

Les neutrons : une vision « dynamique » des cristaux et un magnétisme certain !

Hervé Jobic, Michaël Josse, Vincent Klosek, Dominique Luneau et Florence Porcher

Résumé Tout comme les électrons, et surtout les rayons X, les neutrons apportent leur pierre à la modélisation à l'échelle atomique des cristaux. Les très grandes infrastructures de recherche (TGIR) dédiées (réacteurs ou sources de spallation) offrent à la communauté des chimistes un outil unique pour sonder à la fois la structure, le magnétisme et la dynamique des matériaux, par diffraction ou diffusion inélastique des neutrons. Dans cet article, quelques exemples typiques d'analyses intéressant la chimie et les sciences des matériaux sont présentés.

Mots-clés **Cristallographie, diffusion neutronique, structure cristalline, magnétisme, dynamique, métallurgie.**

Abstract **Neutrons: a “dynamic” sight of crystals and a real magnetism!**
Like electrons or especially X-rays, neutrons contribute to the modeling of crystals at the atomic scale. The very large research infrastructures involved (reactors or spallation sources) offer to the community of chemists a unique tool to probe the structure, the magnetism or the dynamics of materials by diffraction or inelastic neutron scattering. In this paper, some typical examples of analyses interesting chemistry and materials science are presented.

Keywords **Crystallography, neutron scattering, crystal structure, magnetism, dynamics, metallurgy.**

Le phénomène de diffraction joue un rôle crucial dans l'étude de la matière cristallisée, en particulier en donnant accès à l'arrangement des entités formant le cristal, qu'il s'agisse d'atomes, d'ions, voire de molécules, de protéines ou de virus. Les rayons X, dont on a récemment célébré le centenaire de l'usage en cristallographie [1], sont ainsi couramment employés pour la détermination des structures cristallines dans les laboratoires. En complément, la diffraction neutronique (DN), accessible seulement grâce à de très grandes infrastructures de recherche (TGIR, réacteurs ou sources à spallation) nationales ou internationales, offre d'importants avantages pour l'étude des propriétés chimiques, structurales et physiques des solides cristallins :

- L'amplitude de l'interaction neutron-matière (interaction nucléaire) est du même ordre de grandeur quelle que soit la nature de l'élément chimique impliqué, contrairement au cas des rayons X où cette dernière croît rapidement avec le numéro atomique (figure 1). Ainsi, pour les neutrons, le contraste de diffusion est favorable à l'étude de matériaux où l'on cherche à localiser des éléments légers (H, Li), ou à celle de matériaux où cohabitent éléments lourds et légers. Les éléments de transition (Fe, Co, Mn...), chimiquement proches et peu différenciables par diffraction de rayons X (DRX), sont aussi facilement identifiables par diffraction neutronique.
- Si la faiblesse de l'interaction neutron-matière est souvent vue comme un handicap car les expériences nécessitent des échantillons de taille millimétrique, elle peut aussi être considérée comme une force car elle permet

l'étude d'échantillons massifs et réduit l'importance de biais expérimentaux comme l'absorption ou l'extinction dans le traitement des données. Elle permet également une liberté presque totale sur les environnements de mesure : températures extrêmes, champ magnétique, cellules électrochimiques... (figure 2).

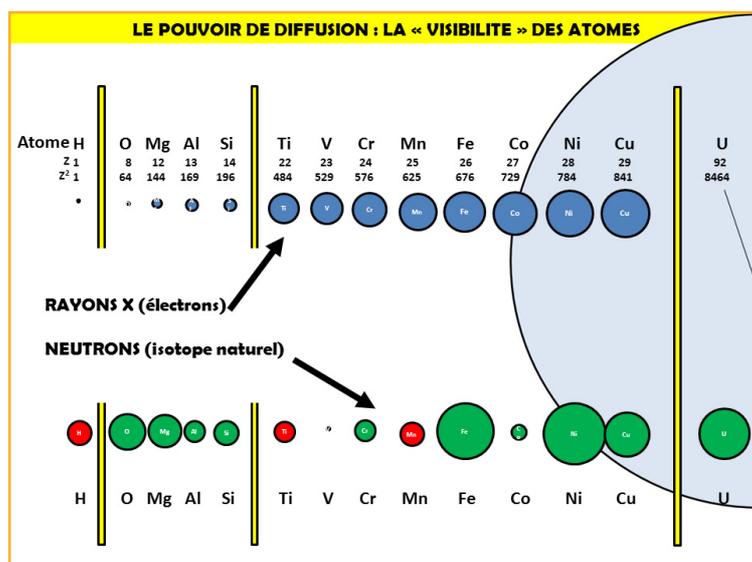


Figure 1 - Pouvoir de diffusion des atomes vus par diffraction des rayons X ou par diffraction neutronique.

