

Université de Montréal

Caractérisation et modélisation de l'aimant organique NIT-2Py

par
Nicolas Gauthier

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Août, 2013

© Nicolas Gauthier, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Caractérisation et modélisation de l'aimant organique NIT-2Py

présenté par:

Nicolas Gauthier

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
Andrea D. Bianchi,	directeur de recherche
Michel Côté,	membre du jury

Mémoire accepté le: 17 septembre 2013

RÉSUMÉ

L'aimant organique NIT-2Py a été caractérisé expérimentalement et ses propriétés ont été simulées numériquement à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le magnétisme dans ce matériau provient de la présence d'un électron non apparié sur chaque molécule qui a ainsi un moment magnétique non nul. Ceci a été confirmé par des simulations sur une molécule isolée. Les molécules de NIT-2Py cristallisent dans le groupe d'espace $P2_{1/c}$ avec huit molécules par maille élémentaire pour former la structure cristalline α étudiée dans ce document. Le moment effectif de la susceptibilité μ_{eff} et l'entropie magnétique totale de $R\ln(2S+1) = R\ln 2$ montrent que ce matériau est un système de spins $\frac{1}{2}$ avec un spin par molécule.

Les mesures de chaleur spécifique ont mis en évidence la présence de deux phases magnétiques ordonnées à basse température qui sont séparées par un plateau en aimantation. Une première phase est observée à des champs magnétiques inférieurs à 2.2 T et a une température de transition de 1.32 K en champ nul. Les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation ont permis d'établir que cette phase ordonnée est antiferromagnétique. Ceci est confirmé par les simulations numériques.

La deuxième phase est induite par le champ magnétique avec une température de transition de 0.53 K à 6 T. L'information disponible sur cette phase est limitée et l'étude du système à l'extérieur des phases ordonnées en donne une meilleure compréhension. Un modèle de spins $S = \frac{1}{2}$ isolés et de dimères $S = 0$ isolés reproduit bien les mesures d'aimantation et de chaleur spécifique au-dessus de 3 K. L'application d'un champ magnétique réduit l'écart d'énergie entre le singulet et le triplet du dimère jusqu'au croisement qui se produit à 6 T. La phase induite émerge précisément à ce croisement et on spécule l'existence d'un condensat de Bose-Einstein des états triplets.

Mots clés: Aimant organique, antiferromagnétisme, plateau d'aimantation, dimère, condensation de Bose-Einstein.

ABSTRACT

The organic magnet built from NIT-2Py molecules has been characterized experimentally and its properties have been simulated using density functional theory. In this material, an unpaired electron carrying a magnetic moment on each molecule is responsible for the magnetism. This has been confirmed by numeric simulations on an isolated molecule. NIT-2Py molecules crystallize in space group $P2_1/c$ with eight molecules per unit cell to form crystalline phase α studied in this document. The effective moment μ_{eff} obtained from magnetic susceptibility and the total magnetic entropy $R\ln(2S+1) = R\ln 2$ show that this material is a spin $\frac{1}{2}$ system with one spin per molecule.

Specific heat measurements have highlighted the presence of two magnetically ordered phases at low temperature, which are separated by a plateau in magnetization. A first phase is observed at magnetic field lower than 2.2 T and has a transition temperature of 1.32 K in zero field. Magnetic susceptibility and magnetization measurements have established that this ordered phase is antiferromagnetic. This is confirmed by numeric simulations.

The second phase is induced by a magnetic field and has a transition temperature of 0.53 K at 6 T. Information concerning the field induced phase is limited and a study of the system above the transition temperatures helps to gain a better understanding. A model of isolated spins $S = \frac{1}{2}$ and isolated dimers $S = 0$ reproduces nicely the specific heat and magnetization data above 3 K. The application of a magnetic field reduces the energy gap between the singlet and the triplet of the dimer and the crossover between these levels is observed at 6 T. The field induced phase emerges precisely at this crossover suggesting the occurrence of a Bose-Einstein condensation of triplets states.

Keywords: Organic magnet, antiferromagnetism, magnetization plateau, dimer, Bose-Einstein condensation.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xiii
LISTE DES SIGLES	xiv
NOTATION	xv
REMERCIEMENTS	xvi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Magnétisme dans les matériaux organiques	1
1.1.1 Historique	1
1.1.2 Mécanismes physiques	2
1.2 Types d'aimants organiques	4
1.2.1 Famille des nitroxides de nitronyle	5
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	6
2.1 Échantillon	6
2.1.1 Cristal de radicaux libres	6
2.1.2 Détermination de la structure cristalline par diffraction de rayons X	8
2.2 Mesures des propriétés thermodynamiques et magnétiques	10
2.2.1 Résistance électrique	10

2.2.2	Aimantation et susceptibilité magnétique	11
2.2.3	Chaleur spécifique	12
2.2.4	Chaleur spécifique sous pression	13
2.2.5	Résonance paramagnétique électronique	14
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX		16
3.1	Résistance électrique	16
3.2	Susceptibilité magnétique	16
3.3	Aimantation	20
3.4	Chaleur spécifique	25
3.5	Chaleur spécifique sous pression	30
3.6	Résonance paramagnétique électronique	34
CHAPITRE 4 : SIMULATIONS NUMÉRIQUES BASÉES SUR LA THÉO-		
RIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ		36
4.1	Méthode de simulations numériques	36
4.1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
4.1.2	Logiciels utilisés	37
4.2	Étude d'une molécule isolée	37
4.3	Détermination des constantes d'échange J	39
4.3.1	Méthode de calcul	40
4.3.2	Modèle d'interaction magnétiques	40
4.4	État fondamental du NIT-2Py	44
CHAPITRE 5 : ANALYSE DÉTAILLÉE ET DISCUSSION		47
5.1	Anisotropie du NIT-2Py	47
5.2	Diagramme de phase	48
5.2.1	Anomalie de Schottky dans la chaleur spécifique	49
5.2.2	Effet de la pression sur les phases ordonnées	51
5.3	Modèle magnétique simplifié : Spins et dimères isolés	52
5.3.1	Aimantation de spins et de dimères isolés	54

5.3.2	Chaleur spécifique de spins et dimères isolés	56
5.3.3	Effet de la pression pour un système de spins et dimères isolés .	57
5.4	Détermination des phases ordonnées	58
5.4.1	Ordre magnétique à faible champ magnétique	59
5.4.2	Ordre magnétique induit en champ magnétique	60
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		63
6.1	L'aimant organique de NIT-2Py	63
6.2	Recommandations et perspectives	64
BIBLIOGRAPHIE		66

LISTE DES TABLEAUX

2.I	Données cristallographiques du NIT-2Py	10
3.I	Paramètres ajustés de la loi de Curie-Weiss pour deux orientations d'un monocristal et pour un échantillon polycristallin de NIT-2Py.	18
3.II	Paramètres ajustés de la loi de Curie-Weiss pour deux orientations d'un monocristal et pour un échantillon polycristallin de NIT-2Py après la correction pour la géométrie et la présence d'impuretés. .	20
3.III	Paramètres ajustées de la contribution phononique à la chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à différentes pressions en utilisant l'équation 3.5.	31
3.IV	Paramètres ajustées de la dépendance angulaire du facteur g de Landé d'un cristal de NIT-2Py en utilisant une fonction sinusoïdale.	35
4.I	Valeurs des constantes d'échange calculées par paire de molécules en utilisant l'approche de symétrie brisée avec la fonctionnelle UB3LYP	41
4.II	Spin sur les huit sites de la maille élémentaire dans l'état fondamental déterminé classiquement à partir des constantes d'échange jusqu'à J_6	45
III.I	Données cristallographiques du bis(2-pyridylcarbonyl)amine . . .	xxiii
IV.I	Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py	xxv
V.I	Données cristallographiques de la phase β du NIT-2Py	xxvi

LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma des interactions magnétiques selon le mécanisme de densité de spin de McConnell	3
1.2	a) Molécule de NIT-R où R peut être remplacé par un groupe moléculaire approprié. b) Densité de spin expérimentale du <i>p</i> -NPNN.	5
2.1	Représentation de la molécule de NIT-2Py	6
2.2	Photographies de cristaux de NIT-2Py	7
2.3	Représentation de la molécule de bis(2-pyridylcarbonyl)amine . .	8
2.4	Structure cristalline du NIT-2Py dans la direction des trois axes principaux	9
2.5	Échantillon de NIT-2Py pour une mesure de résistivité en quatre points.	10
2.6	Schéma du montage d'un échantillon pour une mesure de chaleur spécifique avec le PPMS	12
2.7	Cellule de pression pour mesure de chaleur spécifique dans le PPMS	13
2.8	Effet Zeeman sur un électron libre non apparié pour illustrer la résonance paramagnétique électronique.	14
3.1	Susceptibilité magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à 1000 Oe	17
3.2	Susceptibilité magnétique pour deux orientations d'un cristal et d'une poudre de NIT-2Py à 1000 Oe	19
3.3	Aimantation d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à basse température	21
3.4	Aimantation d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py montrant l'absence d'hystérésis à 0.5 K	21
3.5	Aimantation en fonction de la température d'un monocristal de NIT-2Py orienté $\vec{H} \parallel \vec{a}$	22

3.6	Aimantation d'un monocristal de NIT-2Py en champ magnétique pulsé dans deux orientations	22
3.7	Deux types de (a) courbes d'aimantation obtenues en champ magnétique pulsé sur un monocristal de NIT-2Py ainsi que (b) leur dérivé.	23
3.8	Comparaison de l'aimantation d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py avec les résultats obtenus en champ magnétique pulsé sur un monocristal	24
3.9	Correction de la contribution phononique dans la chaleur spécifique d'un monocristal de NIT-2Py à 0 T	26
3.10	Comparaison de la contribution phononique à la chaleur spécifique pour des polycristaux et des monocristaux des deux phases de NIT-2Py avec et sans pression à 0 T	27
3.11	Chaleur spécifique magnétique d'un monocristal de NIT-2Py de 0 à 7 T	28
3.12	Pics de transition en chaleur spécifique magnétique d'un monocristal de NIT-2Py. a) Phase à faible champ magnétique. b) Phase induite en champ magnétique.	29
3.13	Entropie magnétique d'un monocristal de NIT-2Py de 0 à 9 T	29
3.14	Chaleur spécifique magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py de 0 à 9 T et à $P = 1, 5$ et 10 kbar	32
3.15	Chaleur spécifique magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py de 0 à 10 kbar et à $H = 0, 3, 5$ et 7 T	33
3.16	Facteur g de Landé en fonction de l'angle ϕ entre \vec{H} et \vec{a} à 5, 100 et 293 K	34
3.17	Dépendance en température du (a) facteur g de Landé et de (b) la largeur du pic de résonance ΔH à $\phi = 122^\circ$ et 212°	35
4.1	Polarisation de spin d'une molécule isolée de NIT-2Py	38
4.2	Niveaux d'énergie des spins \uparrow et \downarrow d'une molécule isolée de NIT-2Py	39

4.3	Maille élémentaire du NIT-2Py montrant les indices associés aux molécules qui la composent	41
4.4	Représentation des interactions magnétiques J_1 à J_3 dans le plan $(\bar{1}02)$ du NIT-2Py	43
4.5	Représentation simplifiée des interactions magnétiques en considérant les interactions J_1 à (a) J_3 , (b) J_4 et (c) J_6	44
4.6	État fondamental antiferromagnétique du NIT-2Py déterminé (a) classiquement à partir des constantes d'échange et (b) par simulation numérique avec <i>ABINIT</i>	45
5.1	Diagramme de phases du NIT-2Py obtenu à partir des transitions observées en chaleur spécifique	49
5.2	a) Comparaison de la chaleur spécifique à 4 et 9 T avec des anomalies de Schottky. b) Différences d'énergie $k_B\Delta$ provenant d'une anomalie de Schottky simple ou double en chaleur spécifique . . .	50
5.3	Diagramme de phases du NIT-2Py obtenu à partir des transitions observées en chaleur spécifique de 0 à 10 kbar	51
5.4	a) Évolution en champ magnétique des niveaux d'énergie d'un spin $\frac{1}{2}$. b) Évolution en champ magnétique des niveaux d'énergie d'un système de deux spins $\frac{1}{2}$. c) Comparaison de (a) et (b) avec l'évolution en champ magnétique des différences d'énergie $k_B\Delta_{\text{Schottky}}$	53
5.5	Aimantation en fonction de la température d'un monocristal de NIT-2Py orienté $\vec{H} \parallel \vec{a}$ avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne noire pleine pour chacun des champs. .	55
5.6	Aimantation d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à basse température avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne pointillée pour chaque température.	56

5.7	Chaleur spécifique magnétique d'un monocristal de NIT-2Py de 0 à 9 T avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne pointillé pour chaque champ magnétique	57
5.8	Diagramme de phases postulé pour le NIT-2Py avec des versions schématisées de l'ordre magnétique dans différentes régions . . .	58
5.9	Transitions en chaleur spécifique d'un monocristal de NIT-2Py pour (a) la phase à faible champ magnétique et (b) la phase induite en champ magnétique	60
I.1	Synthèse de la molécule de NIT-2Py	xvii
III.1	Photographies (a) des agrégats de cristaux d'impureté et (b) d'un cristal translucide après nettoyage des dépôts oranges	xxii
III.2	Structure cristalline du bis(2-pyridylcarbonyl)amine dans la direction des trois axes principaux	xxiv
III.3	Aimantation d'un échantillon de bis(2-pyridylcarbonyl)amine . .	xxiv
V.1	Structure cristalline de la phase β du NIT-2Py dans la direction des trois axes principaux	xxvii

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Synthèse de la molécule de NIT-2Py	xvii
Annexe II :	Technique de cristallization du NIT-2Py	xviii
Annexe III :	Produit de dégradation du NIT-2Py	xxii
Annexe IV :	Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py . .	xxv
Annexe V :	Données cristallographiques de la phase β du NIT-2Py . .	xxvi

LISTE DES SIGLES

AFM	Antiferromagnétique
BEC	Condensation de Bose-Einstein
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
MPMS	<i>Magnetic Properties Measurement System</i>
NIT-2Py	2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazole-3-oxide-1-oxyl
<i>p</i> -NPNN	<i>p</i> -nitrophényl nitroxyde de nitronyle
PBE	Fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof
PPMS	<i>Physical Properties Measurement System</i>
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
UB3LYP	Fonctionnelle de Becke et Lee-Yang-Parr
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>

NOTATION

a, b, c	Paramètres de maille
H	Champ magnétique
T	Température
g	Facteur de Landé
M	Aimantation
χ	Susceptibilité magnétique
C	Chaleur spécifique
θ_{CW}	Température de Curie-Weiss
θ_D	Température de Debye
μ_B	Magnéton de Bohr
k_B	Constante de Boltzmann
Δ	Différence d'énergie en Kelvin
Δ_T	Différence d'énergie entre le singulet et le triplet en Kelvin
J_i	Constante d'échange

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche Andrea Bianchi pour m'avoir donné la possibilité de travailler sur ce projet et de m'avoir donné les outils pour le mener à terme. Merci aussi de m'avoir mis en contact avec tant de scientifiques à travers le monde. Et merci pour l'aide précieuse dans la recherche d'un professeur pour mon doctorat.

J'aimerais remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au projet de ce mémoire. En particulier, merci à Michael Nicklas pour m'avoir accueilli pendant 2 mois au Max Planck Institute à Dresden. Merci à Joseph Law pour l'introduction au champ magnétique pulsé et à Tobias Förster pour l'introduction à la résonance paramagnétique électronique. Merci aussi à tous les autres collaborateurs en France et en Allemagne.

Je tiens aussi à remercier tout mon groupe de recherche à l'Université de Montréal pour les discussions intéressantes (autant pertinentes qu'impertinentes) et l'aide technique dans le laboratoire. Merci au professeur Michel Côté pour le coup de main avec les simulations. Merci aussi à tous les professeurs avec qui j'ai eu des discussions à propos de ce projet qui m'ont aidé à mieux le comprendre. Merci en particulier au professeur Richard Oakley pour m'avoir indiqué la bonne direction à suivre et m'avoir ainsi permis de répondre à plusieurs interrogations à la toute fin de ma maîtrise.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai travaillé sur le projet de SrDy_2O_4 même si celui-ci n'est pas inclus dans mon mémoire. En particulier, merci à Michel Kenzelmann et Amy Poole.

Un gros merci à mes amis pour me rappeler qu'il n'y a pas juste la physique et m'éviter de devenir un rat de laboratoire. Et finalement un gros merci à ma famille pour avoir été toujours là et m'avoir appuyé dans ce que je désirais accomplir.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Dans le domaine de la physique des matériaux, on associe généralement le magnétisme dans les cristaux à la présence d'atomes possédant des couches électroniques d ou f partiellement occupées, comme par exemple le fer, le cobalt et le nickel. L'origine du magnétisme provient du spin de l'électron sur la ou les orbitales partiellement occupées. Dans cette configuration, le moment magnétique du spin n'est pas annulé par la présence d'un autre électron de spin opposé sur la même orbitale comme dans les couches remplies. Les matériaux purement organiques ne possédant pas d'orbitales d et f ne devraient pas exhiber de magnétisme selon cette conception. Néanmoins, le magnétisme dans des cristaux moléculaires existe bel et bien ce qui démontre qu'il est possible d'obtenir une couche électronique s ou p partiellement occupée dans ces matériaux.

1.1 Magnétisme dans les matériaux organiques

1.1.1 Historique

L'intérêt pour les aimants organiques est venu de McConnell qui a évoqué en 1963 la possibilité d'avoir des interactions ferromagnétiques dans les matériaux organiques [1]. L'article de McConnell avait été motivé par des résultats expérimentaux qui mettaient en évidence du ferromagnétisme mais en fait il était dû à des impuretés dans les échantillons. La majorité des cristaux organiques magnétiques étudiés à ce moment montraient une température de Curie-Weiss légèrement sous 0 K, indiquant des interactions antiferromagnétiques. L'observation d'une température de Curie-Weiss positive dans le galvinoxyl et le subérate TANOL ont donné les premiers indices de la présence de ferromagnétisme. Cependant, il a été montré que ces deux matériaux s'ordonnent antiferromagnétiquement [2]. C'est uniquement en 1991, presque 20 ans après l'article de McConnell, que le premier ferroaimant organique a été découvert par Tamura et al. [3]. Il s'agit de la phase β du p -nitrophényl nitroxyde de nitronyle (p -NPNN) ayant une tem-

température de transition de 0.60 K [4, 5]. Depuis, un grand nombre d'aimants organiques antiferromagnétiques et ferromagnétiques ont été découverts et le domaine est encore très actif aujourd'hui. L'intérêt de ces matériaux en comparaison avec les matériaux magnétiques conventionnels provient principalement de leur versatilité et du contrôle qu'ils offrent sur les interactions magnétiques.

1.1.2 Mécanismes physiques

Telle que mentionnée précédemment, la présence de magnétisme provient d'une orbitale occupée par un électron non apparié. Dans les matériaux organiques, on retrouve cette situation dans les radicaux libres, des molécules ayant un nombre impair d'électrons. Les radicaux libres sont hautement réactifs et généralement lors de la cristallisation, il y a formation de liens covalents entre les molécules et ainsi la formation de dimères. Dans cette situation, tous les électrons forment des paires et le matériau n'a pas de propriétés magnétiques (à l'exception du diamagnétisme). Cette dimérisation peut être évitée en rendant les radicaux libres plus stables grâce à des anneaux aromatiques, ce qui permet de délocaliser les électrons non appariés[2]. La formation d'un cristal organique magnétique est alors possible.

Les mécanismes physiques décrivant les interactions magnétiques dans les matériaux organiques ont d'abord été décrits par McConnell [6]. Ceux-ci sont schématisés à la figure 1.1 et mettent en évidence que le type d'interactions (ferromagnétique ou antiferromagnétique) dépend de l'orthogonalité des orbitales qui se chevauchent ainsi que de la polarisation de spin (différence des densités électroniques de spin \uparrow et \downarrow) dans la région de chevauchement.

