

Densité de spin dans les matériaux moléculaires magnétiques

B. Gillon

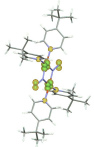
Laboratoire Léon Brillouin

(CEA-CNRS) Saclay, France

OUTLINE



- diffraction de neutrons polarisés
- reconstruction de la densité de spin
- applications au magnétisme moléculaire



Introduction

diffraction de RX

tous les électrons

Facteurs de structure
électronique

$$F(\vec{K}) = \int_{\text{maille}} \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r}$$

densité de charge

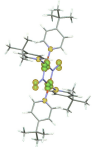
diffraction de
neutrons polarisés

électrons non appariés

Facteurs de structure
magnétique

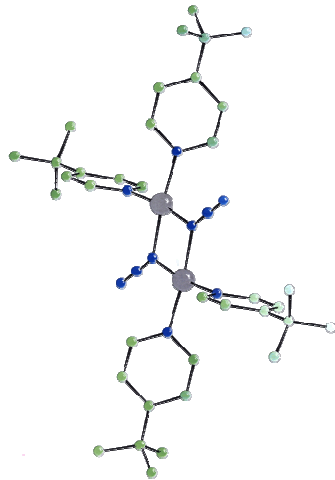
$$F_M(\vec{K}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r}$$

densité d'aimantation

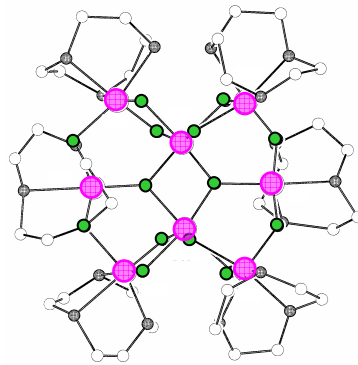


Magnétisme moléculaire

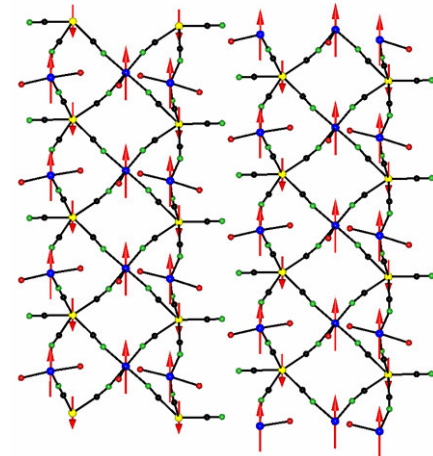
- molécules organiques (2p) ou organométalliques (3d-5d, 4f) paramagnétiques ou avec ordre magnétique
- réseau étendu construit à partir de précurseurs moléculaires ordre magnétique : aimants à base moléculaire



$[\text{Cu}_2(\text{t-Bupy})_4(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$

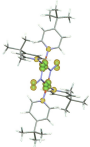


$[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$



$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

densité d'aimantation délocalisée sur de nombreux atomes



Diffraction de neutrons polarisés



Monocristal 10 mm³

- paramagnétique sous champ magnétique fort à basse T
- ferro ou ferri-magnétique

$$\vec{F}_M(\vec{K}) = \vec{m} \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{moments magnétiques électroniques ordonnés}$$

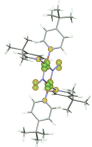
maille



densité d'aimantation

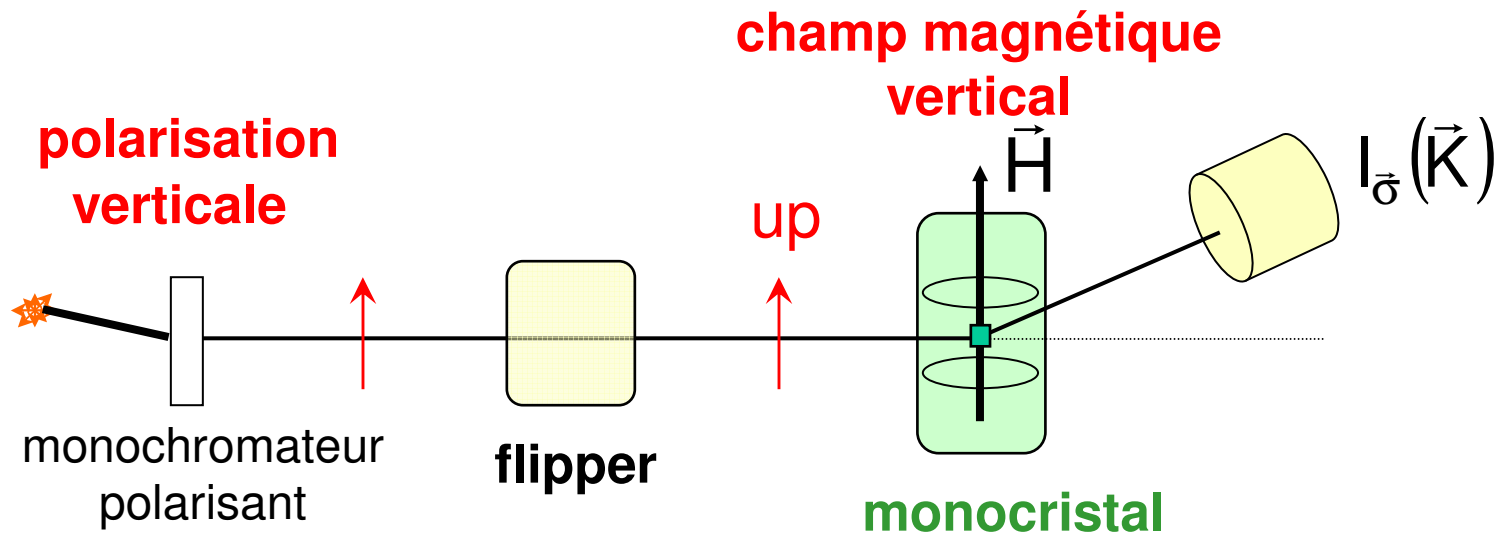
$$\rho(\vec{r}) = \rho_S(\vec{r}) + \rho_L(\vec{r})$$