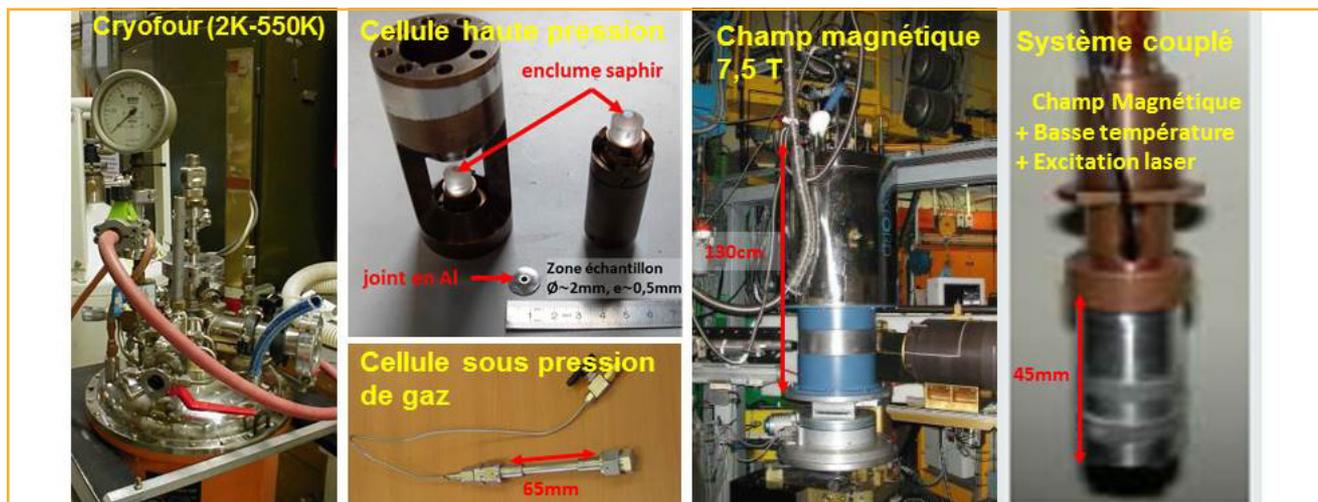


Figure 2 - Environnements d'échantillons en diffraction neutronique.
La photo de la cellule sous pression de gaz a aimablement été fournie par l'ICMPE/D2i/CMTR UMR 7182.

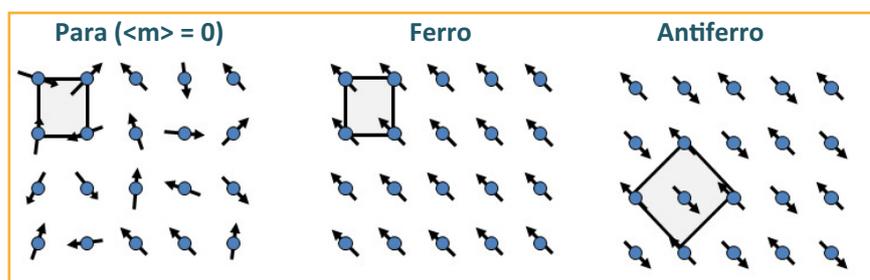


Figure 3 - Quelques archétypes de structures magnétiques.
Les flèches symbolisent les moments magnétiques portés par les atomes.

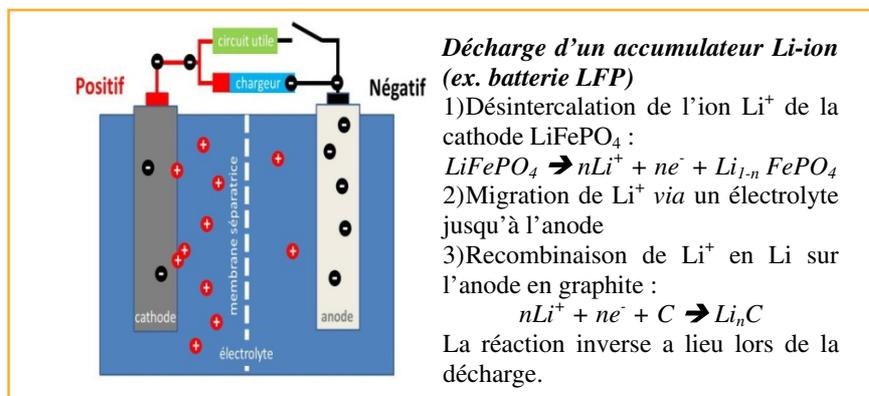


Figure 4 - Schéma de principe du fonctionnement d'une batterie. Les neutrons sont utilisés pour suivre la désintercalation des ions Li^+ ou la conduction ionique dans la membrane.

- Les neutrons portant un spin, ils « voient » naturellement le magnétisme de la matière. Grâce à la diffraction neutronique, on accède à la structure magnétique des cristaux qui explique, à l'échelle atomique, l'origine de leur magnétisme macroscopique (figure 3).
- Enfin, la diffusion neutronique permet de suivre facilement les mouvements atomiques ou moléculaires. Les positions et les déplacements atomiques moyens obtenus par diffraction neutronique sont plus précis que ceux obtenus avec les rayons X. En parallèle, les spectroscopies de diffusion inélastique, qui analysent le transfert d'énergie entre les neutrons incidents et diffusés par l'échantillon, permettent d'étudier les phonons dans les matériaux inorganiques ou les mouvements de molécules dans les systèmes (hôte-invité).

Ces caractéristiques uniques des neutrons en font une sonde privilégiée pour étudier des systèmes aussi variés que les matériaux énergétiques, multiferroïques ou supraconducteurs, les aimants moléculaires, les alliages métallurgiques ou les zéolithes.