La nature des interactions peut être décrite par le mécanisme d'échange. Pour l'illustrer, considérons deux atomes d'hydrogène suffisamment rapprochés pour avoir un chevauchement de leur orbitale. La fonction d'onde totale comporte une composante spatiale et une composante du spin. Le principe d'exclusion de Pauli force la fonction d'onde des électrons à être antisymétrique. Pour ce cas (et pour la plupart des cas), la fonction d'onde spatiale symétrique est énergiquement favorable alors que la symétrie de la fonction d'onde du spin affecte peu l'énergie du système. L'état spatial symétrique

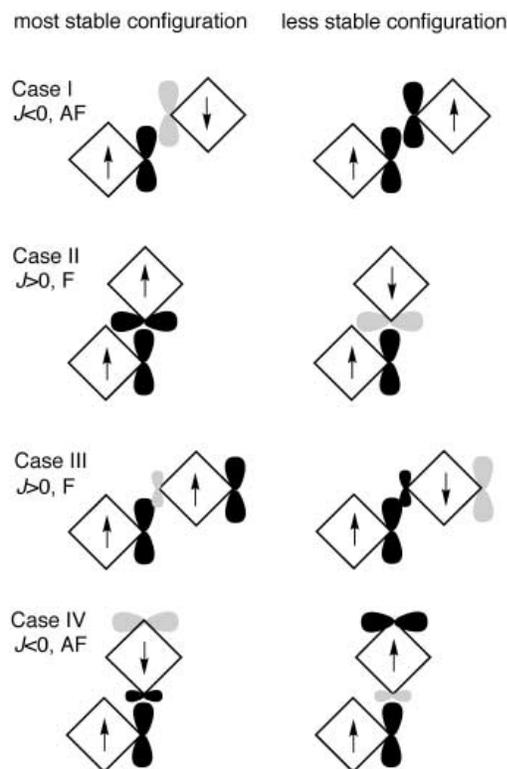


Figure 1.1 – Schéma des interactions magnétiques selon le mécanisme de densité de spin de McConnell. La flèche dans le losange représente la direction moyenne du spin dans chaque molécule. Les orbitales sont schématisées pour montrer leur chevauchement. Les orbitales de type p sont utilisées pour représenter l'orthogonalité des orbitales moléculaires. La couleur des orbitales (noir et gris) représente leur polarisation de spin (respectivement \uparrow et \downarrow). Les petites orbitales représentent une polarisation locale de spin, opposée à la celle de la molécule. La variable J correspond à la constante d'échange qui est positive pour une interaction ferromagnétique (F) et négative pour une interaction antiferromagnétique (AF) [6].

étant favorisé, la composante du spin doit être antisymétrique par le principe d'exclusion de Pauli, ce qui correspond à un état singulet. Dans cet état, les spins sont alignés antiparallèlement et on parle alors d'une interaction antiferromagnétique [7]. Cela correspond au cas I de McConnell. Dans le cas II, puisque les orbitales des molécules en interaction sont orthogonales, il n'y a pas de chevauchement et le principe de Pauli ne s'applique pas. Les spins s'alignent alors parallèlement comme le dicte les règles de Hund dans un atome avec des orbitales non remplies. On parle alors d'interaction ferromagnétique.

Les cas III et IV sont équivalents aux cas I et II mais, dans l'une des molécules, le chevauchement s'effectue dans une région où la polarisation de spin locale est opposée à la polarisation globale de la molécule.

Ces mécanismes donnent qualitativement les interactions attendues mais ne sont pas infaillibles. Les cristaux ont fréquemment des structures complexes ne permettant pas aisément l'utilisation de cette théorie. Des calculs plus poussés, tels que l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité, sont souvent nécessaires.

Les mécanismes de McConnell permettent de comprendre que la géométrie des molécules et la structure cristalline sont deux aspects extrêmement importants pour comprendre les interactions dans ces matériaux. Par exemple, l'aimant *p*-NPNN est un polymorphe connu pour cristalliser sous quatre formes différentes ayant des propriétés magnétiques complètement différentes [4, 8]. En plus du polymorphisme, les interactions peuvent être modifiées par l'ajout de pression. Par exemple, la phase β du *p*-NPNN qui est ferromagnétique devient antiferromagnétique à 6.5 kbar en raison d'un changement dans le chevauchement des orbitales [9]. Il est aussi possible de changer les interactions en modifiant un groupe annexe de la molécule qui n'affecte pas l'électron non apparié. La nouvelle molécule est magnétiquement très similaire à l'ancienne mais le groupe annexe peut forcer une structure cristalline différente et ainsi des chevauchements d'orbitales différents. La possibilité de contrôler les interactions à partir de cet ensemble de paramètres attire beaucoup d'attention et ouvre la porte à l'ingénierie d'aimants moléculaires [10].

1.2 Types d'aimants organiques

Les aimants organiques peuvent être classés en deux catégories, soient les matériaux purement organiques et les matériaux organométalliques. Les matériaux organométalliques sont des matériaux dans lesquels des ions des métaux de transition sont insérés dans des structures organiques pour augmenter le couplage magnétique. Dans le cas présenté ici, on ne traitera que de matériaux purement organiques et plus précisément de la famille des nitroxides de nitronyle.

1.2.1 Famille des nitroxides de nitronyle

La famille des nitroxides de nitronyle est formée autour du radical libre représenté à la figure 1.2a où R représente un regroupement d'atomes. Une multitude de groupes moléculaires peut s'attacher à cette molécule et ainsi obtenir une multitude de structures cristallines. Dans cette famille, l'électron non apparié se retrouve majoritairement délocalisé sur les deux regroupements N-O. Ceci a été confirmé grâce à la polarisation de spin obtenue par diffusion de neutrons polarisés sur le *p*-NPNN (figure 1.2b). Le changement du groupe R d'un nitroside n'a en général pas d'impact significatif sur la localisation du spin non apparié qui reste majoritairement sur les regroupements N-O. On peut donc supposer la même localisation dans toute la famille de nitroxides de nitronyle.

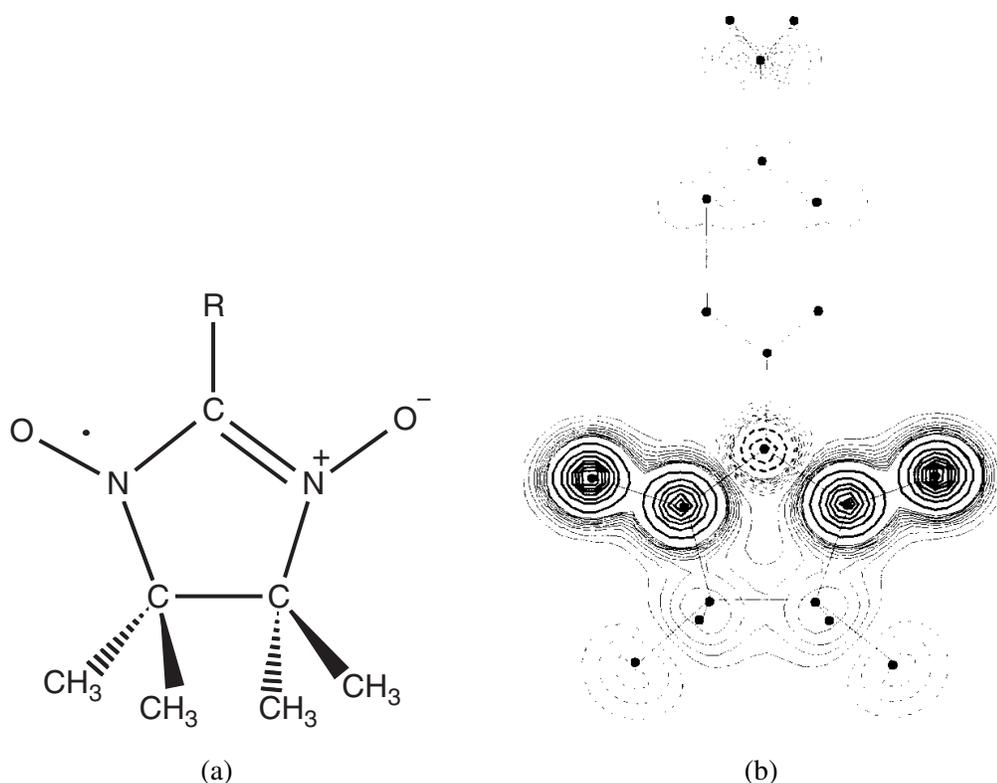


Figure 1.2 – a) Molécule de NIT-R où R peut être remplacé par un groupe moléculaire approprié [11]. b) Densité de spin expérimentale du *p*-NPNN. Espacement de $0.2 \mu_B/\text{\AA}^2$ entre les lignes pleines et de $0.005 \mu_B/\text{\AA}^2$ entre les lignes pointillées [12].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1 Échantillon

2.1.1 Cristal de radicaux libres

Le matériau étudié est un cristal formé à partir de radicaux libres de 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5,-tetraméthyl-4,5-dihydro-1,H-imidazole-3-oxide-1-oxyl, communément appelé NIT-2Py. Cette molécule, présentée à la figure 2.1, fait partie de la famille des radicaux libres de nitroxides de nitronyle mentionnée précédemment. La synthèse de ce composé a été effectuée par un groupe de collaborateurs chimistes, le professeur Christian Reber de l'Université de Montréal, le professeur Dominique Luneau et son étudiant Anthony Lannes de l'Université Claude BERNARD Lyon 1. Un schéma des étapes de la synthèse de la molécule NIT-2Py se trouve à l'annexe I.

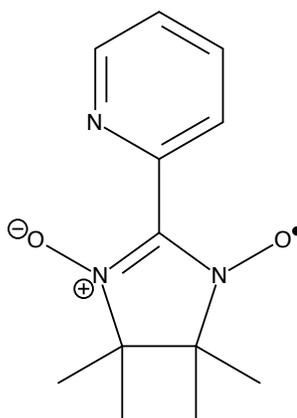


Figure 2.1 – Représentation de la molécule de NIT-2Py

Le processus de cristallisation (et de recristallisation) des molécules a été effectué à plusieurs reprises par Anthony Lannes, Reza Moosavi Askari et moi-même. Le principe de base de la cristallisation est de dissoudre les molécules dans un solvant pour obtenir une solution saturée et de laisser précipiter le composé sous forme cristalline. On

obtient ainsi des cristaux mauve foncé très fragiles ayant la forme de longues aiguilles (voir figure 2.2a). En changeant le solvant et les paramètres de l'environnement, il est possible d'obtenir des cristaux plus massifs (voir figure 2.2b). Pour plus de détails sur la recristallisation, consultez l'annexe II.

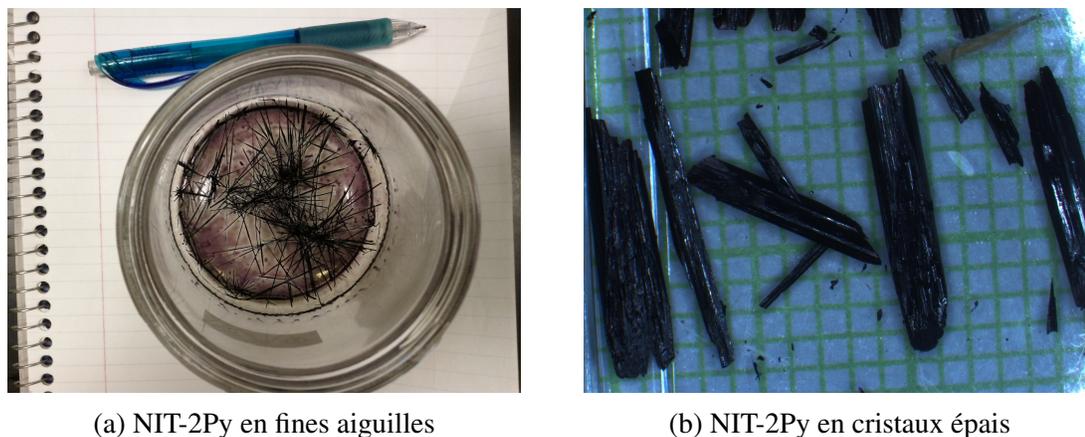


Figure 2.2 – Photographies de cristaux de NIT-2Py

Lors du processus de recristallisation, au moins 3 types d'impuretés différentes ont été observées. Tout d'abord, des dépôts verdâtres étaient visibles sur les parois du récipient contenant le composé initial. La nature de ce dépôt n'est pas connue mais provient probablement d'un résidu lors de la synthèse. On nommera ce résidu l'impureté de synthèse. Pour la recristallisation, le dichlorométhane est généralement utilisé pour dissoudre le NIT-2Py et dissout aussi les résidus verdâtres. Il est généralement possible de se débarrasser d'une grande partie de cette impureté avec la méthode décrite à l'annexe II.

Les deux autres types d'impuretés proviennent plutôt d'une dégradation du produit. Ces impuretés ont été observées lors du processus de recristallisation alors que la solution a été exposée à la lumière du soleil de manière prolongée. On a alors obtenu une solution orangée et la formation de cristaux translucides. La nature de la solution orangée n'a pas été déterminée. Quant aux cristaux translucides, une mesure de diffraction de rayons X a permis d'établir qu'il s'agit de bis(2-pyridylcarbonyl)amine (voir figure 2.3). Pour plus de détails sur ce composé, consultez l'annexe III.

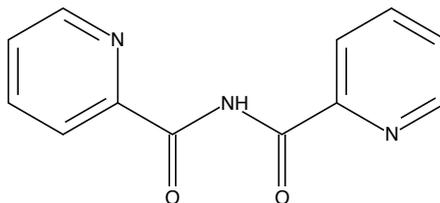


Figure 2.3 – Représentation de la molécule de bis(2-pyridylcarbonyl)amine

De manière à éviter la dégradation des échantillons, ces derniers doivent être conservés dans un réfrigérateur et les contenants doivent être enrobés de papier d'aluminium. Les mesures expérimentales ont parfois été effectuées sur des échantillons polycristallins et d'autres fois sur des échantillons monocristallins. On considère les échantillons monocristallins comme étant très purs. Toutefois, le degré de pureté est inférieur pour les échantillons polycristallins puisqu'ils n'ont pas été purifiés pour se débarrasser de l'impureté de synthèse.

2.1.2 Détermination de la structure cristalline par diffraction de rayons X

La structure cristalline du composé de NIT-2Py est publiée dans la littérature [13]. Ce système cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ contenant huit molécules dans la maille élémentaire et deux molécules dans la maille asymétrique. La diffraction de rayons X a été utilisée pour s'assurer de la composition des échantillons. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de diffraction de rayons X du Département de Chimie de l'Université de Montréal avec l'assistance de Thierry Maris. L'appareil utilisé est un diffractomètre de monocristal de la compagnie Bruker, plus précisément le Microstar X8/Proteum avec une anode tournante FR591 comme source de rayons X.

La structure cristalline du NIT-2Py ainsi obtenue est présentée à la figure 2.4 et est en bon accord avec celle qui était déjà connue. Les paramètres de maille sont comparés dans le tableau 2.I. Tous les détails du raffinement de la structure se trouvent à l'annexe IV. De plus, on a pu déterminer que l'axe long des aiguilles de NIT-2Py correspond à l'axe cristallographique a . Aucun signe de dégradation due aux rayons X n'a été observée.

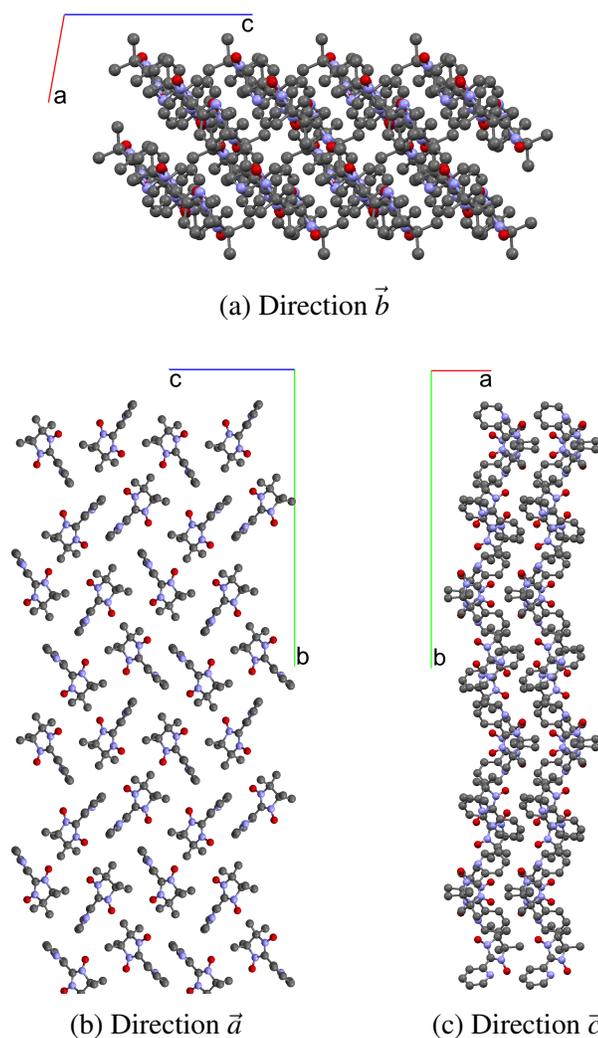


Figure 2.4 – Structure cristalline du NIT-2Py dans la direction des trois axes principaux. Les atomes d’hydrogène ne sont pas affichés.

La caractérisation par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence le polymorphisme du composé de NIT-2Py. En effet, cette molécule peut cristalliser dans deux arrangements différents. Les phases seront distinguées par les lettres grecques α et β . La structure cristalline présentée ci-dessus est associée à la phase α . L’ensemble des mesures présentées dans ce document ne concerne que cette phase. Les données cristallographiques de la phase β se trouvent à l’annexe V à titre d’information. Malgré la possibilité que les échantillons polycristallins utilisés soient un mélange des deux phases, rien dans les résultats ne semble l’indiquer.

	Résultat de V. Barone et al. [13]	Résultats obtenus
Formule chimique	$C_{12}H_{16}N_3O_2$	$C_{12}H_{16}N_3O_2$
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	8	8
a (Å)	6.192 (3)	6.1471 (2)
b (Å)	30.284 (4)	30.061 (1)
c (Å)	13.118 (3)	12.9583 (4)
β (°)	100.75 (2)	100.269 (2)
V (Å ³)	2416.7	2356.14
R	0.0449	0.0638
Température (K)	?	150

Tableau 2.I – Données cristallographiques du NIT-2Py

2.2 Mesures des propriétés thermodynamiques et magnétiques

2.2.1 Résistance électrique

Des mesures de résistances conventionnelles ont été effectuées. L'échantillon mesuré est présenté à la figure 2.5 où l'on voit les fils d'or fixés à l'aide de peinture d'argent. Le courant I circule entre les bornes $I+$ et $I-$ et la différence de potentiel V est mesuré entre les bornes $V+$ et $V-$. Celle permet de déterminer la résistance R à partir de la loi d'Ohm :

$$V = RI . \quad (2.1)$$

Les mesures de résistance ont été effectuées dans un appareil de la compagnie *Quantum Design* nommé *Physical Properties Measurement System* (PPMS) jusqu'à 0.5K en utilisant l'option de réfrigérateur à Hélium-3.

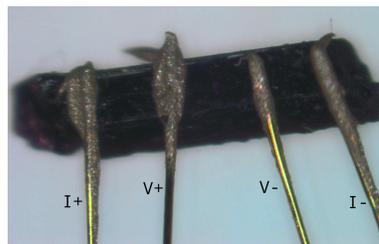


Figure 2.5 – Échantillon de NIT-2Py pour une mesure de résistivité en quatre points.

2.2.2 Aimantation et susceptibilité magnétique

L'aimantation M est une mesure de la densité de moments magnétiques dans un matériau et permet de mieux comprendre l'ordre magnétique. Cette propriété a été mesurée dans trois montages différents. Elle a d'abord été mesurée dans un appareil de la compagnie *Quantum Design* nommé *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS). Cet appareil peut atteindre une température de 1.8 K et un champ magnétique de 7 T. Ce dernier est équipé d'un magnétomètre de type SQUID (pour *Superconducting QUantum Interference Device*) et fonctionne avec le principe de la magnétométrie à échantillon vibrant (de l'anglais *Vibrating Sample Magnetometer* - VSM). Dans ce cas, l'échantillon était monté sur une tige de quartz et fixé à l'aide de graisse Apiezon N. Afin d'atteindre des températures inférieures à 1.8 K, un système *iHelium3* de *IQuantum* a été utilisé dans un MPMS traditionnel de 7 T (sans l'option de magnétométrie à échantillon vibrant). Dans ce cas, l'échantillon était retenu dans un tube de Kapton à l'aide de téflon.

Pour atteindre des champs magnétiques plus élevés, l'échantillon de NIT-2Py a été mesuré en champ pulsé au Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) en collaboration avec Dr. Joseph Law. L'échantillon était monté sur un porte-échantillon de plastique spécial et fixé avec de la graisse Apiezon N. Il reposait dans un cryostat conventionnel d' ^4He au milieu d'une bobine. Le voltage mesuré dans cette bobine est proportionnel au changement de l'aimantation dans le temps. En connaissant la valeur du champ magnétique en fonction du temps, il est possible de retrouver la courbe d'aimantation. Chaque impulsion du champ magnétique dure une fraction de seconde et permet la mesure d'une courbe d'aimantation complète.

En fonction du champ magnétique H , l'aimantation est donnée par :

$$M(H) = \chi H , \quad (2.2)$$

où χ est la susceptibilité magnétique. Il est donc trivial d'extraire la susceptibilité magnétique des mesures d'aimantation.