spin orbite

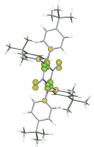
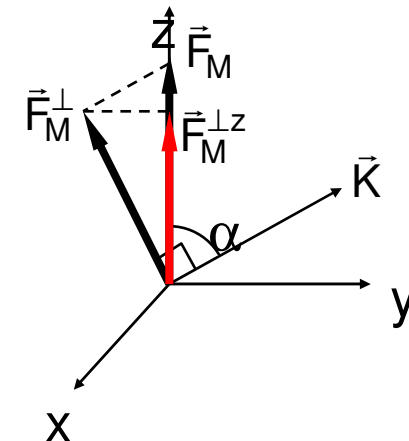


Diffraction de neutrons polarisés

Faisceau incident de neutrons polarisés (spin $\vec{\sigma}$)

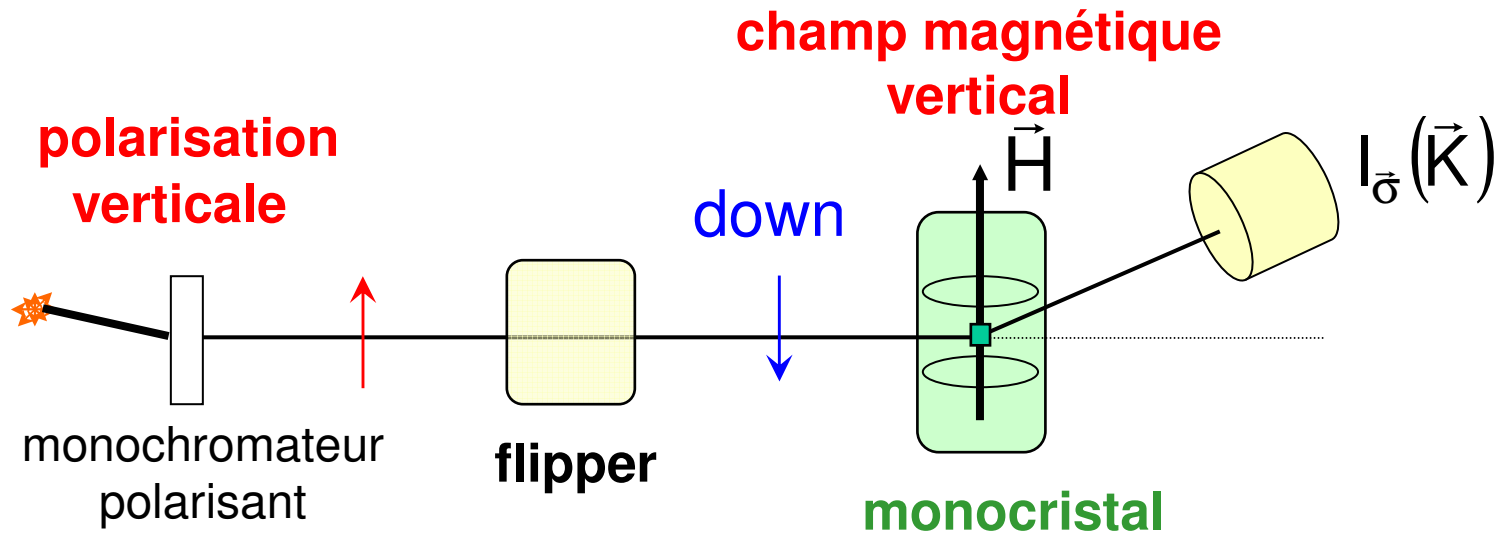


$$I_{\vec{\sigma}}(\vec{K}) \propto |F_N(\vec{K}) + \vec{\sigma} \cdot \vec{F}_M^\perp(\vec{K})|^2$$

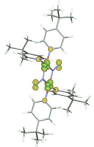
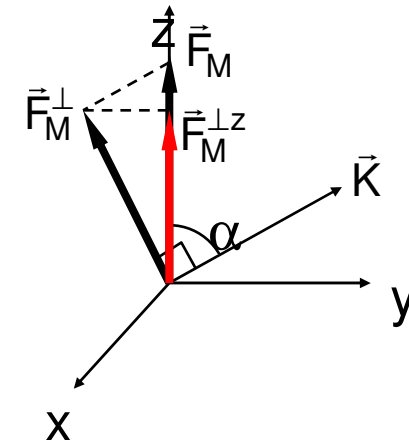


Diffraction de neutrons polarisés

Faisceau incident de neutrons polarisés (spin $\vec{\sigma}$)



$$I_{\vec{\sigma}}(\vec{K}) \propto |F_N(\vec{K}) + \vec{\sigma} \cdot \vec{F}_M^{\perp}(\vec{K})|^2$$



Diffraction de neutrons polarisés



cas simple : \vec{K} dans le plan horizontal $F_M^\perp = F_M$

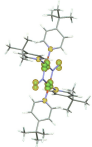
Rapport
de
flipping

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \left(\frac{F_N + F_M}{F_N - F_M} \right)^2 = \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right)^2 \quad \text{avec } \gamma = \frac{F_M}{F_N}$$

si $F_M \ll F_N$

polarisés	$R \approx 1 + 4\gamma$	linéaire en F_M
non polarisés	$I \propto (F_N^2 + F_M^2)$	négligeable

avantage des neutrons polarisés pour le magnétisme faible



Technique du rapport de flipping



cas général : \vec{K} hors du plan horizontal $F_M^{\perp Z} = F_M (\sin \alpha)^2$

groupe d'espace centrosymétrique

$$R(\vec{K}) = \left(\frac{F_N^2 + 2pq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2peq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2} \right)$$