Neutrons et matériaux pour l'énergie

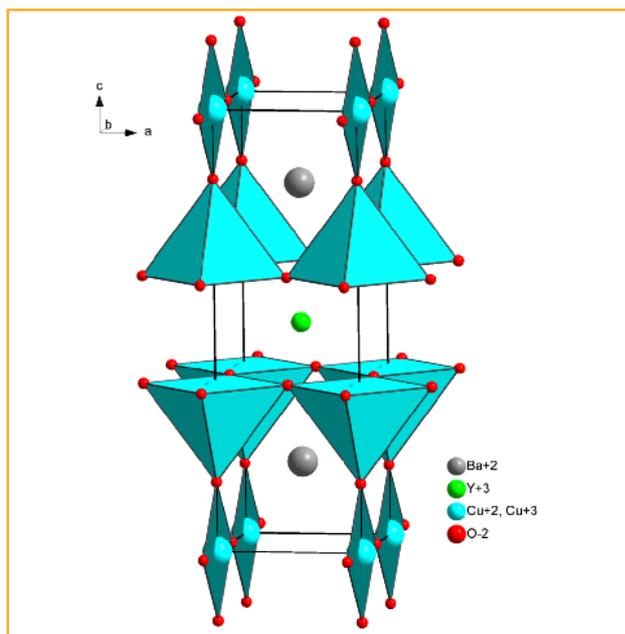
La diffraction est largement utilisée pour étudier les matériaux d'électrodes [2] ou ceux employés comme réservoir d'hydrogène pour les nouvelles générations de piles à combustible.

Dans le cas des batteries Li-ion par exemple, la stabilité thermique et chimique de la cathode vient de la force des liaisons Fe-O/P-O qui maintiennent l'intégrité de la structure lors de la désintercalation (figure 4). La diffraction neutronique intervient, par exemple, pour suivre *in situ* la migration des ions Li^+ , les changements des phases cristallographiques ou le vieillissement des batteries.

Dans le cas des piles à combustible à hydrogène à membrane solide (SOFC, pour « solid oxide fuel cell »), le mécanisme de fonctionnement implique la formation d'anions oxydes O^{2-} à la cathode et leur migration à travers la membrane avant leur recombinaison avec H^+ à l'anode. Une des problématiques importantes est la détermination des chemins de conduction des ions O^{2-} dans la membrane (oxyapatite, zirconie yttrée...) afin d'améliorer la diffusion des ions O^{2-} et d'abaisser la température de fonctionnement. La recherche actuelle porte aussi sur le stockage sûr de H_2 dont la stabilisation sous forme d'hydrures intermétalliques est suivie par diffraction neutronique.

Structure et magnétisme des oxydes complexes

L'un des domaines privilégiés des études de diffraction neutronique est celui des oxydes complexes, en particulier des supraconducteurs. Dans $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, cette technique a permis de préciser la distribution des lacunes d'oxygène dans

Figure 5 - Structure cristalline de $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$.

l'oxyde comme conduisant à une description plus précise de la structure [3], en particulier l'orientation unique des polyèdres $[\text{CuO}_4]$ et la répartition quasi-statistique des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} dans les sites cristallographiques occupés par le cuivre (figure 5). Il s'agit d'informations critiques pour comprendre la supraconductivité à haute température dans ce matériau. Plus récemment, une démarche similaire dans les supraconducteurs de type LnFeAsO_{1-y} a permis de corrélérer la géométrie du polyèdre $[\text{FeAs}_4]$ à la température de transition dans ces matériaux [4]. L'étude des propriétés magnétiques, qui est centrale dans le domaine des supraconducteurs haute température, a également bénéficié de développement de techniques avancées de DN qui ont permis de mettre en évidence des ordres magnétiques inattendus [5], et de progresser dans la modélisation de ces matériaux.

Dans le cas des pérovskites ferroélectriques ou relaxeurs, la complémentarité entre diffraction X et neutronique a permis de montrer que les propriétés physiques dépendent de multiples paramètres structuraux, et pas uniquement de la distribution des cations au sein des sites octaédriques [6] comme cela est communément considéré. Au-delà de l'arrangement atomique, il a été également possible de détecter, par exemple, la mise en ordre de certaines orbitales atomiques dans la pérovskite $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ en lien avec les propriétés de magnétorésistance géante dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [7]. Dans ce système, une succession de transitions de phase magnétiques trouvent leur origine dans des distorsions Jahn-Teller, affectant certains types d'ions (Mn^{3+}

ici). Ces distorsions engendrent un ordre orbital (*i.e.* les orbitales atomiques adoptent des orientations relatives spécifiques) qui modifie la géométrie des polyèdres de coordination. À leur tour, ces changements affectent l'ordre magnétique, très sensible aux distances et angles de liaisons, et qui est à l'origine de la magnétorésistance géante. Ainsi l'étude combinée de la structure cristalline et de la structure magnétique du matériau permet de progresser dans la compréhension des propriétés physiques de cette famille de composés.