2.2.3 Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées dans un PPMS pouvant atteindre un champ magnétique de 9 T et une température de 0.35 K avec l'option d' ^3He . La chaleur spécifique C est donnée par :

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (2.3)$$

où ΔQ est la variation de chaleur et ΔT est le changement de température. Pour effectuer ce type de mesure, il faut limiter l'échange de chaleur entre l'échantillon et le bain thermique. L'échantillon est donc monté avec de la graisse Apiezon N sur une plateforme reliée au bain thermique par quatre fils d'or tel qu'illustré à la figure 2.6. Ces fils ont une conductivité thermique connue qui permet un échange de chaleur contrôlé entre la plateforme et le bain. Ces fils électriques sont aussi nécessaires pour l'utilisation du thermomètre et de l'élément chauffant qui se trouve sous la plateforme. Ils permettent respectivement de mesurer la variation de température et d'injecter de la chaleur.

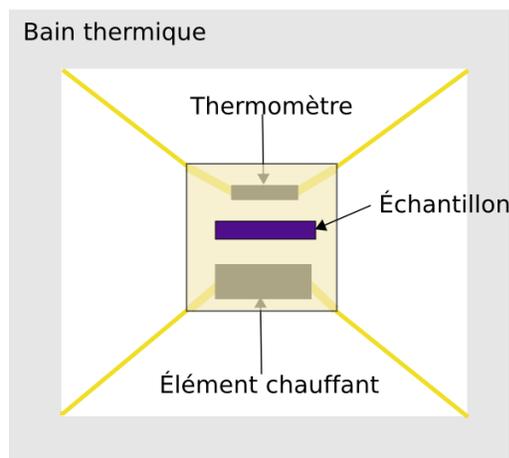
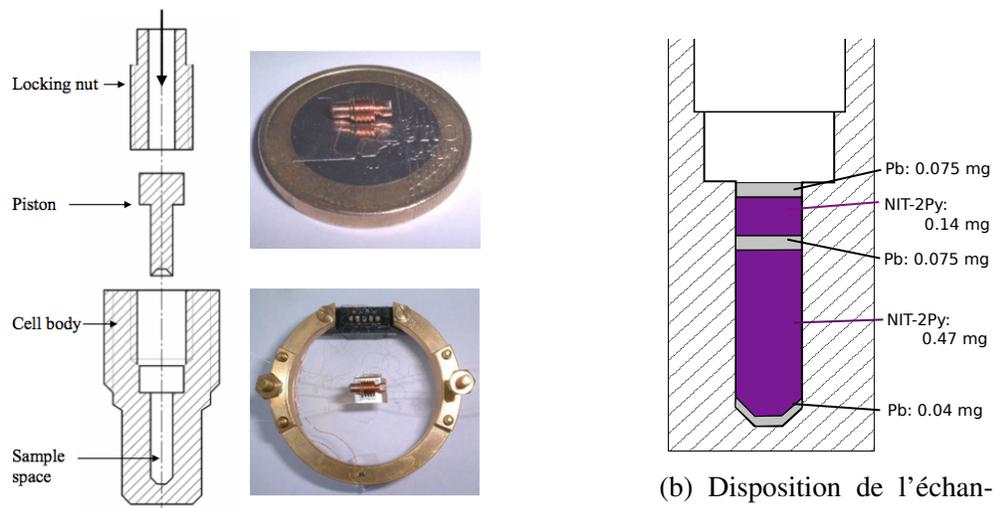


Figure 2.6 – Schéma du montage d'un échantillon pour une mesure de chaleur spécifique avec le PPMS

2.2.4 Chaleur spécifique sous pression

Une collaboration avec Dr. Michael Nicklas au Max Planck Institute - Chemical Physics for Solids à Dresden a permis d'effectuer des mesures de chaleur spécifique de NIT-2Py sous pression. Une cellule de pression à piston en CuBe conçu par Corneliu F. Miclea [14] a été utilisé. Cette dernière qui est illustrée à la figure 2.7a est suffisamment petite pour être utilisé dans un PPMS et permet d'atteindre une pression d'environ 10 kbar.



(a) Schéma de la cellule de pression tirée de la thèse de Miclea[14]

(b) Disposition de l'échantillon de NIT-2Py et du plomb dans la cellule de pression

Figure 2.7 – Cellule de pression pour mesure de chaleur spécifique dans le PPMS

Pour connaître la pression à l'intérieur de la cellule, on ajoute une petite quantité de plomb. Le plomb devient supraconducteur à 7.20 K à la pression ambiante et on connaît la dépendance de la température critique de cette transition en fonction de la pression[15]. Étant donné qu'un supraconducteur est un matériau diamagnétique parfait, il est aisé de déterminer la température de transition du plomb avec une mesure de la susceptibilité magnétique dans un MPMS. De plus, ce signal est suffisamment fort pour être détectable même lorsque le plomb est en faible quantité (environ 0.150 mg dans le cas présent) dans une cellule de pression beaucoup plus massive (176.6 mg de CuBe).

Pour s'assurer que la pression est la même partout dans la cellule, une fine couche de plomb est placée au fond de la cellule et une autre juste sous le piston. Tel qu'illustré à la figure 2.7b, il y avait plutôt trois couches de plomb dans la cellule utilisée. Ceci est dû à une erreur lors de la préparation : l'échantillon n'avait pas été suffisamment comprimé avant de mettre la couche de plomb du dessus. Pour s'assurer de ne pas avoir d'air dans la cellule, il a fallu ajouter davantage d'échantillon et une autre couche de plomb. Cette erreur de manipulation ne devrait pas avoir d'impact significatif sur les résultats.

2.2.5 Résonance paramagnétique électronique

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique (RPE) permet d'étudier les électrons non appariés dans un matériau. Ceci s'applique bien dans pour les cristaux de radicaux libres tels que le NIT-2Py. En appliquant un champ magnétique sur un électron libre, tel qu'illustré à la figure 2.8, on crée une différence d'énergie entre les états de spin \uparrow et \downarrow due à l'effet Zeeman. Un photon ayant exactement cette différence d'énergie sera absorbé par l'électron et c'est cette absorption qui est mesurée en RPE [16]. Le rayonnement électromagnétique utilisé est dans les radiofréquences pour un champ magnétique de l'ordre du tesla. Le principe présenté pour un électron libre est essentiellement le même sur les électrons non appariés d'un solide où les interactions internes peuvent être étudiées puisqu'elles modifient la différence d'énergie et l'absorption.

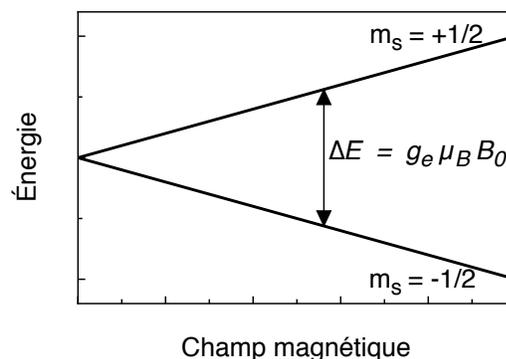


Figure 2.8 – Effet Zeeman sur un électron libre non apparié pour illustrer la résonance paramagnétique électronique.

Les mesures de RPE ont été effectuées et analysées par Tobias Förster au Max Planck Institute - Chemical Physics for Solids. La fréquence d'excitation était fixée à 9.4 GHz et le champ magnétique était balayé pour mesurer l'absorption d'un monocristal à différentes températures (5 à 300 K) et positions angulaires.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Résistance électrique

À la température ambiante, l'échantillon de NIT-2Py est isolant. Sa résistance est trop grande pour être mesurée avec un ohmmètre conventionnel et aussi avec l'électronique d'un PPMS. Jusqu'à 0.5K, cet échantillon reste isolant avec une résistance trop grande pour être mesurée avec le montage utilisé.

3.2 Susceptibilité magnétique

À haute température, la plupart des matériaux montrent un comportement paramagnétique dans la susceptibilité magnétique χ_m , donné par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{\text{Para}} = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} , \quad (3.1)$$

où θ_{CW} est la température de Curie-Weiss et $C = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$ est la constante de Curie avec $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ [16]. Dans la situation présente, on s'attend à ce que le moment cinétique J provienne uniquement du spin $S = \frac{1}{2}$ de l'électron non apparié sur chaque radical. Avec le facteur de Landé $g = 2.002$, le moment effectif μ_{eff} devrait être de $1.734 \mu_B$. Dans la loi de Curie-Weiss, la température de Curie-Weiss peut être positive ou négative indiquant respectivement une prédominance des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

La susceptibilité magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py mesuré dans un MPMS traditionnel montre une déviation du comportement purement paramagnétique (une relation linéaire en $1/\chi_m$), tel qu'illustré à la figure 3.1a. Une composante diamagnétique de la susceptibilité est aussi présente occasionnant une légère courbure de la pente en $1/\chi_m$. Cette contribution est indépendante de la température et provient des électrons de coeur qui modifient légèrement leur mouvement orbital pour s'opposer

au champ magnétique. La susceptibilité totale est donc $\chi_m = \chi_{\text{Para}} + \chi_{\text{Dia}}$. Il est possible d'obtenir une bonne estimation de la valeur de χ_{Dia} à partir des constantes de Pascal, des valeurs tabulées du diamagnétisme pour différents atomes et liaisons [17]. On obtient ainsi $\chi_{\text{Dia}} = -117 \mu\text{emu/mol}$. Toutefois, pour s'assurer d'avoir la meilleure correction, la valeur de la contribution diamagnétique a été déterminée en demandant que la courbe paramagnétique en $1/\chi_{\text{Para}}$ soit aussi linéaire que possible entre 50 et 250 K, comme illustré à la figure 3.1b où la valeur du χ^2 de l'ajustement linéaire est tracée en fonction de la contribution diamagnétique. Dans ce cas, on obtient $\chi_{\text{Dia}} = -131 \pm 2 \mu\text{emu/mol}$ ce qui est bon accord avec l'estimation à partir des constantes de Pascal. L'incertitude a été déterminée en permettant un écart de 2% du χ^2 autour du minimum.

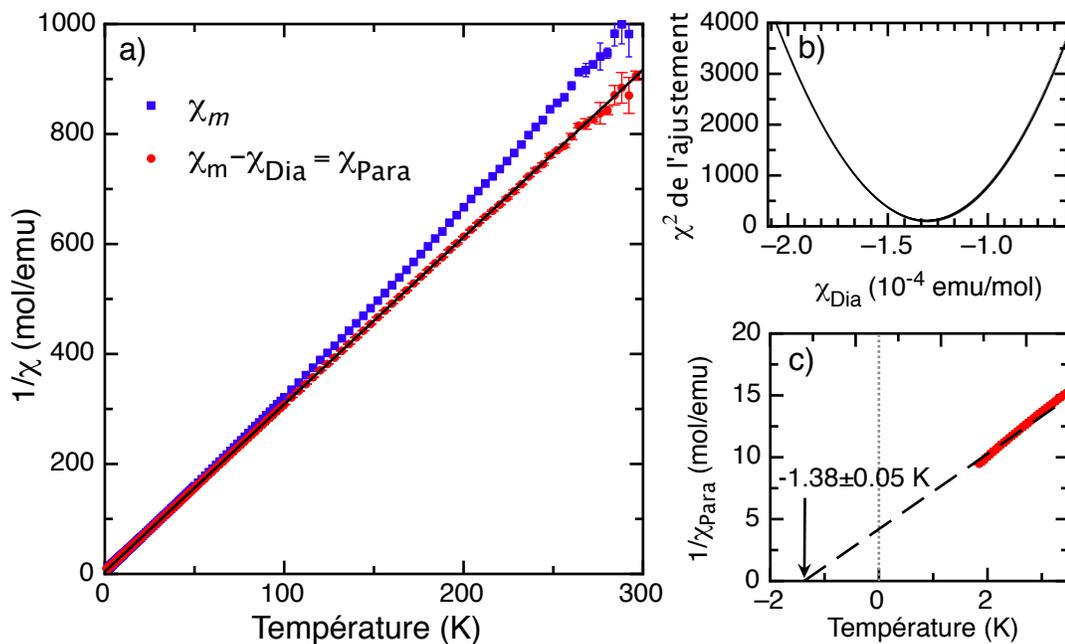


Figure 3.1 – Susceptibilité magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à 1000 Oe (a) et corrigée pour la contribution diamagnétique par la minimisation du χ^2 (b). L'ajustement de loi de Curie-Weiss est montré en (a) et (c) où l'on voit la température de Curie-Weiss $\theta_{\text{CW}} = -1.38 \text{ K}$.

À partir de la loi de Curie-Weiss et de la susceptibilité magnétique corrigée, on obtient une température de Curie-Weiss de $-1.38 \pm 0.05 \text{ K}$, comme illustré à la figure 3.1c, ce qui indique la présence d'interactions antiferromagnétiques. Le moment effectif est

de $1.62 \pm 0.01 \mu_B$, légèrement inférieure à la valeur attendue de $1.734 \mu_B$ pour un spin $\frac{1}{2}$. Les incertitudes sur ces valeurs proviennent de l'incertitude sur la masse de l'échantillon et l'erreur de la contribution diamagnétique ainsi que la qualité de l'ajustement caractérisée par χ^2 .

Un échantillon monocristallin a aussi été mesuré dans un MPMS VSM avec le champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe a . Les valeurs obtenues à partir de la loi de Curie-Weiss sont présentées au tableau 3.I. On observe à la figure 3.2a que la pente de $1/\chi_{\text{Para}}$ varie légèrement selon l'orientation de l'échantillon. Néanmoins, ceci est probablement dû à la géométrie de l'échantillon. En fait, l'appareil mesure le nombre de lignes de champs qui traversent le magnétomètre SQUID. Étant donné que l'échantillon a un diamètre plus petit que les bobines, un certain nombre de lignes de champs se referment à l'intérieur de la bobine donnant un flux magnétique nul. La mesure du moment est donc légèrement réduite, mais l'appareil corrige cet effet avec la calibration d'un échantillon standard de palladium (cylindre de 2.8 mm de diamètre et de 3.8 mm de long). Toutefois, si un échantillon a une géométrie différente de l'échantillon de calibration, la correction est partiellement erronée.

		$\vec{H} \parallel \vec{a}$	$\vec{H} \perp \vec{a}$	Polycristal
Minimum du χ^2		49.54	15.47	100.85
χ_{Dia}	($\mu\text{emu/mol}$)	-146 ± 4	-176 ± 5	-131 ± 2
θ_{CW}	(K)	-1.53 ± 0.09	-1.5 ± 0.1	-1.38 ± 0.05
μ_{eff}	(μ_B)	1.741 ± 0.007	1.771 ± 0.007	1.62 ± 0.01

Tableau 3.I – Paramètres ajustés de la loi de Curie-Weiss pour deux orientations d'un monocristal et pour un échantillon polycristallin de NIT-2Py.

Dans le cas présent, l'échantillon mesurait environ $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ où l'axe a est le plus long. En mettant cet axe long parallèle ou perpendiculaire à l'axe du magnétomètre, on change le nombre de lignes de champ qui ne sont pas détectées et ceci peut être corrigé à partir d'une table produite par *Quantum Design* [18]. Les facteurs de correction utilisés sont présentés au tableau 3.II. Suite à cette correction, on observe à la figure 3.2b que la susceptibilité semble relativement isotrope.

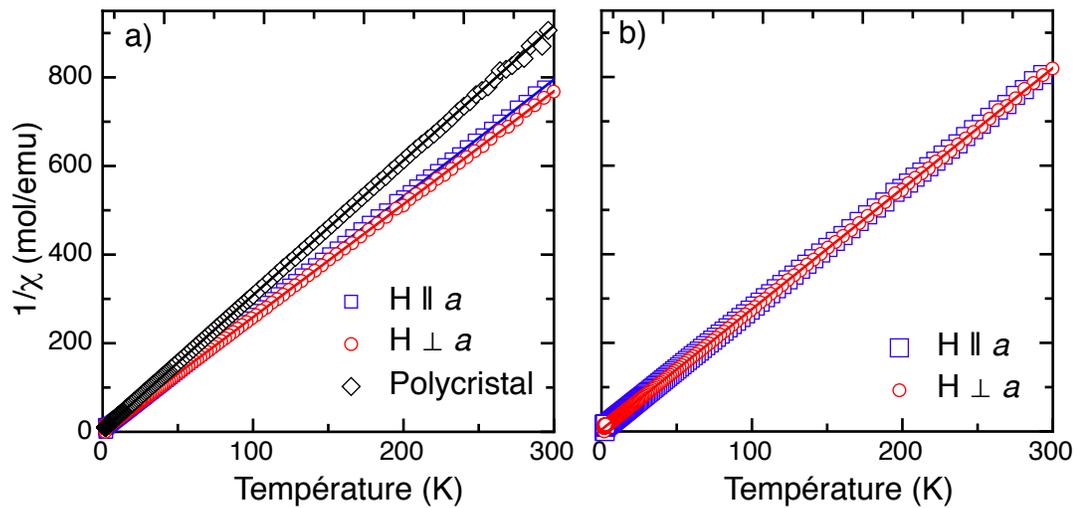


Figure 3.2 – Susceptibilité magnétique pour deux orientations d’un cristal et d’une poudre de NIT-2Py à 1000 Oe (a) avant la correction pour la géométrie et la présence d’impuretés et (b) après celle-ci.

À la figure 3.2a, on remarque aussi que la pente de $1/\chi_{\text{Para}}$ de l’échantillon polycristallin est plus grande que celles des monocristaux. Ceci est plutôt anormal étant donné que le signal de l’échantillon polycristallin devrait correspondre à une moyenne pondérée des signaux du monocristal. De plus, l’écart semble grand pour être dû simplement à un effet de géométrie. On suppose donc que l’écart est dû à la présence d’impureté dans l’échantillon que l’on croit être l’impureté de synthèse. Celle-ci a été enlevée dans les échantillons monocristallins lors de la recristallisation mais rien n’a été fait pour s’en débarrasser dans les échantillons polycristallins. On suppose ici que cette impureté n’a aucun signal magnétique et qu’une fraction de la masse mesurée ne contribue pas. La pente est ainsi corrigée pour se superposer aux résultats du monocristal et le ratio obtenu indique que 10% de la masse proviendrait des impuretés.

Suite à ces corrections, on trouve les nouveaux paramètres de la loi de Curie-Weiss au tableau 3.II. En ce qui concerne la contribution diamagnétique, une dépendance angulaire est observée. Ainsi, les orbitales et les liaisons à l’origine du diamagnétisme ne sont pas isotropes, comme on pouvait s’y attendre. On remarque dans tous les cas un moment effectif d’environ $1.71 \mu_B$ en meilleur accord avec la valeur attendu de $1.734 \mu_B$.

		$\vec{H} \parallel \vec{a}$	$\vec{H} \perp \vec{a}$	Polycrystal
Facteur de correction		1.036 ¹	1.067 ²	0.8962
Minimum du χ^2		49.54	15.47	100.85
χ_{Dia}	($\mu\text{emu/Oe}$)	-141 ± 4	-165 ± 5	-146 ± 2
θ_{CW}	(K)	-1.53 ± 0.09	-1.5 ± 0.1	-1.38 ± 0.05
μ_{eff}	(μ_B)	1.711 ± 0.007	1.715 ± 0.007	1.71 ± 0.01

Tableau 3.II – Paramètres ajustés de la loi de Curie-Weiss pour deux orientations d'un monocristal et pour un échantillon polycristallin de NIT-2Py après la correction pour la géométrie et la présence d'impuretés.

3.3 Aimantation

L'aimantation d'un autre échantillon polycristallin de NIT-2Py a été mesuré en champ magnétique à différentes températures tel qu'illustré à la figure 3.3. Les données ont encore été corrigées en faisant une comparaison avec les données de monocristal. Dans ce cas, 8.5% de la masse totale provenait d'impuretés. Jusqu'à 7 T, la saturation n'était pas observée ce qui a justifié une expérience en champ magnétique pulsé. Étant donné que le montage en champ pulsé ne donnait que l'aimantation relative, la courbe a été corrigée d'un facteur multiplicatif basé sur l'interpolation de la valeur de la pente à faible champ. On observe ainsi la saturation à $1 \mu_B/\text{molécule}$ à partir d'environ 10 T. Ceci est cohérent avec l'image d'un électron non apparié par molécule car $m_z = g\mu_B S_z$ [7]. À 0.5 K, on observe l'apparition d'un plateau à la moitié de la saturation dont on peut voir un avant goût à 1.43 K et 1.8 K. Ce plateau ne montre aucun signe d'hystérésis tel qu'illustré à la figure 3.4. La présence d'un tel plateau en aimantation n'est pas chose commune. Dans le cas présent, son origine serait l'existence d'états singulets ayant une aimantation nulle sur la moitié des sites du réseau, ce qui sera discutée plus en détails au chapitre 5,

L'aimantation d'un monocristal de NIT-2Py a aussi été mesurée jusqu'à 1.8 K et 7 T dans les orientations $\vec{H} \parallel \vec{a}$ et $\vec{H} \perp \vec{a}$. Les données des deux orientations se superposent

¹Correction pour un cylindre de 1 mm de diamètre et 2 mm de long

²Correction pour un cylindre de 2 mm de diamètre et 1 mm de long. Il faut noter que ceci n'est pas la bonne géométrie mais dans les options disponibles dans le document [18], c'est celle qui se rapprochait le plus de la géométrie réelle.