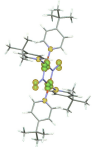
p polarisation du faisceau
e efficacité de flipping
 $q = \sin \alpha$

équation du 2nd degré en $\gamma = \frac{F_M}{F_N} \longrightarrow \gamma_{\text{exp}}$

Facteur de structure
magnétique F_M

$$F_M = \gamma_{\text{exp}} F_N$$

(structure nucléaire
connue)



Reconstruction de la densité de spin

Somme de Fourier

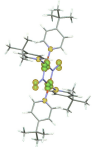
$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}}^{\text{Nobs}} F_M(\vec{K}) e^{-i\vec{K}\vec{r}}$$

Entropie Maximum : carte la plus probable

Affinement d'un modèle par moindres carrés:

$$F_M^{\text{exp}}(\vec{K}) \longleftrightarrow F_M^{\text{cal}}(\vec{K}) \quad \text{centro}$$

$$R^{\text{exp}}(\vec{K}) \longleftrightarrow R^{\text{cal}}(\vec{K}) \quad \text{non centro}$$



Reconstruction de la densité de spin

Modèle des multipôles

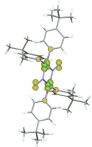
somme de densités de spin atomiques

$$\rho_i(\vec{r}_i) = \sum_{l=0}^{l=4} \sum_{m=-l}^l P_{lm}^i R_l^i(\zeta_l^i, r_i) y_{lm}^i(\theta, \varphi)$$

multipole lm

population fonction de Slater harmonique sphérique réelle

$r^{n_l} e^{\zeta_l^i r}$



Reconstruction de la densité de spin

Modèle d'orbitales atomiques

$$\rho(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})|^2 = \left| \sum_i^{\text{atoms}} \alpha_i \psi_i(\vec{r}) \right|^2$$

système à un électron non apparié dans l'orbitale moléculaire $\phi(\vec{r})$

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L a_{LM}^i R_L^i(\xi_L^i, r) Y_{LM}^i(\theta, \varphi)$$

coefficient d'orbitale
atomique

fonction de
Slater

harmonique
sphérique

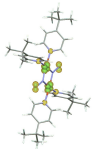
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\text{atoms}} p_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Hypothèses:

p_i positif ou négatif

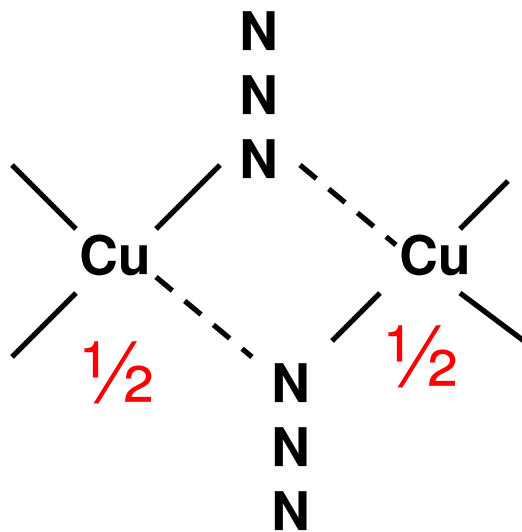
système à plusieurs e non appariés

population de spin atomique



Composés bicuivriques à double pont azide N_3^-

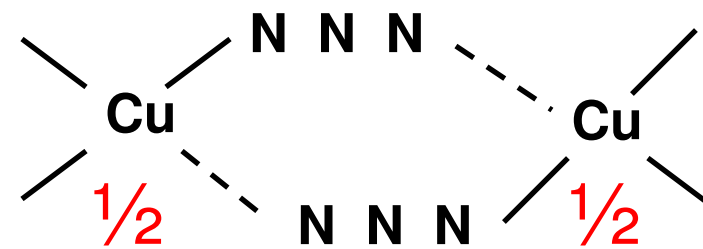
End-On ($\mu-1,1$)



ponts symétriques:
triplet fondamental

$$S = 1$$

End-to-End ($\mu-1,3$)

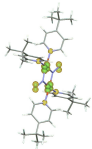


ponts symétriques ou asymétriques:

$$S = 0$$

mais composé $[Cu_2L_2(N_3)_2]$

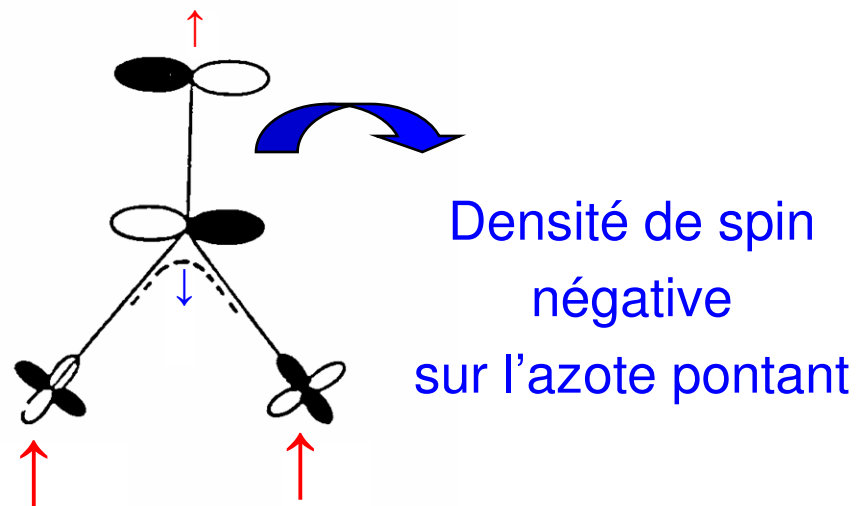
$$S = 1$$



Couplage ferro dans les composés End-ON

Polarisation de spin

Highest Occupied Molecular Orbital:
combinaison antiliante de
 π_g (N_3^-) and $3d_{x^2-y^2}$
polarisation de l'orbitale π_g de N_3^-

