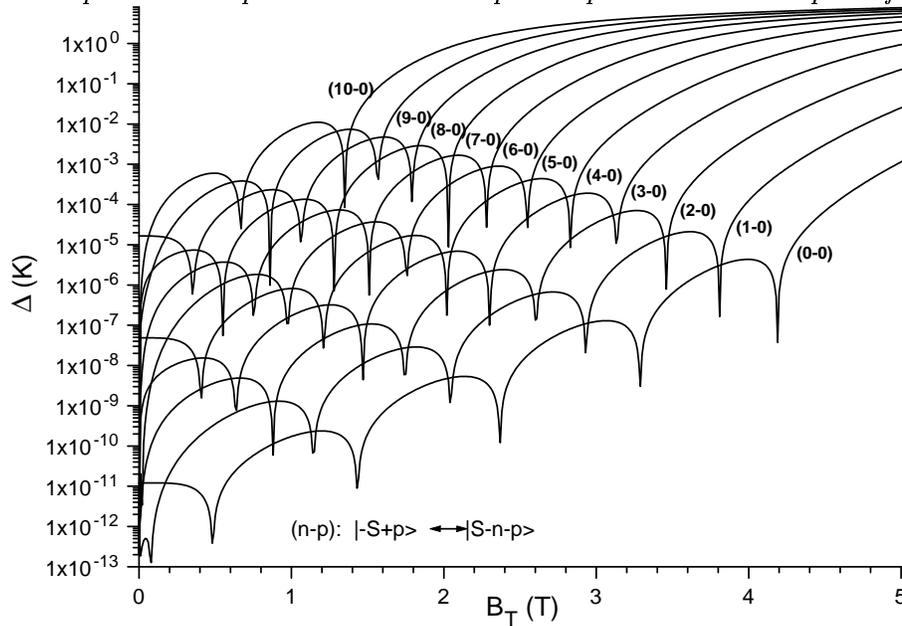


FIG. 8.5 – Écarts tunnel en fonction d'un champ transverse suivant l'axe x , pour les résonances $(n-0)$.

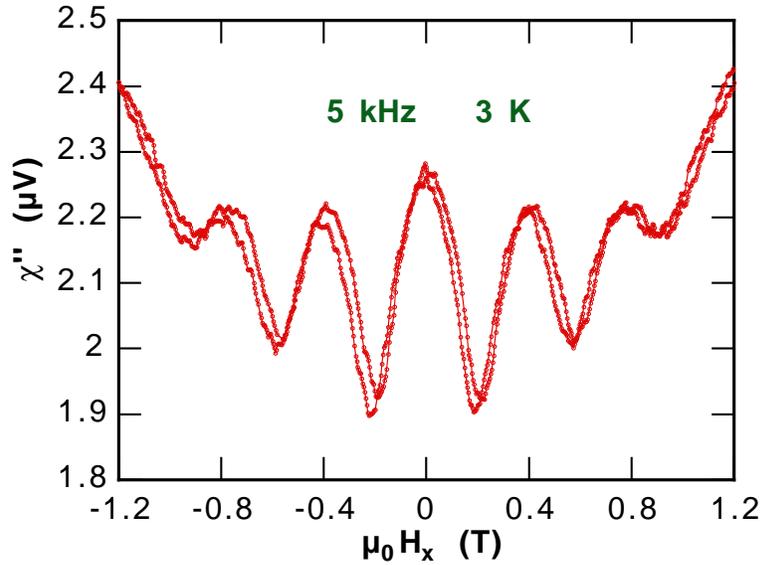


FIG. 8.6 – Oscillations de la probabilité tunnel en champ longitudinal nul, à 3 K, dans l’aimant moléculaire Fe_8 . Le champ transvers est \perp au plan facile et le champ d’excitation est \parallel à l’axe facile. L’interférence quantique des chemins tunnel se traduit sous la forme des oscillations dans la composante imaginaire de la susceptibilité alternative, mesurée avec une sonde Hall.

aimant moléculaire. Cet effet a été observé à très basse température dans le régime purement quantique, à l’aide de la technique de mesure micro-SQUID (voir chap. 4) ainsi que dans le régime thermiquement assisté avec le magnétomètre à sonde Hall (voir chap. 3). Dans la Fig. 8.6, tirée de [Wernsdorfer00a], sont présentées les oscillations de la probabilité tunnel en champ longitudinal nul, à 3 K, qui se manifestent sous la forme d’oscillations de la composante imaginaire χ'' dans une expérience typique de susceptibilité alternative avec le magnétomètre à sonde Hall. Le champ transverse est appliqué perpendiculairement au plan facile et le champ d’excitation (à 5 kHz) est suivant l’axe facile. Les oscillations de la probabilité tunnel, obtenues numériquement dans les calculs présentés plus haut, ne tiennent pas compte de la présence d’un environnement en interaction avec le spin. Dans ce cas particulier, le spin peut présenter plusieurs aller-retour sous la barrière, en prenant en même temps les deux chemins tunnel. Ainsi, le phénomène d’interférence quantique présenté plus haut, apparaîtrait à chaque aller et à chaque retour. Dans le cas expérimental, où l’environnement joue un rôle crucial, la seule chose qu’on puisse dire est que le temps de décohérence est plus grand que le temps pour aller *une seule fois* d’un puits à l’autre. Cependant on ne peut pas affirmer que le spin a effectué plusieurs oscillations entre les deux puits.

8.3 Passage à la limite classique $S \rightarrow \infty$

Les termes d'anisotropie d'ordre 4, et peut-être d'autres termes supérieurs (difficilement mesurables), jouent un rôle important dans les caractéristiques de l'effet tunnel dans Mn_{12} , p. ex. l'extinction de l'écart tunnel, les positions des sauts (éq. 7.3). Nous allons maintenant nous éloigner un peu du cas particulier de Mn_{12} pour analyser certains aspects dans un cas plus simple. L'étude qui sera présentée porte sur le cas d'une anisotropie uniaxiale avec un champ transverse, le seul élément qui brise la symétrie du problème et autorise l'effet tunnel. Aussi, pour analyser le passage vers la limite classique $S \rightarrow \infty$, nous allons considérer un hamiltonien *normé au spin* :

$$H_S = -W \frac{S_z^2}{S^2} - g\mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{s} f, \quad (8.6)$$

où W est la barrière d'anisotropie, \vec{s} donne la direction du moment magnétique ($s = 1$) et f est un facteur de normalisation ; pour comparer les résultats avec Mn_{12} , nous prenons $W = 61$ K et $f = 10$. Sans diminuer la généralité des résultats, on considère le champ appliqué dans le plan zx (où θ_0 est l'angle entre le champ et l'axe facile). Pour chaque valeur du champ appliqué, la diagonalisation exacte de H_S nous donne les vecteurs et les valeurs propres du spin, $|i\rangle$ et E_i , $i = 1..2S + 1$. À chaque état propre correspond une orbite du spin caractérisée par les moyennes $\bar{S}_{x,y,z} = \langle i | S_{x,y,z} | i \rangle$, $\bar{S}_{x,y,z}^2 = \langle i | S_{x,y,z}^2 | i \rangle$, qui peuvent facilement être calculées numériquement. On obtient ainsi des informations sur le spin, comme p. ex. le degré de localisation de l'orbite ($\bar{S}_{x,y,z}^2$), l'angle moyen θ avec l'axe z ($\tan \theta = \bar{S}_x / \bar{S}_z$). Il ne faut pas confondre l'angle moyen θ avec l'angle de précession dans l'approche classique. Par exemple, dans un champ parallèle à l'axe z , le spin effectue une précession (classique) avec un angle θ' donné par $\cos \theta' = S_z / \sqrt{S(S+1)}$, alors que l'angle moyen est $\theta = 0$. Sous un champ qui fait un angle θ_0 avec l'axe facile, le spin cherche la position d'équilibre dans le plan zx autour de laquelle il effectuera sa précession (le spin précesse autour d'une direction d'angle θ , sous un angle θ').

Un aspect intéressant serait la comparaison entre les positions *moyennes* données par la diagonalisation exacte et le résultat obtenu dans le modèle classique de Stoner-Wohlfarth, pour une anisotropie uniaxiale. Dans la Fig. 8.7 sont présentés les niveaux d'énergie calculés par diagonalisation exacte de H_S avec $S = 10$ (21 carrés noirs), $S = 1000$ (2001 cercles gris) et l'énergie (courbe continue) du spin dans le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW) [Stoner48] :

$$E(\theta) = -W \cos^2 \theta - g\mu_B B_0 \sqrt{S(S+1)} \cos(\theta_0 - \theta), \quad (8.7)$$

avec $W = 100D = 61$ K, $\theta_0 = 30^\circ$. Le champ appliqué est négatif et correspond au 1^{er} saut tunnel $n = 1$. Si l'état initial du spin (en champ nul) est de type *spin haut* ($\theta = 0$), en champ négatif le minimum local à θ petit représente le niveau métastable

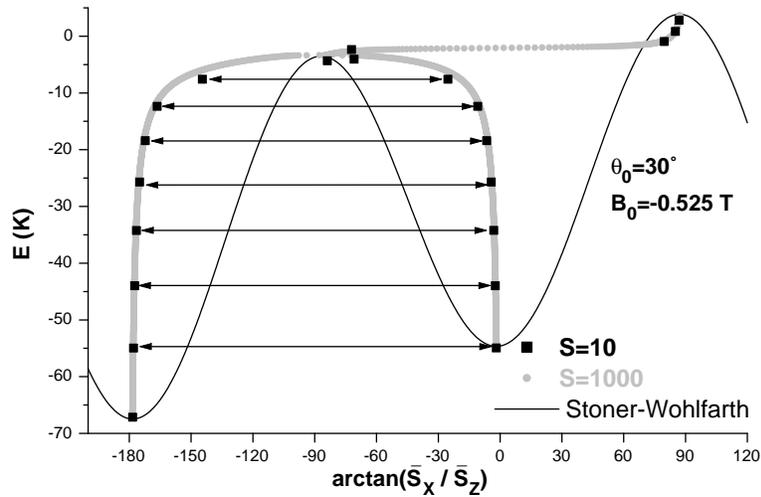


FIG. 8.7 – Energie en fonction de l'angle $\arctan(\bar{S}_x/\bar{S}_z)$ entre la position moyenne de \vec{S} en précession et l'axe d'anisotropie. Le champ est appliqué à 30° par rapport à l'axe facile et correspond au 1^{er} saut ($E(-S_z) = E(S_z + 1)$). En trait continu est représentée la courbe d'énergie dans le modèle classique de rotation cohérente **dans un plan**. Les extrema sont les mêmes pour $S = 10$ ou 1000 et le modèle classique car les précessions sont proches du plan de rotation.

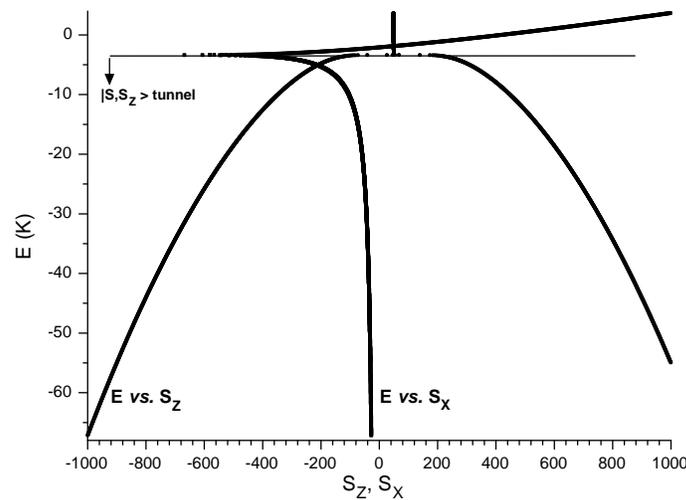


FIG. 8.8 – Niveaux d'énergie, calculés pour $S = 1000$ (les mêmes que ceux de la Fig. 8.7) et représentés en fonction de \bar{S}_z et de \bar{S}_x , comme noté sur la figure. Les niveaux plus bas que le sommet de la barrière peuvent être impliqués dans l'effet tunnel; à basse énergie les niveaux sont confinés près de l'axe facile (\bar{S}_x petit et \bar{S}_z grand) et à haute énergie, les orbites sont \perp à cet axe (\bar{S}_z petit).

où se trouve localisé le spin. La Fig. 8.7 montre que les minima et les maxima «quantiques» et «classiques» coïncident, mais la forme des barrières est très différente. Cela implique que les cycles d'hystérésis calculés dans le modèle de Stoner-Wohlfarth et par diagonalisation exacte (sans prendre en compte l'effet tunnel) coïncident, fait que nous avons vérifié numériquement dans le cas $\theta_0 = 30^\circ$ [Chiorescu97]. L'effet tunnel crée ensuite des marches plus ou moins raides sur ce cycle, avec des hauteurs dépendantes de la probabilité tunnel. En même temps, le mécanisme de passage par effet tunnel nous est montré par le calcul numérique des positions angulaires θ de deux niveaux en résonance. Au moment où le champ appliqué approche une valeur correspondant à une résonance tunnel, ce calcul montre comment les deux orbites interchangent leur place dans l'espace de spin, si le pas de champ utilisé dans la simulation est suffisamment petit [Chiorescu97]. La vitesse de balayage du champ influence ce processus de la manière suivante : plus la vitesse grande, plus le spin a tendance à rester dans le même puits (probabilité tunnel petite), donc à s'installer sur la nouvelle orbite qui arrive dans son puits (*transformation non-adiabatique*). Dans le cas d'une vitesse de balayage extrêmement lente, le spin a le temps de suivre son état initial (*transformation adiabatique*) et la probabilité tunnel est maximale.

Tous les niveaux d'un même puits se trouvent en résonance en même temps, car dans le cas d'une anisotropie uniaxiale le champ *longitudinal* de saut est

$$B_n = \frac{nD}{g\mu_B} \frac{10}{S}, \quad (8.8)$$

($B = 0$ dans l'éq. 7.3), identique pour toutes les résonances de même indice n . Le champ de saut pour un angle θ_0 donné, est alors $B_{n\theta_0} = B_n / \cos \theta_0$ (pour Mn_{12} cette dépendance a été vérifiée expérimentalement [Lionti97]). La différence de forme des barrières est due au confinement différent du spin dans les deux modèles, SW et H_S ; dans le 1^{er} cas, le spin reste toujours dans le plan zx , tandis que quantiquement le spin précesse dans un espace à 3 dimensions. Néanmoins, les niveaux fondamental et métastable sont bien localisés, avec des précessions (orbites) proches du plan zx . Numériquement, cela se voit facilement en calculant les valeurs moyennes des opérateurs S_x^2, S_y^2 pour ces orbites; les niveaux excités sont de plus en plus délocalisés. La position moyenne du spin est donnée par \bar{S}_x et \bar{S}_z ($\bar{S}_y \equiv 0$); dans la Fig. 8.8 l'énergie est tracée en fonction de ces grandeurs. La barrière d'énergie créée par l'axe facile est donnée par la variation avec \bar{S}_z et on peut ainsi voir quels états propres peuvent intervenir dans l'effet tunnel (les états d'énergie plus petite que le sommet de la barrière). Les états de basse énergie présentent des valeurs importantes de \bar{S}_z et petites de \bar{S}_x , car ce sont des vecteurs propres proches de l'axe facile. Au sommet de la barrière les orbites sont les plus larges (\bar{S}_x et \bar{S}_z petits), tandis que les énergies les plus grandes correspondent à des précessions presque perpendiculaires à l'axe facile (\bar{S}_z petit et \bar{S}_x grand), pour cette valeur du champ appliqué.

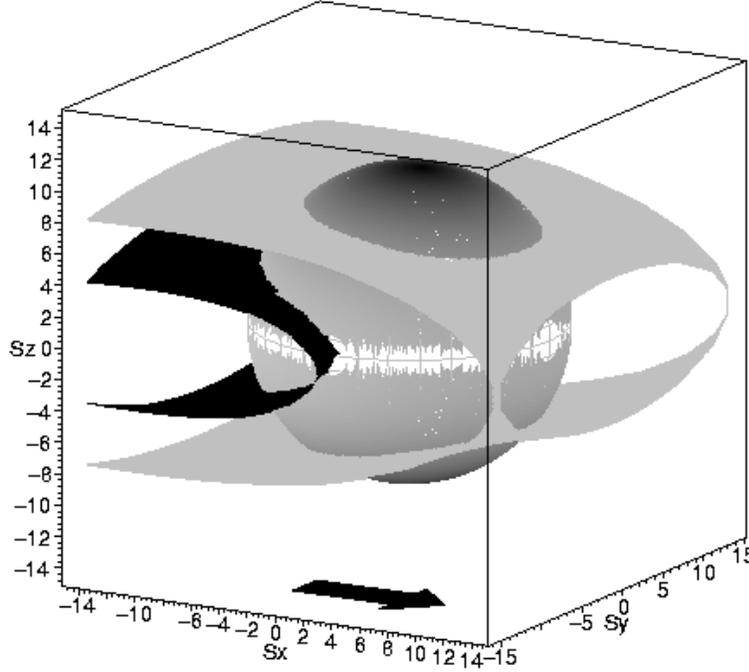


FIG. 8.9 – *Espace de spin* : pour une énergie donnée ϵ , l'orbite parcourue par le spin S en précession non-dissipative est donnée par l'intersection de la surface équipotentielle $E(\vec{B}, \vec{S}) = \epsilon$ et la sphère de rayon S . Ici, application à Mn_{12} pour $B_x = 1$ T ; le niveau du gris sur la sphère est $\propto E(\vec{B}, \vec{S})$. Deux surfaces sont tracées : en gri pour ϵ plus petit que le sommet de la barrière (deux orbites séparées par la barrière d'anisotropie) et en noir pour ϵ plus grand que le sommet (une seule orbite, à travers le plan équatorial).

Une façon de visualiser les orbites du spin \vec{S} est d'utiliser l'approche de van Hemmen et Sütő [van Hemmen86]. L'équation de mouvement du spin $i\hbar\dot{\vec{S}} = [\vec{S}, H]$ est transposée en un système de trois équations classiques de mouvement pour $\dot{S}_x, \dot{S}_y, \dot{S}_z$, dont les solutions ont une représentation géométrique très simple. D'abord l'hamiltonien est «transformé» en une énergie classique en remplaçant les opérateurs S_x, S_y, S_z par les composantes respectives du spin. Dans l'espace de spin, une orbite de précession d'une certaine énergie ϵ est donnée par l'intersection de la surface d'énergie constante $E(S_x, S_y, S_z) = \epsilon$ avec la sphère de rayon S . Dans la Fig. 8.9 cette technique est appliquée au cas de Mn_{12} . L'énergie classique correspondant à l'hamiltonien 8.1 s'écrit :

$$E(\vec{B}, \vec{S}) = -DS_z^2 - BS_z^4 - 2C(S_x^4 + S_y^4 - 6S_x^2S_y^2) - g\mu_B(S_xB_x + S_yB_y + S_zB_z), \quad (8.9)$$

avec D, B, C définis dans l'éq. 8.1. L'éq. 8.9 permet d'estimer de façon simple la barrière d'anisotropie dans le plan équatorial xy . La variation d'énergie *vs.* S_x , pour

$S_z = 0$ et en champ nul, donne une barrière de $\approx 1,2$ K (un ordre de grandeur plus petite que dans le cas de la molécule de Fe_8). Dans l'exemple de la Fig. 8.9 le champ est $B_y = B_z = 0, B_x = 1$ T et le niveau de gris sur la sphère de rayon S , sur laquelle le spin évolue, est proportionnel à l'énergie classique calculée avec l'éq. 8.9. Les deux minimas d'énergie (gris foncé) se trouvent dans le plan $S_x S_z$. Deux surfaces équipotentielles sont tracées dans la Fig. 8.9. La 1^{re} (en gris) pour $E = -30$ K, plus petite que le sommet de la barrière (-13 K), intersecte la sphère suivant deux orbites, dans les deux puits d'énergie, séparées par la barrière d'anisotropie. Sur ces orbites, le spin présente une précession classique comme décrite par l'équation dynamique de Landau-Lifshitz sans amortissement. Bien sûr, si la dissipation existe, le spin se désexcite sur le niveau le plus bas dans son puits. La 2^e surface (en noir) pour $\epsilon = 0$ K, donc au-dessus de la barrière, intersecte la sphère suivant une unique orbite qui lie les deux demi-espaces de S_z positif et négatif, respectivement. Le spin évolue d'un puits à l'autre sans avoir à franchir de barrière. Les valeurs moyennes de S_x et de S_z des orbites sont équivalentes aux valeurs présentées dans la Fig. 8.8 et leur rapport donne l'angle θ , comme dans la Fig. 8.7. L'angle θ dans le modèle de Stoner-Wohlfarth est, en fait, l'intersection du plan $S_y = 0$ avec les orbites du spin dans la Fig. 8.9; le modèle SW n'est donc pas adapté pour la description d'un spin quantique.

Enfin, remarquons ici le fait que le pas de champ (voir éq. 8.8) diminue en $1/S$ et, pour $S = 1000$, l'observation de sauts nécessiterait une résolution en champ inférieure à 4,5 mT. De plus, la largeur δ des niveaux doit être suffisamment petite pour que les sauts tunnel soient séparés. Pour une résonance tunnel d'indice n entre deux niveaux de nombre quantique $-m$ et $m - n$ ($m = -S \dots S$), il faut que $\delta \lesssim E_{-m+1}(B_n) - E_{-m}(B_n)$. Alors, $\delta \lesssim D(\frac{10}{S})^2(\Delta m - 1)$ où $\Delta m = 2m - n \sim S$. Donc,

$$\delta \lesssim W/S \quad (8.10)$$

où W est la barrière d'anisotropie. Dès que la largeur des niveaux dépasse l'écart qui sépare ces niveaux, on passe d'un régime quantique à un régime (sémi)classique. Il faut donc que l'environnement (phonons, champs hyperfins ou dipolaires) d'un tel spin (ou monodomaine) soit peu dissipatif. Mais, peut-être plus restrictif encore pour l'observation de sauts tunnel dans une particule à grand spin, la décroissance en puissance $\Delta m \lesssim 2S$ de l'écart tunnel (et donc de la probabilité) fait que l'observation de sauts tunnel sur le cycle d'hystérésis d'un spin très grand est un véritable défi.

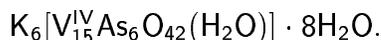
Chapitre 9

Molécules à petit spin : V_{15}

Dans la classe des molécules à bas spin, l'agrégat moléculaire V_{15} , de spin total $S = 1/2$, se distingue par des propriétés remarquables, liées à l'effet de l'environnement (bain de phonons et de spins nucléaires) sur la dynamique d'un spin sans barrière. Nous allons étudier ces phénomènes dans ces deux derniers chapitres. Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter la molécule et discuter l'hamiltonien de spin qui la caractérise. Ensuite, nous discutons la structure magnétique du complexe issue d'une frustration localisée sur chaque molécule et déterminée par diffraction de neutrons.

9.1 Présentation de la molécule V_{15}

Les cristaux moléculaires de V_{15} sont synthétisés dans le groupe du Prof. A. Müller, au sein de l'Université de Bielfeld, Allemagne. Les échantillons se présentent sous la forme des cristaux noirs de taille allant du micromètre jusqu'à approximativement un centimètre. La méthode chimique de préparation est décrite dans [Müller88, Müller91]; la formule complète du complexe est :



Le composé possède les caractéristiques suivantes [Müller88, Müller91, Gatteschi91, Barra92] :

- ▶ une symétrie D_3 , groupe d'espace $R\bar{3}c$;
- ▶ la maille cristalline a un volume $V = 2632 \text{ \AA}^3$ et $a = 14,029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79,26^\circ$, $Z = 2$;
- ▶ la masse molaire est $M = 2282,4 \text{ g/mol}$;
- ▶ chaque molécule est formée de 15 pyramides tétraogonales déformées VO_5 et 6 pyramides trigonales AsO_3 ; l'aspect extérieur de la molécule est quasi-

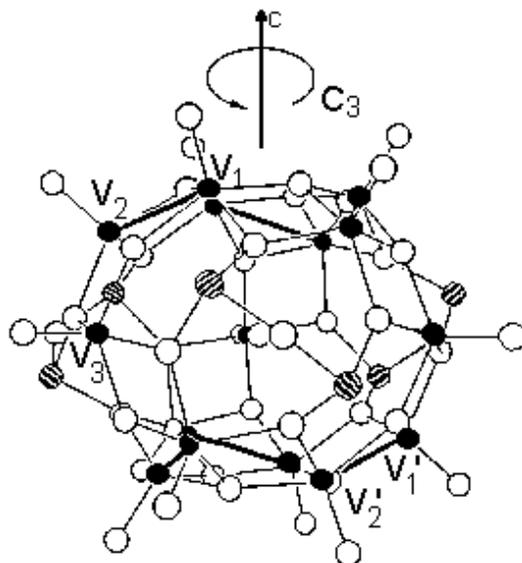


FIG. 9.1 – Représentation du complexe moléculaire $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$ de symétrie trigonale : les cercles noirs – les ions de V, les cercles ouverts – les ions de O et les cercles hachurés – les ions de As. Il existe 3 positions cristallographiques non-équivalents pour les ions de V, notés V_1 , V_2 et V_3 ; les segments noirs en gras représentent le couplage le plus fort dans le système, entre les ions V_1 et V_2 , qui est de nature antiferromagnétique.