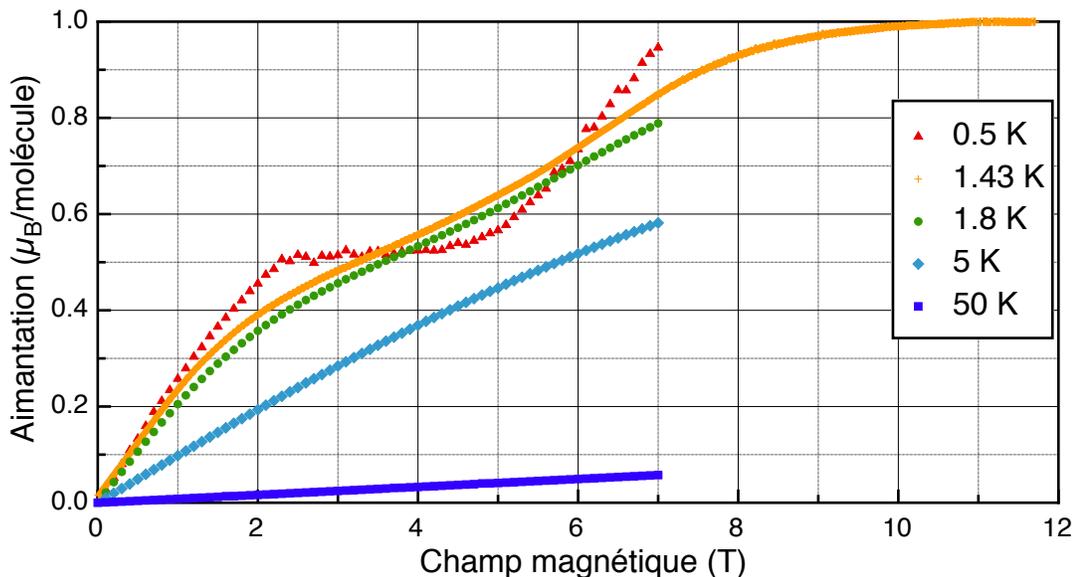


Figure 3.3 – Aimantation d’un échantillon polycristallin de NIT-2Py à basse température. La mesure à 1.43 K a été effectuée en champ magnétique pulsé alors que les autres mesures ont été effectuées dans un MPMS.

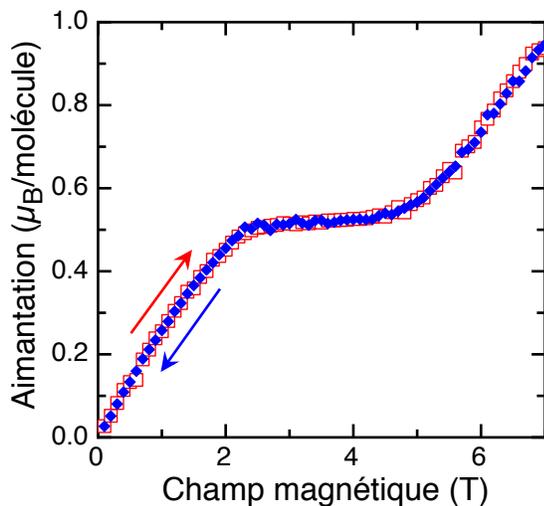


Figure 3.4 – Aimantation d’un échantillon polycristallin de NIT-2Py montrant l’absence d’hystérésis à 0.5 K

et sont aussi en accord avec les résultats de l’échantillon polycristallin. La dépendance en température de l’aimantation à de grands champs magnétique a aussi été étudié sur un monocristal et les résultats pour $\vec{H} \parallel \vec{a}$ sont présentés à la figure 3.5.

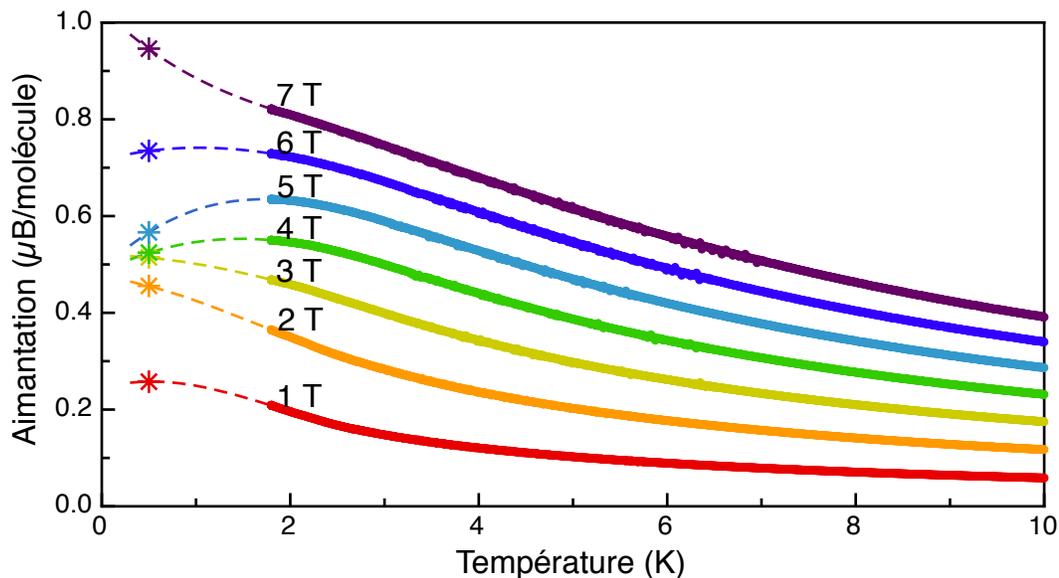


Figure 3.5 – Aimantation en fonction de la température d'un monocristal de NIT-2Py orienté $\vec{H} \parallel \vec{a}$. Les points (*) proviennent de la courbe d'aimantation à 0.5 K. Les lignes pointillées ne sont basées sur aucune donnée et sont simplement une aide visuelle.

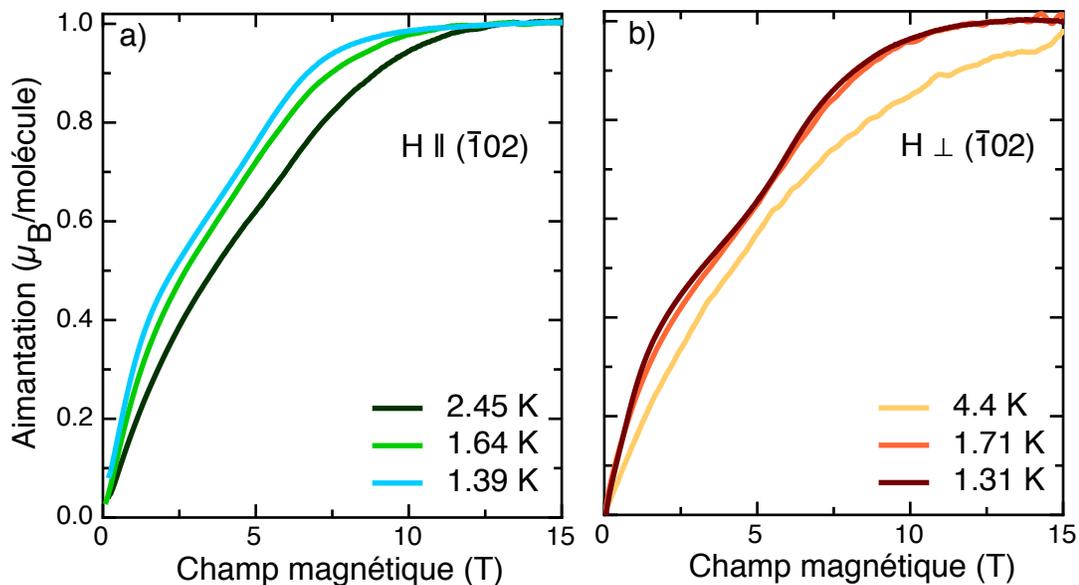


Figure 3.6 – Aimantation d'un monocristal de NIT-2Py en champ magnétique pulsé dans deux orientations : a) $\vec{H} \parallel (\bar{1}02)$ et b) $\vec{H} \perp (\bar{1}02)$.

De plus, des mesures orientées ont été effectuées en champ magnétique pulsé jusqu'à 1.3 K dont les résultats principaux présentés à la figure 3.6 ont été pris dans la partie montante de l'impulsion du champ. Ces mesures ont été effectuées selon les trois axes de croissance (environ 5 répétitions des mesures) et dans le plan $(\bar{1}02)$ ainsi que perpendiculairement à celui-ci (environ 10 répétitions)³. Ce plan a été étudié en particulier puisque les molécules s'empilent en feuillet selon cette direction tel qu'illustré à la figure 2.4a.

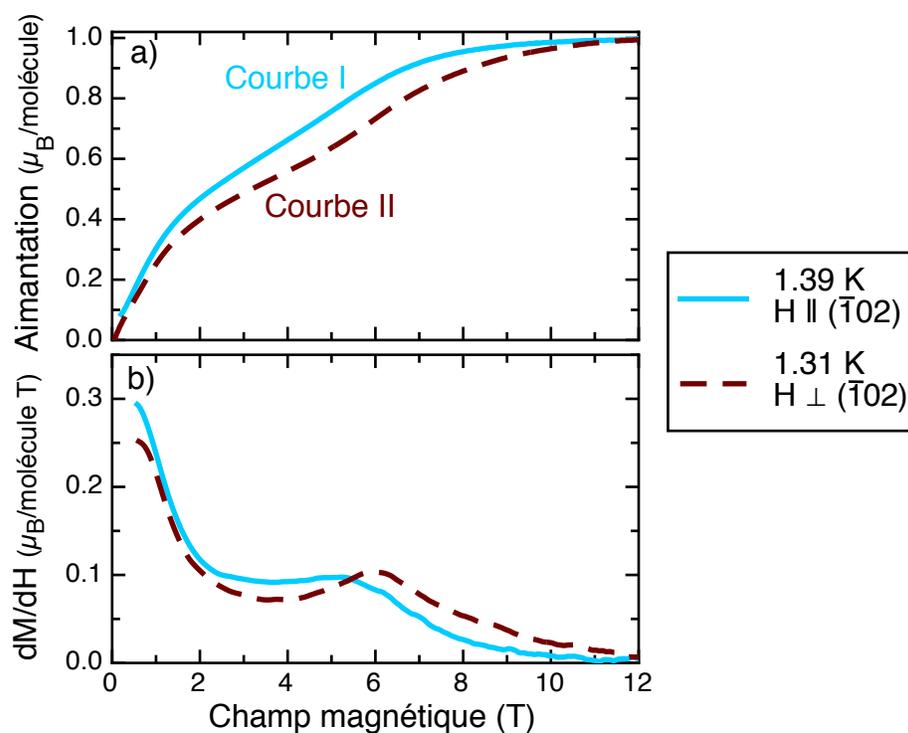


Figure 3.7 – Deux types de (a) courbes d'aimantation obtenues en champ magnétique pulsé sur un monocristal de NIT-2Py ainsi que (b) leur dérivé.

Uniquement deux types de courbes différentes ont été observés dans l'ensemble des mesures, peu importe l'orientation de l'échantillon. De plus, aucune courbe ne se retrouve entre ces deux courbes typiques. Un exemple représentatif de chacune est tracé à la figure 3.7a ainsi que la dérivée en b. La principale différence apparaît entre 2 T et

³L'incertitude sur l'orientation des mesures relatives au plan $(\bar{1}02)$ est de l'ordre de plusieurs degrés en raison à la difficulté d'aligner et de fixer l'échantillon dans cette orientation.

5 T où la pente d'une courbe est constante (Courbe I) alors que l'autre a un minimum local (Courbe II). Dans la direction de deux des trois axes de croissance, les deux types de courbes ont été observés alors que dans la troisième direction une seule des répétitions avait des résultats valides. En ce qui concerne l'orientation $\vec{H} \perp (\bar{1}02)$, uniquement la courbe II a été observée sur 6 répétitions valides. En ce qui concerne l'orientation $\vec{H} \parallel (\bar{1}02)$, les deux types de courbes ont été observés mais la courbe II n'a été observé que 3 fois sur 13 répétitions valides. Malgré de faibles statistiques, ceci laisse croire que la courbe I est favorisée lorsque $\vec{H} \parallel (\bar{1}02)$ alors que la courbe II est favorisée lorsque $\vec{H} \perp (\bar{1}02)$. Les résultats de la figure 3.6 prennent ceci en considération et les courbes de type II ont été négligés pour $\vec{H} \parallel (\bar{1}02)$.

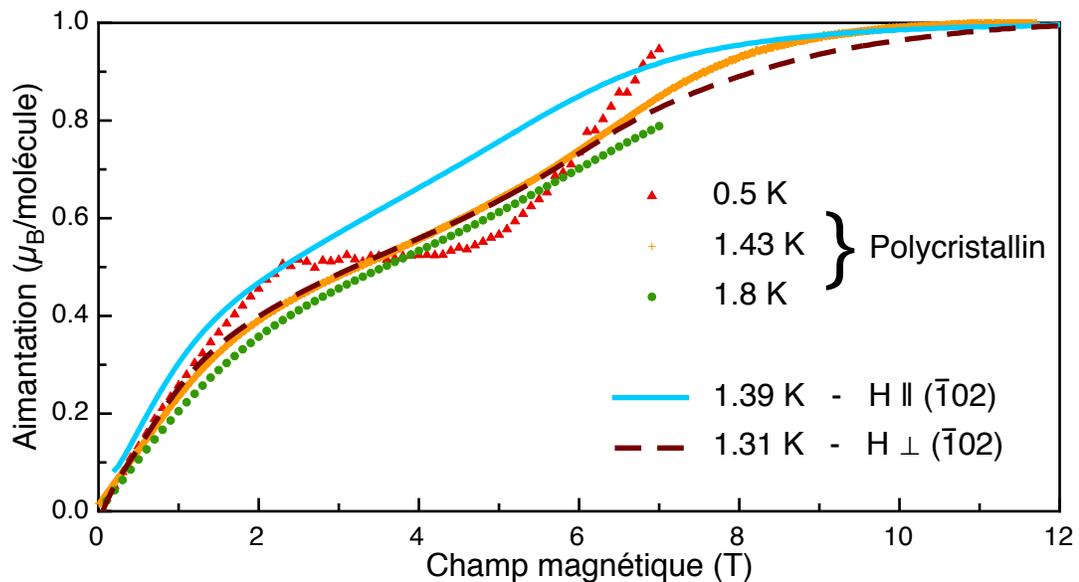


Figure 3.8 – Comparaison de l'aimantation d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py avec les résultats obtenus en champ magnétique pulsé sur un monocristal

À la figure 3.8, en comparant avec les résultats précédents, on remarque que la courbe II est en assez bon accord avec ceux-ci alors que la courbe I a une aimantation généralement beaucoup plus grande. Il est important de noter que l'aimantation sur monocristal a aussi été mesurée en champ magnétique statique et qu'elle se superpose avec les données de l'échantillon polycristallin. Rien n'indique quelque similitude avec la courbe I. On suppose donc que cette dernière n'est pas en équilibre thermodynamique et est due à la

dynamique des spins dans le matériau. Il faut se rappeler que dans ce type d'expérience les impulsions magnétiques sont très rapides (moins d'une seconde) ce qui ne laisse pas nécessairement le temps aux systèmes de s'équilibrer. Aucune analyse supplémentaire n'a été faite concernant cette courbe.

3.4 Chaleur spécifique

Les mécanismes qui peuvent accepter de l'énergie dans un solide contribue à sa chaleur spécifique. Dans un solide à basse température, ces contributions se résument aux phonons (les vibrations du réseau), aux électrons de conduction et aux spins. Puisque le NIT-2Py est un isolant, il n'y a pas de contribution électronique. Pour isoler la contribution magnétique des spins sur le signal total, il suffit donc de soustraire la contribution phononique. (La contribution de la graisse Apiezon N qui a servi à maintenir l'échantillon en place a préalablement été soustraite en connaissant sa masse et sa chaleur spécifique [19].) À basse température, les phonons sont calculés à partir du modèle de Debye :

$$C_{\text{phonons}} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (3.2)$$

où θ_D est la température de Debye et N le d'éléments vibrants [20]. On utilise généralement une approximation à basse température de cette équation où $C \propto T^3$ qui est valide lorsque $T \ll \frac{\theta_D}{10}$. Toutefois, pour le NIT-2Py, θ_D est trop petit pour que cette approximation soit valide. Donc, en utilisant l'équation 3.2, la contribution phononique pour un échantillon monocristallin a été ajustée entre 12 K et 35 K à 0 T tel qu'illustré à la figure 3.9. On obtient $\theta_D = 122.6 \pm 0.2$ K et $N = 2.10 \pm 0.03$ par molécule. On s'attendrait plutôt à $N = 1$ par molécule, c'est-à-dire que chaque molécule correspond à un élément vibrant. En fait, le modèle de Debye décrit bien les phonons acoustiques (vibrations intermoléculaires) alors que les phonons optiques (vibrations intramoléculaires) sont plus énergétiques et peuvent être décrits par le modèle de Einstein. La valeur obtenue $N = 2.10$ indique donc la présence de modes optiques. La contribution phononique mentionnée ci-dessus a été utilisée pour corriger les données à tous les champs

magnétiques puisqu'elle devrait en être indépendante.

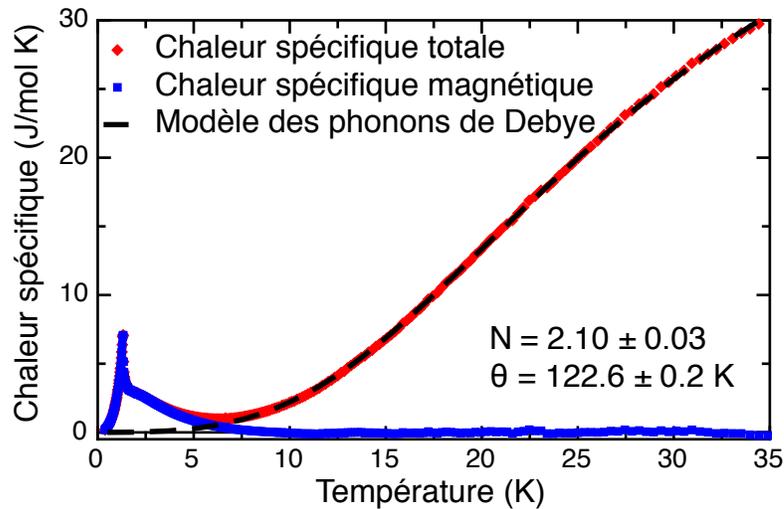


Figure 3.9 – Correction de la contribution phononique dans la chaleur spécifique d'un monocristal de NIT-2Py à 0 T

Des mesures sur un échantillon polycristallin ont aussi été effectuées mais le contact thermique entre la plateforme et l'échantillon n'était pas optimal et ces résultats ne sont que brièvement présentés ici. Dans l'ensemble, les caractéristiques observées sur le monocristal sont les mêmes pour la poudre, à l'exception de la contribution phononique. Comme illustrée à la figure 3.10, la contribution phononique est beaucoup plus grande dans les polycristaux (avec ou sans pression) que dans les monocristaux (phase α ou β). On suppose que celle-ci est due à la présence d'impuretés dans les polycristaux tel que mentionné précédemment pour les mesures de susceptibilité magnétique.

La chaleur spécifique magnétique présentée à la figure 3.11 montre les résultats obtenus sur un monocristal jusqu'à 7 T. À tous les champs, on observe une large anomalie dont le maximum augmente en température lorsque le champ augmente. À 3 T, cette anomalie est la seule caractéristique notable et elle est bien décrite par une anomalie de Schottky [21] dont l'équation est :

$$C = Nk_B \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{(1 + e^{\Delta/T})^2} . \quad (3.3)$$

L'anomalie de Schottky est présente à basse température quand peu de niveaux d'énergie sont accessibles. En particulier, cette anomalie a un maximum en chaleur spécifique lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est proche de $k_B \Delta$, l'énergie qui sépare deux niveaux d'énergie. On peut l'interpréter comme des fluctuations entre ces deux niveaux.

