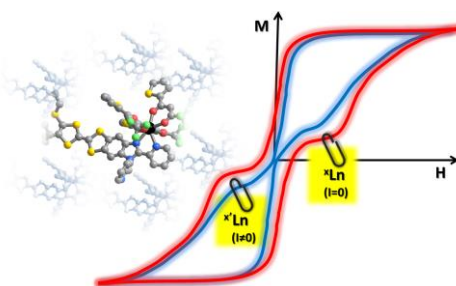


Enrichissement isotopique de molécules aimants à base d'ions lanthanides

Encadrants: Olivier Cador et Fabrice Pointillart

Objectifs: Les molécules aimants (SMMs pour Single-Molecule Magnets en anglais) sont des objets moléculaires qui sont capables de stocker une information magnétique à basse température. Cependant, leur efficacité est fortement affaiblie par le couplage hyperfin entre le moment magnétique électronique et les spins des noyaux qui est connu pour annihiler partiellement l'effet mémoire et ainsi bloquer l'intégration des SMMs dans des dispositifs. L'objectif de ce projet de thèse est de minimiser cet inconvénient et d'améliorer les performances de ces objets en réduisant l'influence des spins nucléaires. Ceci sera réalisé sur les dérivés isotopiquement purs de SMMs base d'ion Dy^{III} et étendu à d'autres ions lanthanides.



Les Single-Molecule Magnets (SMMs) fascinent les chimistes et les physiciens depuis plus de deux décennies, car ils offrent la possibilité de stocker une information magnétique sur une seule molécule, à savoir un octet à l'échelle de 1 nm ou moins. Ils représentent une alternative prometteuse pour le

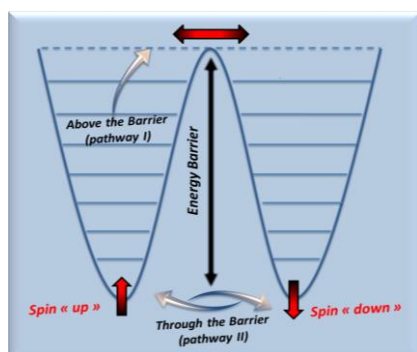


Schéma 1. Représentation schématique des chemins de relaxation d'un SMM.

stockage de données à haute densité.¹ Cependant, l'utilisation d'aimants moléculaires est actuellement limitée par un paramètre clé : les températures auxquelles les aimants fonctionnent sont encore beaucoup trop basses puisque les pôles magnétiques des molécules ne peuvent pas être pris au piège dans une direction. Deux raisons principales peuvent être invoquées (schéma 1): i) la hauteur de la barrière d'énergie qui doit être surmontée pour inverser le moment magnétique (pathway I) est trop faible. Le moment magnétique oscille alors très rapidement entre ces deux directions opposées ; ii) le moment magnétique peut inverser également très rapidement en traversant la barrière par effet tunnel (pathway II). La hauteur de la barrière d'énergie dépend de l'anisotropie magnétique locale et du moment magnétique. Si l'effet tunnel est efficacement supprimé la molécule aimant est améliorée.

Parmi la bibliothèque de SMMs, les aimants moléculaires à base d'ions lanthanides sont très prometteurs, car ils offrent une grande anisotropie associée aux constantes de Curie les plus grandes dans le tableau périodique.² De nombreux SMMs à base de lanthanide ont été préparés et étudiés au cours de la dernière décennie. Le candidat Ln^{III} le plus populaire est sans aucun doute l'ion Dy^{III} qui possède le plus grand moment magnétique (constante de Curie = $14.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) et dans la plupart des cas une anisotropie axiale, un ingrédient clé pour stabiliser les SMMs. Pour un tel ion Dy^{III} , le multiplet fondamental, $^6H_{15/2}$, se décompose en huit doublets de Kramer sous l'effet du champ cristallin.³ La dégénérescence de Kramer ne peut pas être levée par la modulation du champ cristallin donc aucun effet tunnel ne devrait se produire entre les deux orientations opposées du moment magnétique.⁴ Cependant, la plupart des SMMs à base d'ion Dy^{III} montrent un comportement moins simple : le régime (schéma 1, pathway I) activé thermiquement, avec une dynamique du type

Arrhenius « above the barrier », ne devient pas infiniment lent aux températures extrêmement basses en raison de l'apparition d'un régime thermiquement indépendant « through the barrier » (schéma 1, pathway II). D'un point de vue macroscopique, relaxation thermiquement indépendante entrave le fonctionnement de l'aimant à une échelle de temps raisonnable. Des termes supplémentaires dans l'Hamiltonien sont donc nécessaires pour expliquer ce comportement. En jouant avec des ions lanthanides isotopiquement purs, on peut envisager d'étudier précisément l'effet du couplage hyperfin sur le magnétisme des SMMs. En effet, il est bien connu que le couplage hyperfin fournit une voie de relaxation à travers de la barrière très efficace pour le moment magnétique.⁵ Naïvement, l'annulation du spin nucléaire est censée supprimer, au moins partiellement, le processus (schéma 2) thermiquement indépendant « through the barrier ».