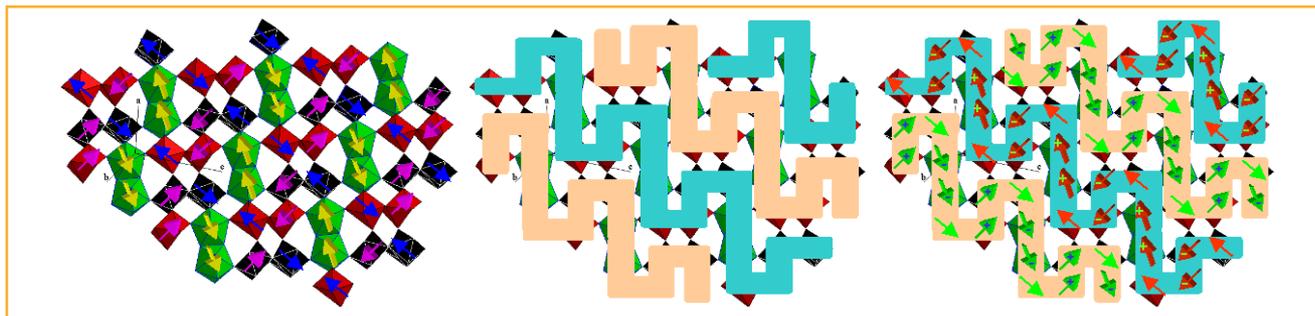
Des ordres magnétiques complexes sont également à l'origine d'une classe particulière de matériaux magnétoélectriques, en induisant l'apparition d'une phase ferroélectrique. C'est en associant DRX et DN que l'origine du couplage entre la phase magnétique et la phase ferroélectrique a ainsi pu être comprise dans le cas du composé HoMnO_3 [8]. Dans ce matériau, l'application d'un champ électrique provoque un déplacement des ions Mn^{3+} qui affecte les interactions magnétiques. La modification de la symétrie magnétique qui en résulte engendre l'émergence d'un couplage magnétoélectrique. Celui-ci permet d'induire et de contrôler un ordre ferromagnétique des ions Ho^{3+} par le champ électrique.

Plus généralement, l'examen des structures magnétiques par DN permet aussi de questionner la nature des interactions magnétiques [9], parfois à travers une corrélation directe entre structure nucléaire et magnétique. Ainsi la structure magnétique de KTbF_5 est une preuve de l'existence d'interactions d'échange dans ce fluoroterbate (figure 6), bien que l'on envisage usuellement la magnétochimie des fluorures de terres rares à l'aune des interactions dipolaires. En effet, les moments magnétiques s'orientent selon les chaînes crénelées de polyèdres connectés par des arêtes communes ; or un tel effet directionnel ne saurait être induit par des interactions dipolaires et ne devrait avoir, en tout état de cause, aucun lien avec le réseau anionique.

Matériaux moléculaires magnétiques

Les matériaux magnétiques classiques sont des métaux, des alliages ou des oxydes. À partir des années 1980, sous l'impulsion d'Olivier Kahn, s'est développée l'idée d'utiliser des molécules comme constituants des matériaux magnétiques.

Les recherches dans le domaine du magnétisme moléculaire ont d'abord été centrées sur l'assemblage à l'état solide de molécules organiques ou/et inorganiques à couches ouvertes, où les interactions magnétiques, étendues au solide tout entier, conduisent à un ordre magnétique tridimensionnel. Le magnétisme qui en résulte est alors une propriété de l'état solide et à ce titre peut être qualifié de conventionnel. La différence avec les matériaux classiques réside uniquement dans la nature des constituants : ce sont les aimants à base moléculaire.

Figure 6 - De gauche à droite : structure magnétique de KTbF_5 brute, chaînes de polyèdres connectés par des arêtes, corrélation entre les deux.

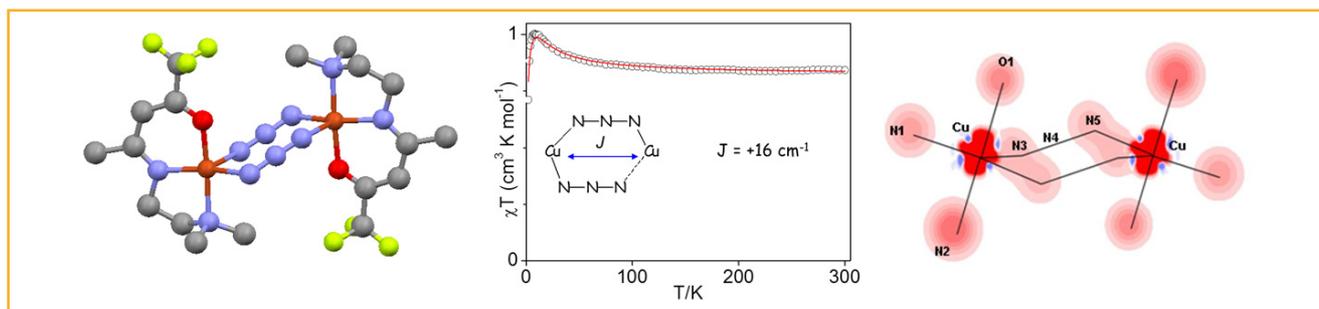


Figure 7 - Structure moléculaire par diffraction des rayons X, variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température et cartographie de la densité de spin sur les ions cuivre(II), les ligands (L) et les ponts azido (N_3), représentée en projection sur le plan équatorial (x,y) des Cu.