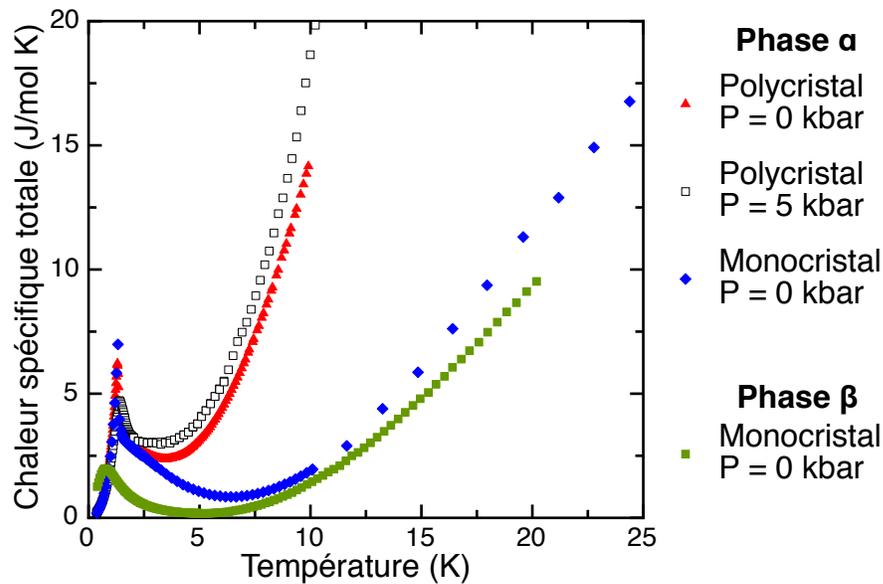


Figure 3.10 – Comparaison de la contribution phononique à la chaleur spécifique pour des polycristaux et des monocristaux des deux phases de NIT-2Py avec et sans pression à 0 T

À la figure 3.11, en plus de l'anomalie, on observe des pics très prononcés à 0, 1 et 6 T qui sont associés à des transitions de phase. On peut voir à la figure 3.12a que le pic de la transition en champ nul à 1.32 K est réduit en amplitude et diminue en température lors de l'application d'un champ magnétique. À 3 T, le pic a complètement disparu. Comme illustré à la figure 3.12b, un nouveau pic apparaît à 5.5 T à environ 0.5 K et atteint une température de transition maximale de 0.53 K à 6 T. Cette phase induite en champ magnétique disparaît au-dessus de 6.5 T. À 5 et 7 T, la chaleur spécifique ne tend pas vers zéro ce qui laisse croire qu'un pic de transition pourrait être présent en dessous de 0.4 K.

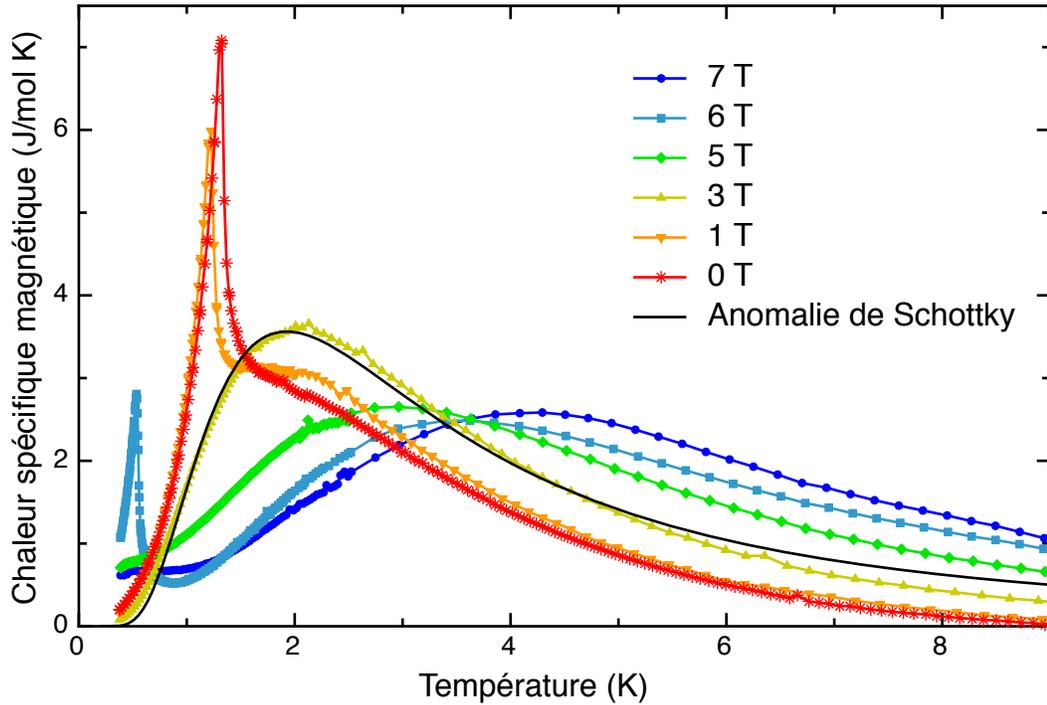


Figure 3.11 – Chaleur spécifique magnétique d'un monocristal de NIT-2Py de 0 à 7 T. La fonction d'une anomalie de Schottky a été ajustée sur les données à 3 T.

On sait que l'entropie S est donnée par :

$$S_{mag}(T) = \int_0^T \frac{C_{mag}}{T'} dT' . \quad (3.4)$$

En intégrant numériquement les données de chaleur spécifique, on obtient l'entropie magnétique à la figure 3.13a. Lors du calcul de l'entropie, la contribution de 0 K à 0.4 K n'est pas connue et n'est pas nécessairement négligeable. Pour réduire l'erreur due à ce problème, un point C/T nul a été ajouté à 0 K tel qu'illustré à la figure 3.13b. On remarque que l'entropie tend vers $R \ln 2$ ce qui est la valeur attendue pour un système de spin $\frac{1}{2}$ car $S = R \ln(2S + 1)$. On peut remarquer un léger manque d'entropie dans les courbes à 5 T et 7 T relativement aux autres champs. Ceci est un autre indice de la présence d'un pic de transition en dessous de 0.4 K.

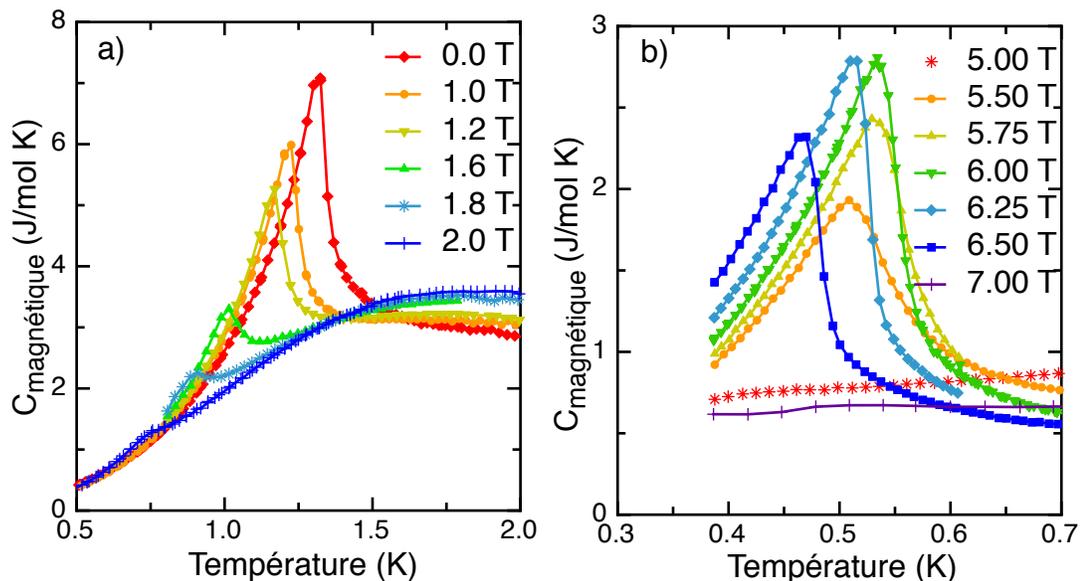


Figure 3.12 – Pics de transition en chaleur spécifique magnétique d'un monocristal de NIT-2Py. a) Phase à faible champ magnétique. b) Phase induite en champ magnétique.

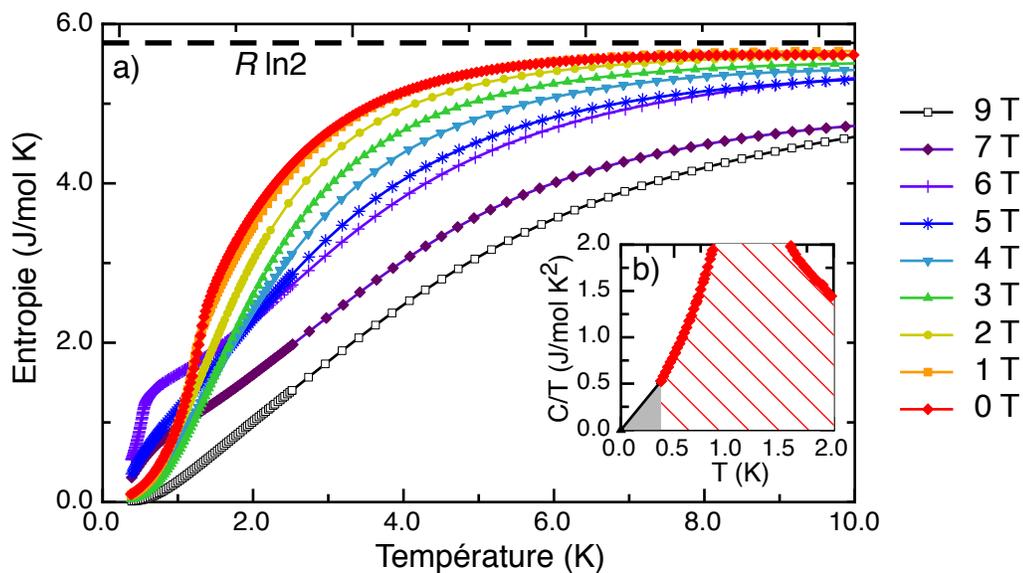


Figure 3.13 – a) Entropie magnétique d'un monocristal de NIT-2Py de 0 à 9 T. b) Représentation de l'aire sous la courbe correspondant à l'intégrale de l'équation 3.4. Un point a été rajouté à (0,0) pour inclure la zone grise dans le calcul de l'intégrale.

3.5 Chaleur spécifique sous pression

La chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py a été mesurée à trois pressions différentes. La mesure de la transition supraconductrice du plomb a permis d'établir à partir de son étendue que les conditions de pression n'étaient pas parfaitement hydrostatiques. Les pressions mesurées de 1, 5 et 10 kbar doivent donc être considérées comme pression moyenne.

Une grande partie du signal de la chaleur spécifique totale provient de la cellule de pression. Cette dernière a été mesurée préalablement sans échantillon ce qui a permis de soustraire cette contribution. Néanmoins, la chaleur spécifique de la cellule comportait certaines irrégularités dont la densité de points était insuffisante pour en avoir une bonne description. Ceci occasionne la présence d'artéfacts lors du traitement des données de NIT-2Py. La calibration de la plate-forme de chaleur spécifique est aussi la cause de certains artéfacts, particulièrement à 1.4, 1.9 et 5 K.

Pour la soustraction de la contribution phononique, les valeurs obtenues précédemment ne sont pas adéquates comme illustré à la figure 3.10 et la gamme de températures mesurées ne permet pas d'ajuster l'équation 3.2 convenablement. Une expression $C \propto T^3$ est aussi insuffisante sans l'ajout d'un autre terme :

$$C_{\text{phonons}} = \alpha T^3 + \beta T^5 . \quad (3.5)$$

L'expansion en puissance de T de la densité d'états phononiques contient uniquement des termes de puissance impaire et le second terme de l'approximation de l'équation de Debye est donc en T^5 [22]. La pression ayant un impact important sur le réseau lui-même, la contribution phononique a été considérée indépendamment pour chaque pression et les résultats sont présentés dans le tableau 3.III.

La chaleur spécifique magnétique sous pression présentée aux figures 3.14 et 3.15 montre peu de changement significatif. On remarque principalement un léger déplacement en température du pic de la première transition, de 1.32 K sans pression à 1.65 K à 10 kbar. On remarque aussi qu'en augmentant la pression, le pic de transition est plus

Pression	~ 1 kbar	~ 5 kbar	~ 10 kbar
χ^2	9.35	9.56	84.40
α (10^{-2} J/mol K ⁴)	2.78 ± 0.05	2.15 ± 0.05	2.04 ± 0.04
β (10^{-5} J/mol K ⁶)	-4.5 ± 0.6	-2.9 ± 0.6	-3.0 ± 0.4

Tableau 3.III – Paramètres ajustées de la contribution phononique à la chaleur spécifique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py à différentes pressions en utilisant l'équation 3.5.

arrondi mais cela peut être associé à une distribution de pressions dans la cellule. En ce qui concerne la transition de phase induite en champ, elle apparaît à des champs magnétiques plus élevés tout en conservant la température de transition relativement inchangée. Plus particulièrement, on peut voir la transition à 6 T disparaître de 1 kbar à 10 kbar alors qu'un pic inexistant à 0 kbar apparaît à 9 T à 10 kbar. Essentiellement, la phase induite en champ nécessite de plus grands champs pour apparaître.

Sur la figure 3.15, on remarque que le maximum de l'anomalie de Schottky à 3 T se déplace à plus haute température avec la pression alors qu'il reste à la même température à 5 et 7 T. On peut aussi observer plus aisément l'apparition du pic de la phase induite en champ à 7 T. Finalement, on observe un pic inattendu à 5 T à une pression de 1 kbar (indiqué par une flèche) qui semble correspondre à la phase induite mais qui n'est présent à aucune autre pression. Il serait intéressant de refaire l'expérience sous pression pour vérifier l'existence et la nature de ce pic.

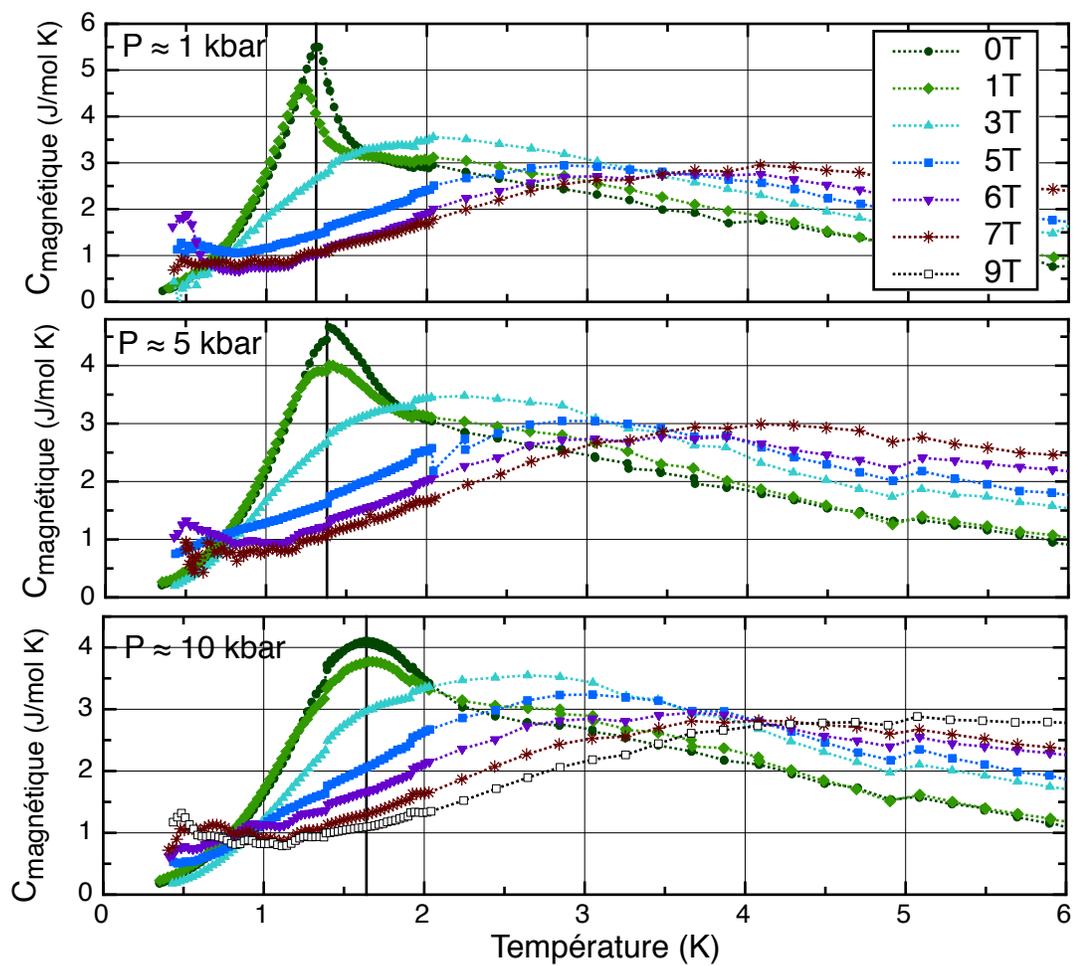


Figure 3.14 – Chaleur spécifique magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py de 0 à 9 T et à $P = 1, 5$ et 10 kbar

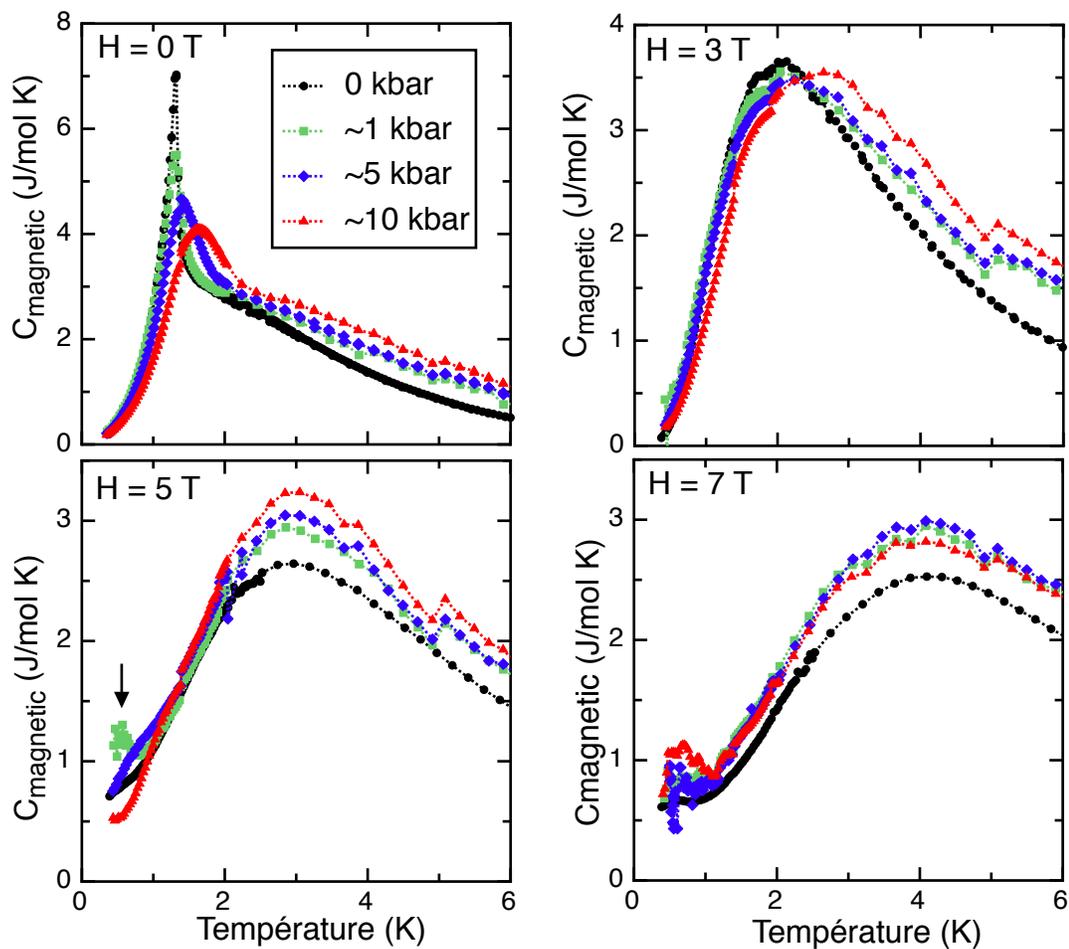


Figure 3.15 – Chaleur spécifique magnétique d'un échantillon polycristallin de NIT-2Py de 0 à 10 kbar et à $H = 0, 3, 5$ et 7 T. La flèche sur le graphique à 5 T indique le pic inattendu mentionné dans le texte.

3.6 Résonance paramagnétique électronique

À la figure 3.16, le facteur g de Landé obtenu par RPE est tracé en fonction de l'angle ϕ défini comme l'angle entre \vec{H} et \vec{a} . L'ajustement d'une fonction sinusoïdale permet d'en extraire les paramètres (tableau 3.IV). Il est intéressant de constater un changement dans l'anisotropie entre les courbes à 100 K et 5 K. On peut supposer que l'anisotropie à haute température provient simplement de l'anisotropie du facteur g dans la molécule alors qu'à basse température, les interactions d'échange entre les molécules dominent et sont responsables du changement de symétrie du signal RPE. Ceci indiquerait l'existence de corrélations à courte portée au-dessus de la transition observée en chaleur spécifique.