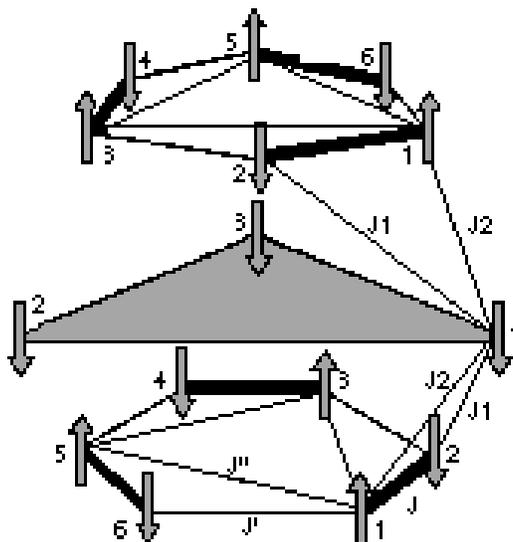


FIG. 9.2 – Représentation schématique des positions des ions V^{IV} ($s = 1/2$) et des couplages, tous antiferromagnétiques, entre les 15 spins : $J \approx -800$ K, $J' \approx J_1 \approx -150$ K, $J'' \approx J_2 \approx -300$ K. Les deux hexagones ont un spin total nul et le triangle intérieur (frustré) présente un spin $1/2$ en champ faible et $3/2$ en champ fort, comme dans le cas présenté ici (les trois spins du triangle sont \parallel).

sphérique (voir Fig. 9.1) et elle contient au centre une molécule H_2O ;

- ▶ les 15 ions V^{IV} de spin $s = 1/2$ sont arrangés dans une structure en couches : deux hexagones externes avec un triangle au milieu (Fig. 9.2) ;
- ▶ le cristal est formé d'anions $V_{15}As_6O_{42}(H_2O)$ liés par un mélange de molécules d'eau et des ions de K.

Le complexe V_{15} est représenté dans la Fig. 9.1. Les cercles noirs représentent les 15 ions V, les cercles ouverts – les ions O et les cercles hachurés – les ions As. Il existe trois ions de V non-équivalents de point de vue cristallographique, notés V_1 , V_2 et V_3 sur la Fig. 9.2. Les positions atomiques de O, K, As et V ont été mesurées par diffraction X [Müller91] et les distances interatomiques au sein de la molécule sont de l'ordre de quelques Å (Tab. 9.1). Les 15 ions V^{IV} ont tous un électron 3d non-compensé, d'où un spin $s = 1/2$ sur chaque ion. Il existe cinq types de couplages entre les spins individuels $s = 1/2$, comme montré dans la Fig. 9.2. Tous les couplages sont de nature antiferromagnétique ce qui fait que la molécule de V_{15} exhibe des phénomènes de frustration très intéressants.

Les valeurs des couplages, estimées à partir de diverses mesures magnétiques, sont données dans le Tab. 9.1, ainsi que les distances et le type de pont entre les atomes de V. Le couplage le plus fort est J_1 (gros segments dans la Fig. 9.1 et Fig. 9.2). Il induit une orientation antiparallèle des spins V_1 et V_2 ainsi qu'une frustration au niveau du couplage J'' . Le spin total de chaque hexagone est nul tandis que le triangle intérieur présente une frustration entre les spins localisés aux coins. Le couplage entre les coins du triangle se fait à travers les hexagones externes ; ce couplage *effectif*, qu'on notera J_0 , est antiferromagnétique et beaucoup plus petit que les autres couplages, comme nous le verrons plus loin. En champ externe fort, le triangle est saturé, avec les trois spins parallèles, comme montré dans la Fig. 9.2. Dans ce cas, le spin total du triangle intérieur est $S = 3/2$. En champ nul ou faible, la frustration due au couplage antiferromagnétique domine, et le spin total du triangle, donc celui de la molécule, est $S = 1/2$. Autrement dit, la molécule présente un état enchevêtré (*entangled state*) distribué sur tout le volume de la molécule et de spin

atome 1	atome 2	pont 1	pont 2	dist. (Å)	cpl.	[Gatteschi93]	[Barra92]
V_1	V_2	O	O	2,87	J	-800 K	-755,37 K
V_1	V'_2	O	AsO	3,05	J'	-150 K	-28,78 K
V_1	V_3	O	AsO	3,02	J_1	-150 K	-28,78 K
V_2	V'_2	O		3,68	J''	-300 K	-178,41 K
V_2	V'_3	O		3,73	J_2	-300 K	-178,41 K

TAB. 9.1 – Couplages d'échange antiferromagnétique entre les atomes de V : les ponts chimiques de liaison, la distance entre les deux atomes, le couplage et sa valeur estimée dans les références citées en tête des deux dernières colonnes.

total $1/2$.

Il est très important de remarquer ici le fait que, dans ce système à deux niveaux ($2S + 1 = 2$), la notion de barrière n'a pas de sens : le spin total n'a que deux états possibles, $+1/2$ et $-1/2$. Aussi, le système relaxe toujours vers le niveau fondamental, sans avoir à franchir de barrière. Les temps de relaxation seront donc beaucoup plus courts que dans le cas de molécules à grand spin et grande barrière. Il faut au moins 3 états enchevêtrés – 2 minima et un maximum – pour parler d'une «barrière». Néanmoins, les propriétés physiques et chimiques, peuvent présenter une certaine anisotropie – comportement différent en fonction de la direction d'étude – mais cela n'implique pas l'existence d'une barrière. Par exemple, les mesures de RPE d'un monocristal de V_{15} à 25 K [Gatteschi91] ont montré une anisotropie du facteur gyromagnétique g : $g_a = g_b = 1,95$ et $g_c = 1,98$, où c est l'axe d'ordre 3 et a, b les axes perpendiculaires à c dans une représentation hexagonale (Fig. 9.1). Cette anisotropie vient de l'anisotropie caractéristique des oxovanadium (IV) : $g_{\parallel} = 1,93$ et $g_{\perp} = 1,98$, où \parallel et \perp sont les directions parallèles et perpendiculaires à la double liaison courte $O = V$. Toutefois, si tous les oxovanadium dans la molécule V_{15} étaient équivalents, le complexe serait isotrope. L'anisotropie mesurée en RPE à 25 K s'explique bien dans le cadre de l'hypothèse de trois ions V_3 (du triangle intérieur) indépendants. On peut conclure qu'à 25 K tout signe de frustration ou de couplage antiferromagnétique dans le triangle intérieur est complètement masqué par l'agitation thermique, tandis que les hexagones présentent toujours une structure en paires antiferromagnétiques (J_1 très fort). Plus loin dans ce chapitre, nous allons présenter des mesures de moment magnétique, à différentes températures, qui ont permis de caractériser, pour la 1^{re} fois, la frustration au niveau du triangle interne du complexe V_{15} [Chiorescu00c].

9.2 Hamiltonien de spin

Le complexe V_{15} contient 15 spins $s = 1/2$ arrangés dans une structure en couches, comme nous l'avons vu auparavant (Fig. 9.2). L'espace de Hilbert correspondant à cette molécule a une dimension $D_H = (2s + 1)^{15} = 2^{15}$, plus petit que celui de la molécule de Mn_{12} (10^8). Toutefois, une telle dimension fait qu'un calcul de diagonalisation exacte n'est pas facile à traiter numériquement. En même temps, les mesures d'aimantation que nous avons faites à très basse température sont caractéristiques d'un triangle frustré, avec trois spins $1/2$ à ses sommets (voir plus loin dans ce chapitre). Un tel triangle possède un espace de Hilbert beaucoup plus petit, $D_H = (2s + 1)^3 = 8$, ce qui facilite énormément une étude numérique ou analytique de ce modèle simple.

Il fallait une vérification numérique, pour comprendre comment le système de 15 spins $1/2$ devient équivalent à seulement 3 spins $1/2$. En utilisant les notations

\vec{s}_i et \vec{t}_i pour les spins des hexagones inférieur et supérieur, respectivement, et $\vec{\sigma}_i$ pour les spins du triangle (voir la indexation des spins dans la Fig. 9.2), on peut écrire l'hamiltonien des 15 spins 1/2 sous la forme :

$$\begin{aligned}
H = & -J \sum_{i=1,2,3} (\vec{s}_{2i-1} \cdot \vec{s}_{2i} + \vec{t}_{2i-1} \cdot \vec{t}_{2i}) - J' \sum_{i=1,2,3} (\vec{s}_{2i} \cdot \vec{s}_{2i+1} + \vec{t}_{2i} \cdot \vec{t}_{2i+1}) - \\
& -J'' \sum_{i=1,2,3} (\vec{s}_{2i-1} \cdot \vec{s}_{2i+1} + \vec{t}_{2i-1} \cdot \vec{t}_{2i+1}) - J_1 \sum_{i=1,2,3} \vec{\sigma}_i \cdot (\vec{s}_{2i} + \vec{t}_{4i-2}) - \\
& -J_2 \sum_{i=1,2,3} \sigma_i \cdot (\vec{s}_{2i-1} + \vec{t}_{4i-3}), \tag{9.1}
\end{aligned}$$

avec les conditions cycliques $s_{i+6} = s_i$ et $t_{i+6} = t_i$. À l'aide d'une méthode adaptée aux matrices géantes, I. Tupitsyn (Univ. Utrecht, Pays-Bas) a calculé les plus bas niveaux d'énergie dans V_{15} , obtenus par la diagonalisation de l'hamiltonien 9.1 (les 200 premiers niveaux). Ces calculs montrent un fait assez remarquable : il existe un groupe de huit niveaux de basse énergie séparé par un écart en énergie très important (≈ 600 K) du reste des niveaux d'énergie. Les valeurs et la variation en champ de ces niveaux montrent qu'ils sont caractéristiques d'un triangle frustré formé de trois spins $s = 1/2$.

En conséquence, à basses températures, toute la molécule V_{15} sera correctement décrite par analogie avec un triangle frustré : la dimension en est considérablement réduite. Les ions V_3 forment un tel triangle, mais ils sont couplés à travers les deux hexagones extérieurs, donc nous ne pouvons pas considérer les trois ions V_3 comme une entité distincte. Par contre, il est possible de voir les 15 ions de V comme appartenant à trois groupes de cinq ions ; chaque groupe contient deux liaisons fortes J (une de chaque hexagone) et le sommet du triangle se situant entre les deux liaisons. Par exemple, dans la Fig. 9.2, un tel groupe est représenté par les liaisons J, J_1, J_2 entre les spins : 1 et 2 de l'hexagone inférieur, 1 et 2 de l'hexagone supérieur et le spin 1 du triangle intérieur. L'hamiltonien d'un tel groupe est facile à diagonaliser et nous avons obtenu un état de spin de basse énergie de valeur 1/2, séparé d'un écart très grand (quelques centaines de K) du reste du spectre d'énergie. Donc, ce groupe de cinq spins 1/2 est analogue à un spin *effectif* lui aussi 1/2. Les trois spins effectifs 1/2 sont couplés par un échange antiferromagnétique et forment un triangle frustré.

L'hamiltonien du triangle, dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 , est décrit par l'hamiltonien de Heisenberg suivant :

$$H = - \sum_{\alpha=x,y,z} J_{\alpha} (s_{\alpha 1} s_{\alpha 2} + s_{\alpha 2} s_{\alpha 3} + s_{\alpha 3} s_{\alpha 1}) - g\mu_B \vec{B}_0 \cdot (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3), \tag{9.2}$$

avec $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$, $J_x = J_y = J_T < 0$, $J_z < 0$ (couplage antiferromagnétique), $g = 2$ et μ_B le magnéton Bohr. Si on utilise les opérateurs S_{\pm} , l'hamiltonien du triangle devient :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{J_T}{2} \sum_{j=1,2,3} (s_+^j s_-^{j+1} + s_-^j s_+^{j+1}) - J_z \sum_{j=1,2,3} s_z^j s_z^{j+1} - g\mu_B B_z \sum_{j=1,2,3} s_z^j - \\ & -g\mu_B \frac{B_T}{2} \sum_{j=1,2,3} (e^{-i\phi} s_+^j + e^{i\phi} s_-^j), \end{aligned} \quad (9.3)$$

où B_z est le champ (longitudinal) perpendiculaire au plan du triangle et B_T est le champ (transverse) dans le plan du triangle qui fait un angle ϕ avec un côté du triangle, choisi comme axe x . Nous allons donner maintenant la matrice correspondant à cet hamiltonien, dans la base $\{|---\rangle, | -++\rangle, |+-+\rangle, |++-\rangle, |+- -\rangle, | -+-\rangle, | - -+\rangle, |+++ \rangle\}$ et avec les notations $L = g\mu_B B_z$ et $T = g\mu_B B_T$:

$$-\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{3}{2}J_z - 3L & 0 & 0 & 0 & Te^{-i\phi} & Te^{-i\phi} & Te^{-i\phi} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}J_z + L & J_T & J_T & 0 & Te^{+i\phi} & Te^{+i\phi} & Te^{-i\phi} \\ 0 & J_T & -\frac{1}{2}J_z + L & J_T & Te^{+i\phi} & 0 & Te^{+i\phi} & Te^{-i\phi} \\ 0 & J_T & J_T & -\frac{1}{2}J_z + L & Te^{+i\phi} & Te^{+i\phi} & 0 & Te^{-i\phi} \\ Te^{+i\phi} & 0 & Te^{-i\phi} & Te^{-i\phi} & -\frac{1}{2}J_z - L & J_T & J_T & 0 \\ Te^{+i\phi} & Te^{-i\phi} & 0 & Te^{-i\phi} & J_T & -\frac{1}{2}J_z - L & J_T & 0 \\ Te^{+i\phi} & Te^{-i\phi} & Te^{-i\phi} & 0 & J_T & J_T & -\frac{1}{2}J_z - L & 0 \\ 0 & Te^{+i\phi} & Te^{+i\phi} & Te^{+i\phi} & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}J_z + 3L \end{pmatrix}. \quad (9.4)$$

Les 8 niveaux d'énergie du triangle sont ensuite obtenus par diagonalisation de cette matrice. Nous trouvons quatre niveaux de basse énergie, correspondants à un spin $1/2$ (deux fois dégénéré), et quatre niveaux d'énergie plus haute, correspondants à un spin $3/2$. Ainsi, pour $T = 0$, les valeurs propres sont :

$$\begin{aligned} S = 1/2 & \begin{cases} E_{1,2} = \frac{3}{4}J_z - \frac{1}{2}L - \frac{\epsilon}{2} \\ E_{3,4} = \frac{3}{4}J_z + \frac{1}{2}L - \frac{\epsilon}{2} \end{cases} \\ S = 3/2 & \begin{cases} E_{5,6} = -\frac{3}{4}J_z \pm \frac{1}{2}L + \epsilon \\ E_{7,8} = -\frac{3}{4}J_z \pm \frac{3}{2}L \end{cases}, \end{aligned} \quad (9.5)$$

avec $\epsilon = J_z - J_T$. Notons que, dans le cas $T \neq 0$, les solutions pour $S = 1/2$ sont similaires à $E_{1,2,3,4}$, avec la transformation $L \rightarrow \sqrt{T^2 + L^2}$, car le spin $1/2$ du triangle est seulement sensible au champ total $\sqrt{T^2 + L^2}$. Cette transformation est aussi valable pour les valeurs propres $E_{5,6,7,8}$ du spin $S = 3/2$ mais uniquement dans le cas *isotrope* $\epsilon = 0$.

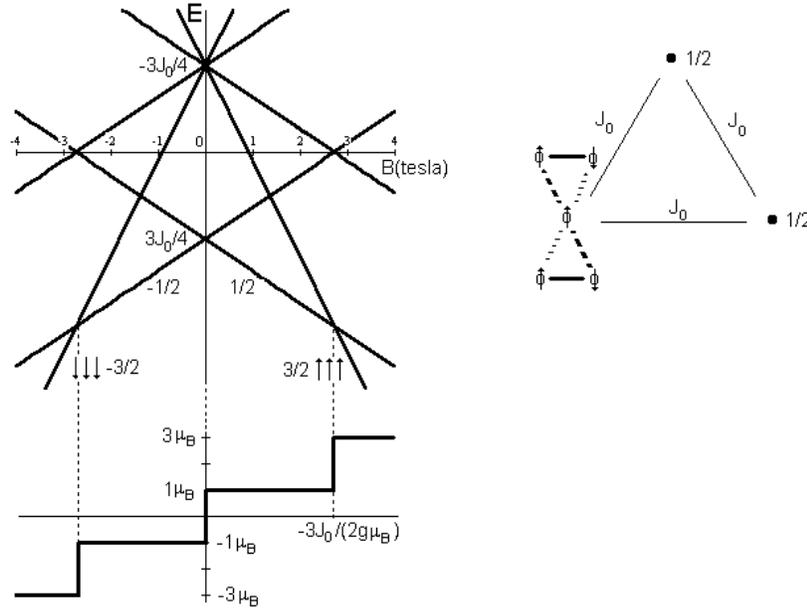


FIG. 9.3 – Diagramme d'énergie (gauche) d'un triangle frustré, avec un couplage isotrope $J_0 < 0$ entre les trois spins effectifs $1/2$ situés à ses sommets (droite). En bas du diagramme, la variation du moment magnétique est représentée, quand l'état de spin suit adiabatiquement la variation en champ du niveau fondamental.

Le diagramme des niveaux d'énergie dans le cas isotrope est représenté dans la Fig. 9.3, où le couplage antiferromagnétique est noté J_0 , égal à J_z et à J_T . On observe le groupe de quatre niveaux correspondant à l'état de spin $3/2$ (en haut) et les deux niveaux, deux fois dégénérés, de l'état de spin $1/2$ (en bas). La partie droite de la figure illustre la molécule V_{15} par l'approche d'un triangle effectif, comme expliqué plus haut. En bas du diagramme d'énergie, nous donnons la variation attendue du moment magnétique de la molécule, à très basse température quand seul le niveau fondamental est peuplé. En champs forts, le triangle est saturé dans l'état $|3/2, \pm 3/2\rangle$ ($S = 3/2$ et $S_z = \pm 3/2$, le signe est donné par le champ appliqué) et le moment magnétique est égal à $\pm 3\mu_B$. Quand le champ devient égal à $\pm 3J_0/(2g\mu_B)$, l'état de spin $1/2$ devient fondamental car la frustration n'est plus dominée par le champ externe. Le système passe alors dans l'état $|1/2, \pm 1/2\rangle$ et le moment magnétique saute à $\pm 1\mu_B$. En champ nul, le changement du niveau fondamental entre $S_z = +1/2$ et $S_z = -1/2$ fait que le moment magnétique présente un autre saut entre $+1$ et $-1\mu_B$ ($|1/2, +1/2\rangle \leftrightarrow |1/2, -1/2\rangle$). L'effet d'un champ transverse ($B_T \neq 0$) consisterait dans l'apparition de levées de dégénérescence au niveau des croisements en champ nul ; si une anisotropie du couplage ($J_z \neq J_T$) s'ajoute à l'effet du champ transverse, la dégénérescence est aussi levée en champ non-nul, comme p.ex. pour $B_L = \pm 3J_0/(2g\mu_B)$. Les marches sur la courbe d'aimantation ne seront

plus raides. Si le spin suit adiabatiquement la variation du niveau fondamental avec le champ, l'aimantation est donnée par la loi très connue : $M_z = -dE/dB_z$, qui nous permet de calculer la courbe d'aimantation à partir du diagramme d'énergie, dans le cas général où $B_T \neq 0$, $J_z \neq J_T$.

Nous pouvons aussi faire le même raisonnement à une température donnée, non-nulle, quand les niveaux d'énergie sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. Dans ce cas, l'aimantation est donnée par :

$$\frac{M}{M_S} = -\frac{1}{3/2} \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^8 \frac{dE_i}{dB_L} \exp(-E_i/k_B T) \quad (9.6)$$

où $Z = \sum_{i=1}^8 \exp(-E_i/k_B T)$ est la fonction de partition. Notons qu'à la base de ce raisonnement se trouve l'absence de barrière d'anisotropie entre des états de S_z de signe différent, propriété caractéristique de la molécule V_{15} . Plus loin nous allons voir qu'il existe un bon accord entre cette formule et les mesures faites à diverses températures.

En dehors des termes donnés dans l'éq. 9.1, l'hamiltonien du complexe V_{15} pourrait contenir le couplage non-symétrique Dzyaloshinsky-Moriya, présenté dans 6.2.5. Cette interaction ajoute des termes $\vec{D}_{DM} \cdot (\vec{s}_i \times \vec{s}_j)$ où $\vec{s}_{i,j}$ représentent les 15 spins de la molécule. D_{DM} est de l'ordre de $J_0 \Delta g/g$, avec J_0 le couplage dans le triangle effectif et aussi l'énergie nécessaire pour vaincre l'ordre magnétique (température ou champ externe). L'étude magnétique de V_{15} , présentée dans 10.1, donne une valeur de $J_0 \approx -2,45$ K et les mesures de RPE à 25 K [Gatteschi91] montrent une valeur de $\Delta g/g \approx 2\%$. Nous obtenons :

$$D_{DM} = 50 \text{ mK}. \quad (9.7)$$

Le couplage Dzyaloshinsky-Moriya fait que le diagramme d'énergie est plus complexe, notamment autour des champs de sauts (anti-croisements). Entre autres, il détermine l'apparition d'un écart d'énergie entre les états $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ et $(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ en champ nul, écart qui s'avère être grand (de l'ordre de D_{DM} estimé plus haut) et très important pour la physique de cette molécule (voir 10.2).

9.3 Étude de diffraction de neutrons : frustration et structure magnétique

Dans le complexe moléculaire V_{15} , la frustration joue un rôle essentiel dans la création d'un état de spin total 1/2, car elle est présente dans tout le volume de la molécule. Tous les 15 spins 1/2 sont liés par des couplages antiferromagnétiques dont la géométrie fait que plusieurs groupes de spins se trouvent dans une situation spéciale, dite de *frustration* [Wannier50, Anderson56]. Prenons l'exemple d'un triangle

frustré, discuté plus haut. En ne considérant que deux sommets, le couplage antiferromagnétique devrait ordonner les spins antiparallèlement ; l'existence d'un 3^e spin, en interaction simultanée avec les deux autres complique l'arrangement des spins. Le 3^e ne peut pas choisir tout simplement une position anti-parallèle avec l'un des deux spins, car il maximiserait l'énergie d'échange avec l'autre. L'ensemble des trois spins est frustré et il doit chercher une orientation des spins d'énergie minimale. De nombreuses études théoriques et expérimentales (voir, p. ex. [Chandra95, Ballou98] et réfs. incluses) portent sur cette orientation d'équilibre, dans le cas des divers réseaux frustrés de spins liés par un échange antiferromagnétique. Le complexe moléculaire V_{15} est un cas spécial. La frustration localisée au niveau de la molécule est ensuite répétée de manière identique dans tout le réseau. On attend alors des effets intéressants, dûs à la taille finie de la molécule et amplifiés par le grand nombre de molécules dans le cristal. Dans V_{15} on distingue plusieurs frustrations (voir la Fig. 9.2), développées entre :

- ▶ les spins du triangle intérieur (couplage effectif J_0) ;
- ▶ les spins 1,3,5 des deux hexagones (couplage J'') ;
- ▶ les spins du groupe formé par un coin du triangle et les deux arêtes des hexagones supérieur et inférieur (couplages J, J_1, J_2). Notons ici que cette frustration dépend de l'écart entre les intensités de ces trois couplages. Si ces écarts sont très grands, ce qui n'est pas le cas dans V_{15} , l'état de spin $S = 3/2$ avec $S_z = \pm 1/2$ devient fondamental et la frustration disparaît.