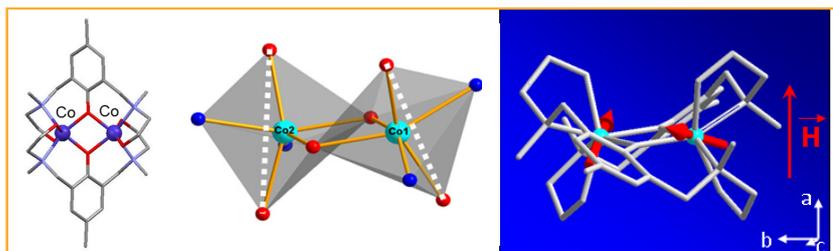


Figure 8 - Structure moléculaire par diffraction des rayons X ; environnement autour des ions cobalt(II) et directions des moments magnétiques locaux vues par DNP dans le complexe $[\text{Co}_2\text{L}_2](\text{BPh}_4)_2$.

Aujourd'hui, les recherches dans ce domaine portent principalement sur des molécules uniques, les molécules-aimants (« single-molecule magnets ») [10]. Ce sont des complexes métalliques pouvant contenir un ou quelques dizaines d'ions métalliques qui se comportent individuellement comme des aimants. Il ne s'agit pas d'une propriété de l'état solide, mais de celle d'une molécule unique qui doit posséder un moment magnétique élevé et une forte anisotropie magnétique. Ces molécules-aimants présentent des propriétés magnétiques de type quantique inconnues pour les aimants classiques, ce qui permet par exemple d'envisager leur utilisation dans l'ordinateur quantique [11].

La diffraction des neutrons polarisés (DNP) s'est avérée être particulièrement appropriée pour l'étude des composés moléculaires magnétiques. En donnant accès à la distribution spatiale de la densité de spin dans la maille, la DNP a permis d'obtenir des informations uniques sur les chemins d'interaction magnétique et la nature des couplages intra- ou intermoléculaires magnétiques [12].

À titre d'exemple, le complexe de cuivre(II) à double pont azido (N_3) présente une interaction ferromagnétique $J = 16 \text{ cm}^{-1}$ ($H = -J \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$) mise en évidence par l'étude du comportement magnétique et confirmée par DFT et calculs *ab initio*, malgré la longue distance $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ (5,105 Å) (figure 7). L'étude de la distribution de spin par DNP montre que la densité de spin est localisée principalement sur les ions cuivre(II) avec une faible délocalisation sur le ligand et les azotes terminaux des ponts azido et une densité de spin quasiment nulle sur l'azote central en accord avec les calculs. L'affinement des populations de spin des orbitales 3d de l'atome de cuivre sur la base des données expérimentales de DNP met en évidence une contribution prédominante de l'orbitale dx^2-y^2 et une faible population de l'orbitale dz^2 (l'axe z étant défini par la liaison axiale entre le cuivre et l'azote terminal N3 du pont azido), en accord avec les calculs [13].

La DNP permet également d'aller au-delà de la simple reconstruction de la densité de spin et de sonder l'anisotropie

magnétique locale dans des composés moléculaires, comme cela a été montré récemment pour un dimère de cobalt [14] (figure 8).

Cette approche dite du tenseur de susceptibilité locale [15] ouvre des perspectives pour la compréhension des relations entre l'anisotropie magnétique et les paramètres structuraux qui font actuellement défaut pour améliorer les performances des molécules-aimants.

Une sonde pour suivre les mouvements des molécules

Avant d'être synthétisées à partir des années 1950, les zéolithes étaient d'abord connues comme de beaux cristaux naturels, capables de perdre de l'eau par échauffement (le mot *zéolithe* vient du grec et signifie littéralement « pierre qui bout »). D'un point de vue structural, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés ayant des tailles de pore et de cavité comparables aux dimensions moléculaires. Ces « éponges » cristallines ont de nombreuses applications dans la séparation des gaz ou des liquides, en catalyse, dans la récupération d'ions et donc en dépollution, mais aussi dans l'agriculture et en construction.

De nombreuses techniques sont utilisées pour comprendre les propriétés d'adsorption des zéolithes, qui dépendent de la structure, de l'interaction des molécules avec le réseau cristallin et du processus de diffusion (au sens de « transport ») moléculaire. Parmi ces dernières, la diffraction neutronique permet de déterminer les sites où vont se placer les molécules, avec une meilleure sensibilité que la diffraction X pour l'hydrogène (ou le deutérium) en particulier (figure 9).

En parallèle, les différents mouvements moléculaires de vibration, rotation et translation sont accessibles par diffusion

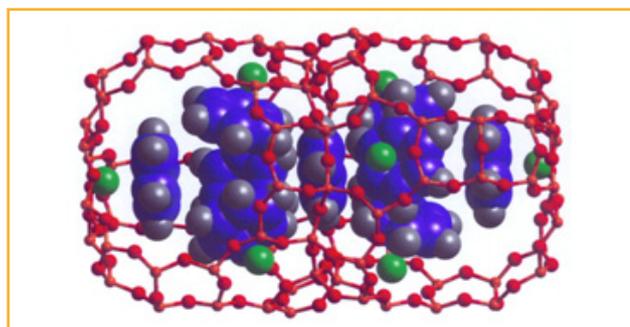


Figure 9 - Deux espèces de molécules de benzène localisées dans la zéolithe NaY par diffraction de neutrons sur poudre : l'une en interaction avec les ions sodium (sphères vertes), au maximum quatre par cage, et l'autre dans la fenêtre entre deux cages [16].