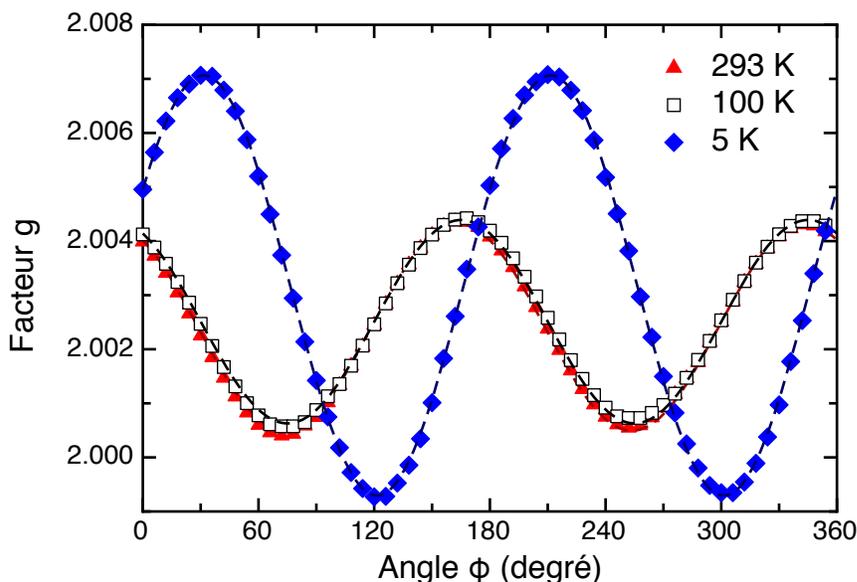


Figure 3.16 – Facteur g de Landé en fonction de l'angle ϕ entre \vec{H} et \vec{a} à 5, 100 et 293 K. Chaque série de points a été ajustée avec une fonction sinusoïdale dont les paramètres se trouvent au tableau 3.IV.

En plus du facteur g de Landé, on peut extraire la largeur du pic de résonance ΔH du phénomène RPE. La dépendance en température de ces deux paramètres a été étudiée à $\phi = 122^\circ$ et 212° respectivement le minimum et le maximum de la courbe à 5 K, comme illustrée à la figure 3.17. L'augmentation significative de ΔH à $\phi = 122^\circ$ à basse température est typique de l'augmentation des corrélations entre les spins en approchant une

transition de phase. La déviation du facteur g est aussi typique à ce genre de comportement.

T	293 K	100 K	5 K
χ^2	59.8	51.4	44.9
g_{moyen}	2.002407 ± 0.000008	2.002510 ± 0.000008	2.003180 ± 0.000007
Δg	0.00191 ± 0.00002	0.00188 ± 0.00002	0.00389 ± 0.00001
ϕ_{max}	$163.6 \pm 0.2^\circ$	$165.1 \pm 0.2^\circ$	$211.41 \pm 0.08^\circ$

Tableau 3.IV – Paramètres ajustées de la dépendance angulaire du facteur g de Landé d'un cristal de NIT-2Py en utilisant une fonction sinusoïdale.

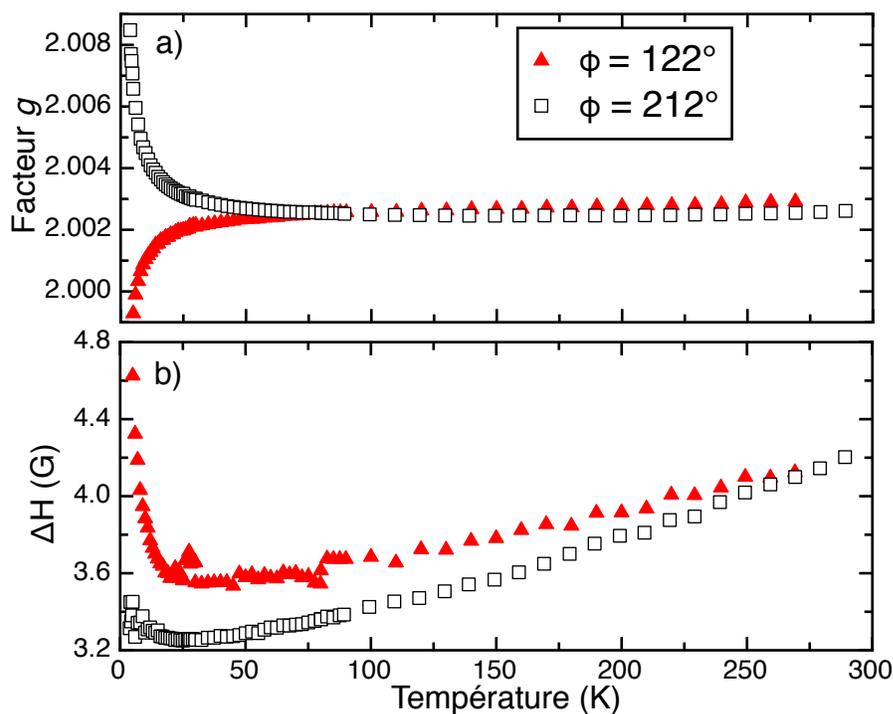


Figure 3.17 – Dépendance en température du (a) facteur g de Landé et de (b) la largeur du pic de résonance ΔH à $\phi = 122^\circ$ et 212° .

Une autre tentative de mesure RPE a été effectuée avec une fréquence plus élevée. Celle-ci a mis en évidence que le pic d'absorption étudié est en fait une multitude de pics mais la fréquence n'était pas suffisamment grande pour les résoudre.

CHAPITRE 4

SIMULATIONS NUMÉRIQUES BASÉES SUR LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Les résultats expérimentaux présentés précédemment décrivent globalement les propriétés du NIT-2Py mais ne permettent pas de comprendre directement le système au niveau microscopique. Des simulations numériques ont été effectuées pour y arriver.

4.1 Méthode de simulations numériques

4.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les simulations utilisées sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette théorie, au lieu d'utiliser la fonction d'onde pour calculer l'énergie d'un système, les calculs se basent sur la densité électronique. Il a été montré par Hohenberg et Kohn que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour obtenir l'état fondamental [23]. Ceci est avantageux au niveau des calculs puisque la densité est simplement une fonction de l'espace, soit 3 paramètres, alors que la fonction d'onde est fonction de la position de chaque électron, soit $3N$ paramètres. L'énergie ε d'un système de densité n est donnée par :

$$\varepsilon[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r})U(\vec{r}) + F[n] , \quad (4.1)$$

où $U(\vec{r})$ est le potentiel externe (les ions) et $F[n] = T[n] + U_{ee}[n]$ avec l'énergie cinétique T et le potentiel de Coulomb U_{ee} [20].

L'état fondamental exact d'un système peut être obtenu en minimisant l'énergie par rapport à la densité. Toutefois, la fonctionnelle $F[n]$ n'est pas connue et certaines approximations doivent être faites. Les fonctionnelles utilisées comme approximation doivent reproduire au mieux l'énergie d'échange associée au principe d'exclusion de Pauli et l'énergie de corrélation entre les électrons due au potentiel coulombien.

Dans ce travail, deux types de fonctionnelles ont été utilisées, soit la fonctionnelle PBE [24] et la fonctionnelle UB3LYP [25–27]. La fonctionnelle PBE se base sur une approximation généralisé des gradients qui considère la variation de densité pour déterminer l'échange et la corrélation. La fonctionnelle UB3LYP est une fonctionnelle hybride qui correspond à une combinaison linéaire de fonctionnelles de la densité locale et de gradients de la densité ainsi que de l'énergie d'Hartree-Fock.

4.1.2 Logiciels utilisés

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été appliquée à l'aide de deux logiciels, soient *Gaussian 03* [28] et *ABINIT* [29, 30] avec l'aide du professeur Michel Côté. Pour résoudre ses équations, ces logiciels utilisent des bases de fonctions différentes pour représenter la densité électronique. Ainsi, *Gaussian* utilise des fonctions gaussiennes qui sont particulièrement appropriées pour représenter des densités électroniques localisées, des molécules isolées par exemple. L'ensemble de fonctions utilisé ici est 6-311g(d,p), une base triple zéta à valence séparée avec l'ajout de fonction de polarisation [31]. De son côté, *ABINIT* utilise des ondes planes qui sont idéales pour représenter des densités plus étendues ou périodiques. En particulier, *ABINIT* est conçu pour simuler des réseaux cristallins. Pour les simulations effectuées, l'ensemble des ondes planes d'énergie inférieures à 20 Ha a été utilisé. Dans *ABINIT*, il est aussi nécessaire de définir des pseudopotentiels pour bien représenter le noyau des atomes. Les pseudopotentiels utilisés sont de type PAW (*Projector augmented-wave*) [32, 33] avec une énergie maximale de 40 Ha et adaptés à l'approximation généralisée des gradients.

4.2 Étude d'une molécule isolée

Une molécule isolée de NIT-2Py a d'abord été étudiée en utilisant la fonctionnelle PBE dans *ABINIT*. La structure de la molécule utilisée est celle d'une molécule de la maille élémentaire obtenue par diffraction de rayons X. Cette simulation a permis de vérifier que la polarisation de spin $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ (où n est la densité électronique) était similaire aux résultats connus de la famille des nitroxides de nitronyle présentée au chapitre 1. Sur

la polarisation de spin du NIT-2Py présentée à la figure 4.1, on observe tel qu'attendu une grande polarisation sur les deux regroupements N-O. On remarque aussi une polarisation négative significative sur l'atome de carbone situé entre ces regroupements ainsi que de plus petites contributions sur les regroupements méthyle et sur l'azote du pyridine. On constate que la polarisation sur chaque atome de la branche O-N-C-N-O a une forme qui ressemble à celle d'une orbitale p .

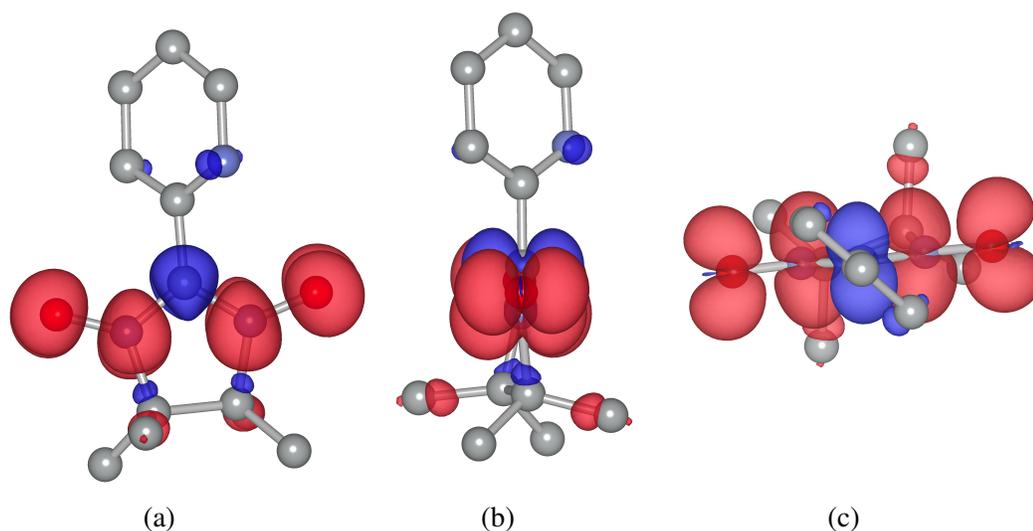


Figure 4.1 – Polarisation de spin d'une molécule isolée de NIT-2Py. Vues de (a) face, (b) de côté et (c) de haut. Les isosurfaces rouges et bleues représentent respectivement une polarisation positive $+0.002 e^- / r_{\text{Bohr}}^3$ et négative de $-0.002 e^- / r_{\text{Bohr}}^3$.

Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde de la molécule isolée ont aussi été extraits et sont présentés à la figure 4.2. L'état de plus haute énergie n'est occupé que par un seul électron dont le spin crée le moment magnétique de la molécule. La fonction d'onde montre que ce spin se situe sur les regroupements N-O, en accord avec la polarisation de spin obtenue.

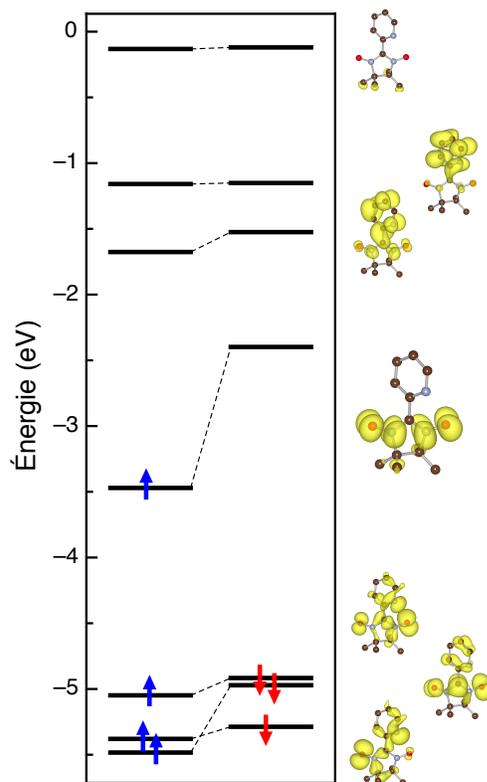


Figure 4.2 – Niveaux d’énergie des spins \uparrow et \downarrow d’une molécule isolée de NIT-2Py à proximité du dernier niveau occupé. Ce niveau se trouve à -3.5 eV et est occupée uniquement par un électron de spin \uparrow . L’isosurface de la norme des fonctions d’ondes de spin \downarrow associées à chaque niveau d’énergie est présentée à la droite de chaque niveau. La représentation graphique pour les spins \uparrow est qualitativement la même.

4.3 Détermination des constantes d’échange J

Pour étudier le système à l’échelle microscopique, on utilise l’Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -\sum J_{AB} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B, \quad (4.2)$$

où J_{AB} est la constante d’échange entre les spins des molécules A et B et la somme s’effectue sur toutes les paires possibles de spins dans la structure. La connaissance des constantes d’échange est donc fondamentale pour comprendre le système.

4.3.1 Méthode de calcul

Les constantes d'échange ont été calculées à partir de la méthode décrite par Deumal et al. [11]. La première étape consiste à établir tous les chemins d'échange possible. En considérant uniquement les interactions au premier voisin, 16 interactions d'échange indépendantes ont été mises en évidence pour la structure du NIT-2Py. Par la suite, les constantes d'échange sont calculées à partir de l'énergie de l'état singulet et celle de l'état triplet. On peut montrer que $J = E_{\text{Singulet}} - E_{\text{Triplet}}$ [20]. Toutefois, pour simuler l'état singulet, on utilise l'approche de la symétrie brisée (de l'anglais *broken symmetry*) [34, 35]. Dans ce formalisme, la constante d'échange pour des spins $\frac{1}{2}$ est donnée par :

$$J = 2 \left(E_{\text{Singulet}}^{\text{Symétrie brisée}} - E_{\text{Triplet}} \right). \quad (4.3)$$

Ainsi, l'état singulet en symétrie brisée et l'état triplet ont été simulés individuellement pour toutes les paires de molécules liées par une interaction d'échange. Les molécules ont été simulées en conservant leur orientation et leur distance relative de la structure cristalline⁴. Les simulations ont été effectuées avec *Gaussian* avec la fonctionnelle UB3LYP. Les constantes d'échange calculées sont présentées au tableau 4.I. L'interaction dominante est antiferromagnétique avec $J_1 = -4.68$ K. Les trois interactions qui suivent sont environ de la même force et une d'elle est ferromagnétique alors que les deux autres sont antiferromagnétiques. Sur les 16 interactions étudiées, peu d'entre elles sont négligeables à première vue et la structure magnétique semble extrêmement complexe.

4.3.2 Modèle d'interaction magnétiques

À partir des résultats du tableau 4.I, un modèle magnétique pour décrire le système peut être établi. Uniquement les interactions dont la valeur $|J_i|$ est plus grande que 20% de celle de l'interaction dominante J_1 seront considérées, c'est-à-dire jusqu'à J_6 . En indexant les huit molécules de la maille élémentaire comme indiqué à la figure 4.3,

⁴La structure cristalline a d'abord été obtenue par diffraction de rayons X et ensuite relaxer dans une simulation utilisant *ABINIT*. Cette structure relaxée a été utilisée pour le calcul des J .

Index	d_{O-O} (Å)	Constante d'échange (μHa)	Constante d'échange/ k_B (K)
1	5.759	-14.82	-4.680
2	5.877	-9.16	-2.89
3	4.093	-8.76	-2.77
4	5.150	+8.28	+2.62
5	5.795	+5.14	+1.62
6	5.246	+4.74	+1.50
7	5.089	+2.46	+0.777
8	7.391	-2.44	-0.770
9	8.523	-1.48	-0.467
10	6.914	-1.12	-0.354
11	4.819	-1.10	-0.347
12	5.689	+0.36	+0.114
13	4.911	+0.10	+0.032
14	8.434	-0.02	-0.006
15	10.613	-0.02	-0.006
16	7.530	0.00	0.000

Tableau 4.I – Valeurs des constantes d'échange calculées par paire de molécules en utilisant l'approche de symétrie brisée avec la fonctionnelle UB3LYP. La distance entre les atomes d'oxygène les plus rapprochés de chaque paire de molécules est aussi indiquée.

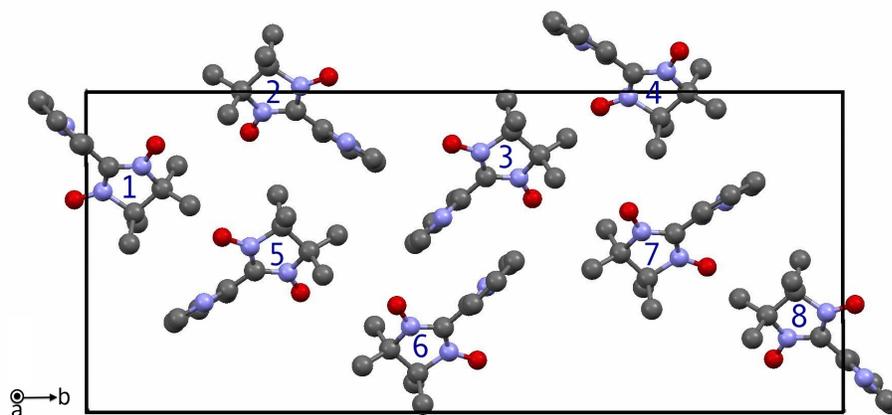


Figure 4.3 – Maille élémentaire du NIT-2Py montrant les indices associés aux molécules qui la composent. Les molécules 1, 3, 6 et 8 sont reliées entre elles par la symétrie de la cellule, de même que les molécules 2, 4, 5 et 7.

l'Hamiltonien est :

$$\begin{aligned}
\hat{H} = - \sum_{i,j,k} & (J_1 (\vec{S}_{i,j,k}^1 \cdot \vec{S}_{i+1,j-1,k}^8 + \vec{S}_{i,j,k}^3 \cdot \vec{S}_{i-1,j,k+1}^6) \\
& + J_2 (\vec{S}_{i,j,k}^1 \cdot \vec{S}_{i,j,k}^5 + \vec{S}_{i,j,k}^2 \cdot \vec{S}_{i,j,k+1}^6 + \vec{S}_{i,j,k}^3 \cdot \vec{S}_{i,j,k+1}^4 + \vec{S}_{i,j,k}^7 \cdot \vec{S}_{i,j,k}^8) \\
& + J_3 (\vec{S}_{i,j,k}^1 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^2 + \vec{S}_{i,j,k}^3 \cdot \vec{S}_{i-1,j,k}^7 + \vec{S}_{i,j,k}^4 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k+1}^8 + \vec{S}_{i,j,k}^5 \cdot \vec{S}_{i-1,j,k}^6) \\
& + J_4 (\vec{S}_{i,j,k}^2 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^2 + \vec{S}_{i,j,k}^4 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^4 + \vec{S}_{i,j,k}^5 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^5 + \vec{S}_{i,j,k}^7 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^7) \\
& + J_5 (\vec{S}_{i,j,k}^2 \cdot \vec{S}_{i,j,k}^5 + \vec{S}_{i,j,k}^2 \cdot \vec{S}_{i,j,k+1}^5 + \vec{S}_{i,j,k}^4 \cdot \vec{S}_{i,j,k}^7 + \vec{S}_{i,j,k}^4 \cdot \vec{S}_{i,j,k+1}^7) \\
& + J_6 (\vec{S}_{i,j,k}^1 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^1 + \vec{S}_{i,j,k}^3 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^3 + \vec{S}_{i,j,k}^6 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^6 + \vec{S}_{i,j,k}^8 \cdot \vec{S}_{i+1,j,k}^8)),
\end{aligned} \tag{4.4}$$

où $\vec{S}_{i,j,k}^n$ correspond au spin n de la maille i, j, k .