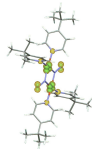
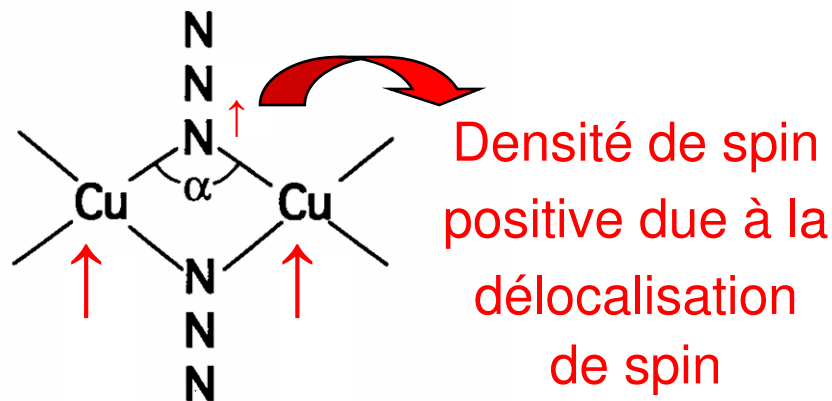


Délocalisation de spin

$$J_{\text{cm-1}} = -c \alpha_{\text{deg.}} + d$$

α proche de 90 degrés

(orthogonalité accidentelle)

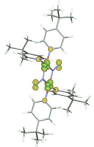
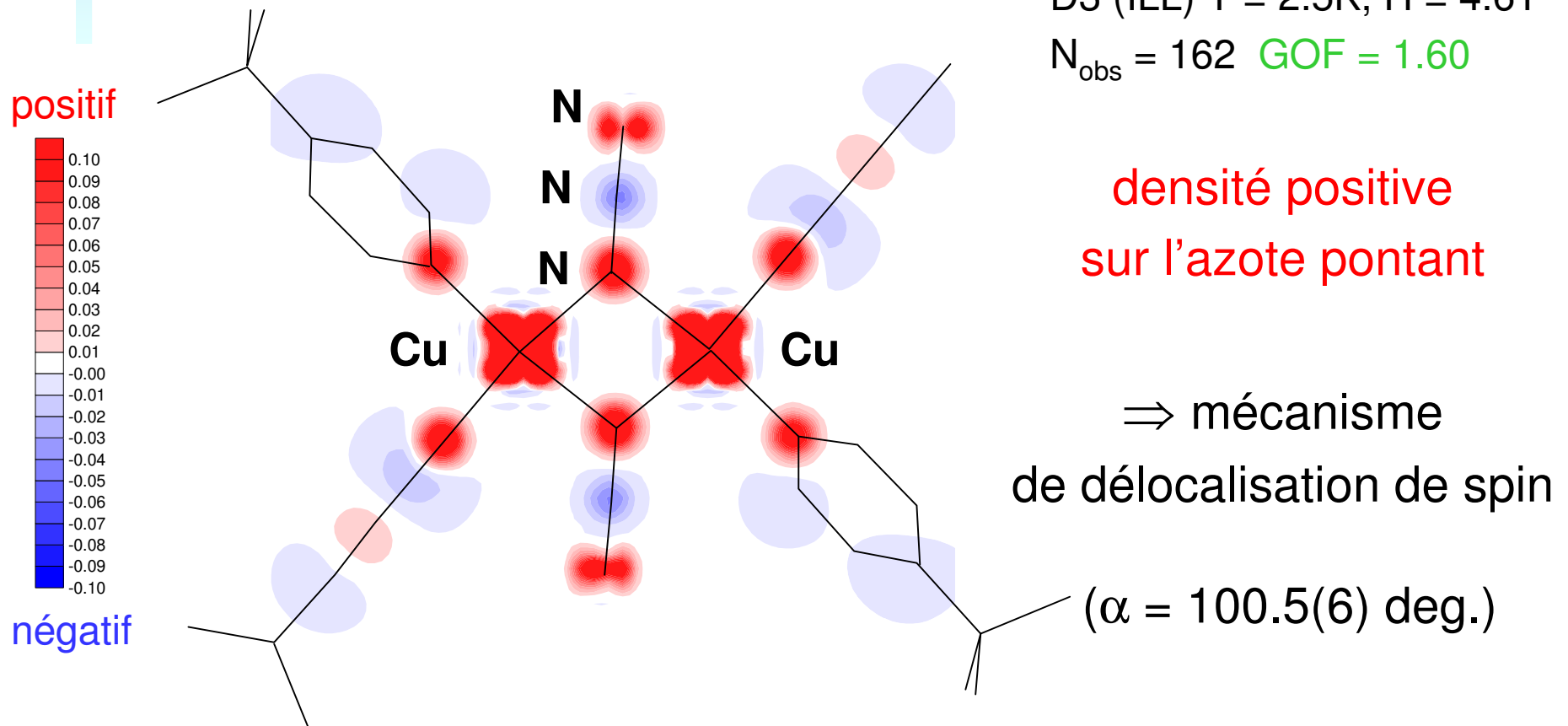


Densité de spin dans $[\text{Cu}_2(\text{t-Bupy})_4(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$

