

Le dichroïsme magnétique circulaire

Application à des molécules aimants greffées sur des surfaces d'or

Philippe Saintavitt, Christophe Cartier dit Moulin, Matteo Mannini et Marie-Anne Arrio

Résumé Cet article présente la technique du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X appliquée à des molécules aimants. Après un rappel des caractéristiques techniques de la méthode expérimentale, les résultats obtenus pour des molécules aimants où un ion central, Cr(III) ou Fe(III), est couplé magnétiquement à trois ions Fe(III) périphériques, sont présentés, ainsi qu'une mise en perspective de l'impact de telles mesures sur la synthèse rationnelle d'aimants moléculaires.

Mots-clés Magnétisme moléculaire, spectroscopies d'absorption X, anisotropie magnétique.

Abstract X-ray magnetic circular dichroism of single molecule magnets grafted on gold surface

This article presents the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) applied to single molecule magnets. After outlining its technical characteristics, the method is then applied to molecules where a central ion, either Cr(III) or Fe(III), is magnetically coupled to three peripheral Fe(III) ions. The unique information that can be gained by such measurements is put in perspective in close connection with the rational synthesis of molecular magnets.

Keywords Molecular magnetism, X-ray absorption spectroscopy, magnetic anisotropy.

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X est une technique qui permet d'obtenir des informations uniques sur l'état magnétique de systèmes moléculaires. Il a d'abord été appliqué avec succès à des systèmes polycristallins se présentant sous forme de poudres ou de films épais, principalement des analogues du bleu de Prusse [1-3]. Plus récemment, il a été appliqué à la thématique des molécules magnétiques (*molécules aimants*) assemblées de façon contrôlée sur des surfaces. L'adressage des molécules aimants greffées sur des surfaces, pouvant se trouver dans deux états stables (*bistabilité*) et basculer de l'un à l'autre de manière réversible, est un objet d'étude fascinant, à la frontière entre le magnétisme moléculaire et la spintronique. Une stratégie consiste à partir de molécules bistables dont les propriétés magnétiques sont parfaitement comprises ; ces molécules sont ensuite fonctionnalisées pour pouvoir être greffées sur des surfaces. Une fois séparées, il est théoriquement possible de les adresser individuellement. Une première étape absolument nécessaire consiste à vérifier que les molécules conservent leurs propriétés magnétiques une fois greffées. La très faible quantité de molécules déposées et l'existence d'un substrat massif rendent souvent inopérantes les techniques classiques de caractérisation magnétique comme les mesures SQUID ou la diffraction de neutrons polarisés. La technique de choix pour l'étude de tels systèmes est alors le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD pour « X-ray magnetic circular dichroism ») car il est sensible à de très faibles quantités de matière.

Nous présentons ici tout d'abord la technique expérimentale, sa puissance et ses limitations, et des

résultats récents obtenus pour des molécules magnétiques déposées sur des surfaces d'or. Le lecteur désireux d'en savoir plus pourra se reporter à un article de revue récent [4] ou aux références [5-8].

Absorption des rayons X

Dans une expérience d'absorption des rayons X (XAS : « X-ray absorption spectroscopy »), on mesure la variation du coefficient d'absorption près d'une transition électronique spécifique d'un ion donné. Quand l'énergie d'un photon incident est inférieure à l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un atome donné, les rayons X ne sont pas absorbés. Quand l'énergie des rayons X est égale à l'énergie spécifique d'un niveau de cœur atomique, les photons sont alors absorbés par l'atome choisi et l'électron de cœur est promu vers un niveau vide au-dessus du niveau de Fermi pour un solide, ou vers un niveau vide atomique ou moléculaire pour un système fini. À cette énergie spécifique, on observe une grande variation du coefficient d'absorption, appelée seuil d'absorption. On parle de seuil K quand l'électron de cœur est un électron $1s$, de seuils $L_{2,3}$ pour un électron de cœur $2p$ et de seuil $M_{4,5}$ pour un électron de cœur $3d$. Les mesures les plus généralement pratiquées sont les seuils K pour les éléments légers comme le carbone, l'azote ou l'oxygène, les seuils K et $L_{2,3}$ pour les éléments de transition $3d$ et les seuils $L_{2,3}$ et $M_{4,5}$ pour les lanthanides.