Nous avons étudié l'aspect de la frustration dans V_{15} , sans doute très riche et intéressant, par des mesures de diffraction de neutrons polarisés en spins. Cette étude, *Spin density in $K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$* , ILL proposal no. 5-51-133, a été effectuée au sein de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Quelques détails sur la technique de mesure sont présentés dans la figure , sinon le site internet de l'ILL (www.ill.fr) fournit une description détaillée des installations utilisées au sein de l'institut. Le réacteur de l'ILL fonctionne avec de l'Uranium enrichi ; chaque neutron thermique provoque la fission d'un noyau qui produit 2 à 5 neutrons. Avant d'arriver sur la ligne de mesure D3, les neutrons traversent une source chaude en graphite à 2100 °C et ensuite un monochromateur polariseur. On obtient ainsi des neutrons polarisés avec une longueur d'onde habituellement entre 0,42 et 0,843 Å [de Albuquerque99]. Dans notre expérience, nous avons choisi une longueur d'onde de 1,49 Å car le volume de la maille élémentaire est important, fait caractéristique aux aimants moléculaires. Le faisceau rencontre ensuite un carroussel de filtres pour supprimer les harmoniques supérieures et le cryoflipper, un système permettant d'aligner la polarisation du faisceau parallèlement (+) ou antiparallèlement (−) au champ régnant sur l'échantillon.

La polarisation du faisceau varie en fonction des conditions expérimentales (filtres, champs magnétiques) entre 87% et 98%. Un champ magnétique appliqué tout le long de la trajectoire, jusqu'à l'échantillon, permet de garder l'état de polarisation des

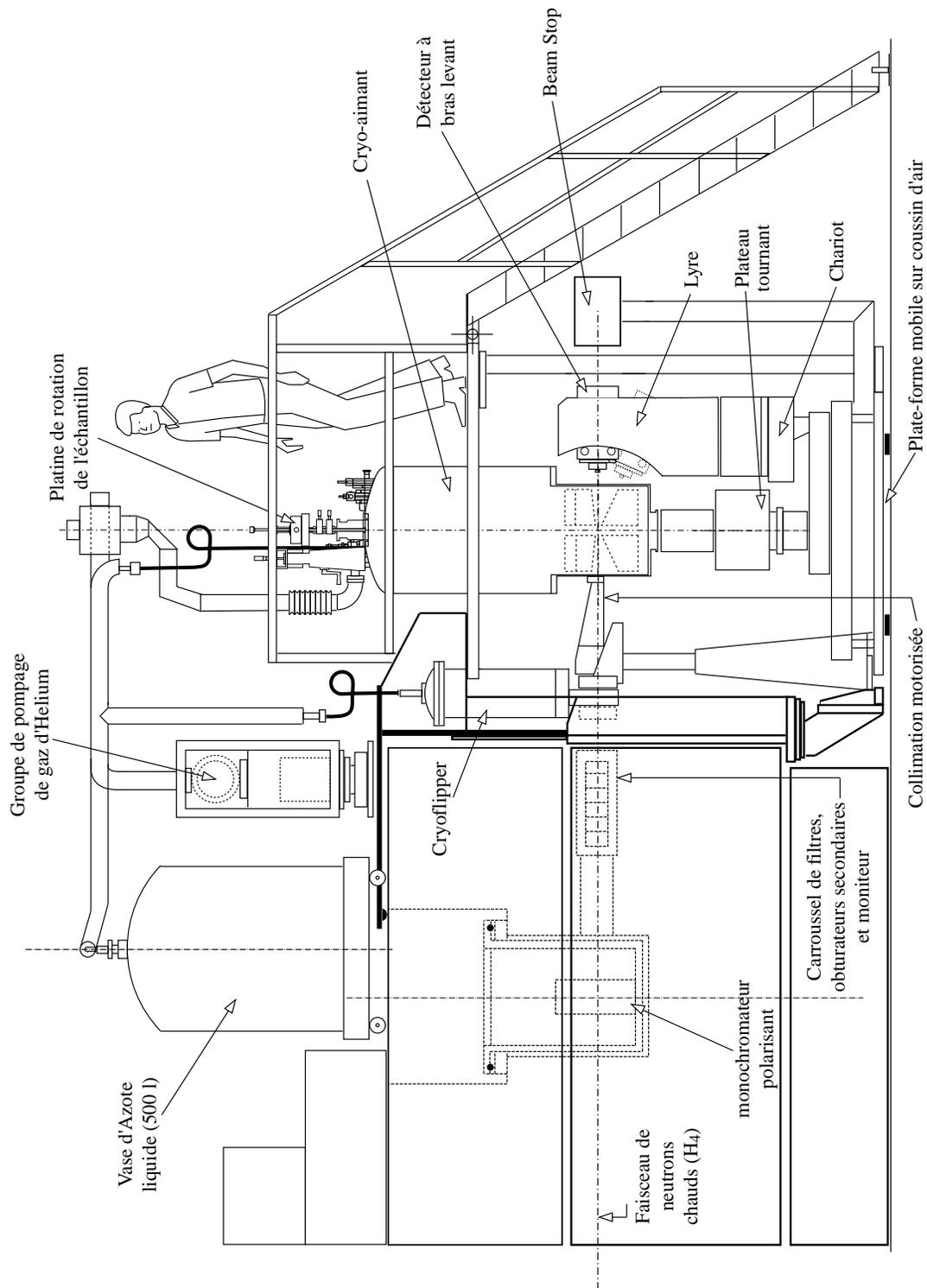


FIG. 9.4 – Schéma de l'installation expérimentale de l'instrument D3 à l'ILL.

neutrons, défini par le cryoflipper (le champ terrestre serait suffisant pour induire une dépolarisation totale). Ce champ est séparé du champ du cryoflipper en amont d'une feuille supraconductrice de Nb. Notons que même si les deux champs ont des orientations opposées, les neutrons garderont toujours le sens défini en amont de la feuille supraconductrice, leur état d'énergie étant bien défini. Un cryomagnét, muni d'un système à dilution, permet d'appliquer un champ magnétique vertical entre 1 T et 10 T et de refroidir l'échantillon entre 100 mK et la température ambiante. Les mesures ont été effectuées à 100 mK. Le champ appliqué de 1,5 T est suffisant pour garder une bonne polarisation des neutrons et pour donner un état de spin 1/2 à la molécule V_{15} (voir Fig. 10.1). Grâce au cryoflipper, le détecteur peut ensuite mesurer les intensités du faisceau diffracté dans une certaine direction, pour les deux polarisations possibles du faisceau incident, (+) et (-). Le rapport de ces deux intensités (*flipping ratio*) permet de déterminer le facteur de structure magnétique et la carte de densité magnétique, comme nous le verrons plus loin.

Cette technique a été appliquée avec succès dans le cas d'autres échantillons moléculaires, comme p. ex. Fe_8 ($S = 10$) [Pontillon98], Mn_{11} ($S = 11$) [Caneschi98] où le moment magnétique obtenu est localisé sur les ions de Fe et Mn, respectivement. L'application de méthodes moins réalistes peut conduire à des résultats non-satisfaisants. Dans [Reynolds96] les spectres de diffraction avec et sans champ appliqué à une poudre de Mn_{12} deutérée sont comparés, dans l'idée que la densité de moment magnétique ne se manifeste que sous champ. Le moment magnétique ainsi obtenu est distribué non seulement sur les atomes de Mn, mais aussi sur les ligands.

Le but de notre étude consiste à déterminer expérimentalement la carte de densité du moment magnétique au sein de la molécule V_{15} . Nous voudrions donc connaître l'orientation moyenne des 15 spins 1/2 au sein de la fonction d'onde totale de la molécule, ce qui nous donnera ensuite des informations sur l'ordre magnétique d'équilibre, choisi par la frustration dans V_{15} . Les étapes à suivre sont les suivantes :

- ▶ déterminer, le plus précisément possible, les positions atomiques et les facteurs de structure nucléaires F_N^{hkl} des constituants de la molécule : H, O, K, As et V ;
- ▶ déterminer les facteurs de structure magnétiques F_M^{hkl} des constituants de la molécule ;
- ▶ calculer la distribution du moment magnétique $M(x, y, z)$ dans l'espace réel à partir d'un maximum de valeurs pour les facteurs de forme magnétiques dans l'espace réciproque F_M^{hkl} .

9.3.1 Les positions atomiques ; les facteurs de structure nucléaire

La molécule de V_{15} contient cinq espèces d'atomes : As, V, K, O, H. Leur positions atomiques dans la maille ont été déterminées par diffraction X à une température de 183 K (étude effectuée à l'université de Bielfield par H. Bögge). Le résultat est présenté dans le Tab. 9.2, dans la description rhomboédrique.

atome	X	Y	Z	b (fm)
As	0.50481	0.01389	0.13119	6.5800
V1	0.28338	-0.03500	0.27276	-0.3824
V2	0.28259	0.08670	0.06739	
V3	0.47348	0.2500	0.02652	
K1	0.58872	0.33431	-0.26288	3.6700
O1	0.29227	-0.15106	0.26919	5.8050
O2	0.29051	0.01069	-0.00897	
O3	0.56400	0.25000	-0.06400	
O4	0.53730	-0.03730	0.25000	
O5	0.51672	0.13795	0.12898	
O6	0.37242	0.18055	0.01149	
O7	0.37485	0.02647	0.16404	
O8	0.18371	0.19657	0.03692	
O9	0.72207	0.30916	-0.43460	
OY	0.58022	0.46713	-0.45457	
OZ	0.25000	0.25000	0.25000	
H1	0.74919	0.26477	-0.38199	-3.7409
H2	0.76749	0.35812	-0.45893	

TAB. 9.2 – Positions atomiques des constituants de la molécule V_{15} , dans la description rhomboédrique. Dans la dernière colonne sont données les longueurs de diffusion nucléaire cohérente b .

La dernière colonne de Tab. 9.2 contient la longueur de diffusion nucléaire cohérente de chaque atome ; elle représente le rayon effectif du noyau, vu par les neutrons lors d'une diffusion. Les positions atomiques et les longueurs de diffusion permettent de déterminer les facteurs de structure nucléaire F_N^{hkl} . Ces facteurs sont définis par :

$$F_N^{\text{hkl}} = \sum_j b_j \exp[2\pi i(\vec{G}_{\text{hkl}} \cdot \vec{R}_j)] \exp(-W_j), \quad (9.8)$$

où la somme s'étend sur tous les atomes j de la maille élémentaire, b_j est la longueur de diffusion nucléaire cohérente de l'atome j , \vec{G}_{hkl} est le vecteur de diffusion dans

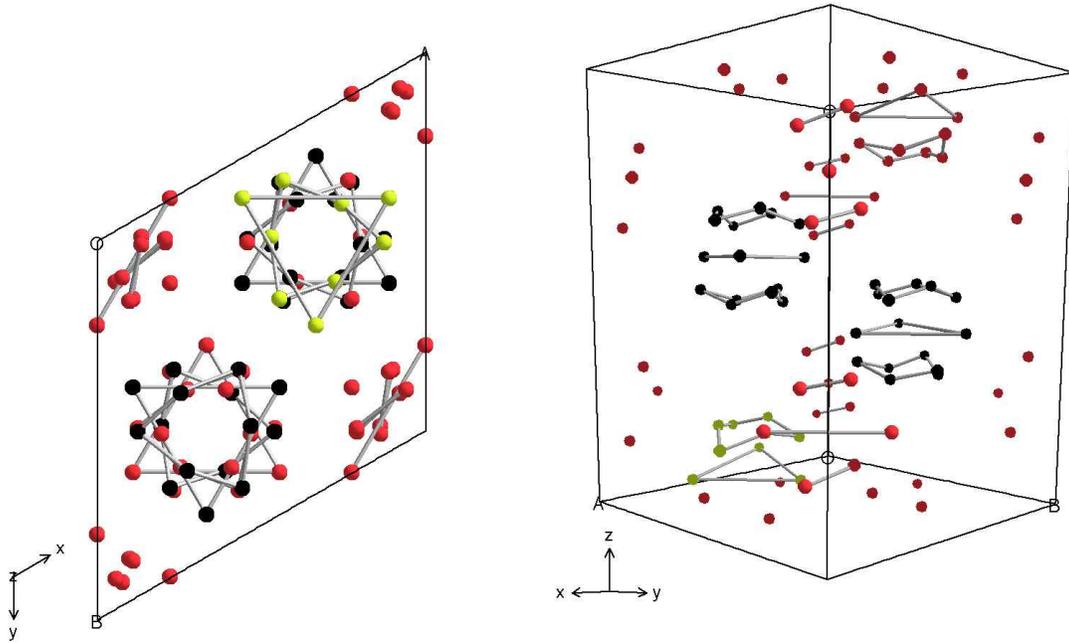


FIG. 9.5 – Maille élémentaire de V_{15} , dans la description hexagonale ; elle contient deux molécules complètes, formées par les atomes dessinés en noir. Les atomes en clair, en bas de la maille (un triangle et un hexagone) représentent les atomes sélectionnés pour la discussion de la carte de la densité magnétique.

l'espace réciproque, \vec{R}_j est le vecteur de position de l'atome j et W_j est le terme Debye-Waller qui exprime l'agitation thermique du noyau. La maille élémentaire de V_{15} , dans la description hexagonale, est donnée dans la Fig. 9.5, à gauche la vue dessus, à droite la vue de côté. On distingue deux molécules complètes, formées par les atomes en noirs. Pour la discussion de la carte d'aimantation présentée plus loin, nous avons sélectionné le triangle et l'hexagone en bas de la maille (les atomes clairs).

9.3.2 Les facteurs de structure magnétique

Les facteurs de structure magnétique représentent la transformée de Fourier de la distribution de moment magnétique dans l'échantillon ; il est alors intéressant de les mesurer pour trouver ensuite la densité de moment magnétique par transformée de Fourier inverse. Le facteur de structure magnétique est donné par :

$$F_M^{hkl} = \sum_j m_j^\perp f_j(\vec{G}_{hkl}) \exp[2\pi i(\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_j)] \exp(-W_j), \quad (9.9)$$

où la somme s'étend sur tous les atomes j de la maille élémentaire. \vec{G}_{hkl} , \vec{R}_j , W_j ont été définis dans l'éq. 9.8, $f_j(\vec{G}_{hkl})$ est le facteur de forme magnétique de l'atome j (la transformée de Fourier de la densité magnétique des couches électroniques incomplètes) et m_j^\perp est la composante du moment magnétique de l'atome j , perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{G}_{hkl} .

Les neutrons interagissent avec la distribution des noyaux (collisions) décrite par les facteurs de structure nucléaire et avec l'arrangement des moments dans l'échantillon décrit par les facteurs de structure magnétique. L'intensité du faisceau diffracté est donnée dans le cas d'un cristal centrosymétrique (F_M, F_N réels) :

$$I_\pm^{hkl} = (F_N^{hkl})^2 + (F_M^{hkl})^2 \sin^2 \alpha \pm 2 \sin^2 \alpha F_N^{hkl} F_M^{hkl}, \quad (9.10)$$

où α est l'angle entre la direction du champ appliqué à l'échantillon (saturé) et la direction de diffraction $[hkl]$; I_+ et I_- représentent les intensités en faisceau polarisé (+) et (-) respectivement. La méthode du *flipping ratio* consiste à mesurer le rapport de ces deux intensités, corrigées du bruit de fond :

$$R_{hkl} = \frac{\gamma_{hkl}^2 + 2\gamma_{hkl} + \sin^{-2}\alpha}{\gamma_{hkl}^2 - 2\gamma_{hkl} + \sin^{-2}\alpha}, \quad (9.11)$$

où $\gamma_{hkl} = F_M^{hkl}/F_N^{hkl}$. La mesure de R_{hkl} nous permet ensuite de déterminer les quantités γ_{hkl} :

$$\gamma_{hkl} = \frac{R_{hkl} + 1}{R_{hkl} - 1} \pm \sqrt{\left(\frac{R_{hkl} + 1}{R_{hkl} - 1}\right)^2 - \frac{1}{\sin^2 \alpha}} \quad (9.12)$$

Pour un rapport R_{hkl} il existe deux valeurs possibles de γ_{hkl} , mais seulement une d'entre elles a une réalité physique. En pratique, l'éq. 9.12 est plus complexe car elle doit tenir compte des imperfections instrumentales (extinction, dépolarisation du faisceau par l'échantillon, ...). Une fois les facteurs γ_{hkl} et F_N^{hkl} connus, les facteurs F_M^{hkl} peuvent être déterminés. Notons que la composante de Fourier $[000]$ ne peut pas être déterminée directement, car le détecteur devrait être positionné dans le faisceau direct. Elle est néanmoins mesurée par des mesures d'aimantation statique, dans le même champ que celui appliqué dans l'expérience de diffraction de neutrons. Par exemple, pour V_{15} , $F_M^{000} = 2 \mu_B$, car il existe deux molécules par maille.

9.3.3 La carte de densité du moment magnétique

La mesure des facteurs de structure magnétique nous donne accès à la densité d'aimantation $M(x, y, z)$. On distingue trois méthodes pour réaliser cette étape. La 1^{re} consiste à calculer la carte magnétique à partir de la somme des facteurs F_M^{hkl} mesurés (transformée de Fourier inverse). La 2^e méthode utilise un ajustement des

facteurs expérimentaux F_M^{hkl} avec des formules analytiques; l'ajustement donne le moment sur chaque site magnétique. La 3^e utilise la méthode de *l'entropie maximale* MAXENT [Papoular90, Schleger97] : on suppose une distribution initiale équiprobable (constante) du moment magnétique et les facteurs F_M calculés sont comparés avec les facteurs expérimentaux. Une autre distribution est proposée, afin de réduire l'écart moyen, calculé avec le test χ^2 , entre les facteurs calculés et expérimentaux. Le seul calcul de l'écart moyen ne serait pas suffisant pour assurer la convergence du calcul, vu le grand nombre de configurations possibles dans l'espace des paramètres. Il est *naturel* de choisir la configuration qui *maximise* l'entropie. Le calcul converge vers une configuration finale s'il implique la croissance de la fonction entropie – écart moyen : $\alpha S - \chi^2/2$, où α est un paramètre d'ajustement qui dépend de l'affinement de la carte. La configuration finale nous donne l'ordre magnétique dans la maille élémentaire et la valeur maximale de l'entropie correspondant à cet ordre.

Nous allons présenter les résultats obtenus avec la méthode MAXENT, de loin la plus performante. Au sein de l'Institut Laue-Langevin il existe des programmes performants de calcul, capables de calculer et visualiser la carte de densité obtenue. Dans les Figs. 9.6, 9.7 et 9.8 sont présentées plusieurs coupes de la maille élémentaire hexagonale de V_{15} où le moment magnétique est donné par des contours de valeur constante, exprimée en magnétons de Bohr. La température de mesure a été de 100 mK. Nous avons mis l'accent sur les raies de diffraction dans le plan horizontal ce qui nous a permis d'avoir une résolution améliorée dans le plan xy , mais une faible résolution suivant z . Pour cela, dans une coupe perpendiculaire à l'axe z , il est aussi possible de voir les densités d'aimantation des coupes voisines. Nous avons sélectionné la 1^{re} moitié de la maille (z petit) pour mettre en évidence la distribution du moment sur les atomes V représentés en clair dans la Fig. 9.5. Les atomes V_1 de l'hexagone supérieur sont notés sur chaque figure, les atomes V_2 sont liés avec les atomes V_1 par un fort couplage antiferromagnétique (trait en gras). Les trois atomes restant sont les atomes V_3 qui forment le triangle situé entre les deux hexagones d'une molécule.

La Fig. 9.6 présente la densité d'aimantation dans une coupe horizontale au niveau du triangle formé par les atomes V_3 , en bas – vue latérale, en haut – vue de dessus. La densité d'aimantation devient notable dans la proximité des atomes de V_3 ; elle est également distribuée sur les trois sommets et atteint des valeurs maximales d'approximativement $+0,05 \mu_B$. Normalement, le moment magnétique attendu sur chaque sommet est de $1/3 \mu_B$, le tiers part du moment d'un triangle de spin total $1/2$. Vu notre faible résolution selon la direction verticale, il est difficile de faire une somme de la densité magnétique obtenue dans un volume autour d'un sommet, mais il est très probable que le résultat soit en accord avec l'image d'un triangle de spin $1/2$ distribué.

La densité d'aimantation mesurée au niveau de l'hexagone formé par les atomes V_1 et V_2 est présentée dans la Fig. 9.7, sous la forme d'une coupe parallèle au plan

xy : en bas – vue latérale, en haut – vue de dessus. La faible résolution en z fait qu'on observe des traces de la densité d'aimantation d'autres coupes, dans la coupe sélectionnée. Toutefois, la densité d'aimantation au niveau de l'hexagone est nulle. Si l'hexagone était un antiferromagnétique classique, la mesure de la carte de densité aurait montré un moment fort sur chacun des six atomes, avec une alternance de signe. L'absence d'aimantation montre sans aucune doute la formation d'un état singulet $S = 0$, enchevêtré sur les six atomes de V.

Enfin, nous remarquons l'existence d'une densité d'aimantation importante, localisée entre deux molécules V_{15} , présentée dans la Fig. 9.8 (à droite). Vue de dessus (Fig. 9.8 gauche), cette anomalie est localisée sur l'axe de symétrie de la molécule. Il est difficile de croire à la réalité d'une telle densité, d'autant plus qu'elle est négative, *i.e.* opposée au champ magnétique appliqué vers le haut (+z). Cette anomalie est probablement due à une méconnaissance des positions atomiques à basses températures, essentiellement des atomes de H (qui participent au calcul de F_N^{hkl}) ou aux problèmes d'extinction de certaines raies de diffraction (cristal trop parfait). Les problèmes ont été reconsidérées dans une nouvelle expérience de diffractions de neutrons non-polarisés sur un diffractomètre à quatre cercles. Elle a été effectuée sur le spectromètre à neutrons chauds D9 à l'ILL, à une température de 15 K, pour affiner au mieux la structure nucléaire. Cette expérience est en cours d'analyse.

Mis à part ce problème, la carte de la densité de moment magnétique est en accord avec le résultat attendu : un triangle frustré, encadré par deux hexagones de spin zero.

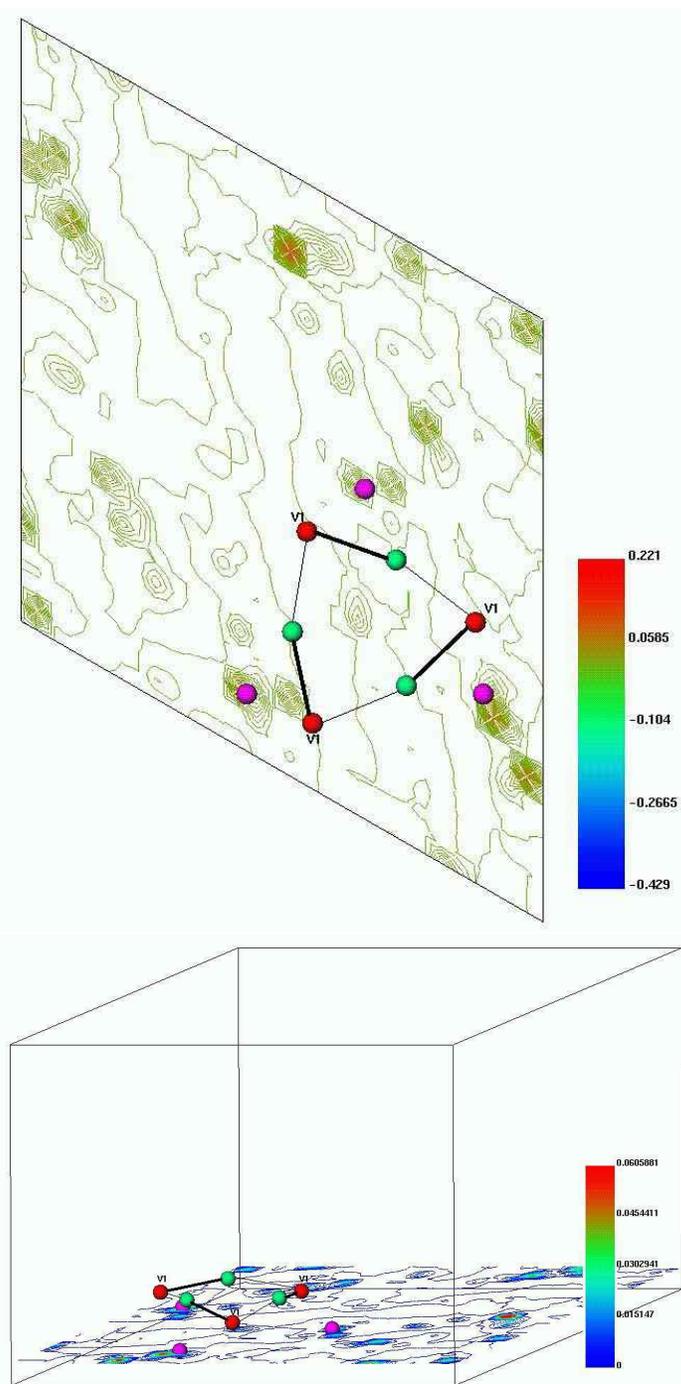


FIG. 9.6 – Coupe horizontale au niveau du triangle formé par les atomes V_3 : en haut – vue dessus, en bas – vue latérale. La densité d'aimantation est importante autour des atomes du triangle ; elle a la même valeur, positive, aux trois sommets du triangle. Le champ est positif, parallèle à l'axe z .