M. A. Aebersold et al., *J. Am. Chem. Soc.* **120**(1998)5238

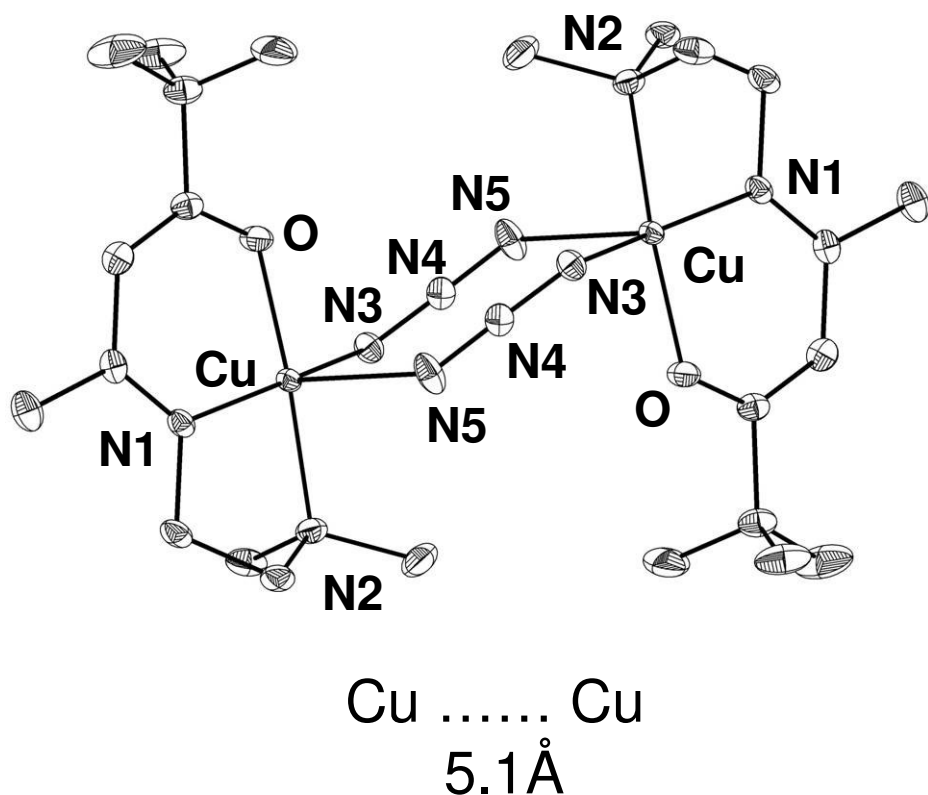
D3 (ILL) T = 2.5K, H = 4.6T

$N_{\text{obs}} = 162$ GOF = 1.60



Composé End-to-End à couplage ferro

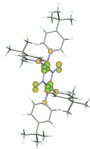
C. Aronica et al., Chem. Eur. J. (2007) in press



$$J = 16 \text{ cm}^{-1}$$

Cu^{II} coordination 5
pyramide à base carrée
(O1N1N2N5)

Cu...N3	>	Cu...N5
2.356 Å		2.000 Å
(apical)		



Sections de la densité de spin

5C1 (LLB) T = 2K, H = 5T

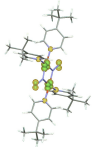
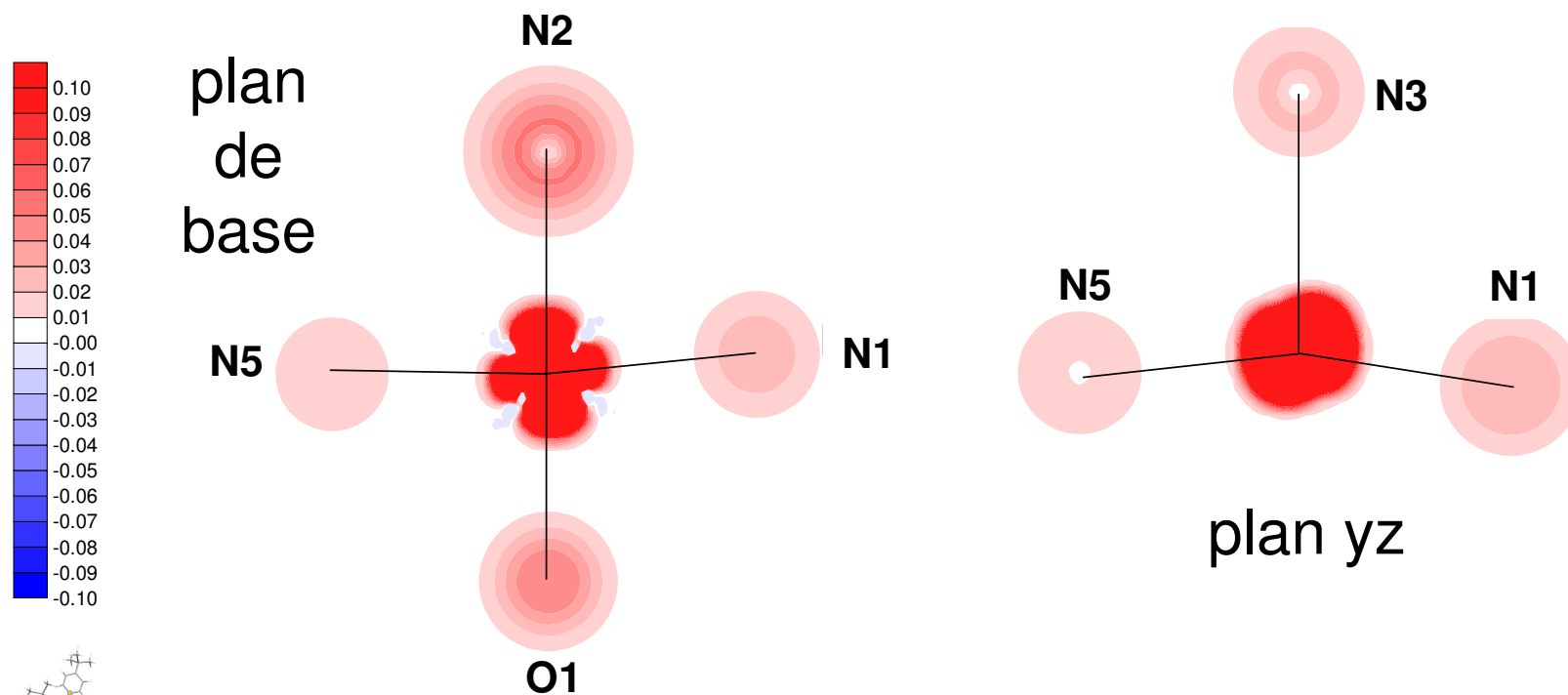
$N_{\text{obs}} = 123$ GOF = 1.6

coefficient orbitales $3d_{\text{Cu}}$

x^2-y^2 0.8(4) xz 0.3(2)