La section efficace d'absorption des rayons X est donnée par la règle d'or de Fermi (voir encadré). Dans la suite, nous

La règle d'or de Fermi

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{\phi, \iota} 1/d_{\iota} |\langle \phi | H_{\text{int}} | \iota \rangle|^2 \delta(E_{\phi} - E_{\iota} - \hbar\omega) \quad (1)$$

Dans cette équation, $\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents, α est la constante de structure fine, $|\iota\rangle$ et $|\phi\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final du système. Les fonctions d'ondes peuvent être mono- ou multiélectroniques (en fonction de la nature de la théorie développée), la distribution δ assure la conservation de l'énergie (c'est-à-dire que la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est égale à celle des photons incidents) et d_{ι} est la dégénérescence de l'état fondamental. H_{int} est l'hamiltonien d'interaction qui décrit l'interaction rayonnement-matière. L'équation (1) repose sur de nombreuses approximations qui se trouvent être bien appropriées dans la plupart des circonstances expérimentales. Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, on écrit $H_{\text{int}} = \varepsilon \cdot r$, où ε est le vecteur de polarisation électrique des rayons X. L'approximation dipolaire électrique est presque toujours valide en dehors de rares situations où les contributions dipolaires et quadripolaires électriques doivent être simultanément prises en compte [9].

nous plaçons exclusivement dans l'approximation dipolaire électrique.

Comme l'énergie de liaison d'un électron de cœur est propre à un ion donné, l'absorption des rayons X possède une sélectivité chimique. Dans l'approximation dipolaire électrique, pour que la transition soit autorisée, les règles de sélection imposent : $\Delta\ell = \ell' - \ell = \pm 1$, où ℓ (respectivement ℓ') est le moment cinétique d'orbite de $|\iota\rangle$ (respectivement de $|\phi\rangle$). Les seuils $K(1s)$ sondent donc les niveaux vides de symétrie p , les seuils $L_{2,3}(2p)$ sondent les niveaux vides de symétrie s et d , et les seuils $M_{4,5}(3d)$ les niveaux vides de symétrie p ou f . Comme les propriétés magnétiques sont principalement dues aux électrons célibataires situés dans les orbitales $3d$ pour les éléments $3d$ et aux orbitales $4f$ pour les lanthanides, on voit que les seuils $L_{2,3}$ des éléments $3d$ et les seuils $M_{4,5}$ des lanthanides permettent de sonder directement les orbitales magnétiques. L'interprétation et la simulation des spectres expérimentaux sont aujourd'hui bien avancées grâce aux travaux précurseurs de Natoli et Thole [10-11].

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD)

Pour pratiquer des mesures de XMCD, on procède à des mesures de XAS avec des rayons X polarisés circulairement droite (R) ou gauche (L). Dans l'approximation dipolaire électrique, en suivant l'équation (1), on peut définir deux sections efficaces d'absorption $\sigma_R(\omega)$ et $\sigma_L(\omega)$ pour des photons polarisés circulairement à droite ou à gauche avec des expressions différentes pour ε_L et ε_R . On définit le signal XMCD par $\sigma_{\text{XMCD}}(\omega) = \sigma_R(\omega) - \sigma_L(\omega)$.

Si l'aimantation du système est nulle, on montre facilement que $\sigma_R(\omega) = \sigma_L(\omega)$ et que le signal XMCD est nul. Si en revanche l'échantillon possède un moment magnétique total non nul, les états initiaux et finals dépendent de la direction de l'aimantation et dans la plupart des cas, $\sigma_R(\omega) \neq \sigma_L(\omega)$: le signal XMCD est non nul.

Comme le signal XMCD résulte d'une différence de sections efficaces d'absorption des rayons X, le XMCD possède les mêmes caractéristiques que l'absorption X. Le XMCD est chimiquement sélectif car il est lié à un seuil d'absorption. Il va permettre de caractériser le moment magnétique local porté par un atome choisi dans le matériau. Il peut être extrêmement sensible à la surface en travaillant

en rendement total d'électrons. En effet avec ce mode de détection, on ne mesure pas l'absorption des rayons X mais les électrons secondaires émis suite à l'absorption des rayons X. On est alors sensible à une épaisseur qui est gouvernée par la longueur d'échappement de ces électrons (5 à 10 nm). Ces caractéristiques font du XMCD la technique de choix pour l'étude de systèmes magnétiques dilués sur des surfaces [7].