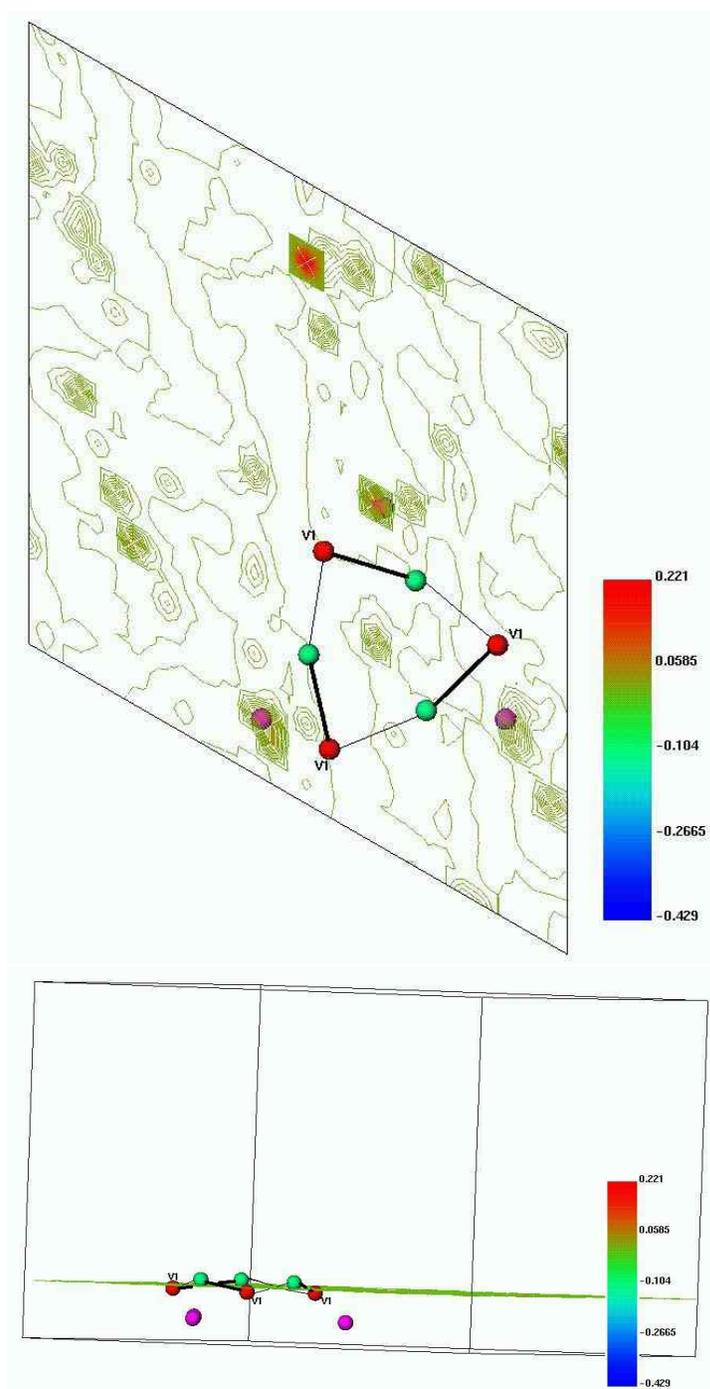


FIG. 9.7 – Coupe horizontale au niveau de l'hexagone formé par les atomes V_1 et V_2 : en haut – vue de dessus, en bas – vue latérale. La densité d'aimantation est nulle sur chaque atome, ce qui montre l'existence d'un état singulet, enchevêtré, de spin total zero.

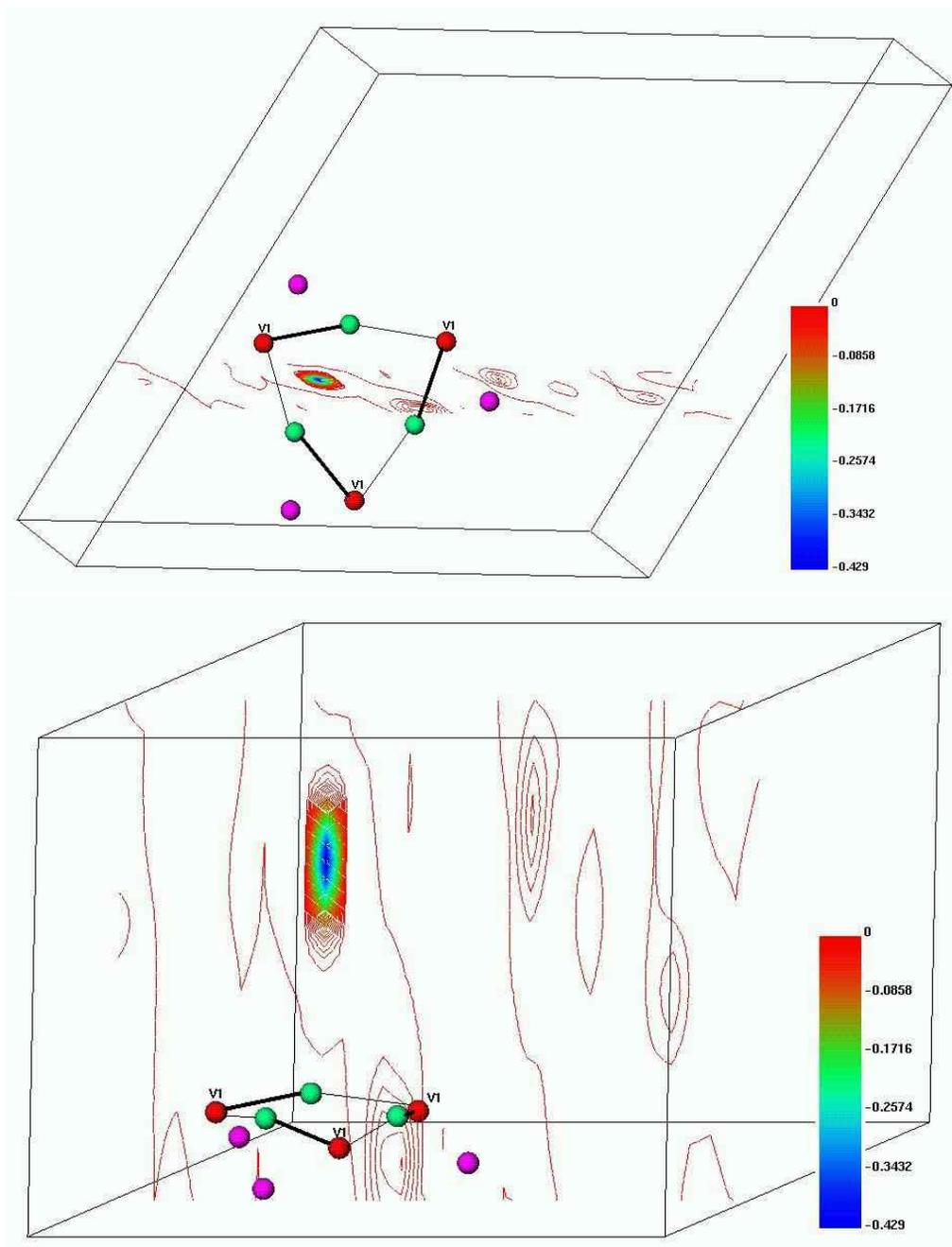


FIG. 9.8 – Vues de dessus (gauche) et latérale d'une coupe passant au milieu d'une molécule. On distingue une densité anormale d'aimantation assez importante, négative, i.e. opposée au champ appliqué et, surtout, localisée entre deux molécules ce qui est difficile à concevoir. Cette densité peut être due, p. ex., à une méconnaissance des positions atomiques à basse température ou aux problèmes d'extinction de certaines raies de diffraction (cristal trop parfait).

Chapitre 10

Effet de l'environnement sur le spin $1/2$ de V_{15}

Nous avons vu comment se forme le spin total $1/2$ dans la molécule V_{15} à travers les couplages antiferromagnétiques entre les 15 spins. La molécule est équivalente à un système à deux niveaux, qui ne présente pas de barrière d'anisotropie entre les deux états possibles. Le moment magnétique résultant est alors très sensible à l'environnement des spins électroniques, notamment les spins nucléaires des ions V et les phonons. Afin de comprendre l'effet de cet environnement sur la physique d'un système à deux niveaux, nous avons d'abord étudié le comportement magnétique de la molécule en conditions d'équilibre (processus lents) et ensuite en conditions hors d'équilibre (processus rapides).

10.1 Processus d'aimantation à l'équilibre

L'étude du comportement sous champ magnétique de V_{15} , ou d'un aimant moléculaire en général, nous fournit des informations très utiles pour la compréhension de propriétés physiques du système moléculaire. Par exemple, on peut caractériser les liaisons chimiques entre les ions magnétiques, le spin total réalisé par ces liaisons et l'anisotropie. Nous avons effectué des mesures d'aimantation en champ statique sur un monocristal (ou plusieurs monocristaux) de V_{15} afin de caractériser les propriétés à l'équilibre thermodynamique. L'installation (un magnétomètre à extraction), située au Lab. L. Néel, permet d'appliquer des champs très forts, jusqu'à 16 T et de refroidir l'échantillon jusqu'à 1,5 K. Nous avons aussi inséré dans l'installation un cryostat à dilution, qui nous a permis de descendre en température jusqu'à 100 mK. Nous soulignons ici que V_{15} ne présente pas de barrière d'anisotropie (fait montré par nos mesures) et les niveaux d'énergie sont peuplés suivant la loi de Boltzmann; l'échantillon est donc à l'équilibre thermodynamique à tout moment. Ce n'est pas

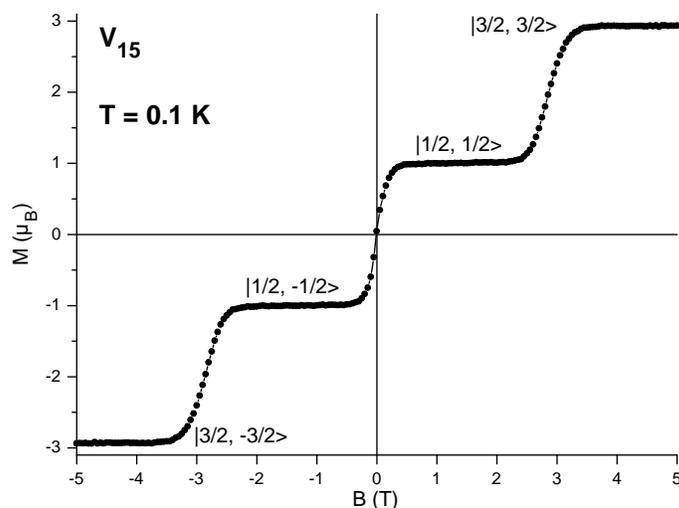


FIG. 10.1 – Courbe d'aimantation de V_{15} à 100 mK. Le processus d'aimantation est réversible et montre trois sauts, à $\pm 2,8$ T et en champ nul. Le système se comporte comme un triangle frustré (voir aussi Fig. 9.3) formé de 3 spins $1/2$: en champ forts le triangle est saturé dans un état de spin $3/2$; en champ faible, il est dans un état de spin $1/2$.

toujours le cas, comme p. ex. dans un champ balayé à grande vitesse ou dans d'autres conditions expérimentales spécifiques, comme nous allons le voir dans 10.2.

Une courbe typique d'aimantation de V_{15} est présentée dans la Fig. 10.1, mesurée à 100 mK. Le processus est réversible et montre trois sauts d'aimantation, en très bon accord avec le diagramme d'énergie d'un triangle frustré, montré dans la Fig. 9.3. En champ fort et négatif, la molécule est saturée à un moment magnétique de $-3 \mu_B$ qui correspond à un état de spin $S = 3/2$ et $S_z = -3/2$. Dans un champ de $-2,8$ T, le système passe dans un état de spin $S = 1/2$ et $S_z = -1/2$; le saut est dû au changement brusque du niveau fondamental, visible sur la Fig. 9.3. Un autre changement du fondamental survient un champ nul, quand le système saute dans l'état $S_z = +1/2$. À $+2,8$ T, la molécule devient à nouveau saturée, dans l'état $S = 3/2$ et $S_z = +3/2$. Il est très important de noter que les courbes mesurées sur un *seul* monocristal ou sur *plusieurs* monocristaux désorientés sont *identiques*. Cela signifie que le système ne présente pas de barrière d'anisotropie et que les spins suivent la direction du champ appliqué. Le même type de mesures, mais à plusieurs températures, sont représentées dans la Fig. 10.2. Au fur et à mesure que la température augmente, les niveaux excités sont de plus en plus peuplés et le moment magnétique, qui est la moyenne thermique des projections S_z de chaque niveau, présente des sauts de moins en moins raides. À 0,7 K, les trois sauts discutés plus haut, deviennent difficilement séparables.

Dans le cadre du modèle présenté plus haut (V_{15} – un triangle formé de trois

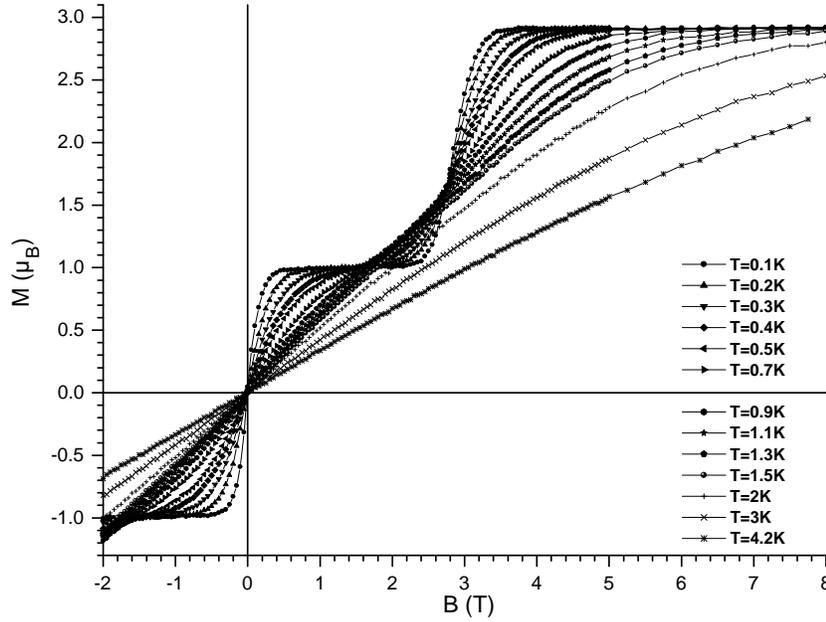


FIG. 10.2 – Courbes d'aimantation, à différentes températures. Quand la température augmente, les sauts deviennent de moins en moins raides, dû au peuplement des niveaux excités, avec des projections S_z différentes.

spins effectifs $1/2$), il est possible d'évaluer le moment magnétique en fonction du champ et de la température. L'aimantation est donnée par l'éq. 9.6 et peut être calculée pour toute valeur et orientation du champ et des couplages. Dans le cas isotrope, l'éq. 9.6 se simplifie et l'aimantation est donnée par la moyenne thermique des projections S_z des huit niveaux d'énergie :

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\sinh \frac{3L}{2T} + \frac{1}{3} \sinh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})}{\cosh \frac{3L}{2T} + \cosh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})}, \quad (10.1)$$

avec $g = 2$ et μ_B le magnéton Bohr. Le moment magnétique sature à $3\mu_B$ quand $S_z = 3/2$. Dans cette formule, T représente l'énergie thermique et $L = g\mu_B B_L$ le champ longitudinal (comme il n'y a pas d'anisotropie, on définit la direction du champ appliqué comme l'axe z). En même temps, l'éq. 10.1 nous permet de calculer la susceptibilité dM/dL et sa limite en champ nul (la susceptibilité initiale) :

$$\chi = \frac{1}{2T} \frac{3 \cosh \frac{3L}{2T} + \frac{1}{3} \cosh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})}{\cosh \frac{3L}{2T} + \cosh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})} - \frac{3}{2T} \left[\frac{\sinh \frac{3L}{2T} + \frac{1}{3} \sinh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})}{\cosh \frac{3L}{2T} + \cosh \frac{L}{2T} (1 + 2e^{-3J_0/2T})} \right]^2 \quad (10.2)$$

et

$$\chi_0 = \frac{1}{6T} \frac{5 + e^{-3J_0/2T}}{1 + e^{-3J_0/2T}}. \quad (10.3)$$

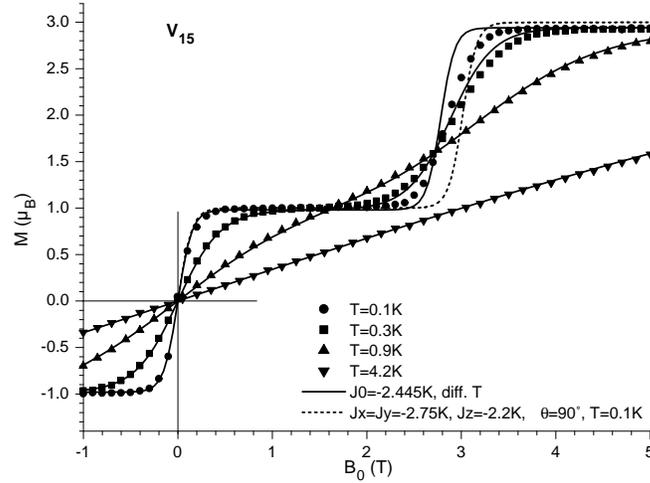


FIG. 10.3 – Ajustement des courbes expérimentales à différentes températures avec le modèle 10.1 (triangle effectif). L'accord est très bon, pour un couplage isotrope $J_0 = -2,445$ K (courbes continues); on note quand même qu'à basse température le saut à $\pm 2,8$ T est plus large que celui calculé. Dans le cas anisotrope (tirets) $J_x = J_y = -2,75$ K, $J_z = -2,2$ K et un champ appliqué dans le plan du triangle, l'ajustement de la courbe à 100 mK, donne un saut légèrement déplacé, mais toujours plus raide que l'expérience.

Nous avons utilisé ces formules pour ajuster les courbes d'aimantation et pour obtenir le couplage effectif J_0 [Chiorescu00c]. Le résultat est donné dans la Fig. 10.3. Les points sont les données expérimentales et les courbes continues représentent l'ajustement avec l'éq. 10.1. On obtient un très bon accord pour

$$J_0 = -2,445 \text{ K.} \quad (10.4)$$

Néanmoins, on note un écart entre le modèle du triangle frustré et l'expérience, au niveau du saut en champ fort. Le saut calculé est plus raide que le saut expérimental qui a une largeur d'approximativement 0,8 T; cette largeur ne peut pas être due au champ dipolaire moyen, de l'ordre de 10 mT, créé par les molécules voisines, beaucoup trop petit pour expliquer ce désaccord. La largeur importante du saut en champ fort peut être due aux interactions antisymétriques Dzyaloshinsky-Moriya, qui couplent les états de spin $3/2$ et $1/2$. Ce couplage a comme effet immédiat de lever la dégénérescence entre les niveaux des états $|1/2, \pm 1/2\rangle$ et $|3/2, \pm 3/2\rangle$ (voir la Fig. 9.3) et le changement du niveau fondamental devient ainsi moins brusque. Dans la Fig. 10.3 nous présentons aussi un ajustement avec le modèle plus général (l'éq. 9.6) des couplages anisotropes avec : $J_x = J_y = -2,75$ K, $J_z = -2.2$ K et un champ appliqué dans le plan du triangle. Le saut en champ fort est légèrement déplacé vers des champs plus forts, mais il reste toujours plus raide que le saut expérimental.

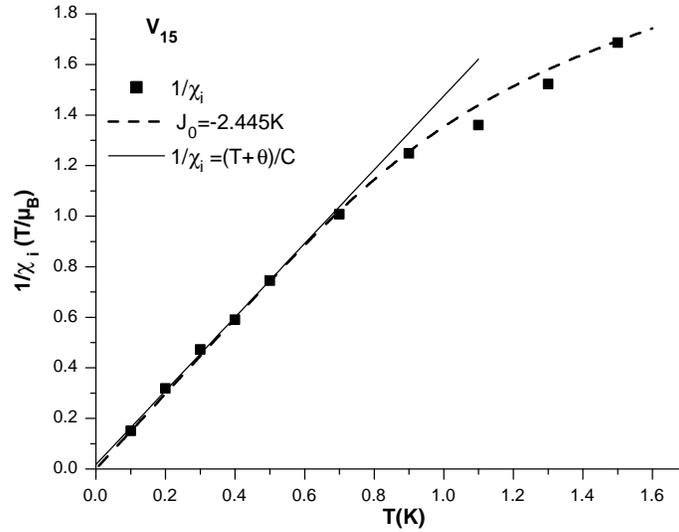


FIG. 10.4 – Inverse de la susceptibilité initiale (carrés) en fonction de la température, ajusté avec l'éq. 10.3 pour $J_0 = -2,445$ K (tirets) et avec une loi de Curie-Weiss avec $\theta = 12$ mK et $C = 0,686 \mu_B K/T$. La valeur de C correspond à un moment effectif de $1,75\mu_B$ ($S = 1/2$).

Nous avons ensuite comparé, dans la Fig. 10.4, la susceptibilité initiale donnée par l'éq. 10.3 (tirets) avec les valeurs obtenues à partir des mesures d'aimantation ; à nouveau on remarque un très bon accord pour $J_0 = -2,445$ K, le couplage isotrope dans un triangle frustré. La droite dans la Fig. 10.4 représente un ajustement avec la loi de Curie-Weiss qui donne une température $\theta \approx 12$ mK, équivalente à un ordre de type antiferromagnétique. Comme θ est de l'ordre de l'énergie dipolaire, nos mesures montrent alors que le couplage dipolaire crée dans V_{15} un ordre de type antiferromagnétique, aux températures plus basses qu'une dizaine de mK. Dans la théorie du paramagnétisme classique la constante C est égale à $\mu_{\text{eff}}^2/3k_B$, où μ_{eff} est le moment magnétique effectif de toute la molécule. Avec $C = 0,686$ nous trouvons $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} = 1,75\mu_B$, en bon accord avec l'hypothèse d'un spin total $S = 1/2$. Dès que la loi de Curie-Weiss n'est plus valable ($T > 0,7$ K), l'agitation thermique devient dominante par rapport au couplage antiferromagnétique J_0 et les trois spins $s = 1/2$ sont découplés. Cela implique une augmentation du moment effectif de la molécule.