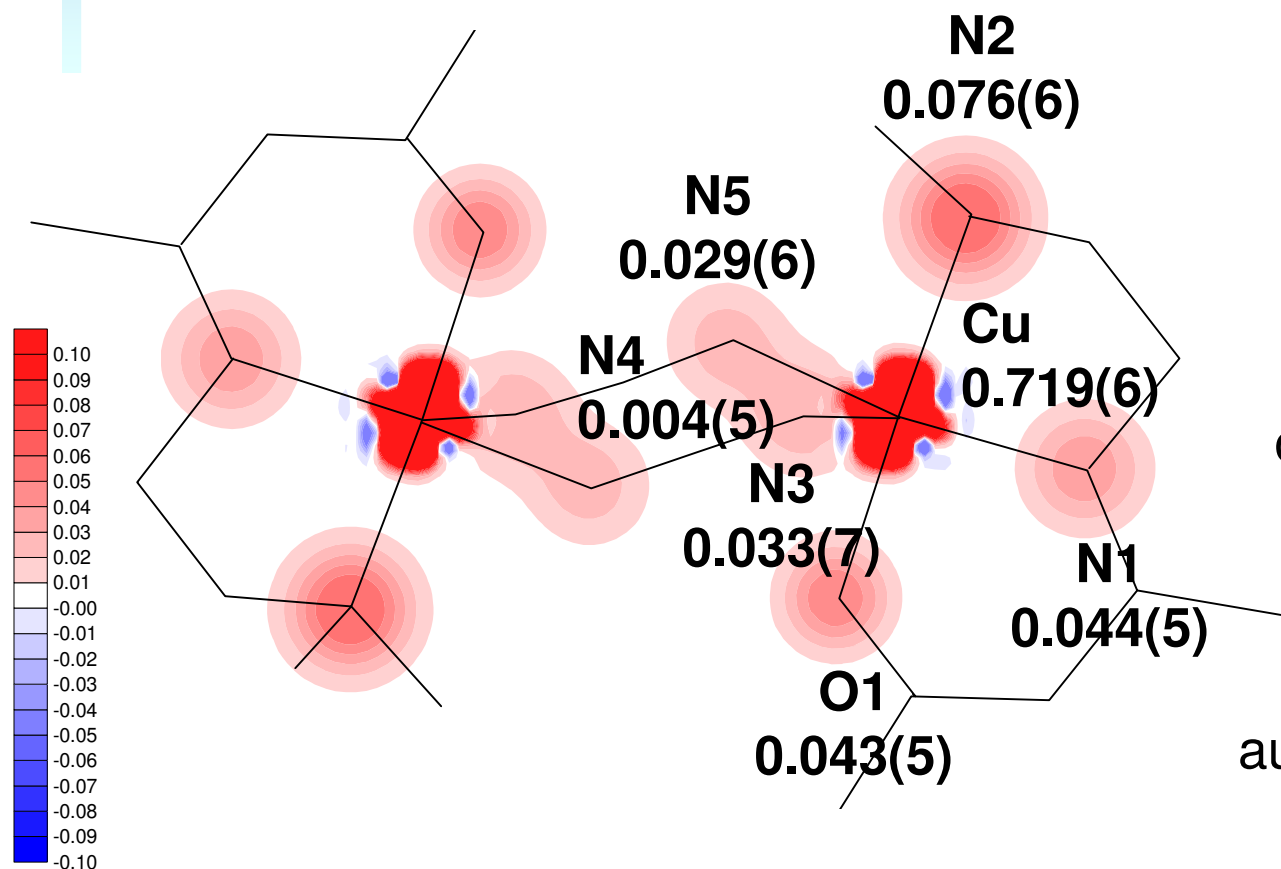
z^2 -0.4(2) yz -0.3(2)

xy 0.2



Carte de densité de spin

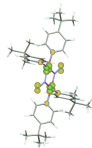
(projection \perp CuN1N2)