Selon les interactions considérées, on obtient un système de dimères isolés, un système de spin $\frac{1}{2}$ quasi-2D ou un système de spin $\frac{1}{2}$ en 3D. Si on considère uniquement l'interaction antiferromagnétique J_1 , seulement la moitié des spins de la maille élémentaire interagissent et ils le font par paires que l'on appelle dimères⁵. L'autre moitié des spins ne sont pas corrélés entre eux et agissent comme des particules isolées. Si on considère les interactions jusqu'à J_3 , on observe la formation de chaînes en zigzag par l'alternance des interactions J_2 et J_3 . Ces chaînes sont fortement couplées entre elles par J_1 . Ces interactions forment un système quasi-2D parallèle au plan $(\bar{1}02)$ représenté à la figure 4.4 avec les molécules en (a) et une version allégée en (b). Alors que les interactions de la chaîne en zigzag se font dans le plan, l'interaction J_1 est presque perpendiculaire au plan. Comme illustré à la figure 4.4c, il y a donc des sauts de haut en bas d'une chaîne de zigzag à l'autre en raison de J_1 . Ceci est aussi schématisé aux figures 4.4a et b par des teintes sombres et claires.

Le réseau devenant rapidement complexe en ajoutant des interactions, une version simplifiée du modèle de la figure 4.4b est présentée à la figure 4.5a. Essentiellement, les chaînes en zigzag ont été redressées et on observe plus aisément les chaînes avec le couplage entre elles.

⁵On utilise ici le terme dimère pour décrire un état singulet.

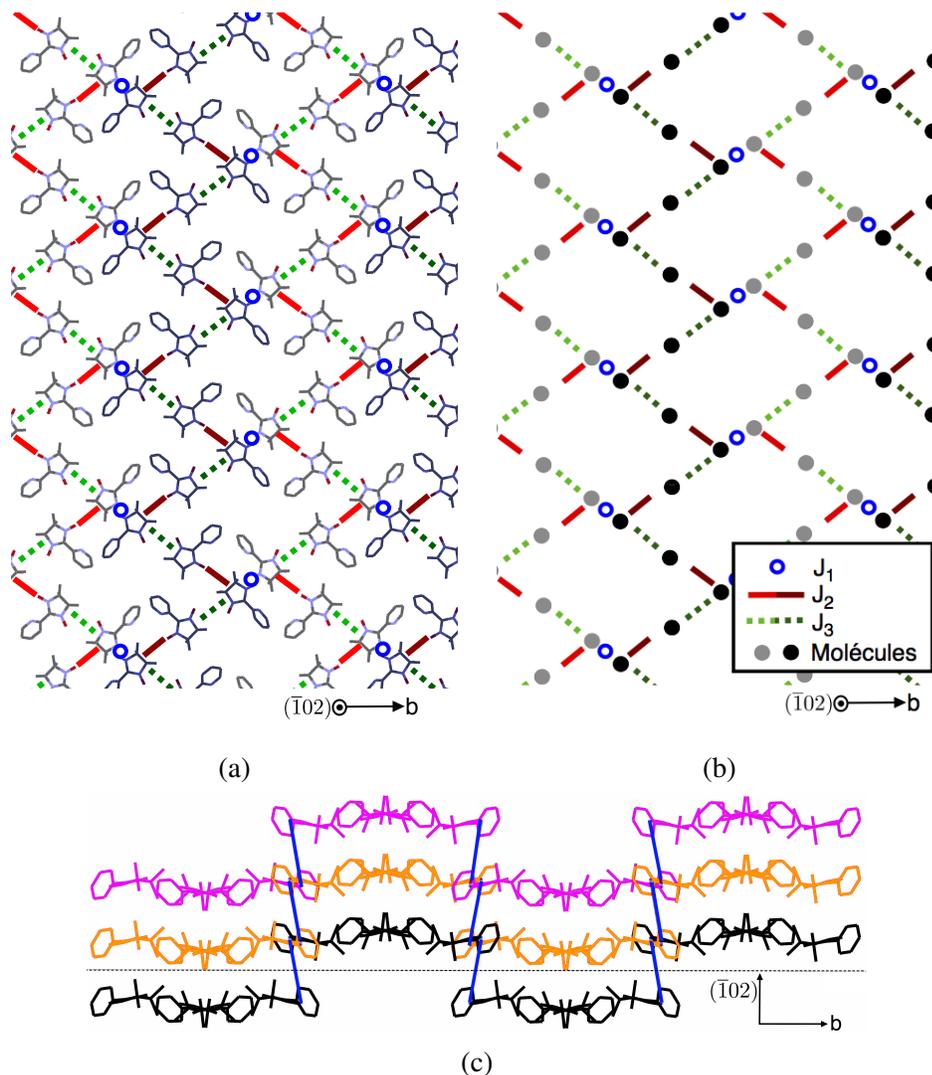


Figure 4.4 – Représentation des interactions magnétiques J_1 à J_3 dans le plan $(\bar{1}02)$ du NIT-2Py (a) avec les molécules réelles et (b) avec des points représentant les molécules. Les interactions J_2 (ligne rouge pleine) et J_3 (ligne pointillée verte) forment une chaîne en zigzag. Les interactions J_1 (cercle bleu) connecte ces chaînes entre elles en alternant de plan cristallographique. L'alternance entre ces plans bas et haut est schématisée par des molécules et des interactions de couleur sombre et claire. (c) Le plan $(\bar{1}02)$ est visualisé de côté. Les molécules de même couleur appartiennent au même plan magnétique et les lignes bleues correspondent à l'interaction J_1 .

Le modèle quasi-2D n'est pas réellement approprié étant donné que J_4 ne peut pas être négligé face à J_2 et J_3 . On obtient alors un système 3D schématisé à la figure 4.5b. L'interaction ferromagnétique J_4 , schématisé par un cercle, connecte les plans 2D entre

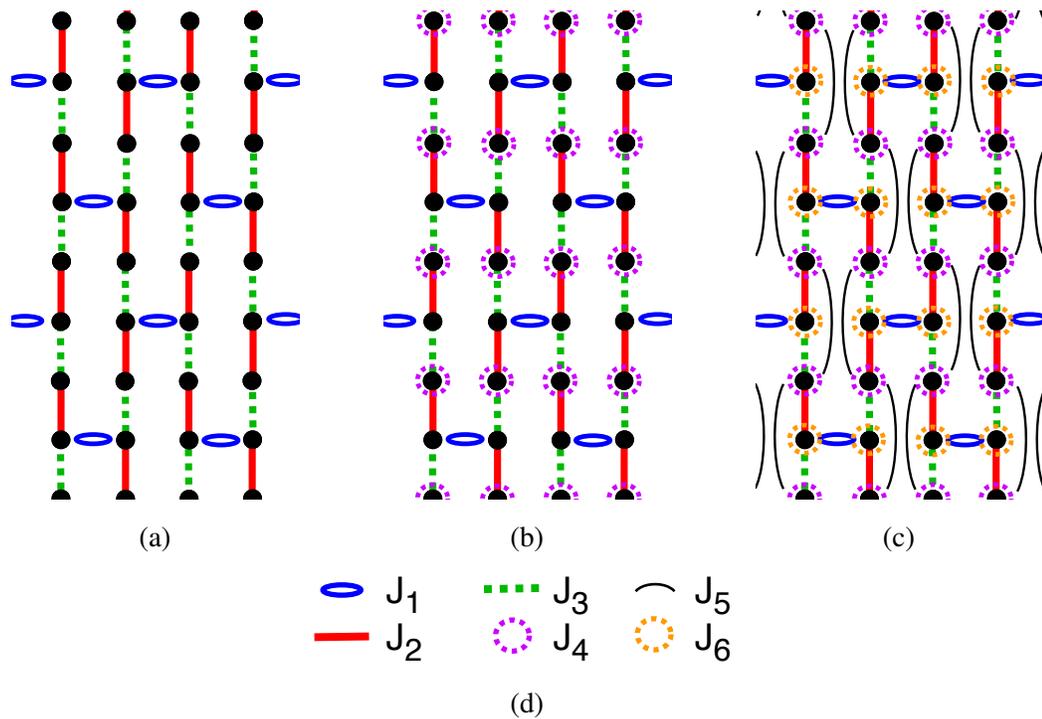


Figure 4.5 – Représentation simplifiée des interactions magnétiques en considérant les interactions J_1 à (a) J_3 , (b) J_4 et (c) J_6 . Les interactions J_4 et J_6 représentées par des cercles pointillés relient les molécules équivalentes d'une maille élémentaire à l'autre dans la direction \vec{a} . L'interaction J_5 connecte les sites d'un plan à l'autre dans la même direction cristallographique que J_1 .

eux. Chaque molécule est couplée avec sa molécule équivalente dans la maille suivante dans la direction \vec{a} . On a ainsi un système 3D où tous les plans sont couplés ferromagnétiquement. À la figure 4.5c, les interactions ferromagnétiques J_5 et J_6 sont ajoutées. L'interaction J_6 est dans la direction \vec{a} comme l'interaction J_4 mais connecte des sites différents. L'interaction J_5 est dans la même direction que J_1 mais connecte des sites différents d'un plan magnétique à l'autre.

4.4 État fondamental du NIT-2Py

À partir des modèles précédents, on peut déterminer classiquement l'état fondamental du cristal de NIT-2Py en considérant un modèle de Ising. Pour le modèle quasi-2D, l'état fondamental est simplement un ordre antiferromagnétique, représenté à la figure

4.6a et décrit dans le tableau 4.II. En ajoutant l'interaction ferromagnétique J_4 , on obtient un ordre 3D formé de plans antiferromagnétiques couplés ferromagnétiquement. En considérant en plus J_5 et J_6 , l'ordre n'est que renforcé. C'est uniquement à partir de l'interaction J_7 qu'il y aurait de l'opposition entre les interactions. Toutefois, celle-ci est négligeable et on peut affirmer que la frustration magnétique n'est pas un facteur important dans le NIT-2Py.

$S_1 = +1/2$	$S_2 = -1/2$	$S_3 = -1/2$	$S_4 = +1/2$
$S_5 = -1/2$	$S_6 = +1/2$	$S_7 = +1/2$	$S_8 = -1/2$

Tableau 4.II – Spin sur les huit sites de la maille élémentaire dans l'état fondamental déterminé classiquement à partir des constantes d'échange jusqu'à J_6 .

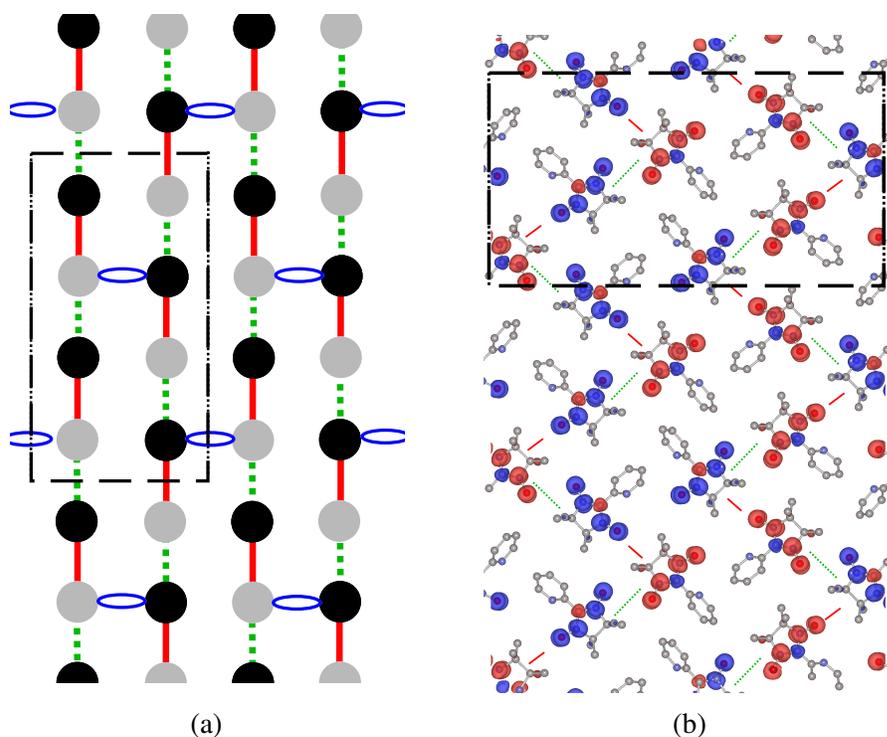


Figure 4.6 – État fondamental antiferromagnétique du NIT-2Py déterminé (a) classiquement à partir des constantes d'échange (vue du plan magnétique, c'est-à-dire le plan $(\bar{1}02)$ alterné) et (b) par simulation numérique avec *ABINIT* (vue du plan $(\bar{1}02)$). En (a), les ronds gris et noirs représentent les spins \uparrow et \downarrow . En (b), les isosurfaces rouges et bleues de la polarisation de spin correspond à une densité de $\pm 0.003 e^- / r_{Bohr}^3$. Le rectangle en pointillés ceinture le motif périodique du plan.

Pour confirmer l'état fondamental supposé à partir des interactions J , des simulations du cristal ont été effectuées en utilisant *ABINIT* avec la fonctionnelle PBE et un seul k-point. Un seul k-point a été utilisé puisque l'on ne s'attend pas à une grande dispersion des bandes dans ce type de matériaux. La structure cristalline a été relaxée pour réduire le stress dans le matériau. Un total de 14 configurations antiferromagnétiques indépendantes ont été simulées. Les spins \uparrow et \downarrow sur les atomes d'oxygène ont été initialisés manuellement pour que les simulations convergent vers les configurations désirées. Pour toutes ces configurations, la maille élémentaire n'a pas été doublée comme c'est parfois le cas dans les systèmes antiferromagnétiques. La configuration donnant la plus faible énergie correspond à l'état fondamental et est en accord avec l'ordre obtenu grâce aux J . La polarisation de spin de cette configuration est présentée à la figure 4.6b. On peut remarquer que la polarisation sur chaque molécule est similaire à celle qui avait été obtenue pour une molécule isolée à la figure 4.1.

La configuration ferromagnétique du système a aussi été simulée. Néanmoins, celle-ci convergeait vers un état sans aimantation, c'est-à-dire que la polarisation de spin était nulle. L'état ferromagnétique a donc été négligé puisqu'il ne convergeait pas. Ceci pourrait possiblement être évité en utilisant plusieurs k-points dans la simulation.

CHAPITRE 5

ANALYSE DÉTAILLÉE ET DISCUSSION

5.1 Anisotropie du NIT-2Py

Malgré l'observation d'un facteur g anisotrope à la figure 3.16, on montrera dans cette section que c'est un artéfact. Dans les matériaux organiques magnétiques, on utilise généralement un modèle de Heisenberg parce que le couplage spin-orbite est très faible et que les spins ne devraient pas avoir d'orientation préférentielle comme c'est le cas dans les atomes plus lourds. On ne s'attend donc pas à observer de dépendance angulaire importante dans ce matériau. Néanmoins, les résultats de RPE montrent clairement un changement du signal avec l'orientation. L'interprétation de résultats de RPE est souvent délicate. Dans le cas présent, une comparaison avec une étude effectuée sur d'autres cristaux de nitroxides de nitronyle est pertinente. En fait, Stanger et al. ont montré l'importance de l'effet de démagnétisation (effet de l'aimantation du matériau sur le champ magnétique ressenti) dans les expériences de RPE sur des cristaux organiques [36]. Les effets typiques qu'ils décrivent, tel qu'un déplacement angulaire en température, correspondent bien aux résultats expérimentaux du NIT-2Py. On ne peut donc pas se fier sur cette expérience pour faire des affirmations sur l'anisotropie du composé.

La susceptibilité magnétique est relativement isotrope à l'exception de la contribution diamagnétique. Comme mentionné précédemment, cette anisotropie peut être justifiée par les orbitales et les liaisons interatomiques à l'origine du diamagnétisme qui ne sont pas isotropes. Néanmoins, le diamagnétisme ne fait pas partie des propriétés magnétiques qui ont de l'intérêt pour la présente étude. Un comportement anisotrope a aussi été observé lors des mesures d'aimantation en champ magnétique pulsé. Cependant, on a supposé que les résultats dans une des orientations provenaient d'un système hors équilibre et ne s'applique pas nécessairement à l'équilibre. Ainsi, dans l'ensemble, aucun résultat ne permet de montrer que les propriétés magnétiques intéressantes du NIT-2Py sont anisotropes et on considérera le matériau comme isotrope.

5.2 Diagramme de phase

À partir des pics observés dans les mesures de chaleur spécifique, un diagramme de phase pour le NIT-2Py a été créé et est présenté à la figure 5.1 conjointement avec des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation. On y observe bien la présence de deux phases différentes, une à faible champ magnétique et une induite par le champ. Sous le diagramme de phase, la chaleur spécifique en fonction de la température est tracée pour montrer clairement la provenance des points du diagramme de phase. Certains points ont aussi été extraits de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique et à température fixe présentée à droite à la verticale. À gauche, l'aimantation est présentée à la verticale et il est particulièrement intéressant de constater que la région du plateau se trouve précisément entre les deux phases ordonnées. Il s'agit maintenant de pouvoir identifier l'ordre magnétique de chacune des phases ainsi que d'expliquer la présence d'un plateau dans une région où aucun ordre magnétique n'est observé.

À partir de la température de Curie-Weiss de -1.38 K obtenue par la susceptibilité magnétique, on s'attend à un ordre antiferromagnétique près de $|\theta_{CW}|$. La phase à faible champ magnétique est observée à 1.32 K, ce qui correspond bien à cette description et on peut donc supposer que cette phase est antiferromagnétique. En ce qui concerne la phase induite en champ, il est plus dur d'établir sa nature et sera discuté davantage suite au modèle présenté à la section 5.3.

La présence d'un plateau dans l'aimantation à une fraction de la saturation est généralement associée à système de faible dimensionnalité et/ou un système frustré [37–39]. Il a été déterminé à partir des résultats des simulations que la frustration est négligeable dans le cas du NIT-2Py. Il existe des exemples de plateau en aimantation autant dans les matériaux magnétiques basés sur des couches d et f [40, 41] que dans les aimants organiques [42, 43]. Les modèles théoriques complexes pour les décrire sont nombreux [39, 44–46] mais peu sont directement applicables au NIT-2Py ou arrivent à saisir toutes les caractéristiques observées.

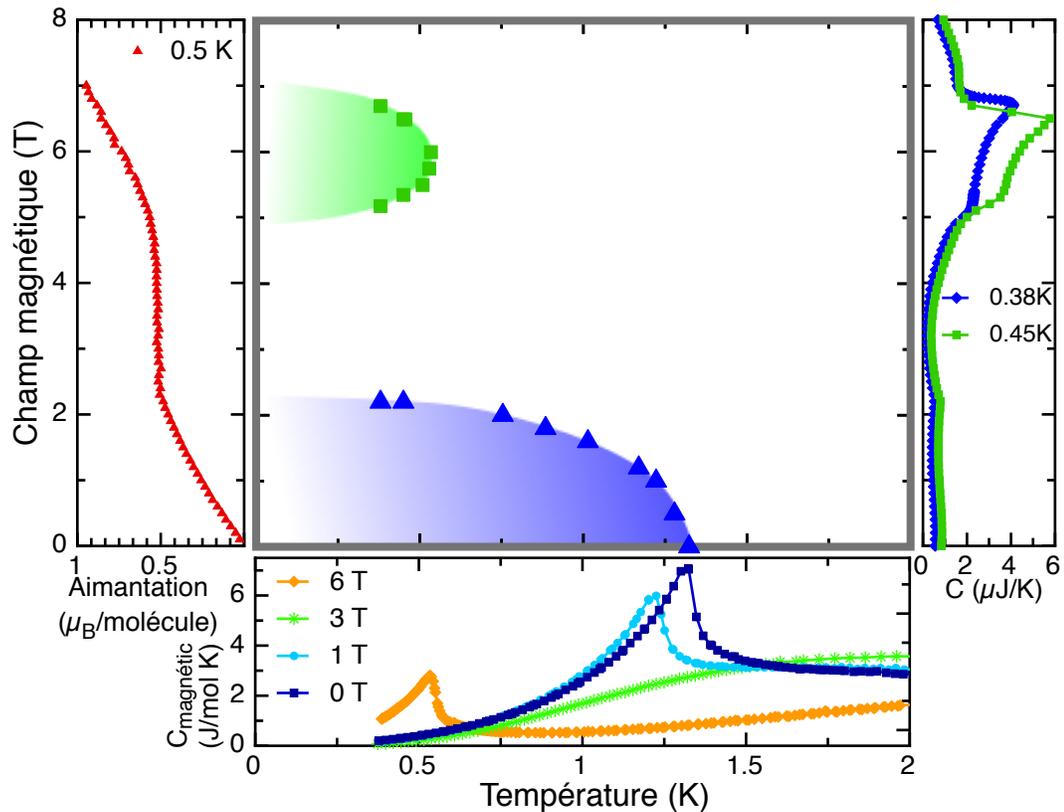


Figure 5.1 – Diagramme de phases du NIT-2Py obtenu à partir des transitions observées en chaleur spécifique présentées en dessous. Les résultats expérimentaux sont représentés par les points et les phases sont schématisées par les zones de couleurs. La chaleur spécifique et l’aimantation en fonction du champ magnétique sont présentées à la verticale à droite et à gauche respectivement.