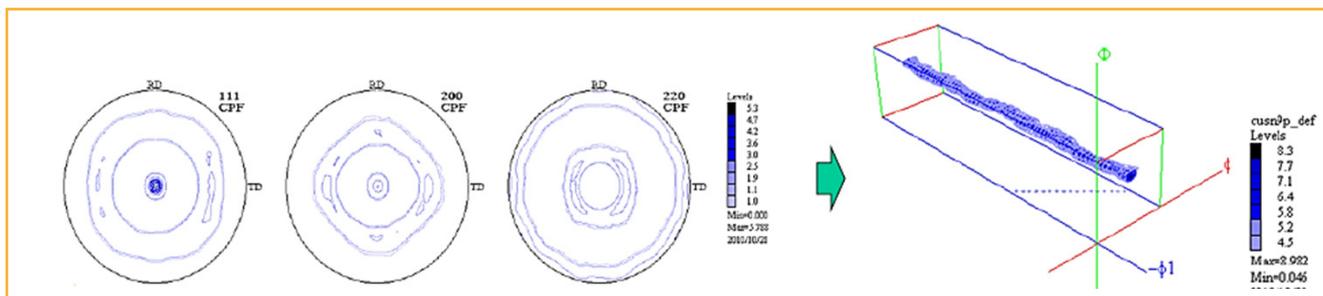


Figure 10 - Figures de pôle (FdP) mesurées sur un alliage de bronze CuSn_3P déformé en traction uniaxiale selon la direction normale, mettant notamment en évidence un grand nombre de grains ayant un plan $\{111\}$ perpendiculaire à la direction de traction, et représentation 3D dans l'espace des orientations de la fonction de distribution des orientations cristallographiques (FDOC) calculée à partir des FdP et fournissant une description quantitative de la texture.

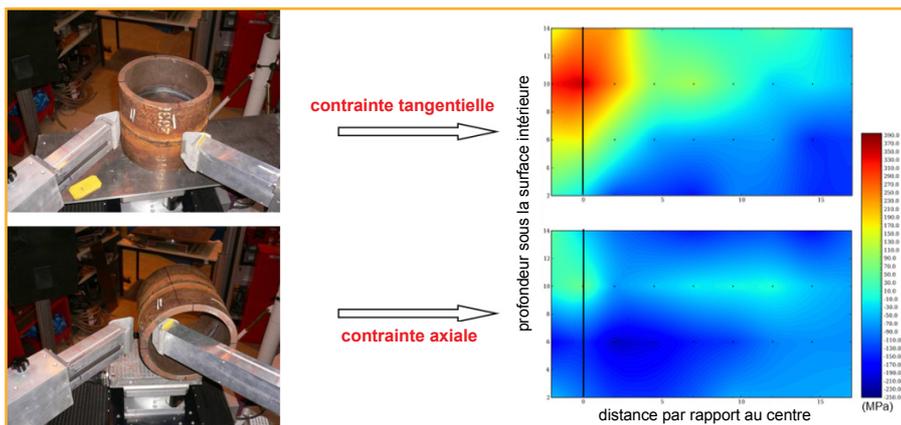


Figure 11 - Mesures de déformations résiduelles dans une soudure tubulaire et champs de contraintes résiduelles ainsi obtenus (coll. LLB & CEA/DEN).

incohérente inélastique, l'aspect « incohérent » traduisant le fait qu'on s'intéresse le plus souvent aux mouvements d'une seule molécule. Dans ce cas précis, le mouvement de translation à longue distance correspond à la diffusion, et le fait que la taille des molécules soit comparable à la taille des pores peut entraîner une variation du coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la phase gazeuse, provoquant ainsi des effets spectaculaires comme l'effet de « lévitation » [17]. Les échelles de temps et de longueur aux neutrons étant comparables à celles couvertes par les méthodes de simulation moléculaire, les deux approches se complètent : les neutrons sont nécessaires pour valider les prédictions et améliorer, si besoin est, les modèles ; les calculs sont utiles pour interpréter les résultats neutrons et pour analyser les étapes élémentaires du déplacement des molécules à l'intérieur du réseau poreux.

Neutrons et métallurgie : structures, microstructures, contraintes

La métallurgie bénéficie non seulement du très bon contraste de diffusion neutronique entre éléments proches (tels que Fe, Co, Ni) et d'une bonne sensibilité aux éléments légers, mais aussi de l'absorption en général très faible, qui permet de sonder des matériaux massifs en profondeur. La profondeur de pénétration va ainsi jusqu'à plusieurs cm (~ 1,5 cm dans un acier, plus de 10 cm dans un alliage d'aluminium, etc.) pour les neutrons thermiques. Pour ces raisons, les neutrons sont une sonde unique pour la caractérisation, non seulement de la structure, mais aussi de la microstructure des alliages métalliques (texture, tailles de grains, dispersion de nanoprécipités...), en relation avec leurs propriétés mécaniques [18].