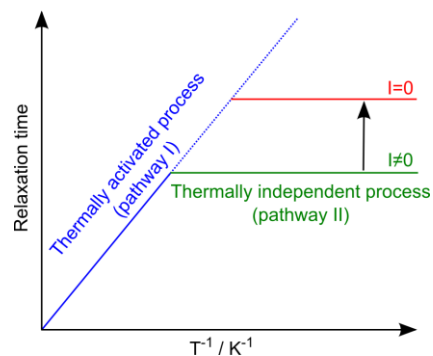


Schéma 2. Représentation de l'évolution thermique du temps de relaxation dans un SMM.

Objectifs scientifiques et technologiques

L'objectif de ce projet de thèse est d'explorer les possibilités de contrôle et éventuellement la suppression du régime thermiquement indépendant afin d'améliorer les propriétés des SMMs. Ce projet ne vise pas à développer une nouvelle chimie, ni à changer la nature des centres métalliques dans les objets chimiques existants. L'idée maîtresse est de sélectionner soigneusement les molécules qui se comportent comme des SMMs dans la bibliothèque existante et de les modifier sans altérer leur formule et leur structure chimique. Ces modifications peuvent être réalisées en remplaçant les éléments naturels par des atomes isotopiquement purs appropriés.^{6,7} Par exemple, l'ion Dy^{III} naturel est principalement constitué de quatre isotopes stables, à savoir ^{161}Dy , ^{162}Dy , ^{163}Dy et ^{164}Dy . Deux d'entre eux possèdent un spin nucléaire $I = 5/2$ (^{161}Dy et ^{163}Dy), tandis que les autres deux (^{162}Dy et ^{164}Dy) ont un spin nucléaire égal à zéro. Par conséquent, dans un lot de SMMs mononucléaires à base d'ion Dy^{III} naturel il existe *stricto sensu* trois différents SMM en fonction de l'isotope. Ce nombre augmente bien sûr avec la nucléarité de l'édifice moléculaire. La preuve de concept a été donnée dans une première communication (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1504 avec la couverture de l'issue 5). Nous avons montré que la substitution du dysprosium naturel par le noyau magnétiquement actif ^{161}Dy et le noyau magnétiquement inactif ^{164}Dy a une grande influence sur la fréquence de l'effet tunnel à 2 K dans un complexe mononucléaire (figure 1).⁸