Les mesures de XMCD permettent également de séparer les contributions de spin et d'orbite du moment magnétique local. C'est Theo Thole qui a formulé les règles de somme magnéto-optiques qui relient des intégrales du signal XMCD aux moments magnétiques de spin et d'orbite de la couche recevant le photoélectron [12-13]. La figure 1 représente un signal XAS isotrope pour un seuil $L_{2,3}$ hypothétique et pour les polarisations droite et gauche. Le signal XMCD est également reporté.

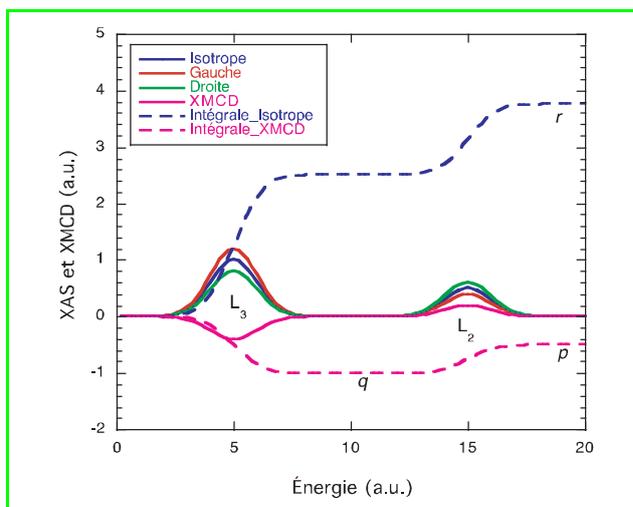


Figure 1 - Signal d'absorption isotrope, droite et gauche, et signal XMCD.

Dans le cas présent, $\sigma_{\text{isotrope}} = (\sigma_{\text{droite}} + \sigma_{\text{gauche}})/2$ et $\sigma_{\text{XMCD}} = (\sigma_{\text{droite}} - \sigma_{\text{gauche}})$. Les courbes en tirets représentent l'intégrale des signaux isotrope et XMCD. Sont également reportés les valeurs p , q et r associées aux règles de somme.

Les règles de somme magnéto-optique reposent sur trois intégrales distinctes notées p , q et r . r représente l'intégrale sur les seuils L_3 et L_2 du signal isotrope, q est l'intégrale du signal XMCD sur les seuils L_3 et L_2 , et p est l'intégrale du signal XMCD sur le seul seuil L_3 . Les règles de somme montrent que les moments magnétiques d'orbite μ_L et de spin μ_S locaux peuvent être déduits des valeurs p , q et r par les relations suivantes :

$$\mu_L = -2q/(3r) \mu_B \cdot n_h \quad (2)$$

$$\mu_S + T = (-3p + 2q)/r \mu_B \cdot n_h \quad (3)$$

Dans les équations (2) et (3), n_h est le nombre de trous sur l'orbite atteinte par le photoélectron. Par exemple, pour un seuil $L_{2,3}$ d'élément de transition $3d$, c'est le nombre de trous sur la couche $3d$.

Couplages magnétiques déterminés par XMCD

Nous allons maintenant exploiter la sélectivité chimique du XMCD en mesurant les contributions magnétiques des différents atomes qui constituent une molécule. En calculant

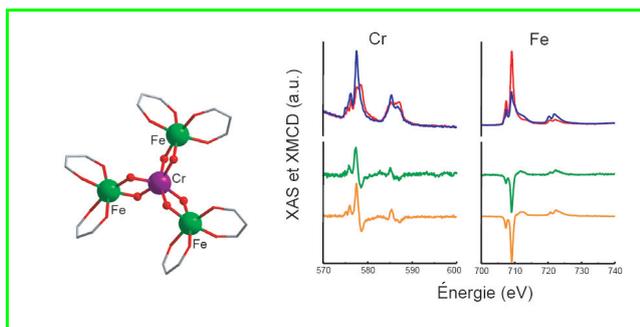


Figure 2 - Seuils $L_{2,3}$ du chrome et du fer dans une molécule aimant de Fe_3Cr : signal XMCD d'un film épais (orange) et signal XMCD d'une monocouche greffée sur or (vert).

le signal XMCD et en observant les règles de somme, on peut montrer que quand le moment magnétique de l'atome absorbeur est parallèle à l'aimantation totale du système, le signal XMCD au seuil L_3 doit être négatif et celui au seuil L_2 positif. On attend des signaux inversés dans le cas où l'atome absorbeur est magnétiquement polarisé dans une direction antiparallèle à l'aimantation totale de l'échantillon.