Ainsi, caractériser la texture consiste à décrire les orientations des cristallites formant l'échantillon massif et les fractions volumiques associées. Sa détermination expérimentale par diffraction repose sur le fait que l'intensité diffractée selon une direction donnée dépend directement de la fraction volumique de cristallites en condition de Bragg pour cette orientation : on mesure ainsi les variations d'intensité diffractée par une famille de plans $\{hkl\}$ en fonction de l'orientation, ce qui permet d'obtenir des figures de pôles (FdP, figure 10). L'atout de la diffraction neutronique est de fournir des FdP complètes grâce à des mesures « en transmission » en une seule expérience, sur un volume d'échantillon de l'ordre du cm^3 .

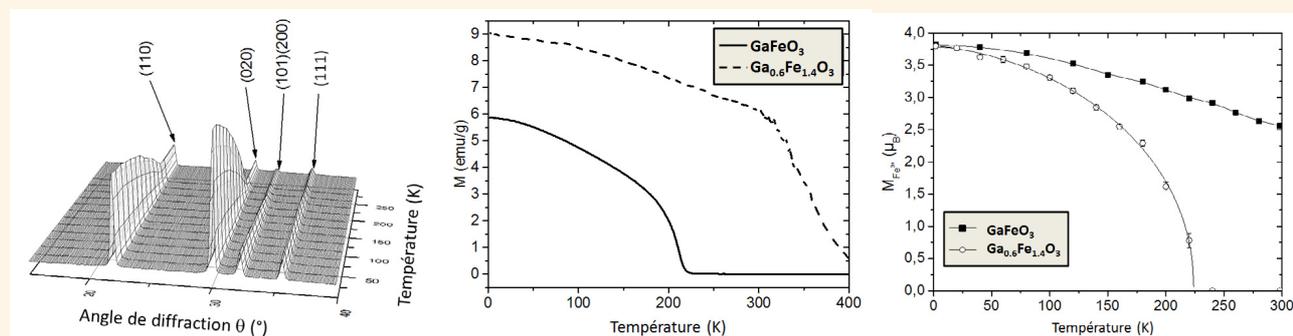
On peut aussi s'intéresser aux contraintes résiduelles résultant du traitement thermomécanique (laminage...) subi par un matériau lors de son élaboration et sa mise en forme. Comme ces dernières influencent les propriétés mécaniques, la fiabilité, la sûreté d'un composant ou d'une structure, leur évaluation est donc primordiale en ingénierie. La diffraction des neutrons permet de mesurer les déformations du réseau cristallin en profondeur dans une pièce relativement massive, voire d'envisager la réalisation de cartographies de déformations/contraintes résiduelles avec une information statistiquement représentative d'un grand nombre de grains, le volume sondé étant généralement de l'ordre du mm^3 (figure 11).

Quelques conclusions pour une technique pleine d'avenir...

La diffraction neutronique ouvre une fenêtre large et originale sur les solides cristallisés et permet de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et les relations composition/structure/microstructure/propriétés qui les conditionnent. Les progrès techniques de la DN permettent même d'explorer les réactions chimiques, les transitions de phase (voir encadré), voire d'étudier des matériaux *in operando*, grâce à des études dynamiques, résolues en temps, en température... Cette technique est donc une ressource incontournable, et indispensable, dans l'étude des matériaux cristallins, qu'ils soient ioniques, métalliques, moléculaires ou encore hybrides, massifs ou bien nanostructurés, artificiels ou naturels... De l'échelle atomique aux dimensions macroscopiques, la DN fournit aux chimistes des informations cruciales pour comprendre la physique, la chimie, la cristallographie, l'influence des mises en forme des matériaux qu'ils étudient.

Suivre des transitions de phase par diffraction neutronique

Même si le flux neutronique ne permet pas des mesures aussi rapides que celles réalisées par diffraction X, il est possible de suivre des transformations de phases sur les diffractomètres de poudre « à haut flux » optimisés à cet effet. La mesure d'un diffractogramme, qui dure au minimum quelques minutes, limite les cinétiques accessibles. Les phénomènes les plus largement étudiés sont les transitions magnétiques, les transitions structurales liées à des désintercalations d'hydrogène ou le suivi de la conduction des ions oxygène dans les matériaux pour l'énergie, ou les études liées au vieillissement des matériaux en conditions extrêmes ou sous irradiation.



Dépendance en température du diffractogramme de GaFeO_3 , évolution de l'aimantation de GaFeO_3 et $\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_3$ sous champ magnétique ($H = 1$ Oe) et évolution des moments magnétiques portés par l'ion Fe^{3+} . L'étude a été réalisée par Lefèvre *et coll.* [19].

La structure de $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ est ferrimagnétique colinéaire avec des moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} et alignés selon l'axe c. L'étude par diffusion neutronique a permis à la fois de quantifier les moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} et de préciser finement la géométrie des octaèdres FeO_6 . La distorsion des octaèdres FeO_6 suggère l'existence d'un couplage magnétoélectrique qui persiste pour des taux de substitution x atteignant 1,4 et des matériaux aux propriétés magnétiques accrues.