La variation thermique du moment effectif $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_B T \chi_0}$ est représentée dans la Fig. 10.5 (carrés) avec l'évolution de μ_{eff} calculée dans le modèle du triangle de 3 spins effectifs, *i.e.* χ_0 donnée par l'éq. 10.3 (courbe continue). Dans l'insert, un agrandissement de la zone à basses températures nous montre un moment effectif de $1,75 \mu_B$: la molécule a un spin total $1/2$ et tous les spin électroniques des 15 ions

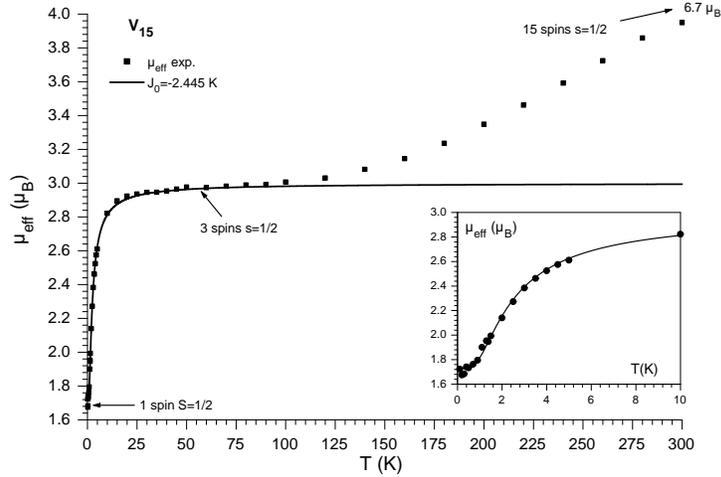


FIG. 10.5 – Variation thermique expérimentale du moment effectif de V_{15} , donné par $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k_{\text{B}}T\chi_0}$, ensemble avec l'évolution calculée dans le modèle d'un triangle formé de 3 spins $1/2$. À très basse température (insert) les spins sont ordonnés et la molécule présente un spin $1/2$ ($1,75 \mu_{\text{B}}$); ensuite l'agitation thermique libère les trois spins effectifs et le moment passe à $3 \mu_{\text{B}}$. Pour des températures encore plus grandes, les couplages forts entre les spins des hexagones sont affaiblis, et le moment augmente vers $6,7 \mu_{\text{B}}$ qui correspond à 15 spins $1/2$ indépendants.

de V fluctuent de manière cohérente, comme un tout. Le couplage frustré J_0 entre les 3 spins *effectifs* $1/2$ est dominant. Quand $T > 0,7 \text{ K}$, le moment magnétique commence à augmenter considérablement, signe que l'agitation thermique libère, petit à petit, les 3 spins effectifs. Le moment sature à une valeur d'environ $3 \mu_{\text{B}}$ qui correspond à 3 spins $1/2$ indépendants, comme nous montre la formule :

$$\mu_{\text{eff}}^2 = n\mu_{\text{in}}^2 = 3k_{\text{B}}T\chi_0, \quad (10.5)$$

où μ_{eff} est le moment effectif de la molécule, n est le nombre d'entités fluctuantes (identiques) qui composent la molécule et μ_{in} est le moment effectif de chaque entité. Expérimentalement, nous observons une croissance forte du moment effectif quand la température dépasse $\approx 100 \text{ K}$. Le moment tend vers $6,7 \mu_{\text{B}}$, la valeur maximale pour un système de 15 spins $1/2$. Cette augmentation est due au fait que l'agitation thermique vainc les couplages antiferromagnétiques entre les spins $1/2$ formant les hexagones externes (Fig. 9.2) et les spins fluctuent de manière indépendante.

Nous allons nous concentrer maintenant sur la région des basses températures, où la molécule V_{15} présente un spin total $1/2$.

10.2 Dissipation et décohérence en regime hors d'équilibre

À basses énergies – température et champ magnétique – la molécule de V_{15} présente un spin total $1/2$ avec seulement deux états possibles ; c'est donc un *système à deux niveaux*. La différence majeure entre cette molécule, à bas spin, et les autres molécules, à haut spin, consiste dans l'absence de la barrière d'anisotropie entre les deux positions du spin, $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. Les phénomènes de relaxation sont ainsi beaucoup plus rapides et beaucoup plus sensibles à l'action de l'environnement sur le spin de la molécule. La petite valeur du spin implique aussi un très faible couplage dipolaire entre les molécules, ce qui donne encore plus d'importance à l'environnement formé des phonons et des spins nucléaires ($I = 7/2$ pour V). Il nous semble alors que la molécule V_{15} est un système particulièrement adapté à l'étude de l'effet de l'environnement sur la physique quantique d'un spin électronique.

10.2.1 Mesures d'aimantation en régime hors d'équilibre

Les mesures d'aimantation présentées auparavant sont des courbes réversibles, spécifiques d'un système sans barrière. En particulier, le saut en champ nul, illustré dans les Figs. 10.1 et 10.2, obéit correctement à une loi en tangente hyperbolique, fait tout à fait normal pour un système des spins en équilibre. Nous avons étudié plus en détail l'évolution du saut en champ nul, dans des conditions hors d'équilibre, à grande vitesse de balayage du champ externe. Pour cela nous avons utilisé la technique de micro-SQUID, décrite dans chap. 4.

L'étude systématique de l'évolution en champ (cycles d'hystérésis) et en temps (relaxations) du moment magnétique de V_{15} [Chiorescu00b, Chiorescu00c, Chiorescu00d] montre un fort couplage entre le spin total de la molécule et son environnement. Dans la Fig. 10.6 sont présentés quelques cycles d'hystérésis mesurés à 0,1 K et pour trois vitesses de balayage (haut) et à trois températures pour une vitesse de balayage donnée (bas). On remarque l'apparition d'une ouverture dans les cycles d'hystérésis à grande vitesse de balayage, par rapport aux courbes d'équilibre, présentées auparavant. L'ouverture du cycle est caractérisée par un plateau d'aimantation approximativement constante, qui dépend beaucoup de la vitesse de balayage et de la température. Le comportement d'équilibre est retrouvé quand la vitesse de balayage est réduite considérablement (courbe en pointillés, en haut, Fig. 10.6).

Sur une courbe d'aimantation nous pouvons distinguer trois zones différentes. Supposons l'échantillon saturé à $-1\mu_B$ ($S = 1/2$) dans un champ négatif. Quand le champ est diminué vers zero, la courbe d'aimantation présente des valeurs plus importantes du moment magnétique, par rapport à la courbe d'équilibre. La température du système des spins est donc plus basse que celle du cryostat, comme

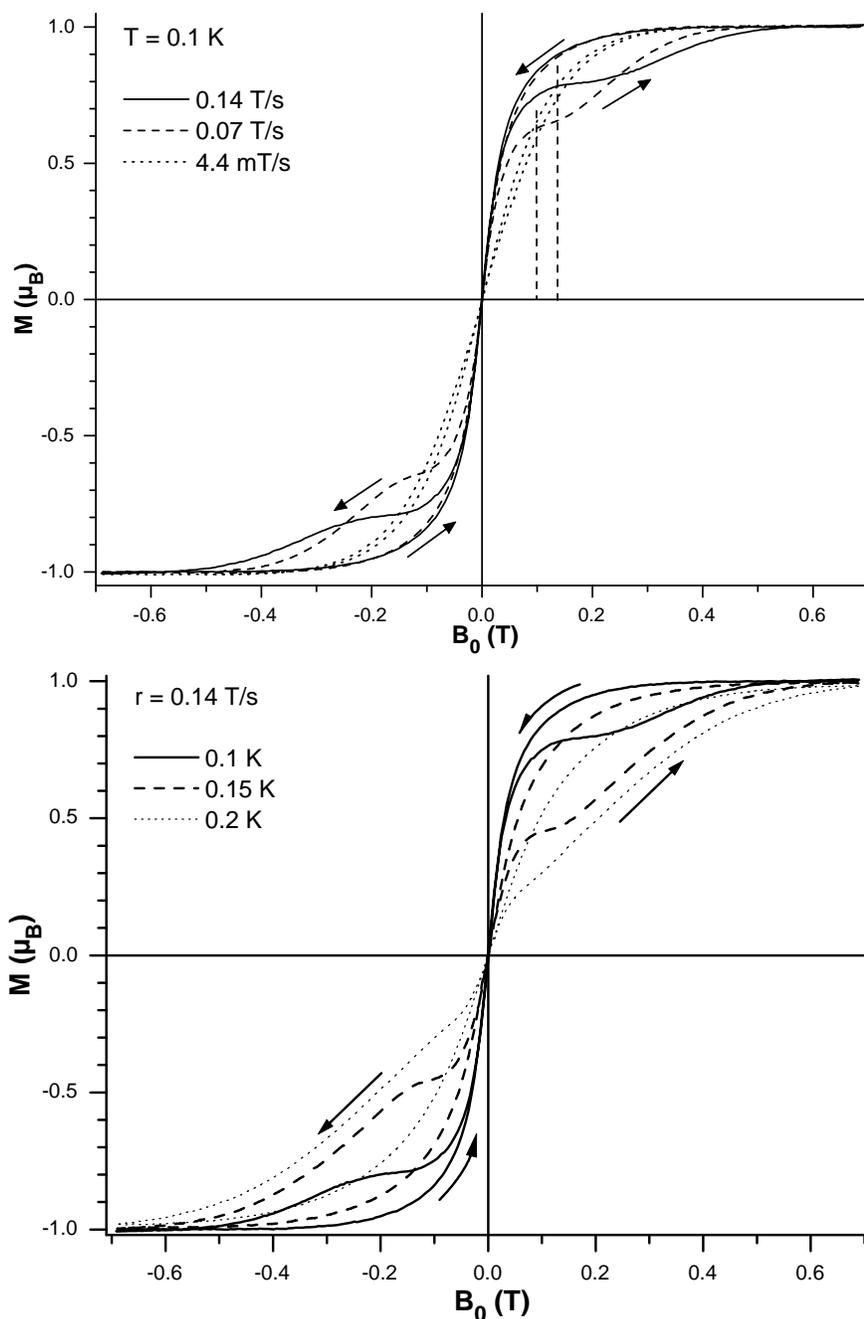


FIG. 10.6 – Cycles d'hystérésis mesurés à température constante et différentes vitesses de balayage (haut) et à vitesse constante et différentes températures (bas). Le sens du balayage est indiqué par les flèches. L'ouverture des cycles est due au couplage spin-phonon ; on note l'apparition d'un plateau d'aimantation constante qui intersecte la courbe d'équilibre (en pointillés, en haut), comme le montrent les lignes verticales.

dans une expérience de refroidissement adiabatique. En champ nul le moment magnétique est nul et dans des petits champ positifs, la température des spins reste toujours plus basse qu'à l'équilibre. Après cette 1^{re} partie, la courbe d'aimantation entre dans une zone d'aimantation approximativement constante, où la hauteur et la longueur du plateau dépend des conditions expérimentales. Le plateau monte en position et devient plus long quand la vitesse de balayage augmente (à température constante) ou quand la température diminue (à vitesse constante), conditions favorables à l'apparition d'un régime hors d'équilibre.

Dans le cas des molécules à grand spin, nous avons vu que la hauteur d'un saut tunnel diminue quand la vitesse augmente (voir Fig. 7.9), *i.e.* la position du plateau d'aimantation diminue. En effet, quand la vitesse de balayage augmente, l'effet tunnel a moins de temps pour renverser le spin, fait aussi montré par la formule de la probabilité P_{LZS} (le mécanisme Landau-Zener-Stückelberg) sans environnement. L'évolution du plateau dans le cas de V_{15} , présentée plus haut, est donc opposée à cette description, comme le montre la Fig. 10.6. Pour comprendre ce comportement, nous devons voir comment agit l'environnement sur la molécule de V_{15} .

L'environnement est constitué, principalement, du bain de phonons et du bain de spins nucléaires. L'effet de l'environnement sur l'anticroisement des niveaux d'énergie en champ nul est schématisé dans la Fig. 10.7. Le bain de phonons joue le rôle d'un réservoir d'énergie d'où un spin électronique peut prendre ou donner une énergie $\Delta_H = \hbar\omega$ chaque fois qu'il passe d'un niveau à l'autre. L'écart d'énergie $\Delta_H = \sqrt{\Delta_0^2 + (2\mu_B B_0)^2}$ est obtenu par la diagonalisation de l'hamiltonien d'un système à deux niveaux (l'éq. 6.9). Dans le cas de V_{15} l'écart Δ_0 en champ nul, entre les états $(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$ et $(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$, peut avoir plusieurs origines. Les interactions Dzyaloshinsky-Moriya dans la molécule V_{15} (eq. 9.7) peuvent créer un anticroisement de quelques dizaines de mK, de même qu'une composante transverse quasi-statique du champ hyperfin sur le spin électronique de l'ion V. Dans [Carter77], le champ créé par le spin électronique sur le noyau V^{51} ($I = 7/2$) est évalué à $H_{\text{eff}} = 11,2 \text{ T}/\mu_B$. Ainsi, le champ hyperfin vu par un ion V^{IV} avec $s = 1/2$ est :

$$H_{\text{hyp}} = IH_{\text{eff}}\mu_N/\mu_B = 0.02 \text{ T}. \quad (10.6)$$

Le champ hyperfin fluctue rapidement, à l'échelle du temps caractéristique T_2 – le temps de relaxation transverse nucléaire associé aux interactions dipolaires entre les noyaux – mais il peut avoir une moyenne non-nulle, avec une composante transverse qui génère un écart en champ appliqué nul.

L'effet du champ hyperfin sur les niveaux d'énergie du spin $S = 1/2$ est schématisé dans la Fig. 10.7 par un bruit aléatoire superposé aux deux niveaux d'énergie. L'élargissement des niveaux ainsi obtenu est donné par le couplage hyperfin $\xi_0 = A \vec{I} \cdot \vec{S}$ avec $A \approx 10 \text{ mK}$ [Carter77]. Cet élargissement définit aussi la fenêtre d'énergie $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ des phonons absorbés ou émis par le système de spins, pour

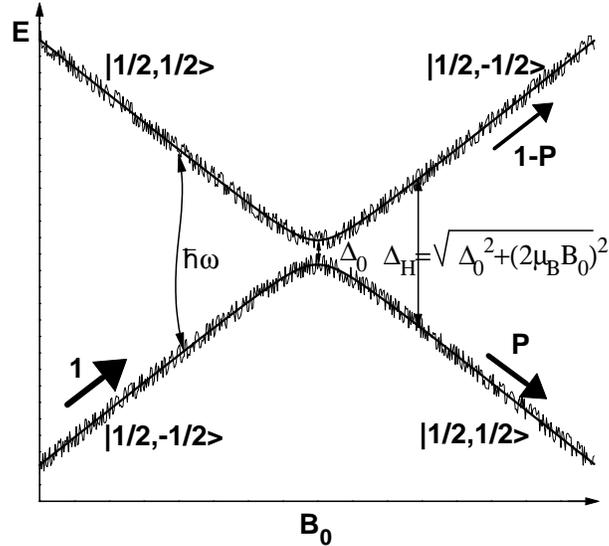


FIG. 10.7 – Schéma des niveaux d'énergie en fonction du champ. Le champ hyperfin créé un élargissement des niveaux, tandis que l'absorption/l'émission des phonons change l'état de polarisation du spin. Avant l'anti-croisement, le spin est dans l'état $|1/2, -1/2 \rangle$; après, il se trouve dans l'état fondamental $|1/2, +1/2 \rangle$ avec une probabilité tunnel P . Dans le cas de V_{15} , $P \approx 1$ sans environnement, i.e. le spin suit adiabatement le champ externe.

un champ donné : $\hbar\omega = \Delta_H$ et $\Delta\omega = \xi_0$. Le schéma Fig. 10.7 montre aussi une caractéristique de la molécule V_{15} : l'écart en champ nul Δ_0 est du même ordre de grandeur, même plus grand, que l'élargissement ξ_0 , contrairement aux molécules à haut spin où, habituellement, $\Delta_0 \ll \xi_0$ (l'écart varie comme T^{α_S} , où T est un terme transverse de couplage, non-diagonal, dans l'hamiltonien de spin). L'absence d'une barrière d'anisotropie entre les deux niveaux d'énergie fait que, dans le cas de V_{15} , ces niveaux peuvent être couplés directement par les phonons, même pendant le passage en champ nul, si l'écart Δ_0 est du même ordre de grandeur que la température de mesure. Ces raisons font que la dynamique quantique des spins \vec{S} des molécules à bas spin est très différente de celle des spins des molécules à grand spin.

La Fig. 10.8 présente schématiquement l'effet de l'environnement sur l'effet tunnel du spin total d'une molécule, en fonction de la vitesse de balayage du champ externe. P représente la probabilité tunnel donnée par la fraction de spins qui retourne (éq. 7.15), P_{LZS} représente la probabilité tunnel dans le modèle de Landau-Zener-Stückelberg (l'éq. 2.16). Il est nécessaire d'appliquer une vitesse de balayage plus rapide que les fluctuations du bain, ici constitué des spins nucléaires et des phonons, pour que le spin soit considéré comme complètement isolé et que l'effet tunnel soit analogue au mécanisme LZS. Dans ce cas le processus n'est pas adiabatique, car seule une partie $P_{LZS} \ll 1$ du spin suit le champ. Les fluctuations du bain

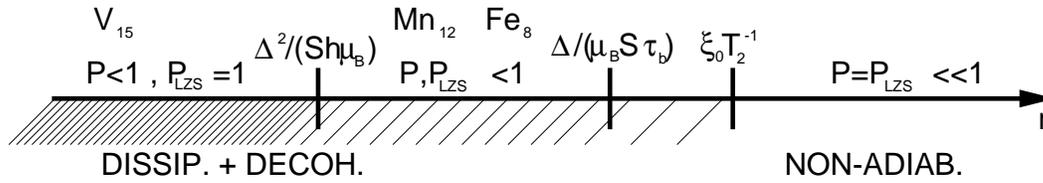


FIG. 10.8 – Représentation schématisée du couplage environnement - spin moléculaire pendant l'effet tunnel, en fonction de la vitesse de balayage du champ externe. On distingue trois régimes : vitesses plus rapides que les fluctuations des bains de spins nucléaires et de phonons, vitesses intermédiaires (régime caractéristique de Fe_8 et de Mn_{12}) et vitesses suffisamment lentes pour que le mécanisme LZS soit adiabatique (le cas de V_{15}). La densité des traits obliques suggère le rapport entre les mécanismes de dissipation-décohérence (dominants à basse vitesse) et le mécanisme LZS (dominant à très grande vitesse).

de spins nucléaires sont caractérisées par le rapport entre le champ hyperfin moyen et le temps T_2 de relaxation transverse. Pour «geler» les fluctuations du bain de phonons, le champ externe doit balayer l'écart tunnel dans un temps plus petit que le temps de relaxation du système couplé spin-phonon τ_b (éq. 10.17, mais dans le cas des systèmes avec une barrière il faut en plus tenir compte des processus Orbach d'activation thermique). Le rapport entre ces deux vitesses limites, des fluctuations des spins nucléaires et des phonons, respectivement, dépend de l'échantillon et des conditions expérimentales. Dans cette région, $P_{LZS} < 1$ (processus non-adiabatique) et $P < 1$ mais ils ne sont pas forcément égaux. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées avec succès dans cette région (p. ex. sur les molécules Fe_8 et Mn_{12}), mais il reste toutefois plusieurs aspects à éclaircir. Enfin, une 3^e vitesse limite est donnée par la condition de retournement adiabatique d'un spin isolé, $P_{LZS} = 1$, en dessous de laquelle l'environnement contrôle complètement le taux de transfert des spins d'un niveau à l'autre. Un exemple de système dans un tel régime est le complexe V_{15} présenté dans ce chapitre.

10.2.2 Couplage spin-phonons

En l'absence d'environnement, le comportement d'un spin dans un champ variable et le passage par un anti-croisement est décrit par le mécanisme de Landau-Zener-Stückelberg. Dans ce modèle, la hauteur d'un saut tunnel diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage, propriété vérifiée dans le cas des molécules à grand spin, mais en contradiction avec les observations faites sur V_{15} . Pour un spin 1/2, la probabilité LZS s'écrit :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_0^2}{4\hbar\mu_B r}\right) \quad (10.7)$$

et, pour des valeurs typiques de la vitesse de balayage $r = 0,1$ T/s et de l'écart en champ nul $\Delta_0 = 0,05$ mK, cette probabilité est égale à 1. Il faudrait des vitesses de balayage de l'ordre de 10^6 T/s pour que $P < 1$, vue la grande valeur de l'écart Δ_0 . Ainsi, dans la gamme de vitesse accessible expérimentalement, le couplage avec l'environnement, en l'occurrence le bain de phonons, est dominant. Dans ce qui suit, nous allons étudier le rôle du bain de phonons sur la valeur de P , interprétée ici comme un taux de transfert d'un niveau à l'autre.

Pour un champ externe B_0 donné, les deux niveaux d'énergie sont séparés par un écart $\Delta_H = \sqrt{\Delta_0^2 + (2\mu_B B_0)^2}$ (Fig. 10.7). Dans un champ fixe, la relaxation du système couplé spins-phonons est décrite par les équations de bilan [Abragam70] :

$$\begin{cases} -\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = P_{12}n_1 - P_{21}n_2 \\ \dot{n}_{\tau_{ph}} = -(n_{\tau_{ph}} - n_T)/\tau_{ph} - P_{12}n_1 + P_{21}n_2 \end{cases}, \quad (10.8)$$

où $n_{1,2}$ sont les populations de spin des deux niveaux, $P_{12,21}$ sont les probabilités de transitions entre les niveaux, τ_{ph} est le temps de relaxation du bain de phonons (sans le couplage avec les spins), T et T_{ph} sont les températures des phonons à l'équilibre avec le cryostat et hors d'équilibre, respectivement, et $n_T, n_{\tau_{ph}}$ sont les densités des phonons à l'équilibre et hors d'équilibre, respectivement.

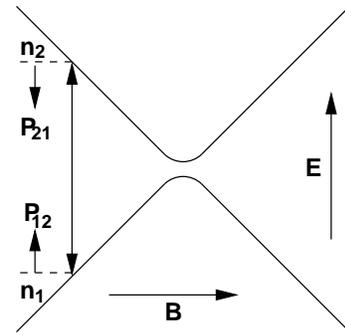
La notion de température de phonons est définie par l'intermédiaire du facteur p d'occupation des phonons, donné par la distribution de Bose-Einstein :

$$p_{\tau_{ph}} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T_{ph}}) - 1}. \quad (10.9)$$

Si les phonons dans l'échantillon sont à l'équilibre avec le milieu extérieur (le cryostat ou le porte-échantillon), leur température est égale à T – la température du cryostat. Dans le cas contraire, l'éq. 10.9 définit la «température» des phonons de pulsation comprise entre ω et $\omega + d\omega$. En même temps, il est possible de définir une température de spins, T_S , donnée par :

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{\Delta_H}{k_B T_S}\right). \quad (10.10)$$

De même, si le système des spins est à l'équilibre, $T = T_S$, sinon $T \neq T_S$. À propos de ces deux températures, il est connu qu'à basse température, la chaleur spécifique des phonons est beaucoup plus petite que celle des spins [Abragam70], ce qui fait que l'échange d'énergie entre les spins et les phonons ajuste rapidement T_{ph} à la valeur de T_S . On peut donc parler d'un seul système couplé spins-phonons, en contact avec le cryostat de température T .



La variation de T_{ph} est due à l'absorption ou à l'émission par le système de spins des phonons d'énergie $\hbar\omega = \Delta_{\text{H}}$. Le nombre des phonons par unité de volume dans une fenêtre d'énergie $\Delta\omega = \xi_0$ est donné par :

$$n_{T_{\text{ph}}} = \int_{\Delta\omega} p_{T_{\text{ph}}} \sigma(\omega) d\omega \quad , \quad \sigma(\omega) d\omega = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} d\omega, \quad (10.11)$$

où $\sigma(\omega) d\omega$ est le nombre des modes de vibration par unité de volume, v_s est la vitesse du son dans l'échantillon. Pour des valeurs typiques, p. ex. $v_s \approx 3000$ m/s, $T \approx 0,1$ K, $\Delta\omega \approx 10^2$ MHz, nous obtenons un nombre de phonons $n_{T_{\text{ph}}} V$ (V – le volume de la molécule) extrêmement petit, de l'ordre de $\approx 10^{-6} - 10^{-8}$ phonons/molécule. Ces phonons seront vite absorbés par le système de spins en relaxation, les températures s'égalisant $T_{\text{ph}} = T_s$, et le système couplé relaxe ensuite vers l'équilibre. À très basse température, cette absorption crée un trou dans la distribution en énergie des phonons à l'énergie $\hbar\omega = \Delta_{\text{H}}$, phénomène connu sous le nom de *phonon-bottleneck* («goulot d'étranglement des phonons») introduit par Van Vleck [Vleck41b, Stevens67]. Le phénomène de *phonon bottleneck* a été observé expérimentalement dans plusieurs sels paramagnétiques ([Hellwege68, Manenkov66] et réfs. incluses) à basses températures. Il est due à l'incapacité des phonons à rester en contact parfait (équilibre) avec le bain (cryostat) à travers, principalement, deux mécanismes de relaxation qui s'avèrent donc insuffisants [Vleck41b, Vleck41a] :

- ▶ couplage direct entre les phonons résonnants (dans le cas de V_{15} , $\hbar\omega = \Delta_{\text{H}}$) et le bain d'hélium (le cryostat dans notre cas) ;
- ▶ couplage anharmonique entre les phonons de différents énergies.