Pour aller plus loin dans la compréhension des signaux, il est nécessaire de recourir à des méthodes de calcul permettant de reproduire parfaitement et d'interpréter les signatures magnétiques expérimentales [10-11].

Sur la figure 2 sont représentés les signaux XAS et XMCD mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du fer et du chrome dans une molécule aimant de Fe_3Cr (voir [14] pour plus d'informations sur la molécule). Ces spectres ont été mesurés à très basse température ($T = 500$ mK) grâce au cryoaimant équipé d'une dilution He^3 - He^4 [15]. Dans une telle molécule, un ion de chrome trivalent est au centre d'un triangle lié à trois ions de fer ferrique par des ponts alcoolates. La simple observation des signaux XMCD expérimentaux pour les deux ions permet de déterminer la nature de leur couplage magnétique. Le signal XMCD est majoritairement négatif au seuil L_3 du fer et positif au seuil L_2 du chrome, la tendance est inverse. On peut donc en déduire que les trois ions périphériques de fer sont couplés antiferromagnétiquement avec l'ion central de chrome et que le moment magnétique total de la molécule pointe dans la même direction que celui des ions de fer.

Le moment cinétique de spin étant $S = 5/2$ pour les ions $Fe(III)$ et $S = 3/2$ pour l'ion de $Cr(III)$, on en déduit que l'état fondamental de la molécule sera bien représenté par un macrospin $S_{Tot} = 6 (= 3 \times 5/2 - 3/2)$.

Les molécules de Fe_3Cr ont été fonctionnalisées par des groupements terminés par des S-acétyles afin d'être greffées sur des surfaces d'or, $Au(111)$. Nous avons observé que les signaux XMCD des molécules massives (contenues dans des cristaux) et des molécules greffées sont quasiment identiques (figure 2). Nous avons ainsi montré que les espèces greffées sur des surfaces d'or conservent effectivement leur intégrité chimique ainsi que leurs propriétés magnétiques [14].

Magnétométrie et XMCD

Au-delà d'une simple information spectroscopique, il est possible d'utiliser le XMCD pour faire de la magnétométrie et enregistrer des courbes d'aimantation locale en procédant comme suit : on sélectionne l'énergie de rayons X pour laquelle le signal XMCD est maximum, puis on fait varier

l'intensité du champ magnétique pas à pas et à chaque pas, on mesure le signal dichroïque en alternant la polarisation, droite ou gauche, du faisceau incident. De cette façon, on mesure sélectivement la courbe d'aimantation d'un ion donné dans une molécule. C'est ainsi que les premières preuves de l'existence de bistabilité pour des molécules greffées sur une surface ont été observées pour les molécules Fe_4C_5 ou Fe_4C_9 greffées sur $Au(111)$ [5-6]. On a aussi pu montrer que ces molécules étaient orientées sur la surface (figure 3).

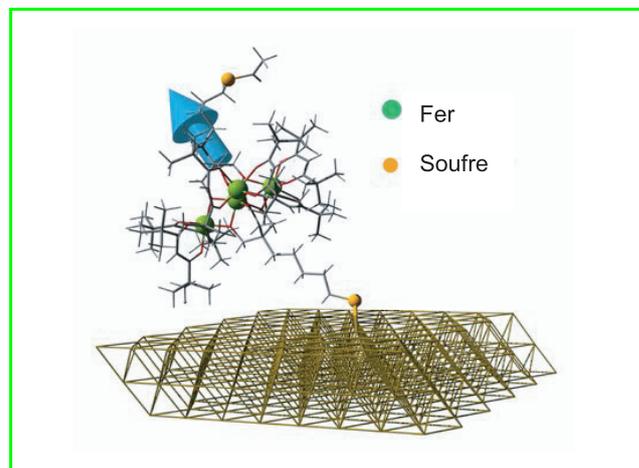


Figure 3 - Représentation de la molécule de Fe_4C_5 telle qu'elle a été déterminée par les mesures d'absorption des rayons X et les calculs DFT.