24 % délocalisation
du cuivre
vers les ligands

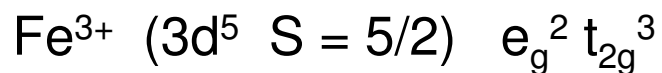
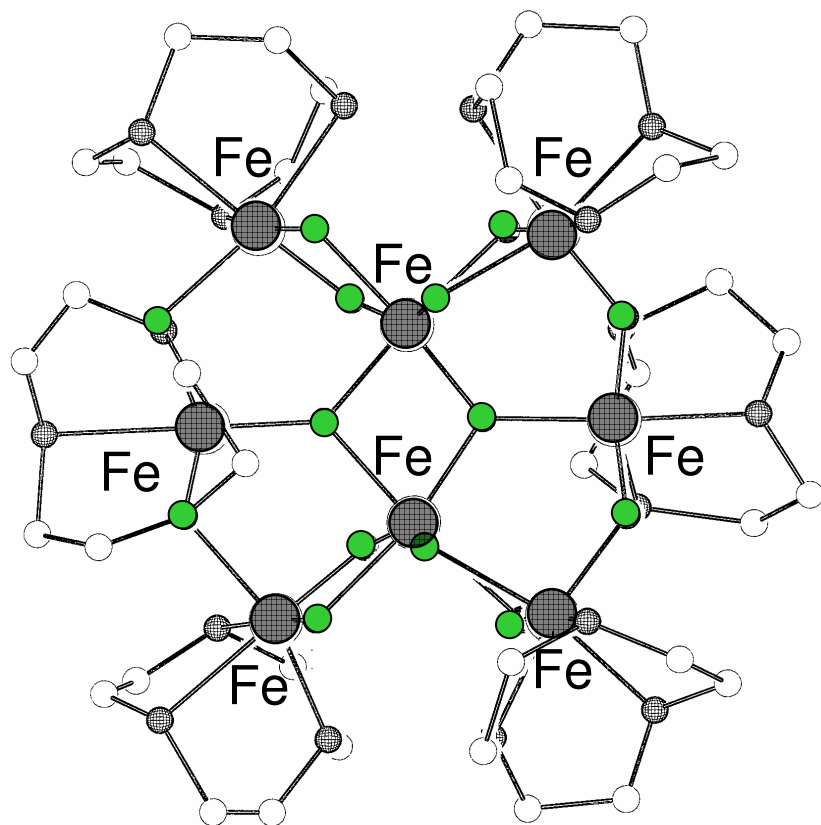
Densité localisée
dans les plans de base
des Cu //

Faible recouvrement
au niveau des ponts azide



Nature de l'état fondamental du cluster Fe^{III}_8

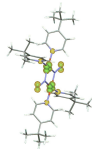
C. Delfs et al., *Inorg. Chem.* **32**(1993)3099, C. Sangregorio et al., *PRL* **78**(1997)4645



molecule aimant
 Fe^{III}_8

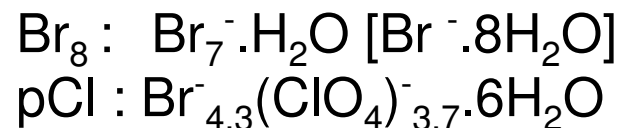
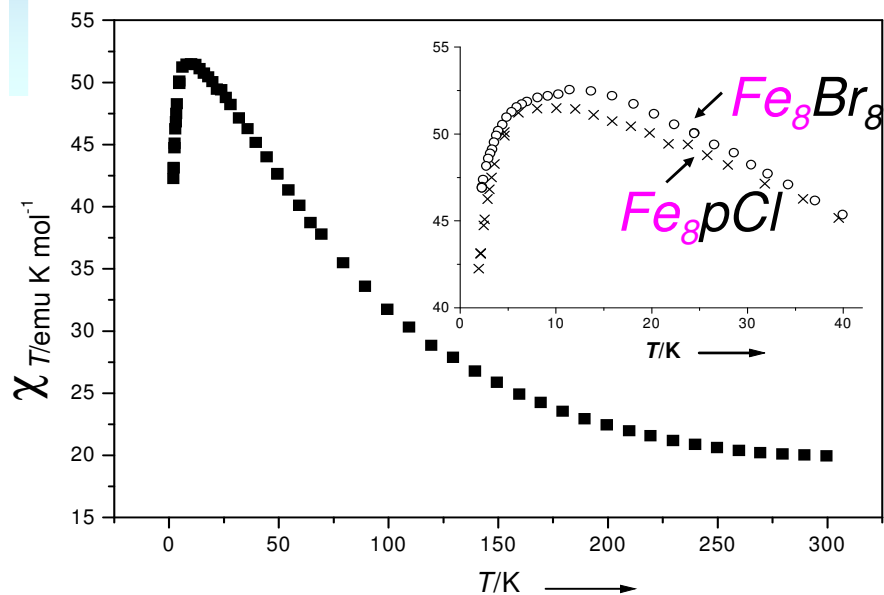


ponts organiques :
oxo -O-
hydroxo -OH-
favorisent couplage AF



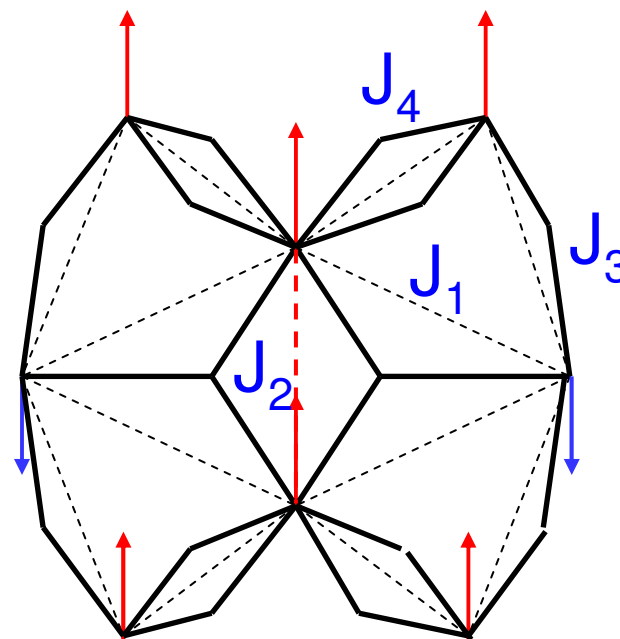
Cluster Fe^{III}_8 : mesures magnétiques