Les éqs. 10.8 nous permettent d'analyser quantitativement ce phénomène et de l'appliquer ensuite au modèle du système moléculaire V_{15} . Nous allons suivre la méthode présentée dans [Abragam70]. Pour $\Delta\omega$ petit, l'éq. 10.11 donne $n_{T_{\text{ph}}} = p_{T_{\text{ph}}} \Sigma$ avec $\Sigma = \sigma(\omega) d\omega$. Les probabilités de transition sont directement proportionnelles au nombre des phonons disponibles ($P_{12} = B' \Sigma p_{T_{\text{ph}}}$) et résultants ($P_{21} = B' \Sigma (p_{T_{\text{ph}}} + 1)$). Avec ces notations, les éqs. 10.8 s'écrivent sous la forme :

$$\begin{cases} \frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = B' \Sigma [-(2p_{T_{\text{ph}}} + 1)(n_1 - n_2) + N] \\ \dot{p}_{T_{\text{ph}}} = -\frac{(p_{T_{\text{ph}}} - p_T)}{\tau_{\text{ph}}} + \frac{1}{2\Sigma} \frac{d(n_1 - n_2)}{dt} \end{cases}, \quad (10.12)$$

où $N = n_1 + n_2$ est la densité des spins (ou des molécules). Nous allons maintenant faire le changement de variables suivant :

$$\begin{cases} x = \frac{n_1 - n_2}{n_{1\text{eq}} - n_{2\text{eq}}} \\ y = \frac{p_{T_{\text{ph}}} - p_T}{p_T + 1/2} \end{cases} \quad (10.13)$$

et la notation $\frac{1}{\tau_1} = (P_{12} + P_{21})_{\text{eq}} = B' \Sigma (2p_T + 1)$. Le temps τ_1 représente le temps de relaxation du système de spins si le bain de phonons est toujours à l'équilibre ;

le processus de relaxation s'appelle dans ce cas *direct* ou à un *phonon*, car l'énergie des phonons absorbés/émis est bien définie $\hbar\omega = \Delta_H$. Après le changement 10.13, les éqs. 10.12 deviennent :

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{1}{\tau_1(2p_T+1)} \left[-(2p_{T_{ph}} + 1) + \frac{N}{n_{1eq} - n_{2eq}} \right] \\ \dot{y} = -\frac{y}{\tau_{ph}} + \frac{n_{1eq} - n_{2eq}}{\Sigma(2p_T+1)} \dot{x} \end{cases} . \quad (10.14)$$

Enfin, nous allons utiliser les égalités

$$\begin{cases} N/(n_{1eq} - n_{2eq}) = \coth(\Delta_H/2k_B T) = 2p_T + 1 \\ b = N/[\Sigma(2p_T + 1)^2] = C_H/C_{ph} \end{cases} , \quad (10.15)$$

cette dernière étant l'éq. 10.90 dans [Abragam70] et représentant le rapport des chaleurs spécifiques d'un système de spins 1/2 et des phonons. Les équations de bilan s'écrivent alors sous la forme simple :

$$\begin{cases} \dot{x} = (1 - x - xy)/\tau_1 \\ \dot{y} = -y/\tau_{ph} + bx \end{cases} . \quad (10.16)$$

Les solutions de ce système d'équations sont discutées dans [Faughnan61], pour différentes valeurs τ_{ph} et b . La caractéristique générale des solutions est que, au voisinage de l'équilibre ($x \rightarrow 1$, $y \rightarrow 0$), la relaxation est toujours décrite par une exponentielle simple, avec le temps de relaxation :

$$\tau_b = \tau_1 + (1 + b)\tau_{ph}. \quad (10.17)$$

Nous allons essayer de donner une solution analytique au système 10.16 dans le cas $b \gg 1$, afin de simuler ensuite des courbes d'aimantation et des processus de relaxations. Le cas $b = C_H/C_{ph} \gg 1$ est tout à fait réaliste car la chaleur spécifique des phonons est énormément réduite à basse température par rapport à celle des spins (une estimation de b dans le cas de V_{15} conduit à $b \approx 10^8 - 10^{10}$). Ainsi, les températures de phonons et de spins s'égalisent rapidement, comme discuté plus haut, fait vérifié numériquement en prenant dans 10.16 des valeurs typiques, p. ex. $\tau_1 = 10^{-2}$ s, $\tau_{ph} < 10^{-6}$ s, $b > 10^5$. La condition $T_S = T_{ph}$ (T_S, T_{ph} données par les éqs. 10.9 et 10.10), avec les éqs. 10.13, nous donne $y = 1/x - 1$ et la 2^e équation du système 10.16 devient :

$$\dot{x} = \frac{x - x^2}{\tau_{ph}(1 + bx^2)}, \quad (10.18)$$

avec la solution :

$$-\frac{t}{b\tau_{ph}} = x - x_{t=0} + \ln \left(\frac{x - 1}{x_{t=0} - 1} \right). \quad (10.19)$$

Le temps $\tau_H = b\tau_{ph}$ représente le *temps caractéristique de la relaxation du système couplé spin-phonon* et il est donné par (voir l'éq. 10.15) :

$$\tau_H = \frac{\alpha}{\Delta_H^2} \tanh^2 \left(\frac{\Delta_H}{2k_B T} \right), \quad (10.20)$$

avec $\alpha = 2\pi^2 \hbar^2 v_s^3 N \tau_{ph} / 3\Delta\omega$. Remarquons que, au voisinage de l'équilibre ($x \rightarrow 1$), l'éq. 10.19 s'approche d'une exponentielle avec un temps caractéristique $\tau_H = b\tau_{ph}$, en accord avec l'éq. 10.17. Enfin, notons que dans le cas $\tau_1 \gg \tau_{ph}$, Faughnan et Strandberg [Faughnan61] obtiennent une loi similaire à 10.19 avec un coefficient $1 + \frac{\tau_1}{b\tau_{ph}}$ devant le logarithme. Le temps τ_1 est donné par [Abragam70] :

$$\tau_1 = \frac{\beta}{\Delta_H^3} \tanh \left(\frac{\Delta_H}{2k_B T} \right), \quad (10.21)$$

où $\beta = 2\pi \hbar^4 \rho v_s^5 / 3|V^{(1)}|^2$, ρ est la densité de l'échantillon et $|V^{(1)}|$ représente le terme linéaire dans le développement du potentiel électrique cristallin par rapport à la déformation (vibration) du réseau.

10.2.3 Comparaison théorie-expérience

Les éqs. 10.19 et 10.20 permettent de calculer différents processus d'aimantation, comme les cycles d'hystérésis ou les relaxations. Le modèle utilise deux paramètres d'ajustement, α et Δ_0 . Le 1^{er} caractérise le couplage du système couplé spin-phonon avec le milieu extérieur, en l'occurrence le cryostat ; le 2^e est l'écart d'énergie en champ nul. Pour calculer un cycle d'hystérésis, le protocole est le suivant :

- ▶ à $t = 0$ le champ appliqué est très grand, négatif, et l'échantillon est saturé : $x_0 = 1$;
- ▶ le système relaxe pendant un temps très court δt suivant la loi 10.19 – la nouvelle valeur $x(\delta t)$ est calculée ;
- ▶ le champ est augmenté avec un pas $r\delta t$, où r est la vitesse de balayage ;
- ▶ le système relaxe à nouveau pendant un temps très court δt et le processus se répète jusqu'à une valeur grande et positive du champ appliqué (saturation positive). La courbe de retour à la saturation négative est calculée de la même manière.

Quelques exemples de courbes d'aimantation ainsi calculés sont présentés dans la Fig. 10.9 en comparaison avec les courbes expérimentales : en haut (a) et (c) – courbes expérimentales, en bas (b) et (d) – courbes calculées. Les paramètres d'ajustement sont $\alpha = 0,15 \text{ sK}^2$ et $\Delta_0 = 50 \text{ mK}$. Ces valeurs sont tout à fait raisonnables. Par exemple, la formule de α avec $\tau_{ph} = L/2v_s$ ($L \sim 30 - 50 \text{ } \mu\text{m}$, $N \sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$, $\Delta\omega = \xi_0 \sim 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) nous permet d'obtenir une vitesse du son $v_s = 2800 - 3600 \text{ m/s}$, qui se situe dans la gamme des valeurs mesurée dans d'autres isolants ([Abragam70]).

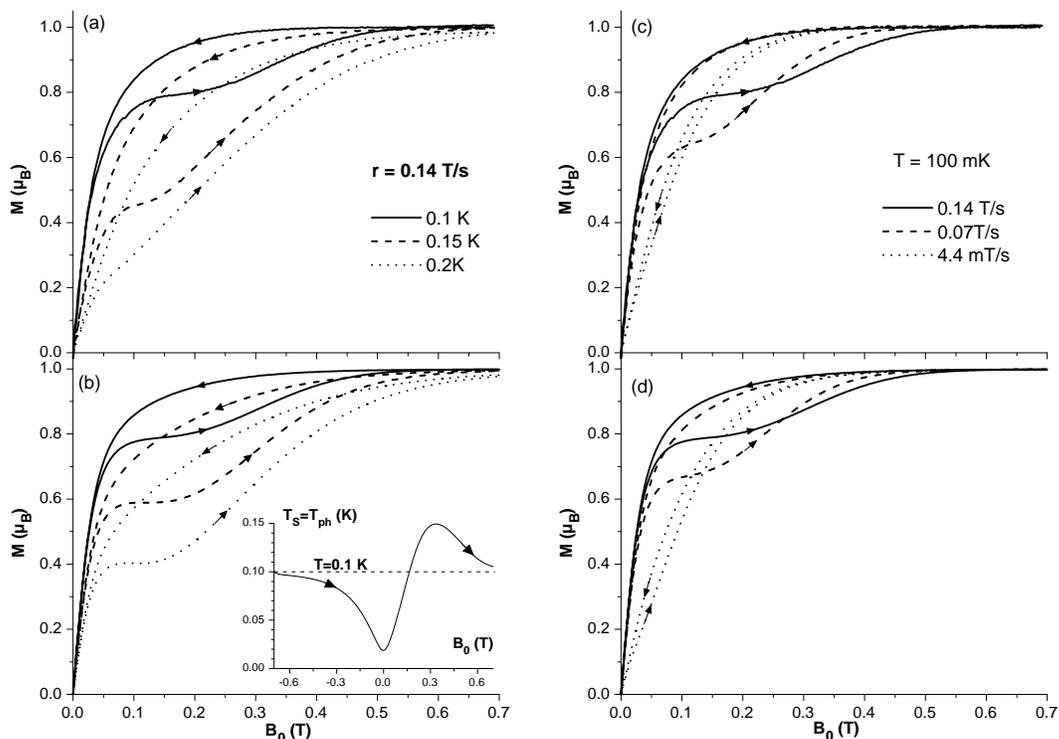


FIG. 10.9 – Courbes expérimentales, (a) et (c), et courbes calculées, (b) et (d), avec le modèle 10.19, dans deux cas : vitesse de balayage constante pour trois températures différentes, (a) vs. (b), et température constante pour trois vitesses de balayage, (c) vs. (d). En insert : la variation calculée de $T_S = T_{ph}$ vs. champ ; la montée de pente \approx const. en champ petit et positif correspond au plateau d'aimantation.

De même, la valeur de Δ_0 est cohérente avec l'amplitude d'interactions Dzyaloshinsky-Moriya dans la molécule ou d'un champ transverse hyperfin.

Les courbes présentées dans la Fig. 10.9 ont été mesurées et calculées pour différentes températures du cryostat et vitesses de balayage du champ externe. Seule la partie positive des cycles est montrée, l'autre étant strictement symétrique ; le sens du balayage du champ est montré par les flèches. Les cycles (a)/(b) sont mesurés/calculés à une vitesse de balayage constante et pour trois températures différentes et les cycles (c)/(d) sont mesurés/calculés pour une température constante et trois vitesses de balayage différentes. Nous obtenons un très bon accord entre l'expérience et le modèle. On retrouve le plateau d'aimantation constante, dont la position augmente et qui devient de plus en plus long quand la température diminue ou la vitesse de balayage augmente. La courbe à basse vitesse, en pointillés sur (c) et (d), est proche de la courbe d'équilibre et intercepte le plateau. Dans l'insert de (b), l'existence du plateau est illustrée par la variation linéaire de la tem-

pérature des phonons et des spins, pour $r = 0,14$ T/s et $T = 0,1$ K. En raison du balayage rapide du champ, la température de spins diminue, par rapport à celle du cryostat, jusqu'en champ nul. Ensuite, le système spin-phonon est chauffé adiabatiquement, phénomène caractérisé par une variation presque linéaire de T_S . Cela implique que les populations des deux niveaux restent approximativement constantes (voir l'éq. 10.10) ; l'évolution de l'aimantation montre alors un plateau. Au moment où la ligne $T_S(B_0)$ coupe la ligne horizontale $T = 0,1$ K, le plateau intercepte la courbe d'équilibre, comme représenté sur les cycles d'hystérésis. Ici, le système se trouve dans *un point d'équilibre*, quitté dès que le champ augmente.

Pour comprendre comment l'effet de *phonon bottleneck* évolue dans ce système, nous avons calculé la variation en champ du nombre de phonons, montrée dans la Fig. 10.10. À l'équilibre thermodynamique, le nombre des phonons est donné par la loi bien connue :

$$n_T(\hbar\omega) = \frac{(\hbar\omega)^2}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (10.22)$$

où l'énergie des phonons absorbés ou émis par les spins est $\hbar\omega = \Delta_H = \sqrt{\Delta_0^2 + (2\mu_B B_0)^2}$, avec B_0 variable dans le temps. La courbe obtenue est présentée en pointillés dans la Fig. 10.10. En régime hors d'équilibre, on doit considérer T_{ph} à la place de T dans l'éq. 10.22, où $T_{ph} = T_S$ est obtenue avec le modèle présenté plus haut ; la variation du nombre de phonons est donnée par la courbe en trait continu. Sur la Fig. 10.10, le champ initial est négatif, $-0,7$ T (comme dans l'insert de la Fig. 10.9(b)) et les flèches indiquent le sens du balayage du champ. Dès que le champ est balayé, la température et le nombre des phonons diminuent, car le système de phonons n'arrive plus à s'équilibrer avec le bain externe. C'est le phénomène de *phonon bottleneck*.

L'écart par rapport à l'équilibre est illustré sous la forme d'un trou dans la distribution, de profondeur $n_T - n_{T_{ph}}$ et de largeur $\Delta\omega = \xi_0$, car l'élargissement des niveaux d'énergie des spins est dû aux fluctuations du champ hyperfin. Ce trou balaye la distribution de phonons, suivant la valeur du champ. Après le passage du trou, la distribution se rebouche rapidement, car le reste du spectre de phonons n'est pas couplé avec le système de spins. Le temps caractéristique de recouvrement du spectre est $\tau_{ph} = L/2v_s$; habituellement il est plus petit que 10^{-6} s. Après le passage par le champ nul, le nombre des phonons présente une augmentation importante et il retrouve l'état d'équilibre ($n_{T_{ph}} = n_T$) en même temps que les spins, *i.e.* quand le plateau d'aimantation intercepte la courbe d'équilibre. Le nombre de phonons continue à augmenter avec le champ et il dépasse la valeur d'équilibre, car les phonons n'arrivent pas à s'évacuer vers la surface de l'échantillon à cause du couplage avec les spins électroniques. Il s'agit à nouveau du phénomène de *phonon bottleneck*. Pour des champs encore plus grands, quand le plateau d'aimantation approche sa fin, le nombre de phonons est devenu suffisamment important pour causer un retournement des spins substantiel. Ce retournement crée d'autres phonons qui, à leur

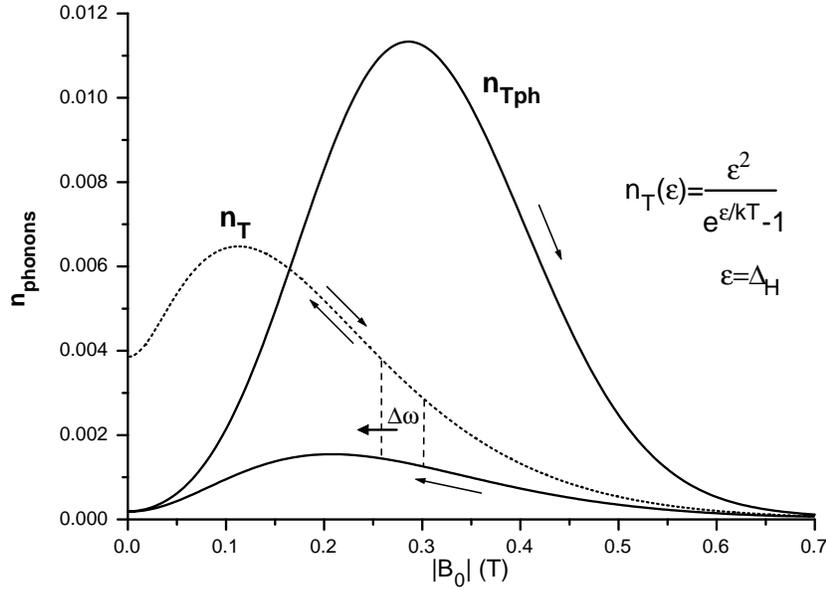


FIG. 10.10 – Variation du nombre des phonons à l'équilibre (pointillés) et hors d'équilibre (continu) vs. le module du champ, calculé à 0,1 K pour $r = 0,14$ T/s. Dès que le champ est balayé, T_{ph} diminue ainsi que le nombre de phonons ($n_{T_{ph}} < n_T$). L'écart à l'équilibre se présente sous la forme d'un trou dans la distribution à l'énergie $\hbar\omega = \Delta_H$ et de largeur $\Delta\omega = \xi_0$ donnée par les fluctuations du champ hyperfin. Le phénomène de «phonon bottleneck» est suivi d'une avalanche de phonons qui amène le système des spins à l'équilibre, à la saturation.

tour, alimente de nouveau la relaxation des spins. Ainsi, le processus de relaxation de spins cause l'apparition d'une *avalanche* de phonons, en fin du plateau *phonon bottleneck*. Ensuite, le nombre de phonons diminue beaucoup et le système arrive à l'équilibre quand les spins sont saturés en champ fort.

En plus des mesures de cycles d'hystérésis, nous avons étudié la dynamique des spins 1/2 en contact avec les phonons, à l'aide des mesures de relaxation. L'échantillon est d'abord saturé en champ négatif, ensuite le champ est balayé rapidement à une valeur positive fixe. La relaxation de l'aimantation, enregistrée en fonction du temps, est un processus assez rapide (quelques secondes). Dans le temps, le moment magnétique diminue ou augmente, en fonction de la position du champ de mesure sur le plateau (avant ou après le point d'équilibre). Les courbes sont ajustées par des variations exponentielles et les temps de relaxation, obtenus à différentes températures, sont représentés dans la Fig. 10.11(gauche). À droite dans la même figure, sont donnés les temps calculés avec l'éq. 10.20, en bon accord avec les valeurs expérimentales; dans le calcul nous avons utilisé les mêmes paramètres α et Δ_0 utilisés dans l'ajustement des cycles d'hystérésis (Fig. 10.9). Cela est imposé par le fait que les

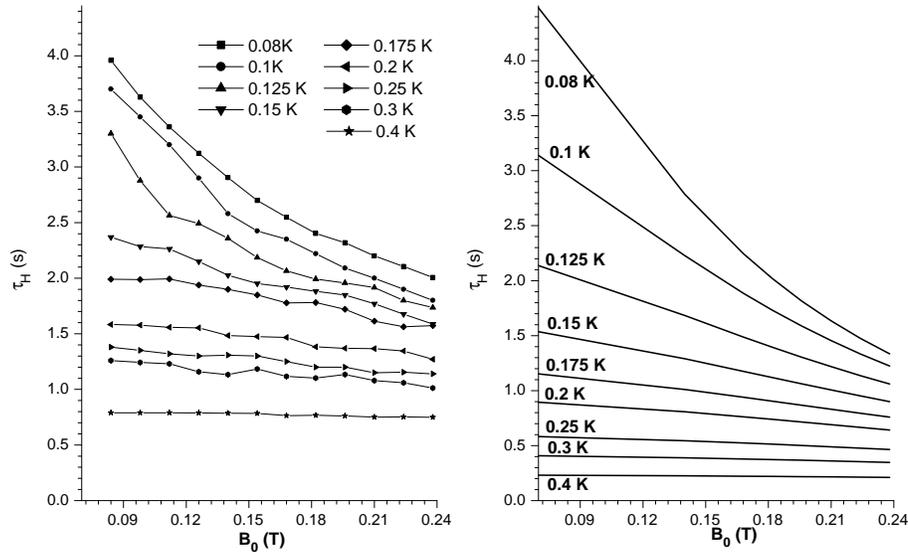


FIG. 10.11 – Accord entre le temps de relaxation à différentes températures et champs, mesurés (gauche) par l’ajustement exponentiel des courbes de relaxation et calculés (droite) avec l’éq. 10.20 avec les mêmes paramètres α et Δ_0 utilisés dans l’ajustement des cycles d’hystérésis (Fig. 10.9).

mesures ont été effectuées sur le même cristal et dans les mêmes conditions (la même série de mesures). Le paramètre α caractérise le couplage échantillon – cryostat et peut varier d’une série de mesures à l’autre.

L’ajustement direct des temps de relaxation déterminés expérimentalement avec les éqs. 10.17 ou 10.20 s’avère être assez difficile. Généralement, les valeurs de τ_1 obtenues sont de deux ordres de grandeur plus petites que τ_H et les écarts Δ_0 sont plus importants ($\approx 100\text{--}200$ mK) que ceux donnés par l’ajustement des courbes d’aimantation. Vu que les mesures des cycles sont plus précises que l’ajustement exponentiel des relaxations rapides, nous préférons les valeurs $\alpha = 0,15$ sK² et $\Delta_0 = 50$ mK déterminées par l’ajustement des cycles. Les valeurs $\tau_H \sim 1$ s, $v_s \sim 3000$ m/s et $L \sim 40$ μm , déterminées à partir du coefficient α , impliquent une très grande valeur de $b \sim 10^8$. Cela justifie pleinement l’utilisation du modèle décrit par les éqs. 10.19 et 10.20. Enfin, notons qu’une étude numérique [Saito], réalisée dans le cas d’un bain de phonons à l’équilibre et pour des vitesses de balayage extrêmement grandes (proches de la limite quantique quand l’éq. 10.7 devient valable) donnent aussi des cycles d’hystérésis du même type que celles mesurés dans le cas de V_{15} .

En concordance avec le modèle présenté auparavant, le temps de relaxation augmente quand le champ diminue, effet principalement dû à la forte diminution du nombre de phonons disponibles à basse énergie (voir l’éq. 10.22). Expérimentalement, il est difficile de mesurer les relaxations pour des champs encore plus petits

que ceux présentés dans la Fig. 10.11, d'abord parce que le moment magnétique tend s'annuler en champ nul et ensuite parce que le processus semble s'accélérer.

Une méthode pour contourner ce problème consisterait à essayer de ralentir la relaxation, suffisamment pour qu'elle devienne mesurable avec plus de précision dans toute la gamme de champs disponible. Cela est possible grâce à la possibilité que nous avons de modifier expérimentalement le paramètre α , dont le temps de relaxation dépend fortement : $\tau_H \propto \alpha$ et $\alpha \propto \tau_{ph} \propto L$. Normalement, la longueur L est donnée par la dimension de l'échantillon et représente la distance à parcourir par les phonons pour se thermaliser par collisions sur la surface de l'échantillon, si *la température de la surface est proche de celle du cryostat*. Dans notre cas, le porte-échantillon est sous vide et en bon contact thermique avec le cryostat à travers une thermalisation en cuivre. L'échantillon est fixé sur le porte-échantillon avec divers substances qui gèlent à très basses températures, p. ex. de la graisse simple ou un mélange de graisse et pâte d'argent et d'autres. Pour augmenter considérablement le temps de relaxation et donc L , il est plus convenable de garder le même échantillon (même dimension) mais d'ajuster, selon notre choix, *la thermalisation de la surface* de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sous vide, complètement isolé du bain, la température de la surface sera la même que celle en volume et les phonons ne pourront plus se thermaliser par collisions sur la surface. Ainsi, la variation du couplage entre l'échantillon et le cryostat est équivalent à la variation de L – la distance parcourue par les phonons pour se thermaliser.

Deux cas seront discutés ici. D'abord nous avons mieux thermalisé l'échantillon que dans l'étude présentée auparavant en utilisant un mélange de graisse et d'argent. Ensuite nous l'avons isolé du cryostat par l'intermédiaire d'une feuille de plastique. À chaque série de mesure correspond une certaine valeur de α que nous avons déterminée par l'ajustement des cycles avec le modèle 10.19. Pour cet échantillon, l'ajustement des diverses courbes donne une valeur de l'écart en champ nul $\Delta_0 \approx 80$ mK et $\alpha \approx 0,09$ sK² dans le 1^{er} cas et $\alpha \approx 130$ sK² dans le 2^e cas.