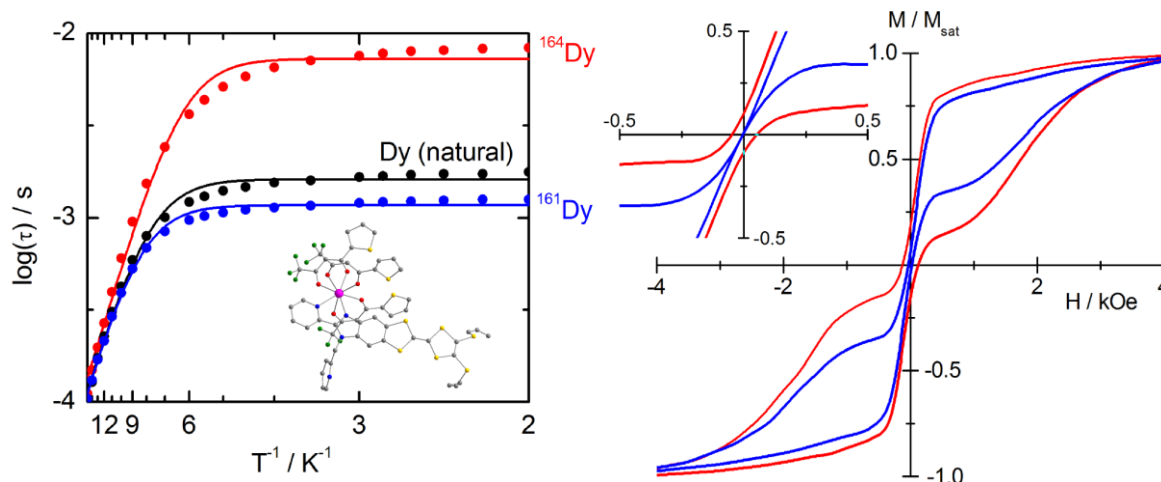


Figure 1. (gauche) dépendance en température des temps de relaxation des complexes isotopiquement purs à base d'ion ^{161}Dy et ^{164}Dy comparés au complexe naturel. (droite) cycles d'hysteresis magnétique enregistrés à 500 mK pour les

complexes isotopiquement purs et naturel dilués dans une matrice diamagnétique isomorphe.

En effet, la vitesse de l'effet tunnel est réduite d'un facteur dix en passant du noyau magnétiquement actif au noyau magnétiquement inactif tandis que le Dy^{III} naturel se trouve entre les deux. En outre, en diluant les molécules actives dans une matrice cristalline diamagnétique isostructurale nous avons été en mesure de produire une aimantation rémanente en l'absence de spin nucléaire sur l'ion Dy^{III} alors qu'elle disparaît en présence d'un spin nucléaire (Figure 1). Bien sûr, le régime thermiquement activé n'est pas affecté par la substitution isotopique étant donné que la hauteur de la barrière est de l'ordre de quelques dizaines de nombres d'onde alors que le couplage hyperfin est environ mille fois plus faible en amplitude. En outre, la dépendance en température du temps de relaxation met en évidence le fait que la suppression du couplage hyperfin ne supprime pas totalement le régime thermique indépendant et que d'autres paramètres doivent être modifiés si l'on veut atteindre les meilleurs SMMs, à savoir le « SMM activé par la température seulement ».

Programme de travail

Nous envisageons une étude complète de la signature du couplage hyperfin sur le magnétisme de SMMs à base d'ions Dy^{III} synthétisés à Rennes.^{8,9} Deux isotopes magnétiquement actifs (^{161}Dy et ^{163}Dy) signifient deux constantes de couplage hyperfin différentes parce que même si ils possèdent le même spin nucléaire les moments magnétiques nucléaires sont différents. Ainsi, on devrait observer deux vitesses de relaxation différentes par rapport à l'équivalent ^{164}Dy magnétiquement inactif. Ces observations nécessitent d'être à suffisamment basse température pour entrer dans le régime quantique. Selon les systèmes chimiques le régime quantique peut apparaître à des températures plus basses que 2 K, des températures qui sont maintenant accessibles à Rennes avec un insert 3He qui permet d'effectuer des mesures d'aimantation jusqu'à 500 mK.

- SMMs mononucléaires isotopiquement purs

Dans cette première partie de la thèse, nous allons poursuivre notre enquête sur les systèmes simples, à savoir des SMMs mononucléaires de Dy^{III} pour réduire au minimum le degré de complexité. Nous allons synthétiser et étudier des molécules isotopiquement pures du point de vue à la fois du métal et des ligands environnants. En effet, la plupart des ligands contiennent des atomes d'hydrogène, d'azote ou d'autres atomes avec un spin nucléaire qui peut se coupler avec le moment magnétique électronique de l'ion Dy^{III} . Par exemple, le spin nucléaire de l'atome d'azote ($I = 1$) située dans la première sphère de coordination de l'ion Dy^{III} pourrait se coupler avec le multiplet de l'état fondamental. Dans une deuxième étape, la substitution isotopique du Dy^{III} naturel sera effectuée à nouveau. De plus, la synthèse des ligands deutérés sera entreprise pour sonder le rôle des protons voisins sur la relaxation (schéma 3). Les calculs théoriques pourraient ensuite fournir des informations importantes sur la densité de spin au niveau du noyau de l'ion lanthanide, ainsi que sur les atomes des ligands pour analyser qualitativement et quantitativement le couplage hyperfin. Enfin, des études similaires peuvent être entreprises avec d'autres ions lanthanides tels que Yb^{III} et Er^{III} .