Les auteurs remercient B. Gillon (LLB) et T. Fernandez-Diaz (ILL, Grenoble) pour leur aide dans la préparation du manuscrit, et C. Lefèvre, F. Roulland, A. Thomasson, C. Meny et N. Viart (IPCMS, Strasbourg) pour l'exemple sur $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Références

- [1] Voir par exemple: <http://journals.iucr.org/a/issues/2013/01/00/issconts.html>
- [2] Sharma N., Peterson V.K., Elcombe M.M., Avdeev M., Studer A.J., Blagojevic N., Yusoff R., Kamarulzaman N., Structural changes in a commercial lithium-ion battery during electrochemical cycling: An in situ neutron diffraction study, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, p. 8258.
- [3] Capponi J.J., Chaillout C., Hewat A.W., Lejay P., Marezio M., Nguyen N., Raveau B., Soubeyrou J.L., Tholence J.L., Tournier R., Structure of the 100 K superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ between (5 ÷ 300) K by neutron powder diffraction, *Europhys. Lett.*, **1987**, *3*, p. 1301.
- [4] Lee C.H., Iyo A., Eisaki H., Kito H., Fernandez-Diaz M.T., Ito T., Kihou K., Matsuhata H., Braden M., Yamada K., Effect of structural parameters on superconductivity in fluorine-free LnFeAsO_{1-y} (Ln=La, Nd), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2008**, *77*, p. 083704.
- [5] Fauqué B., Sidis Y., Hinkov V., Pailhès S., Lin C.T., Chaud X., Bourges P., Magnetic order in the pseudogap phase of high-TC superconductors, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, p. 197001.
- [6] Malibert C., Dkhil B., Kiat J.M., Durand D., Bézar J.F., Spasojevic-de Biré A., Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite (PSN): comparison with simple perovskites BaTiO_3 and PbTiO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter*, **1997**, *9*, p. 7485.
- [7] Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M., Cheong S.-W., Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*, p. 3015.
- [8] Lottermoser T., Lonkai T., Amann U., Hohlwein D., Ihringer J., Fiebig M., Magnetic phase control by an electric field, *Nature*, **2004**, *430*, p. 541.
- [9] Josse M., El-Ghozzi M., Avignant D., André G., Bourée F., Isnard O., Magnetic behaviour of the MTbF_6 fluorotribates (M=Cd, Ca, Sr, (α/β)-Ba), *J. Solid. State Chem.*, **2012**, *185*, p. 229.
- [10] Gatteschi D., Sessoli R., Quantum tunnelling of magnetization and related phenomena in molecular materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 268.
- [11] Leuenberger M., Loss N.D., Quantum computing in molecular magnets, *Nature*, **2001**, *410*, p. 789.
- [12] Gillon B., Mathonière C., Ruiz E., Alvarez S., Cousson A., Rajendiran T.M., Kahn O., Spin densities in a ferromagnetic bimetallic chain compound: polarized neutron diffraction and DFT calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 14433.
- [13] Aronica C., Jeanneau E., El Moll H., Luneau D., Gillon B., Carvajal M.-A., Robert V., Ferromagnetic interaction in a new end-to-end azido bridged copper(II) dinuclear complex: structure, magnetic study, EPR, polarized neutron diffraction study and theoretical study, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, p. 3666.
- [14] Borta A., Gillon B., Gukasov A., Cousson A., Luneau D., Jeanneau E., Ciunacov I., Sakiyama H., Tone K., Mikuriya M., Local magnetic moments in a dinuclear cobalt(II) complex by polarized neutron diffraction: beyond the effective spin (1/2) model, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, p. 184429.
- [15] Gukasov A., Brown P.J., Determination of atomic site susceptibility tensors from polarized neutron diffraction data, *J. Phys. Condens. Mat.*, **2002**, *14*, p. 8831.
- [16] Fitch A.N., Jobic H., Renouprez A., Localization of benzene in sodium-Y zeolite by powder neutron diffraction, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, p. 1311.
- [17] Jobic H., Borah B.J., Yashonath S., Neutron scattering and molecular dynamics evidence for levitation effect in nanopores, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, p. 12635.
- [18] *Rayonnement synchrotron, rayons X et neutrons au service des matériaux. Analyse des contraintes et des textures*, A. Lodini, T. Baudin (eds), EDP Sciences, **2012**.
- [19] Lefèvre C., Roulland F., Thomasson A., Meny C., Porcher F., André G., Viart N., Magnetic and polar properties optimization in the magnetoelectric $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, p. 14832.



H. Jobic



M. Josse



V. Klosek



F. Porcher



D. Luneau

Hervé Jobic est directeur de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)⁽¹⁾.

Michaël Josse est maître de conférences à l'Université de Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)⁽²⁾.

Vincent Klosek et **Florence Porcher** (auteur correspondant) sont chercheurs au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), UMR 12 CEA-CNRS⁽³⁾.

Dominique Luneau est professeur à l'Université Claude Bernard-Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces⁽⁴⁾.

(1) IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne.

Courriel : herve.jobic@ircelyon.univ-lyon1.fr

(2) ICMCB, UPR 9048 CNRS, 87 avenue du Dr Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex.

Courriel : josse@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

(3) BAT 563, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriels : vincent.klosek@cea.fr ; florence.porcher@cea.fr

(4) LMI, UMR 5615 CNRS, UCBL, Domaine scientifique de la Doua, Université Claude Bernard-Lyon 1, Bât.

Berthollet, 22 avenue Gaston Berger, F-69622 Villeurbanne Cedex.

Courriel : dominique.luneau@univ-lyon1.fr