Quelques cycles d'hystérésis, mesurés dans les deux cas, sont présentés dans la Fig. 10.12 : (a) et (b) pour un échantillon très bien thermalisé et (c) et (d) pour le même échantillon, isolé. Les cycles dans (a) et (b) sont semblable avec ceux présentés auparavant (Fig. 10.9, $\alpha = 0,15$ sK²). Par contre, dans le cas d'un échantillon isolé, on remarque une différence importante : le plateau disparaît sauf si la vitesse de balayage est extrêmement lente (courbe en tirets, (d)). En fait, le nombre de phonons étant très réduit par la mauvaise thermalisation, le nombre n_2 de spins dans un état excité est très petit ; le plateau est alors confondu avec la saturation. La courbe en continu dans la Fig. 10.12(d) illustre bien cet aspect. Elle est réversible car $n_2 \approx 0$ et $n_1 \approx 1$ tout au long de la mesure et elle est bien décrite par une loi de type $M = \frac{1}{2} \frac{d\Delta_H}{dB_0} = 1/\sqrt{1 + (\frac{\Delta_0}{2\mu_B B_0})^2}$ avec $\Delta_0 \approx 80$ mK. Le processus est équivalent à une désaimantation adiabatique, avec une température initiale de 60 mK à 1 T et un

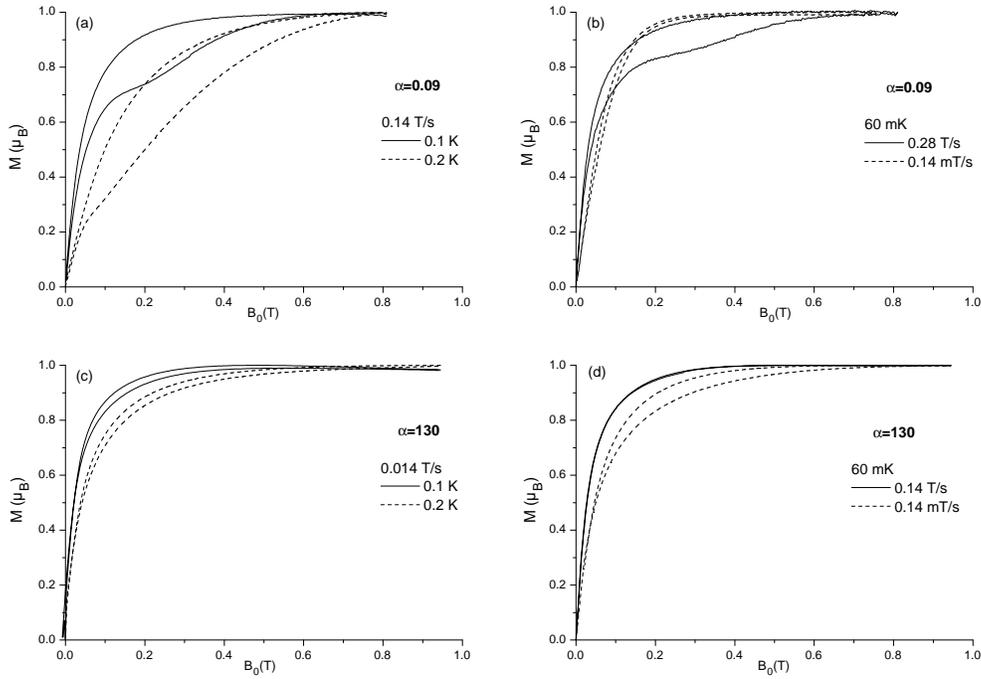


FIG. 10.12 – Cycles d’hystérésis dans le cas d’un échantillon bien thermalisé ($\alpha = 0,09$ (a) et (b)) ou isolé ($\alpha = 130$ (c) et (d)) à différentes vitesses de balayages et températures. Dans le 2^e cas le plateau d’aimantation disparaît car il n’existe pas suffisamment de phonons pour assurer un peuplement du niveau excité avant le plateau ; tous les spins sont sur le niveau fondamentale (courbe continue, (d)).

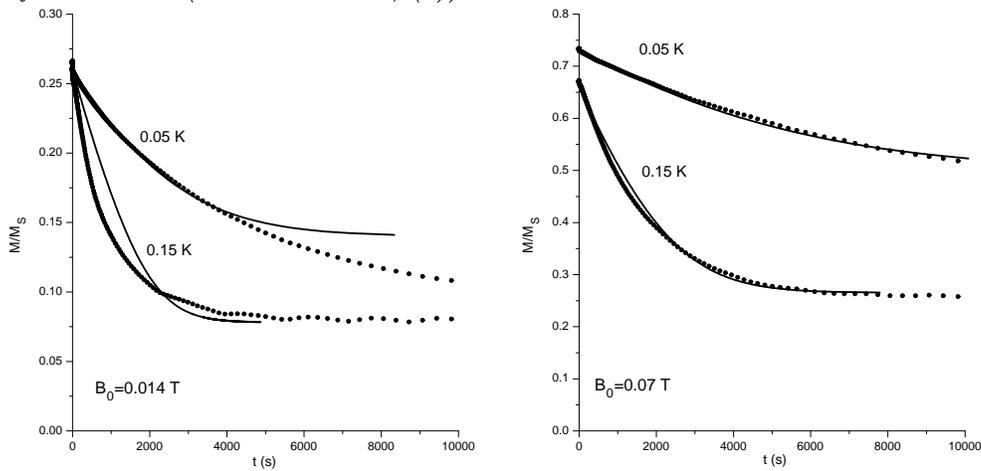


FIG. 10.13 – Relaxation dans le cas d’un échantillon isolé pour un champ très petit (gauche) dans la zone de la levée de dégénérescence en champ nul et pour un champ plus grand (droite), à deux températures. Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues sont les ajustements avec le modèle 10.19.

T (K)	B_0 (mT)	τ_H ajust. (s)	τ_H th. (s)
0,05	14	1507	8716
0,15	14	551	1323
0,05	70	3883	3675
0,15	70	970	997

TAB. 10.1 – Valeurs des temps de relaxation à différentes températures et champs obtenues par l'ajustement des courbes présentées dans la Fig. 10.13 (la 3^e colonne) et calculés à partir de l'éq. 10.20 (la 4^e colonne) avec $\alpha = 130 \text{ sK}^2$ et $\Delta_0 = 80 \text{ mK}$ – imposés par l'ajustement des cycles d'hystérésis.

refroidissement à $\approx 3 \text{ mK}$ en champ nul ($\Delta_0/\Delta_H = T_0/T$, T_0 étant la température en champ nul et ici Δ_H l'écart entre les niveaux dans le champ de saturation de 1 T).

Le fait de ralentir considérablement la relaxation en isolant l'échantillon, nous a permis de mesurer les processus de relaxation avec plus de précision à l'intérieur même de l'écart tunnel Δ_0 . Comme le montre la Fig. 10.7, la levée de dégénérescence s'étend sur une plage en champ quelquefois plus grande que $\Delta_0 \approx 80 \text{ mK}$, avant que les niveaux d'énergie prennent une allure linéaire en champ. Dans ces conditions, un champ de 14 mT est suffisamment petit pour être à l'intérieur de l'écart et un champ de 70 mT est suffisamment grand pour être en dehors. Dans la Fig. 10.13 sont présentées plusieurs relaxation mesurées à l'intérieur (gauche) et à l'extérieur (droite) de la levée de dégénérescence. Les courbes continues sont les ajustement faites avec la loi 10.19, qui nous permet de trouver le temps de relaxation τ_H comme seul paramètre. En même temps, les mesures d'hystérésis nous donnent la valeur de α et celle de Δ_0 , suffisantes pour obtenir τ_H . Les valeurs des temps de relaxation obtenus par ces deux méthodes sont présentées dans le tableau Tab. 10.1.

Tout d'abord, on remarque un excellent accord, pour $B_0 = 70 \text{ mT}$, entre les deux valeurs obtenues (3^e et 4^e colonne); dans la Fig. 10.13(droite) on note le bon accord entre le modèle 10.19 et l'expérience. Cet accord prouve que la relaxation des spins se fait à travers un bain des phonons hors d'équilibre, comme discuté auparavant. Pour $B_0 = 14 \text{ mT}$, l'accord entre les valeurs du Tab. 10.1 est moins bon, ce qui est aussi visible sur la Fig. 10.13(gauche). La relaxation est accélérée et le bain de phonons n'apparaît plus comme le seul milieu dissipatif. Notre hypothèse est qu'à l'intérieur de l'écart tunnel le bain de spins nucléaires s'ajoute au bain des phonons. Pour cela, il faudrait que les niveaux d'énergie élargis par les fluctuations du champ hyperfin, représentées dans la Fig. 10.7 sous la forme d'un bruit aléatoire, s'interceptent.

Dans le cas des molécules à grand spin le bain des spins nucléaires est dominant à basse température car $\Delta_0 \ll \xi_0$. Dans le cas de la molécule V_{15} , la possibilité d'avoir un écart tunnel bien plus grand que le champ hyperfin, nous a suggéré l'idée que ce système pourrait présenter des oscillations cohérentes entre les deux états possibles

en champ nul. De nombreuses études expérimentales ont tenté de démontrer la cohérence quantique dans les aimants moléculaires de taille mésoscopique, mais, jusqu'à présent, il n'existe pas de résultats convaincants. Pour qu'une telle expérience soit réussie dans V_{15} il faudrait une température très basse et un échantillon bien isolé pour que la dissipation due aux phonons soit négligeable et un écart tunnel suffisamment grand pour diminuer considérablement les mécanismes de décohérence dus aux spins nucléaires. L'intérêt d'utiliser V_{15} dans la recherche d'un mélange cohérent de deux états mésoscopiques ou dans la construction d'un futur ordinateur quantique a aussi été évoqué récemment dans [Dobrovitski00]. L'étude que nous avons présentée ici sur l'accélération de la relaxation en champs petits, semble plutôt infirmer l'existence de la cohérence quantique, au moins dans le stade actuel de nos recherches.

Conclusion

Ce travail porte sur les effets quantiques magnétiques dans des réseaux d'agrégats moléculaires. L'accent a été mis sur l'influence de l'environnement sur la dynamique quantique des spins moléculaires des complexes à haut spin, notamment Mn_{12} avec $S = 10$, et à bas spin, réalisé sur la molécule V_{15} , avec $S = 1/2$.

Dans la 1^{re} partie nous donnons quelques repères théoriques sur le retournement du moment magnétique dans les systèmes magnétiques de petite taille. Le retournement uniforme classique, au dessus de la barrière, est présenté dans le chap. 1 avec le modèle de Stoner-Wohlfarth, ainsi que quelques applications de ce modèle dans l'étude des systèmes réels d'une ou plusieurs particules. Les bases théoriques et quelques repères bibliographiques sur le retournement par effet tunnel quantique sont donnés dans le chap. 2. Nous discutons d'abord de l'approche semiclassique qui s'est avérée être un outil performant dans la description de plusieurs phénomènes observés dans les complexes moléculaires à haut spin, suivie d'un traitement quantique basé sur le modèle de Landau-Zener-Stückelberg. Ce modèle est de plus en plus utilisé dans la physique des aimants moléculaires ; toutefois, une généralisation prenant en compte tous les effets de l'environnement manque encore. Nous insistons ensuite un peu plus sur les effets de dissipation et de décohérence sur l'effet tunnel, car l'étude de l'effet de l'environnement sur la dynamique des spins est le fil conducteur de ce travail. Le bain de phonons est analysé dans le cadre de plusieurs modèles portant sur la probabilité tunnel en présence de dissipation. Les oscillateurs sont des modes délocalisés, faiblement couplés avec les spins moléculaires ; ils deviennent dominants à haute température quand leur nombre est important. Nous remarquons ici qu'il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension de l'effet tunnel en présence d'un bain de phonons *hors d'équilibre*. À basse température, le bain de spins nucléaires (modes localisés) est le plus important, car le champ hyperfin donne habituellement un couplage fort entre le spin moléculaire et les spins nucléaires de son environnement. Nous présentons les grandes lignes de la théorie moderne d'un bain de spins, dont certains résultats sont utilisés plus loin dans l'étude de la molécule de Mn_{12} . Notons que l'importance relative des deux bains (phonons et spins nucléaires) peut varier non seulement avec la température, mais aussi avec l'écart tunnel, extrêmement petit pour les molécules à haut spin (bain de spins dominant) et grand pour

les molécules à petit spin (bain de phonons dominant).

Dans nos études nous avons utilisé plusieurs techniques de mesure, trois d'entre elles étant décrites dans la 2^e partie du manuscrit. L'un des axes de cette thèse a consisté dans la conception et le développement d'un magnétomètre à micro-sonde de Hall à gaz 2D d'électrons. Cette nouvelle technique, très robuste, nous a permis de faire des mesures de cycles d'hystérésis d'un grain monocristallin de Mn_{12} ainsi que de susceptibilité alternative sur le même composé. Actuellement le magnétomètre est complètement automatisé et peut travailler dans une gamme de température $T > 1,5$ K et de champs jusqu'à 16 T. La sensibilité est d'environ 10^{-15} Am². Dans un futur proche, un nouveau système de cryogénie sera installé afin de pouvoir effectuer des mesures jusqu'à des températures d'environ 30 mK. Deux outils essentiels pour la réalisation de ce travail sont le magnétomètre à micro-SQUID décrit dans le chap. 4, ainsi qu'un magnétomètre basé sur la mesure du couple magnétique, décrit dans le chap. 5.

L'analyse des résultats expérimentaux et numériques est divisée, dans la 3^e partie, en deux axes de recherche : les molécules à haut spin et à bas spin. Ainsi, nous avons axés nos études sur la molécule Mn_{12} avec un spin $S = 10$ et sur la molécule V_{15} avec un spin $S = 1/2$.

La molécule Mn_{12} est présentée en détail ainsi qu'une discussion sur les différents hamiltoniens de spins pouvant être utilisés dans sa description. À basse température la molécule est bien décrite par l'hamiltonien d'un spin géant $S = 10$ dans un environnement anisotrope du 4^e ordre. Diverses caractérisations de l'anisotropie sont passées en revue et analysées. Il est important de noter que nous estimons et discutons l'existence d'un couplage Dzyaloshinsky-Moriya d'environ 6 K, qui ne peut pas être assimilé dans l'hamiltonien à un seul spin.

Les mesures de cycles d'hystérésis à très basses températures ($T < 1$ K) nous permettent d'étudier le comportement purement quantique de la molécule. Dans ce régime, seuls les niveaux les plus bas dans chaque puits sont peuplés et le système peut être décrit par un hamiltonien à deux niveaux. Nous avons étudié en détail l'évolution des sauts tunnel avec la température et observé un passage continu, niveau par niveau, d'un effet tunnel purement quantique («sur l'état fondamental») à un effet tunnel activé thermiquement. Le diagramme des champs de sauts en champ parallèle est en très bon accord avec le diagramme d'énergie calculé numériquement, à l'aide de mesures de RPE publiées. Nous discutons aussi l'insuffisance des connaissances actuelles sur l'hamiltonien de la molécule car l'interprétation de nos expériences nécessite des termes non-diagonaux supplémentaires dans l'hamiltonien de spin, en accord avec la symétrie de la molécule. Les mesures en champ transverse préservant la barrière symétrique, nous ont donné la possibilité d'étudier l'effet tunnel sur les niveaux au fond des puits. À des températures plus élevées ($T > 1,5$ K), nous utilisons la technologie des micro-sondes de Hall afin d'étudier le régime d'activation thermique quantique, sur des canaux tunnel d'énergie plus grandes, et le

passage vers l'activation thermique classique. Cette température de passage diminue quand n (l'indice du saut) augmente, comme le montrent les mesures de susceptibilité alternative. L'eff

portance du bain de phonons. Contrairement aux systèmes à grand spin et grande barrière, dans la molécule V_{15} les deux niveaux d'énergie ne sont pas séparés par une barrière d'anisotropie; le couplage direct avec les phonons se manifeste ainsi tout le long du balayage du champ. En plus, comme l'écart tunnel est important en champ nul, il existe un nombre non-négligable de phonons qui couple les deux états *pendant* le balayage de l'écart tunnel. Cela est bien différent par rapport aux molécules à grand spin où la valeur infinitésimale de l'écart tunnel préserve un nombre pratiquement nul de phonons disponibles à l'intérieur de l'écart tunnel. Une valeur importante de l'écart tunnel dans V_{15} , de l'ordre du champ hyperfin, réduit au maximum les effets du bain de spins, dans le sens discuté dans les molécules à grand spin (décohérence); néanmoins, le champ hyperfin fluctuant des spins du bain impose une certaine largeur des niveaux électroniques. Ces caractéristiques font de V_{15} un système très adapté à l'étude du couplage spin-phonon.

Nous avons effectué une étude magnétique à très basses températures dans des conditions d'équilibre et hors-d'équilibre. Les mesures à l'équilibre ont été étendues jusqu'à la température ambiante, afin de caractériser la molécule et le couplage antiferromagnétique à l'intérieur du triangle frustré. Nous trouvons des courbes d'aimantation réversibles, caractéristiques d'un triangle frustré, avec deux sauts d'aimantation, en champ nul et en champ appliqué correspondant aux transitions $| - 1/2, 1/2 \rangle \leftrightarrow | + 1/2, 1/2 \rangle$ et $| + 1/2, 1/2 \rangle \leftrightarrow | + 3/2, 3/2 \rangle$. Ensuite, nous avons utilisé la technique du micro-SQUID autour de la transition en champ nul, pour analyser le comportement d'un système de TLS (*two level system*) en régime hors d'équilibre (grande vitesse de balayage, très basses températures). Nous avons réussi à mettre en évidence l'effet de *phonon bottleneck* qui induit une ouverture des cycles d'hystérésis, même en l'absence d'une barrière d'anisotropie. En raison de l'absorption rapide des phonons d'énergie égale à l'écart entre les deux niveaux, le bain de phonons n'arrive pas s'équilibrer et un trou est créé dans le spectre de phonons. Dans le régime hors d'équilibre, le phénomène de *phonon bottleneck* est observé dans les deux sens : d'abord les phonons ne peuvent pas «entrer» dans l'échantillon en nombre suffisant (la température de spin et de phonons est plus petite que celle du cryostat), et après un court passage dans l'état d'équilibre, les phonons n'arrivent pas à «sortir» rapidement et le système couplé spins-phonons se réchauffe. Bien entendu, ce phénomène est fortement dépendant de la thermalisation de l'échantillon, fait que nous montrons expérimentalement pour trois types de thermalisation. Nous donnons un modèle quantitatif pour lequel les courbes d'aimantation et les temps de relaxation calculés sont en très bon accord avec l'expérience.

Parmi les perspectives envisagés, nous mentionnons la possibilité d'étendre les techniques et les méthodes analytiques et numériques présentées ici à d'autres systèmes magnétiques. Une meilleure connaissance du rôle de l'environnement, en fonction du type d'échantillon utilisé, pourrait donner des renseignements très utiles pour l'observation d'effets quantiques cohérents à l'échelle macroscopique.

Bibliographie

- [Abarenkova96] N. Abarenkova and J.-C. Anglès d'Auriac. Effect of the magnetic environment on the tunneling of a giant spin. *Phys. Lett. A*, **219**, 335–344, 1996.
- [Abragam70] A. Abragam and B. Bleaney. *Electronic paramagnetic resonance of transition ions*. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [Anderson56] P. W. Anderson. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.*, **102**, 1008–1013, 1956.
- [Ao89] P. Ao and J. Rammer. Influence of dissipation on the Landau-Zener transition. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 3004–3007, 1989.
- [Ballou98] R. Ballou. Geometric frustration in rare earth antiferromagnetic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277**, 510–517, 1998.
- [Barbara95] B. Barbara, W. Wernsdorfer, L.C. Sampaio, J.G. Park, C. Paulsen, M.A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, and L. Thomas. Mesoscopic quantum tunneling of the magnetization. *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 1825–1828, 1995.
- [Barbara98] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, A. Sulpice, and A. Caneschi. Quantum resonance of the magnetisation in a single-crystal of Mn₁₂-ac. *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 1324–1329, 1998.
- [Barbara99a] B. Barbara. Effet tunnel «macroscopique» en magnétisme. *Images de la Physique – CNRS*, pages 29–35, 1999.
- [Barbara99b] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, and A. Sulpice. Macroscopic quantum tunneling in molecular magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 167–181, 1999.
- [Barbara00] B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, and A. Caneschi. Mesoscopic spin tunneling in molecular crystals. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, **69**, 383–394, 2000.
- [Barra92] A.-L. Barra, D. Gatteschi, L. Pardi, A. Müller, and J. Döring. Magnetic properties of high-nuclearity spin clusters. Fourteen- and fifteen-oxovanadium(IV) clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8509–8514, 1992.
- [Barra97] A.L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli. High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet : Understanding quantum tunneling of the magnetization. *Phys. Rev. B*, **56**, 8192–8198, 1997.

- [Berry84] M.V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc. London A*, **392**, 45, 1984.
- [Bonet99a] E. Bonet. *Retournement de l'aimantation des nanoaimants*. PhD thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, 1999.
- [Bonet99b] E. Bonet, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Benoit, D. Mailly, and A. Thia-ville. Three-dimensional magnetization reversal measurements in nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4188, 1999.
- [Brown63] W.F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, **130**, 1677–1686, 1963.
- [Bunget84] I. Bunget and M. Popescu. *Physics of solid dielectrics*. Materials Science Monographs, 19. Elsevier Science, 1984. ch. 8, voir aussi P. Debye, Polar molecules, New York, 1929.
- [Caldeira85] A. O. Caldeira and A. J. Leggett. Influence of damping on quantum interference : an exactly soluble model. *Phys. Rev. A*, **31**, 1059–1066, 1985.
- [Caneschi91] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, and C. Zanchini. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S=10$ state in $[\text{Mn}_{12}\dots]$. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5873–5874, 1991.
- [Caneschi98] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Schweizer. Magnetization density in a Mn high-spin ($S=12$) magnetic cluster. *Physica B*, **241-243**, 600–602, 1998.
- [Carter77] G.C. Carter, L.H. Bennett, and D.J. Kahan. Part I – Review chapters NMR tables. In B. Chalmers, J.W. Christian, and T.B. Massalski, editors, *Metallic shifts in NMR*, volume 20(I) of *Progress in materials science*. Pergamon Press, London, 1977.
- [Chandra95] P. Chandra and P. Coleman. New outlooks and old dreams in quantum antiferromagnetism. In B. Douçot J. Zinn-Justin, editor, *Strongly interacting fermions and high T_c superconductivity*, Proc. of Les Houches Summer School of Theoretical Physics, session LVI, pages 495–594. North-Holland, 1995.
- [Charalambous98] M. Charalambous, R. Koch, A. D. Kent, and W. T. Masselink. Hall magnetometry measurements of bulk crystalline rings of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, **58(14)**, 9510–9523, 1998.
- [Chiorescu97] I. Chiorescu. *Étude magnétique d'agrégats moléculaires à basses températures*. rapport de DEA, Univ. J. Fourier, Grenoble, 1997.
- [Chiorescu00a] I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, and B. Barbara. Phonon-assisted relaxation in the quantum regime of $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4807–4810, 2000.