- SMMs polynucléaires isotopiquement pures

Dans un deuxième temps, nous envisageons d'étudier les systèmes dinucléaires Dy^{III} dans lesquels des interactions entre les ions lanthanides ont lieu.¹⁰ Dans de tels systèmes, l'interaction entre les ions Dy^{III} dans la molécule ($H_{int} = -J \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2$) est très faible par rapport aux effets du champ cristallin, mais est détectable et quantifiable avec des mesures d'aimantation en particulier si elles sont effectuées jusqu'à 0,5 K. Nous voulons enquêter à la fois à partir d'une démarche expérimentale et d'un point de vue théorique la substitution isotopique de SMMs de Dy^{III} couplés. Nous avons déjà synthétisé des unités dinucléaires couplées antiferromagnétiquement ou ferromagnétiquement¹⁰ qui se comportent comme des SMMs. L'amplitude du couplage est d'environ 1 cm^{-1} , à savoir environ 100

fois plus petit que le champ de ligand, mais encore plus intense que le couplage hyperfin. Cependant, « comment le couplage hyperfin perturbe le schéma de couplage? » Et « comment le couplage hyperfin dans les complexes binucléaires couplés magnétiquement influence le temps de relaxation? » restent des questions ouvertes.

- Dilution magnétique de SMMs isotopiquement purs

Un SMM n'a de sens que lorsqu'il préserve sa propriété magnétique lorsqu'il est isolé de son environnement : c'est une propriété de la molécule et non d'un matériau. En effet, dans la phase cristalline, une molécule aimant est entourée par des voisins qui créent un champ magnétique interne en fonction de l'empilement cristallin et l'orientation relative des pôles magnétiques des SMMs les uns par rapport aux autres. L'influence de ce champ peut être étudié par dispersion d'un SMM à base d'ion Dy^{III} dans une matrice hôte diamagnétique comme, par exemple, dans le dérivé isostructural à base d'ion Y^{III} ou un solvant organique. Nous allons nous concentrer ici sur le comportement des unités mononucléaires dans ces deux hôtes diamagnétiques. A ce stade, un objet quasi-unique peut être étudié en l'absence de toute perturbation magnétique. En fait, une fois dispersé dans un hôte diamagnétique (isomorphe ou amorphe) le SMM isotopiquement pur est exempt du champ magnétique créé par ses voisins, ainsi que du champ magnétique effectif créé par le spin du noyau.

Pour conclure, ce projet de thèse vise à examiner l'influence du couplage hyperfin dans des molécules aimants à base d'ion Dy^{III} sur le temps de relaxation en utilisant la substitution isotopique (schéma 3) de l'ion Dy^{III} . L'objectif est d'augmenter la température à laquelle une molécule peut fonctionner comme une unité de stockage d'information en annulant le spin nucléaire. Ce projet contribuera à la compréhension globale du régime quantique dans les SMMs à base d'ions lanthanide. Idéalement, le candidat devra posséder une solide expérience en chimie de coordination et en magnétométrie.

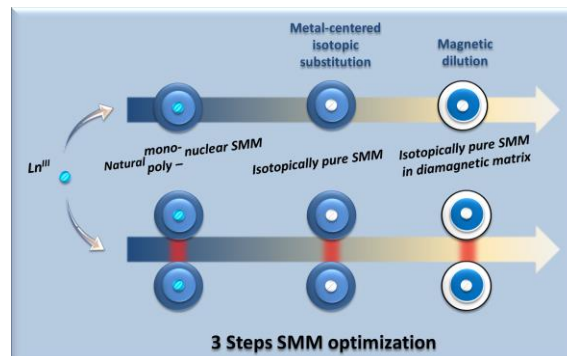


Schéma 3. Cheminement de la substitution isotopique en trois étapes pour produire des molécules aimants libres de tout processus thermiquement indépendant : mononucléaires (haut) et polynucléaires (bas). La couleur varie de bleu à blanc pour illustrer la suppression chimique des spins nucléaires ou du champ magnétique interne généré par ses congénères.

Références

- 1 <http://www.eimm.eu/>.
- 2 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5110.
- 3 *Molecular Magnetism*, O. Kahn, VCH, New York, **1993**.
- 4 D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2.
- 5 N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931.
- 6 W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2965.
- 7 F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Sesé, D. Drung, T. Schurig, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 060403.
- 8 T. T. da Cunha, J. Jung, M.-E. Boulon, G. Campo, F. Pointillart, C. L. M. Pereira, B. Le Guennic, O. Cador, K. Bernot, F. Pineider, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332.
- 9 G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7895; F. Pointillart, B. Le Guennic, O. Maury, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1398.
- 10 F. Pointillart, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10397; X. Yi, K. Bernot, O. Cador, J. Luzon, G. Calvez, C. Daugebonne, O. Guillou, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6728.