Conclusion

La recherche dans le domaine des molécules magnétiques a franchi une nouvelle étape depuis qu'il a été montré que l'on pouvait caractériser les moments magnétiques de molécules greffées sur une surface. Les premiers résultats décevants, liés au Mn_{12} [8], nous ont conduits à rechercher d'autres molécules magnétiques et à optimiser tous les protocoles expérimentaux dans le domaine de l'absorption X et du XMCD. Nos efforts se focalisent maintenant sur le contrôle de l'orientation des molécules sur les surfaces, étape qu'il est nécessaire de franchir pour exploiter efficacement l'anisotropie magnétique et les effets quantiques de la dynamique d'aimantation. De premiers résultats encourageants ont déjà été obtenus [6], mais il reste encore beaucoup à faire avant d'obtenir des réseaux de molécules fonctionnelles et orientées sur des surfaces.

Les auteurs remercient les membres des équipes de Roberta Sessoli, Andrea Cornia et Jean-Paul Kappler pour leur implication dans la réalisation des mesures présentées ici.

Références

- [1] Arrio M.-A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Mallah T., Verdagner M., Pellegrin E., Chen C.T., *JACS*, **1996**, *118*, p. 6422.
- [2] Arrio M.-A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Brouder C., de Groot F.M.F., Mallah T., Verdagner M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 4679.
- [3] Arrio M.-A., Sculler A., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Mallah T., Verdagner M., *JACS*, **1999**, *121*, p. 6414.
- [4] Cornia A., Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 3076.
- [5] Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Danieli C., Otero E., Sciancalepore C., Talarico A.M., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R., *Nature Materials*, **2009**, *8*, p. 194.

- [6] Mannini M., Pineider F., Danieli C., Totti F., Sorace L., Sainctavit P., Arrio M.-A., Otero E., Joly L., Cezar J.C., Cornia A., Sessoli R., *Nature*, **2010**, *468*, p. 417.
- [7] Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R., Cartier dit Moulin C., Pineider F., Arrio M.-A., Cornia A., Gatteschi D., *Chemistry: a European Journal*, **2008**, *14*, p. 7530.
- [8] Mannini M., Pineider F., Sainctavit P., Joly L., Fraile-Rodriguez A., Arrio M.-A., Cartier dit Moulin C., Wernsdorfer W., Cornia A., Gatteschi D., Sessoli R., *Advanced Materials*, **2009**, *21*, p. 167.
- [9] Juhin A., Brouder C., Arrio M.-A., Cabaret D., Sainctavit P., Balan E., Bordage A., Eeckhout G.S.G., Glatzel P., *Phys. Rev. B*, **2008**, *78*, p. 195103.
- [10] Natoli C.R., Benfatto M., *Journal de Physique*, **1986**, *47*, p. 11.
- [11] Thole B.T., Vanderlaan G., Fuggle J.C., Sawatzky G.A., Karnatak R.C., Esteva J.M., *Phys. Rev. B*, **1985**, *32*, p. 5107.
- [12] Thole B.T., Carra P., Sette F., Vanderlaan G., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, *68*, p. 1943.
- [13] Carra P., Thole B.T., Altarelli M., Wang X.D., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *70*, p. 694.
- [14] Mannini M., Tancini E., Sorace L., Sainctavit P., Arrio M.-A., Qian Y., Otero E., Chiappe D., Margheriti L., Cesar J.C., Sessoli R., Cornia A., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*(7), p. 2911.
- [15] Letard I., Sainctavit P., Cartier dit Moulin C., Kappler J.-P., Ghigna P., Gatteschi D., Doddi B., *J. Appl. Phys.*, **2007**, *101*, p. 113920.



P. Sainctavit



M.-A. Arrio



C.C. dit Moulin



M. Mannini

Philippe Sainctavit (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS et **Marie-Anne Arrio** est chargée de recherche à l'Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), UPMC Paris¹.

Christophe Cartier dit Moulin est directeur de recherche CNRS à l'Institut parisien de chimie moléculaire (IPCM), UPMC Paris².

Matteo Mannini est chercheur post-doctoral à l'Université de Florence³.

¹ IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR790, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriel : philippe.sainctavit@impmc.upmc.fr ;
marie-anne.arrio@impmc.upmc.fr

² IPCM, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR7201, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.

Courriels : christophe.cartier@cnsr-dir.fr

³ LAMM, Département de chimie, Université de Florence, Via della Lastruccia n. 3, Sesto Fiorentino, 50019 Italie.



Science For A Better Life



www.bayercropscience.fr
www.bayer.fr