- [Chiorescu00b] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Müller, and H. Bögge. Environmental effects on big molecule with spin 1/2. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5496, 2000.
- [Chiorescu00c] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Müller, and H. Bögge. Non-adiabatic Landau-Zener transitions in low spin molecular magnet V₁₅. *J. Magn. Magn. Mat.*, **221(1-2)**, 103–109, 2000.
- [Chiorescu00d] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, and B. Barbara. Butterfly hysteresis loop and dissipative spin reversal in the s = 1/2, v₁₅ molecular complex. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3454–3457, 2000.
- [Coffey95] W.T. Coffey, D.S.F. Crothers, J.L. Dormann, Yu.P. Kalmykov, , and J.T. Waldron. Effect of an oblique magnetic field on the superparamagnetic relaxation time. *Phys. Rev. B*, **52**, 15951–15965, 1995.
- [de Albuquerque99] M. Portes de Albuquerque. *Mesure optimisée de densités d'aimantation*. PhD thesis, Université J. Fourier - Grenoble, 1999.
- [de Raedt97] H. de Raedt, S. Miyashita, K. Saito, D. García Pablos, and N. García. Theory of quantum tunneling of the magnetization in magnetic particles. *Phys. Rev. B*, **56**, 11761–11768, 1997.
- [Dobrovitski97] V.V. Dobrovitski and A.K. Zvezdin. Macroscopic quantum tunneling and hysteresis loops of mesoscopic magnets. *EuroPhys. Lett.*, **38**, 377–382, 1997.
- [Dobrovitski00] V. V. Dobrovitski, M. I. Katsnelson, and B. N. Harmon. Mechanisms of decoherence in weakly anisotropic molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3458–3461, 2000.
- [Dzyaloshinsky58] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 241–255, 1958.
- [Evangelisti00] M. Evangelisti and J. Bartolomé. Secondary magnetic relaxations in Mn₁₂. *J. Magn. Magn. Mat.*, **221**, 99–102, 2000.
- [Faughnan61] B. W. Faughnan and M. W. P. Strandberg. The role of phonons in paramagnetic relaxation. *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 155–166, 1961.
- [Feynman63] R. P. Feynman and F. L. Vernon. *Ann. Phys.*, **56**, 118, 1963.
- [Friedman96] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3830–3833, 1996.
- [Friedman00] J. R. Friedman, V. Patel, W. Chen, S. K. Tolpygo, and J. E. Lukens. Quantum superposition of distinct macroscopic states. *Nature*, **406**, 43–46, 2000.
- [Garanin91] D.A. Garanin. Spin tunneling : a perturbative approach. *J. Phys. A : Math. Gen.*, **24**, L61–L62, 1991.
- [Garanin97] D.A. Garanin and E.M. Chudnovsky. Thermally activated resonant magnetization tunneling in molecular magnets : Mn₁₂-ac and others. *Phys. Rev. B*, **56**, 11108–11112, 1997.

- [Garanin99] D.A. Garanin and E.M. Chudnovsky. Quantum-classical escape-rate transition of a biaxial spin system with a longitudinal field : A perturbative approach. *Phys. Rev. B*, **59**, 3671–3674, 1999.
- [Garg93] A. Garg. Topologically quenched tunnel splitting in spin systems without Kramers' degeneracy. *EuroPhys. Lett.*, **22**, 205, 1993.
- [Gatteschi91] D. Gatteschi, L. Pardi, A.-L. Barra, A. Müller, and J. Döring. Layered magnetic structure of a metal cluster ion. *Nature*, **354**, 465–466, 1991.
- [Gatteschi93] D. Gatteschi, L. Pardi, A.-L. Barra, and A. Müller. Polyoxovanadates : the missing link between simple paramagnets and bulk magnets? *Molecular Engineering*, **3**, 157–169, 1993.
- [Gatteschi96] D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, and P. Adler. Giant clusters with unusual electronic and magnetic structures due to open shell metal centers embedded far apart from each other : spin frustration and antisymmetric exchange. *Inorg. Chem.*, **35**, 1926–1934, 1996.
- [Gefen87] Y. Gefen, E. Ben-Jacob, and A. O. Caldeira. Zener transitions in dissipative driven systems. *Phys. Rev. B*, **36**, 2770–2782, 1987.
- [Geoghegan97] L.J. Geoghegan, W.T. Coffey, and B. Mulligan. Differential recurrence relations for non-axially symmetric rotational Fokker-Planck equations. *Adv. Chem. Phys.*, **100**, 475–641, 1997.
- [Gider96] S. Gider, J. Shi, D. D. Awschalom, P. F. Hopkins, K. L. Campman, A. C. Gossard, A. K. Kent, and S. von Molnar. Imaging and magnetometry of switching in nanometer-scale iron particles. *Appl. Phys. Lett.*, **69(21)**, 3269–3271, 1996.
- [Gomes98] A.M. Gomes, M.A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi. Specific heat and magnetic relaxation of the quantum nanomagnet Mn₁₂-ac. *Phys. Rev. B*, **57**, 5021–5024, 1998.
- [Goto00] T. Goto, T. Kubo, T. Koshiya, Y. Fujii, A. Oyamada, J. Arai, K. Takeda, and K. Awaga. ⁵⁵Mn NMR and relaxation studies on Mn₁₂-acetate. *Physica B*, **284-288**, 1227–1228, 2000.
- [Grifoni99] M. Grifoni, E. Paladino, and U. Weiss. Dissipation, decoherence and preparation effects in the spin-boson system. *Eur. Phys. J. B*, **10**, 719–729, 1999.
- [Grifoni98] M. Grifoni, and P. Hänggi. Driven quantum tunneling. *Physics Reports*, **304**, 229–354, 1998.
- [Gunther95] L. Gunther and B. Barbara, editors. *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Gunther97] L. Gunther. Spin tunneling in a swept magnetic field. *EuroPhys. Lett.*, **39**, 1–6, 1997.

- [Hellwege68] K. H. Hellwege, J. Kötzler, and G. Weber. Differential magnetic susceptibility of HoCl_3 , Ho(Y)Cl_3 and Ho(La)Cl_3 at liquid-helium temperatures. Observation of phonon-bottleneck in Ho(La)Cl_3 . *Z. Physik*, **217**, 373–385, 1968.
- [Hennion97] M. Hennion, L. Pardi, I. Mirebeau, E. Suard, R. Sessoli, and A. Caneschi. Neutron study of mesoscopic magnetic clusters : $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*, **56**, 8819–8827, 1997.
- [Hernández96] J.M. Hernández, X.X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, and R. Ziolo. Field tuning of thermally activated magnetic quantum tunneling in Mn_{12} -ac molecules. *EuroPhys. Lett.*, **35**, 301–306, 1996.
- [Hill98] S. Hill, J.A.A.J. Perenboom, N.S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, and J.S. Brooks. High-sensitivity EPR of Mn_{12} -acetate. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2453–2456, 1998.
- [Hutchings64] M.T. Hutchings. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid St. Phys.*, **16**, 227–273, 1964.
- [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**, 117–131, 1938.
- [Jamet] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. Magnetic anisotropy of individual cobalt clusters. à paraître, 2000.
- [Kahan72] T. Kahan. *Theorie des groupes en physique classique et quantique*. Dunod, Paris, **3**, p.228, 1972.
- [Katsnelson99] M.I. Katsnelson, V.V. Dobrovitski, and B.N. Harmon. Many-spin interactions and spin excitations in Mn_{12} . *Phys. Rev. B*, **59**, 6919–6926, 1999.
- [Kayanuma98] Y. Kayanuma and H. Nakayama. Nonadiabatic transition at a level crossing with dissipation. *Phys. Rev. B*, **57**, 13099–13112, 1998.
- [Kent00] A.D. Kent, Y. Zhong, L. Bokacheva, D. Ruiz, D.N. Hendrickson, and M.P. Sarachik. Low-temperature magnetic hysteresis in Mn_{12} acetate single crystals. *EuroPhys. Lett.*, **49**, 521–527, 2000.
- [Korenblit78] I. Ya. Korenblit and E. F. Shender. Low-temperature properties of amorphous magnetic materials with random axis of anisotropy. *Sov. Phys. JETP*, **48**, 937–942, 1978.
- [Landau32] L. Landau. Zur theorie der energieübertragung. II. *Phys. Z. Sowjetunion*, **2**, 46–51, 1932.
- [Leggett87] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Garg, and W. Zwerger. Dynamics of two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 1–85, 1987.

- [Leuenberger00] M. N. Leuenberger and D. Loss. Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets. *Phys. Rev. B*, **61**, 12200–12203, 2000.
- [Lionti97] F. Lionti, L. Thomas, R. Ballou, B. Barbara, A. Sulpice, R. Sessoli, and D. Gatteschi. Thermally assisted macroscopic quantum resonance on a single-crystal of Mn_{12} -acetate. *J. Appl. Phys.*, **81(8)**, 4608–4610, 1997.
- [Lionti98] F. Lionti. *Etude d'agrégats magnétiques moléculaires à haut spin : Mn_{12} -acetate $Fe_{17}Fe_{19}$* . PhD thesis, Université J. Fourier - Grenoble, 1998.
- [Lis80] T. Lis. Preparation, structure and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallogr. Sect B*, **36**, 2042–2046, 1980.
- [Loss92] D. Loss, D. P. DiVincenzo, and G. Grinstein. Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3232, 1992.
- [Manenkov66] A. A. Manenkov and R. Orbach, editors. *Spin-lattice relaxation in ionic solids*. Harper's Physics Series. Harper & Row, 1966.
- [Müller88] A. Müller and J. Döring. A novel heterocluster with D_3 -symmetry containing twenty-one core atoms : $[As_6^{III}V_{15}^{IV}O_{42}(H_2O)]^{6-}$. *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.*, **27(12)**, 1721, 1988. vers. allem. *Angew. Chem.* 100 (1998) 1789.
- [Müller91] A. Müller and J. Döring. Topologisch und elektronisch bemerkenswerte "reduzierte" cluster des typs $[V_{18}O_{42}(X)]^{n-}$ ($X = SO_4, VO_4$) mit T_d -symmetrie und davon abgeleitete cluster $[V_{(18-p)}As_{2p}O_{42}(X)]^{m-}$ ($X = SO_3, SO_4, H_2O; p = 3, 4$). *Z. anorg. allg. Chem.*, **595**, 251–274, 1991.
- [Mirebeau99] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H.U. Güdel, A.V. Irodova, and A. Caneschi. Low-energy magnetic excitations of the Mn_{12} -acetate spin cluster observed by neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 628–631, 1999.
- [Miyashita95] S. Miyashita. Dynamics of the magnetization with an inversion of the magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 3207–3214, 1995.
- [Monzon97] F.G. Monzon, M. Johnson, and M.L. Roukes. Strong Hall voltage modulation in hybrid ferromagnets/semiconductor microstructures. *Appl. Phys. Lett.*, **71(21)**, 3087–3089, 1997.
- [Moriya60a] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, **120**, 91–98, 1960.
- [Moriya60b] T. Moriya. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 228–230, 1960.
- [Mukhin98] A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.K. Zvezdin, S.P. Lebedev, A. Caneschi, and D. Gatteschi. Submillimeter spectroscopy of Mn_{12} -ac magnetic cluster. *EuroPhys. Lett.*, **44**, 778–782, 1998.
- [Néel49] L. Néel. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. Geophys.*, **5**, 99, 1949.

- [Néel54] L. Néel. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *J. Physique Rad.*, **15**, 225–239, 1954.
- [Novak95] M.A. Novak and R. Sessoli. Ac susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound : Mn₁₂-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.
- [Ohm98] T. Ohm, C. Sangregorio, and C. Paulsen. Local field dynamics in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules. *Euro. Phys. J. B*, **6**, 195, 1998.
- [Papoular90] R. J. Papoular and B. Gillon. Maximum entropy reconstruction of spin density maps in crystals from polarized neutron diffraction data. *Euro-Phys. Lett.*, **13(5)**, 429–434, 1990.
- [Park] C.-S. Park and A. Garg. Topological quenching of spin tunneling in Mn₁₂-acetate molecules. cond-mat/0009478.
- [Park96] J.-G. Park, C. Paulsen, J.-L. Tholence, P. Rey, and B. Barbara. Antiferromagnetic ordering in a pure organic compound C₁₂H₁₆N₃O₂. *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**, 745–749, 1996.
- [Paulsen95] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, and A. Caneschi. Novel features in the relaxation times of Mn₁₂Ac. *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 379–380, 1995.
- [Pederson99] M.R. Pederson and S.N. Khanna. Magnetic anisotropy for spin tunneling in Mn₁₂O₁₂ molecules. *Phys. Rev. B*, **60**, 9566–9572, 1999.
- [Perenboom98] J.A.A.J. Perenboom, J.S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, and N.S. Dalal. Relaxation of the magnetization of Mn₁₂ acetate. *Phys. Rev. B*, **58**, 330–338, 1998.
- [Pontillon98] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, and E. Lelievre-Berna. Magnetization density in an Iron(III) magnetic cluster. A polarized neutron investigation. *Physica B*, **241-243**, 600–602, 1998.
- [Preisach35] F. Preisach. Uber die magnetische Nachtwirkyng. *Z. Physik*, **94**, 277–302, 1935.
- [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–L670, 1993.
- [Prokof'ev96] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Quantum relaxation of magnetisation in magnetic particles. *J. Low Temp. Phys.*, **104**, 143–209, 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**, 5794–5797, 1998.

- [Prokof'ev00] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Theory of the spin bath. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 669–726, 2000.
- [Reynolds96] P. A. Reynolds, E. P. Gilbert, and B. N. Figgis. Powder neutron diffraction in an applied magnetic field : a novel tool for transition metal chemistry. *Inorganic Chemistry*, **35(3)**, 545–546, 1996.
- [Rose98] G. Rose and P.C.E. Stamp. Short time quantum AC response of a system of nanomagnets. *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 1153–1158, 1998.
- [Saito] K. Saito and S. Miyashita. Magnetic Foehn effect in nonadiabatic transition. cond-mat/0004027.
- [Schilling95] R. Schilling. Quantum spin-tunneling : a path integral approach. In L. Gunther and B. Barbara, editors, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 59–76. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Schleger97] P. Schleger, A. Puig-Molina, E. Ressouche, O. Ruttly, and J. Schweizer. A general maximum-entropy method for model-free reconstructions of magnetization densities from polarized neutron diffraction data. *Acta Cryst.*, **A53**, 426–435, 1997.
- [Sessoli93a] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M.A. Novak. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, **365**, 141–143, 1993.
- [Sessoli93b] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson. High-spin molecules : [Mn₁₂...]. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1804–1816, 1993.
- [Shekhtman92] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, and A. Aharony. Moriya's anisotropic superexchange interaction, frustration, and Dzyaloshinsky's weak ferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 836–839, 1992.
- [Shimshoni93] E. Shimshoni and A. Stern. Dephasing of interference in Landau-Zener transitions. *Phys. Rev. B*, **47**, 9523–9536, 1993.
- [Spinu98] L. Spinu and Al. Stancu. Modelling magnetic relaxation phenomena in fine particle systems with a Preisach-Néel model. *J. Magn. Magn. Mater.*, **189**, 106–114, 1998.
- [Stamp92] P.C.E. Stamp, E.M. Chudnovsky, and B. Barbara. Quantum tunneling of magnetization in solids. *Int. J. Mod. Phys.*, **B6**, 1355–1473, 1992.
- [Stamp98] P.C.E. Stamp. Quantum environments : spin baths, oscillator baths, and applications to quantum magnetism. In S. Tomsovic, editor, *Tunneling in complex systems*, volume 5 of *Proc. from the Inst. for Nuclear Theory*, pages 101–197. World Scientific, 1998.
- [Stancu96] Al. Stancu. *Special topics of magnetism (in romanian)*. Al. I. Cuza University Publishing House, Iasi, 1996.
- [Stancu97] Al. Stancu and I. Chiorescu. The cross-over condition in the coherent rotation model and the preisach-type models. *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 2573–2579, 1997.

- [Stückelberg32] E.C.G. Stückelberg. *Helv. Phys. Acta*, **5**, 369, 1932.
- [Stevens52] K.W.H. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proc. Phys. Soc. A*, **65**, 209, 1952.
- [Stevens67] K. W. H. Stevens. The theory of paramagnetic relaxation. *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 189–226, 1967.
- [Stoner48] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A*, **240**, 599–642, 1948. reprinted in IEEE Trans. Magn. MAG-27, 3475–3518 (1991).
- [Sun99] Z. Sun, D. Ruiz, N. R. Dilley, M. Soler, J. Ribas, K. Folting M. B. Maple, G. Christou, and D. N. Hendrickson. The origin of the second relaxation process in the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ single-molecule magnets : “Jahn-Teller isomerism” in the $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]$ core. *Chem. Commun.*, **221**, 1973–1974, 1999.
- [Thiaville98] A. Thiaville. Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model. *J. Magn. Magn. Mat.*, **182**, 5, 1998.
- [Thomas96] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature (London)*, **383**, 145–147, 1996.
- [Thomas97] L. Thomas. *Contribution à l'étude de nanostructures magnétiques : du matériau nanocristallisé à l'agrégat*. PhD thesis, Université J. Fourier - Grenoble, 1997.
- [Thomas98] L. Thomas and B. Barbara. Quantum tunneling of the magnetization in Mn_{12} . *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 1055–1060, 1998.
- [Thomas99] L. Thomas, A. Caneschi, and B. Barbara. Nonexponential dynamic scaling of the magnetization relaxation in Mn_{12} . *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2398–2401, 1999.
- [Tupitsyn00] I. Tupitsyn and B. Barbara. Quantum tunneling of magnetization in molecular complexes with large spins. effect of the environment. In Miller and Drillon, editors, *Magnetoscience - From Molecules to Materials*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2000.
- [van der Wal00] C. H. van der Wal, A. C. J. ter Haar, F. K. Wilhelm, R. N. Schouten, C. J. P. M. Harmans, T. P. Orlando, S. Lloyd, and J. E. Mooij. Quantum superposition of macroscopic persistent-current states. *Science*, **290**, 773–777, 2000.
- [van Hemmen86] J.L. van Hemmen and S. Sütő. Tunneling of quantum spins. *EuroPhys. Lett.*, **1**, 481, 1986.
- [van Hemmen95] J.L. van Hemmen and A. Sütő. Theory of mesoscopic quantum tunneling in magnetism : a WKB approach. In L. Gunther and B. Barbara, editors,

- Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 19–57. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Villain94] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, and A. Rettori. Magnetic relaxation in big magnetic molecules. *EuroPhys. Lett.*, **27**, 159–164, 1994.
- [Vleck41a] J. H. Van Vleck. Calculation of energy exchange between lattice oscillators. *Phys. Rev.*, **59**, 730–736, 1941.
- [Vleck41b] J. H. Van Vleck. Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators. *Phys. Rev.*, **59**, 724–729, 1941.
- [von Delft92] J. von Delft and C.L. Hendey. Destructive quantum interference in spin tunneling problems. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3236, 1992.
- [Wannier50] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. The triangular Ising net. *Phys. Rev.*, **79**, 357–364, 1950.
- [Würger98] A. Würger. Magnetic relaxation of mesoscopic molecules. *J. Phys : Condens. Matt.*, **10**, 10075–10099, 1998.
- [Wernsdorfer96] W. Wernsdorfer. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*. PhD thesis, Joseph Fourier University, 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 Néel–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_{12} acetate. *EuroPhys. Lett.*, **47**, 254, 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. Mailly. Landau–zener method to study quantum phase interference of Fe_8 molecular nanomagnets. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5481–5486, 2000.
- [Zener32] C. Zener. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **137**, 696, 1932.
- [Zvezdin96] A.K. Zvezdin and A.I. Popov. Modification of the spin structure of high-molecular-weight magnetic clusters in strong magnetic fields. *JETP*, **82(6)**, 1140–1144, 1996.

Liste de publications

- I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, B. Barbara. "Phonon-assisted relaxation in the quantum regime of Mn_{12} -ac", *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4807 (2000).
- I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, "Butterfly hysteresis loop and dissipative spin reversal in the $S=1/2$, V_{15} molecular complex", *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3454 (2000).
- B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice, "Macroscopic Quantum Tunneling in Molecular Magnets", *J. Magn. Magn. Mat.*, **200 - Magnetism beyond 2000**, 167-181 (1999).
- I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, "Environmental effects on big molecule with spin 1/2", *J. of Appl. Phys.*, **87**, issue 9, 5496-5498 (2000).
- B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, "Mesoscopic Spin Tunneling in Molecular Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, Suppl. A, 383-394 (2000).
- I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, "Non-adiabatic Landau-Zener transitions in low spin molecular magnet V_{15} ", *J. Magn. Magn. Mat.*, **221/1-2**, 103-109 (2000).
- W. Wernsdorfer, I. Chiorescu, R. Sessoli, D. Gatteschi, D. Mailly, "Quantum Phase Interference in Magnetic Molecular Clusters", *Physica B : Cond. Matt.*, **284-288**, 1231-1232 (2000).
- Al. Stancu, I. Chiorescu, "The cross-over condition in the coherent rotation model and the Preisach-type models", *IEEE Transaction on Magnetism*, **33**, 4, pg. 2573-2579 (1997).
- I. Chiorescu, Al. Stancu, "The mean field interactions in moving Preisach-type models. I. Linear moving term.", *An. st. Univ. Al.I. Cuza*, tXLI-XLII, s.I.b.fasc.2, Fiz.Sol.-Fiz.Teor., 71-80, 1995-1996.
- Al. Stancu, I. Chiorescu, "The mean field interactions in moving Preisach-type models. II. Non-linear moving term.", *An. st. Univ. Al.I. Cuza*, tXLI-XLII, s.I.b.fasc.2, Fiz.Sol.-Fiz.Teor., 81-88, 1995-1996.
- I. Chiorescu, Al. Stancu, "The cross-over of hysteresis branches in the Stoner-Wohlfarth model", *An. st. Univ. Al.I. Cuza*, tXLI-XLII, s.I.b.fasc.2, Fiz.Sol.-Fiz.Teor., 59-70, 1995-1996.

Thesis resume : The thesis deals with the *quantum tunneling of the magnetic moment* in molecular magnets and involves both numerical and especially experimental work.

The molecular magnets are formed of exchanged decoupled large magnetic molecules arranged within a crystal. All the molecules in a crystal have the same total spin, anisotropy and controlled orientation, giving a well defined mesoscopic magnet which amplifies, at macroscopic scales, the quantum physics of a single molecule in its given environment. From the experimental point of view, the work involved the use of various apparatus such as extraction and SQUID magnetometers, micro-SQUID and micro-Hall magnetometer, torquemeter, neutron scattering diffractometer. One of the aims of the present work was the development of a 2DEG Hall magnetometer which is working now for temperatures above 1.5 K, fields up to 16 T and has an approximate sensitivity of 10^{-15} Am².

The study is focused on the Mn₁₂ ($S = 10$) and V₁₅ ($S = 1/2$) systems, more precisely on both differences and similarities between high spin and low spin molecular magnets. In the high spin Mn₁₂ molecular magnets the work was oriented towards experiments on the quantum tunneling and numerical calculations (matrix diagonalization). We showed the tunneling of the Mn₁₂ magnetic moment in between the bottom of the two wells (*ground state tunneling*) in the very low temperature regime. At higher temperatures, we studied how the thermal activation influences the quantum relaxation of the molecular magnetic moment. In the low spin V₁₅ molecular magnet the work was focused on the coupling between the total molecular spin 1/2 and phonons. This system is a two level system (*spin up – spin down* states) without a barrier between the levels. The spin is coupled to the environmental degrees of freedom (phonons, nuclear spins) leading to irreversibility in the spin reversal.

Keywords : molecular magnets, quantum phenomena in magnetism, tunneling, frustration, neutron scattering, micro-Hall magnetometry.

Résumé de la thèse : Ce travail porte sur *l'effet tunnel du moment magnétique* dans des réseaux d'agrégats moléculaires et implique des aspects numériques et, surtout, expérimentaux.

Les aimants moléculaires sont formés de grandes molécules magnétiques, non-couplées par échange, arrangées dans une structure cristalline; elles ont les mêmes spin, anisotropie et orientation, les aimants résultants étant très bien caractérisés. La physique quantique d'une seule molécule dans son environnement est ainsi amplifiée à une échelle macroscopique. Le travail a nécessité l'utilisation de différentes techniques expérimentales : magnétométrie à extraction, à SQUID, à micro-SQUID, à micro-sonde de Hall, mesures de couple magnétique et diffraction de neutrons. Nous avons développé un magnétomètre à micro-sonde Hall 2DEG, qui fonctionne à des températures plus hautes que 1,5 K et sous des champs magnétiques inférieures à 16 T, avec une sensibilité d'environ 10^{-15} Am².

L'étude est axée sur les systèmes Mn₁₂ ($S = 10$) et V₁₅ ($S = 1/2$), en particulier sur les différences et les similarités entre les aimants moléculaires à grand et à bas spin. Dans Mn₁₂, nous présentons une étude expérimentale de l'effet tunnel quantique et divers calculs numériques (diagonalisation de matrices). Nous avons mis en évidence l'effet tunnel du moment magnétique de Mn₁₂ entre les niveaux fondamentales des deux puits d'énergie (*effet tunnel sur le fondamental*) à des températures très basses. À plus hautes températures, nous avons étudié comment l'activation thermique influence la relaxation quantique du moment magnétique de la molécule. En ce qui concerne la molécule V₁₅, le travail a été concentré sur le couplage entre le spin total de la molécule (1/2) et les phonons. Il s'agit d'un système à deux niveaux sans barrière. Le spin est couplé aux degrés de liberté de l'environnement (phonons, spins nucléaires) ce qui conduit à une irréversibilité dans le retournement des spins.

Mots clés : aimants moléculaires, phénomènes quantiques en magnétisme, effet tunnel, frustration, diffraction des neutrons, magnétométrie à micro-sondes de Hall.