A. L. Barra et al. *Chem. Eur. J.* 6(2000)1608



état fondamental

$$S = 10$$



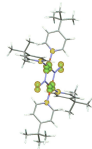
$$|J_1| = 200\text{K}$$

$$|J_3| = 58.3$$

$$|J_2| = 36.2\text{K}$$

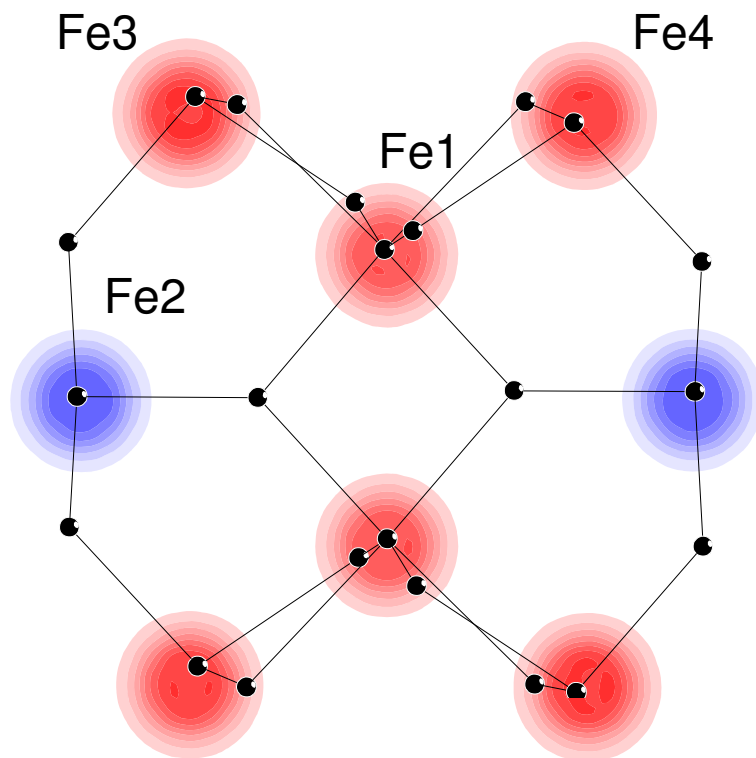
$$|J_4| = 26.1\text{K}$$

Modèle:



Densité de spin dans $\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{pCl}$

B. Gillon et al., Inorg. Chim. Acta (2007) in press



5C1(LLB) 2K, 5T

monocrystal 3 mm³

modèle sphérique

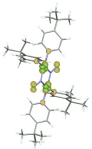
$N_{\text{ref}} = 52$, GOF = 2.31

P21/c

centrosymétrique

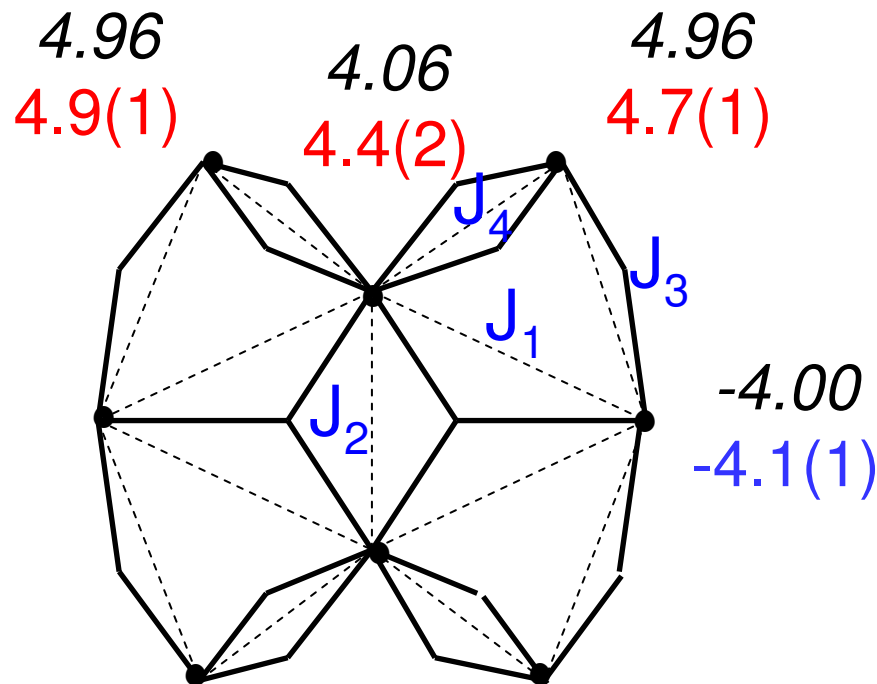
Accord avec le
modèle proposé
d'après les mesures
magnétiques

projection sur le plan de la molécule



Densité de spin calculée

C. Raghu et al., Phys. Rev. B 64(2001)064419



Hamiltonien d'échange
(Heisenberg)

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

diagonalisation exacte

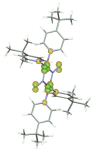
avec J_{exp} :

→ états propres de spin

densité de spin ($S = 10$)

$$|J_1| = 200\text{K} \gg |J_3| = 58.3\text{K} > |J_2| = 36.2\text{K} > |J_4| = 26.1\text{K}$$

très bon accord neutrons / calculs avec J_{exp}

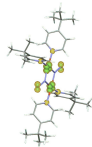


CONCLUSIONS



Intérêt de la diffraction de neutrons polarisés
pour le magnétisme moléculaire:

- ❑ investigation de la nature et des mécanismes d'interaction magnétique
- ❑ détermination de la nature de l'état fondamental de clusters moléculaires à haut spin
- ❑ nouveau domaine d'application: **photomagnétisme**



LLB

B. Gillon
A. Goujon
A. Gukasov
M. Aebersold
L. Pardi
A. Cousson

CENG

Y. Pontillon
E. Ressouche

ILL

E. Lelièvre

Laboratoire de chimie inorganique (Orsay)

P. Bergerat
O. Kahn

Dept of Inorganic Chemistry (Florence)

C. Sangregorio
A. Caneschi
R. Sessoli
D. Gatteschi

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (Lyon)

D. Luneau
C. Aronica
E. Jeanneau
H. El Moll