5.2.1 Anomalie de Schottky dans la chaleur spécifique

De l’information importante sur le système se trouve dans l’anomalie observée dans la chaleur spécifique. Elle a été décrite précédemment par l’équation 3.3 de l’anomalie de Schottky. Cette fonction est décrite à l’aide d’un seul paramètre qui est la différence d’énergie $k_B\Delta$ entre deux niveaux. La fonction théorique saisit bien l’allure globale des données et la position du maximum qui est directement lié à Δ .

Néanmoins, à la plusieurs champs magnétiques, l’anomalie est déformée ou présente une deuxième anomalie d’intensité plus faible. La présence d’une seconde anomalie est

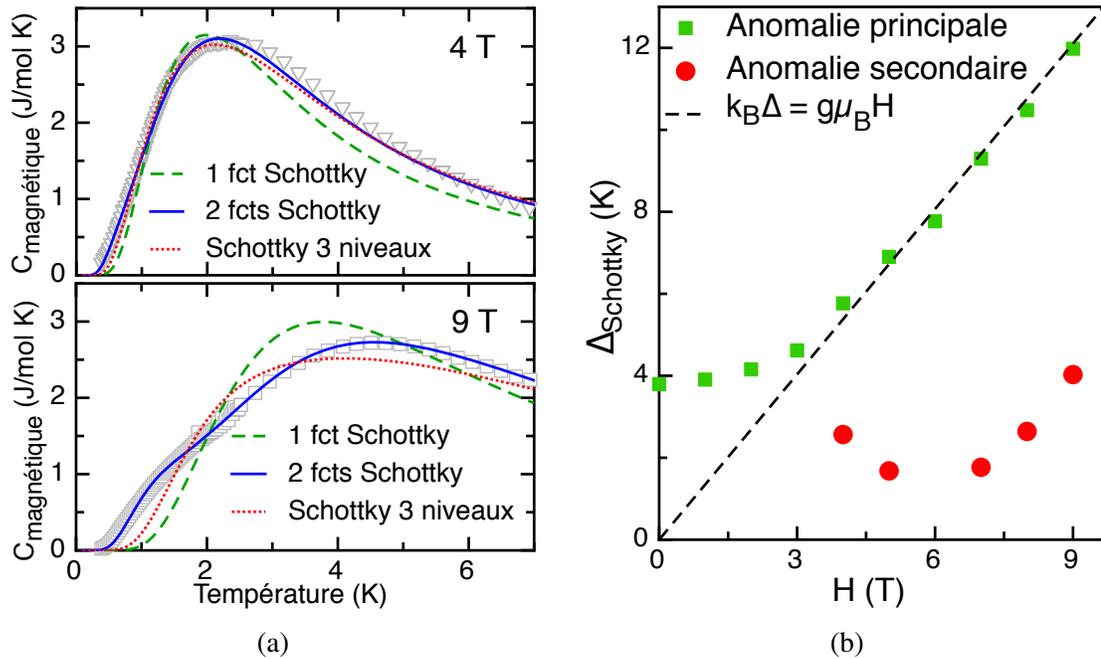


Figure 5.2 – a) Comparaison de la chaleur spécifique à 4 et 9 T avec une fonction de Schottky, deux fonctions de Schottky et une fonction de Schottky généralisée pour 3 niveaux. b) Différences d'énergie $k_B \Delta$ provenant d'une anomalie de Schottky simple ou double en chaleur spécifique. La ligne pointillée correspond à la différence d'énergie pour un spin soumis à l'effet Zeeman.

un indice soit d'un niveau d'énergie supplémentaire ou de deux sites indépendants. Il est possible de dériver une équation similaire à celle de l'anomalie de Schottky en considérant la présence de trois niveaux. On remarque qu'en général cette nouvelle équation n'améliore pas significativement l'accord des données avec la théorie et la possibilité que les déformations proviennent d'un état d'énergie supplémentaire est rejetée. D'autre part, l'ajustement de la somme de deux anomalies de Schottky associées à deux sites différents donne dans plusieurs cas une amélioration significative. À titre d'exemple, la figure 5.2a montre les résultats de la chaleur spécifique à 4 et 9 T en comparaison avec une fonction de Schottky, deux fonctions de Schottky et une fonction de Schottky généralisée pour 3 niveaux.

Les valeurs Δ ainsi obtenues avec l'ajustement d'une ou deux anomalies sont présentés à la figure 5.2b. À partir de $H = 3$ T, la valeur de Δ de l'anomalie principale augmente

linéairement avec le champ magnétique. En particulier, cette augmentation correspond à la différence d'énergie de l'effet Zeeman pour des spins $\frac{1}{2}$ présenté à la section 2.2.5. Ainsi, on peut affirmer que l'anomalie principale à grand champ provient de spins $\frac{1}{2}$ qui n'interagissent pas entre eux. En ce qui concerne l'anomalie secondaire, la valeur Δ semble minimale à 6 T ce qui correspond précisément au champ magnétique où apparaît la phase induite. Ce rapprochement entre les niveaux d'énergie est probablement la cause de la phase induite mais la nature de ces niveaux d'énergie reste à être déterminée.

5.2.2 Effet de la pression sur les phases ordonnées

À partir des mesures de chaleur spécifique sous pression, on peut observer l'évolution des phases avec la pression à la figure 5.3. On remarque que la température critique de la phase à faible champ magnétique augmente avec la pression. Cette augmentation peut être expliquée par un rapprochement des orbitales occasionnant un chevauchement plus important et donc des interactions plus fortes. L'ordre est ainsi stabilisé à plus haute température.

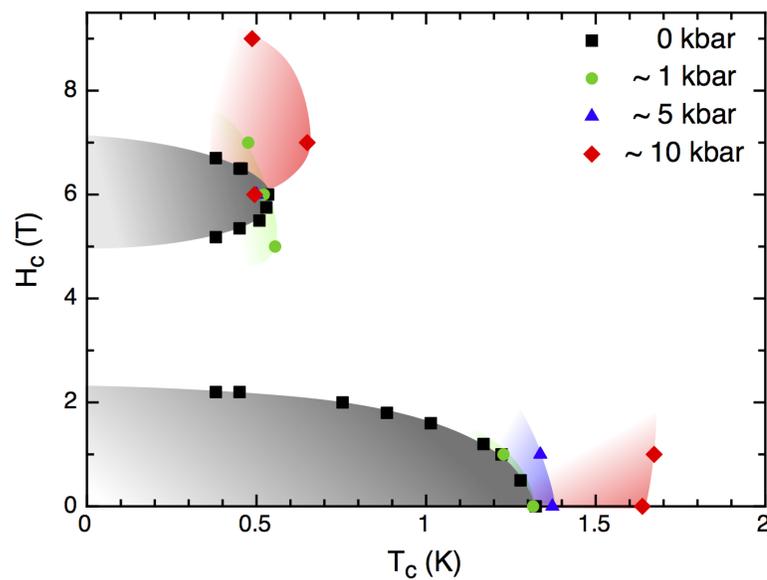


Figure 5.3 – Diagramme de phases du NIT-2Py obtenu à partir des transitions observées en chaleur spécifique de 0 à 10 kbar. Les résultats expérimentaux sont représentés par les points et les phases sont schématisées par les zones de couleurs.

En ce qui concerne la phase induite en champ magnétique, elle n'est pas très bien définie sous pression en raison de la mauvaise qualité du signal. Les résultats à 10 kbar semblent indiquer que la phase est aussi stabilisée à plus haute température mais aussi que le champ nécessaire pour l'induire est plus grand. Ceci est aussi cohérent avec une augmentation de la force des interactions.

5.3 Modèle magnétique simplifié : Spins et dimères isolés

Si on considère le modèle le plus simple établi à la section 4.3.2, on observe simplement un ensemble de dimères ($S = 0$) isolés et un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ isolés. Ces deux ensembles contiennent autant de spins. On peut traiter ces deux ensembles séparément et faire le calcul de leur propriété thermodynamique.

Les dimères correspondent en fait à un système de deux spins $\frac{1}{2}$. Ce système est bien connu en mécanique quantique et on obtient la formation d'un état singulet $|0,0\rangle$ et de trois états triplets $|1,-1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,1\rangle$. À champ nul, la différence d'énergie $k_B\Delta_T$ entre l'état singulet et les états triplets est donnée par la constante d'échange entre les deux spins. En appliquant un champ, on observe aussi une séparation des états triplets et les énergies sont :

$$\begin{aligned}
 E_{|0,0\rangle} &= 0 , \\
 E_{|1,-1\rangle} &= k_B\Delta_T + g\mu_B H , \\
 E_{|1,0\rangle} &= k_B\Delta_T \quad \text{et} \\
 E_{|1,1\rangle} &= k_B\Delta_T - g\mu_B H .
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

En ce qui concerne les spins isolés, chaque spin peut occuper deux états (\uparrow ou \downarrow) qui sont dégénérés en énergie. Cette dégénérescence est levée par effet Zeeman lorsqu'un champ est appliqué tel que décrit à la section 2.2.5. Les niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique d'un spin isolé et d'un dimère isolé sont présentés aux figures 5.4a et b respectivement. La comparaison avec les valeurs Δ obtenues par l'anomalie de Schottky à la figure 5.4c montre clairement la validité de ce modèle pour des champs supérieurs à 3 T. On observe d'une part l'effet Zeeman des spins isolés et d'autre part le

croisement du singulet et du triplet à 6 T. Sur la figure 5.4c, la différence d'énergie entre le singulet et le triplet a été fixée à $\Delta_T = 8.07$ K ce qui correspond à l'énergie $g\mu_B H$ d'un champ de 6 T.

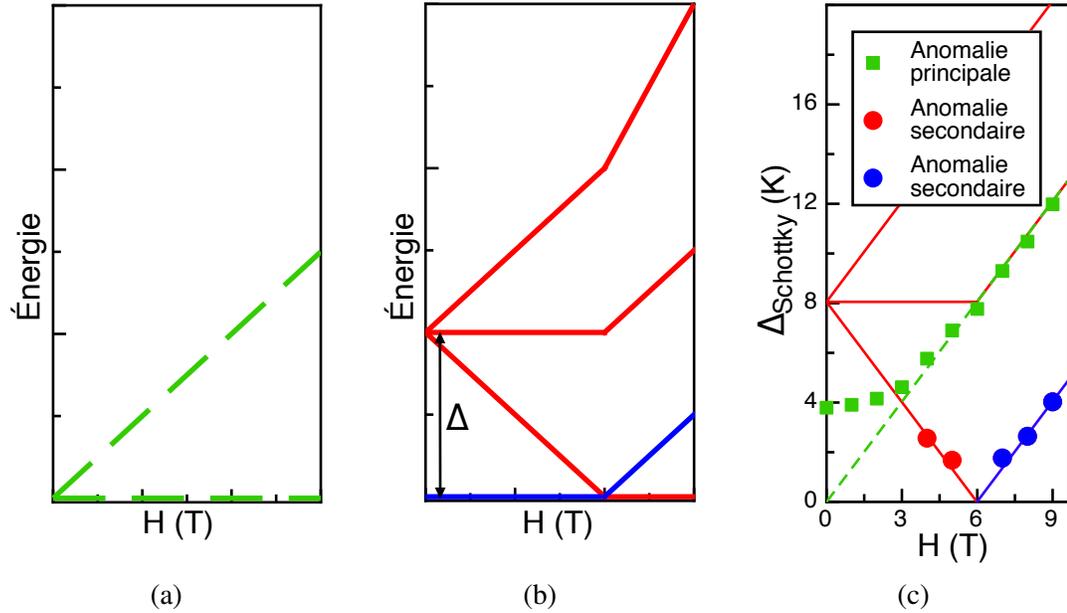


Figure 5.4 – a) Évolution en champ magnétique des niveaux d'énergie d'un spin $\frac{1}{2}$. b) Évolution en champ magnétique des niveaux d'énergie d'un système de deux spins $\frac{1}{2}$. Le singulet est représenté en bleu et les états triplets en rouge. c) Comparaison de (a) et (b) avec l'évolution en champ magnétique des différences d'énergie $k_B \Delta_{\text{Schottky}}$.

Une comparaison plus précise peut être faite à partir des propriétés thermodynamiques. En ce qui concerne les spins isolés, l'aimantation est celle d'un système paramagnétique ce qui est donné par la fonction de Brillouin :

$$M_{\text{Para}} = N g \mu_B S \left[\frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} \beta g \mu_B S H \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} \beta g \mu_B S H \right) \right], \quad (5.2)$$

où S est le spin et $\beta = \frac{1}{k_B T}$ [16]. La chaleur spécifique d'un tel système est simplement l'anomalie de Schottky présentée à l'équation 3.3 qui donne la chaleur spécifique d'un système à deux niveaux dont la différence d'énergie est connue ($k_B \Delta = g \mu_B H$). Ainsi, l'aimantation et la chaleur spécifique d'un système de spins isolés sont connues exactement et sans paramètre variable.

Pour les dimères, ces quantités thermodynamiques doivent être calculées à partir des énergies de l'équation 5.1. La fonction de partition Z obtenue est :

$$Z = 1 + e^{-\Delta_T/T} \left(e^{\beta g \mu_B H} + 1 + e^{-\beta g \mu_B H} \right) . \quad (5.3)$$

À partir de l'énergie libre G :

$$G = -k_B T \ln Z , \quad (5.4)$$

on peut calculer l'aimantation M :

$$M_{\text{Dimère}}(H, T) = -\frac{\partial G}{\partial H} = 2g\mu_B \frac{e^{-\Delta_T/T} \sinh(\beta h)}{1 + e^{-\Delta_T/T} [1 + 2 \cosh(\beta h)]} \quad (5.5)$$

et la chaleur spécifique C :

$$\begin{aligned} C_{\text{Dimère}}(H, T) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{1}{kT^2} \frac{e^{-\Delta_T/T}}{1 + e^{-\Delta_T/T} A_2} (\Delta_T^2 A_2 + h^2 (A_2 - 1) - 2\Delta_T h A_1) \\ &\quad - \frac{1}{kT^2} \frac{e^{-2\Delta_T/T}}{(1 + e^{-\Delta_T/T} A_2)^2} (\Delta_T^2 A_2^2 + h^2 A_1^2 - 2\Delta_T h A_1 A_2) , \end{aligned} \quad (5.6)$$

où $h = g\mu_B H$, $A_1 = 2 \sinh(\beta h)$ et $A_2 = 1 + 2 \cosh(\beta h)$. L'aimantation totale et la chaleur spécifique totale sont obtenues par la somme des contributions des spins isolés et des dimères et le seul paramètre inconnu est la différence d'énergie Δ_T entre le singulet et le triplet.

5.3.1 Aimantation de spins et de dimères isolés

Le paramètre Δ_T a été obtenu en ajustant simultanément les données d'aimantation en fonction de la température de 1 à 7 T. On trouve $\Delta_T = 8.1 \pm 0.2$ K, ce qui correspond à l'énergie $g\mu_B H$ d'un champ de 6.0 T. À la figure 5.5, les courbes théoriques d'aimantation se superposent bien sur les données expérimentales au-dessus de 2 K. L'accord est moins bon à basse température et à faible champ. En particulier, l'aimantation ex-

périmentale à 0.5 K est éloignée de la courbe théorique. Si on se réfère au diagramme de phase, on réalise que ce point se trouve dans la phase ordonnée et il est donc normal qu'il ne soit pas reproduit par un modèle de particules isolées. En fait, le modèle n'est valide que pour des températures et champs magnétiques suffisamment grands pour que les interactions entre les spins soient négligeables. Le modèle ne peut pas décrire les phases ordonnées mais donne des indices importants quant à leur nature.

En théorie, on devrait avoir $\Delta_T = J_1/k_B$ puisque J_1 est l'interaction d'échange du dimère. Numériquement, on a obtenu $|J_1|/k_B = 4.68$ K et expérimentalement $|\Delta_T|$ est inférieur au double de cette valeur. Cette comparaison montre que l'ordre de grandeur des résultats des simulations numériques est acceptable.

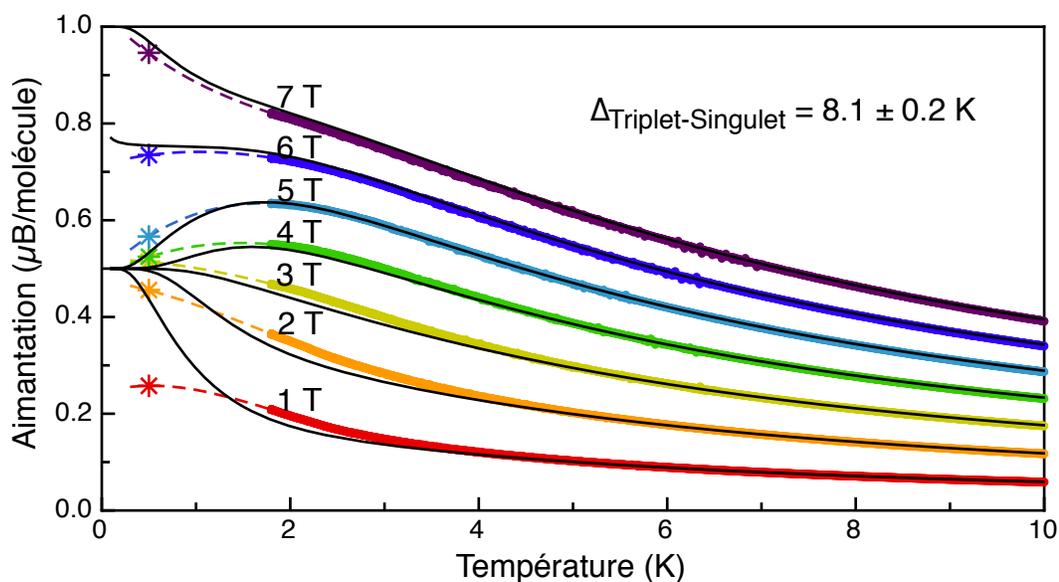


Figure 5.5 – Aimantation en fonction de la température d'un monocristal de NIT-2Py orienté $\vec{H} \parallel \vec{a}$ (voir figure 3.5 pour description complète) avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne noire pleine pour chacun des champs.

L'aimantation en fonction du champ magnétique a aussi été comparée au modèle à la figure 5.6. Dans ce cas, la valeur de Δ_T a été prise de l'ajustement précédent. L'accord entre la théorie et l'expérience est très bon au-dessus de la température de transition. En dessous de la transition, la pente avant et après le plateau est surestimée.

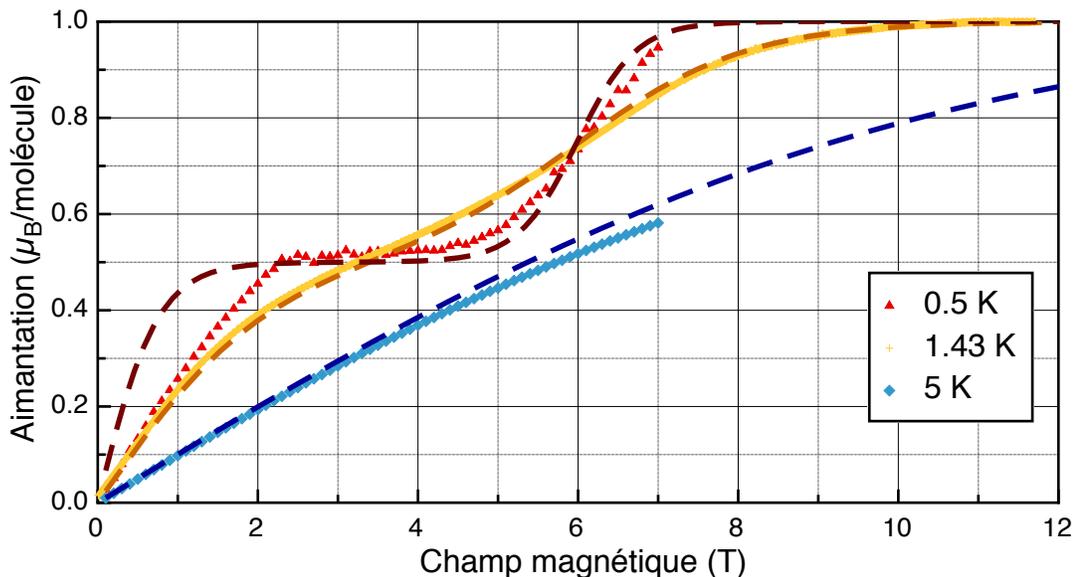


Figure 5.6 – Aimantation d’un échantillon polycristallin de NIT-2Py à basse température avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne pointillée pour chaque température.

5.3.2 Chaleur spécifique de spins et dimères isolés

La comparaison entre la chaleur spécifique expérimentale et le modèle est présentée à la figure 5.7. Le paramètre Δ_T a été fixé à 8.1 K à partir des résultats précédents et n’a pas été ajusté. On remarque que les courbes théoriques décrivent relativement bien les données mais ne tiennent pas en compte des transitions de phases. Ainsi, à basse température, de 0 à 2 T et de 5 à 7 T, il y a un écart significatif entre le modèle et l’expérience. On peut remarquer qu’à haute température, les données expérimentales se retrouvent systématiquement en dessous des courbes théoriques. Cela peut être dû à une mauvaise soustraction des phonons et de la colle (graisse Apiezon N).

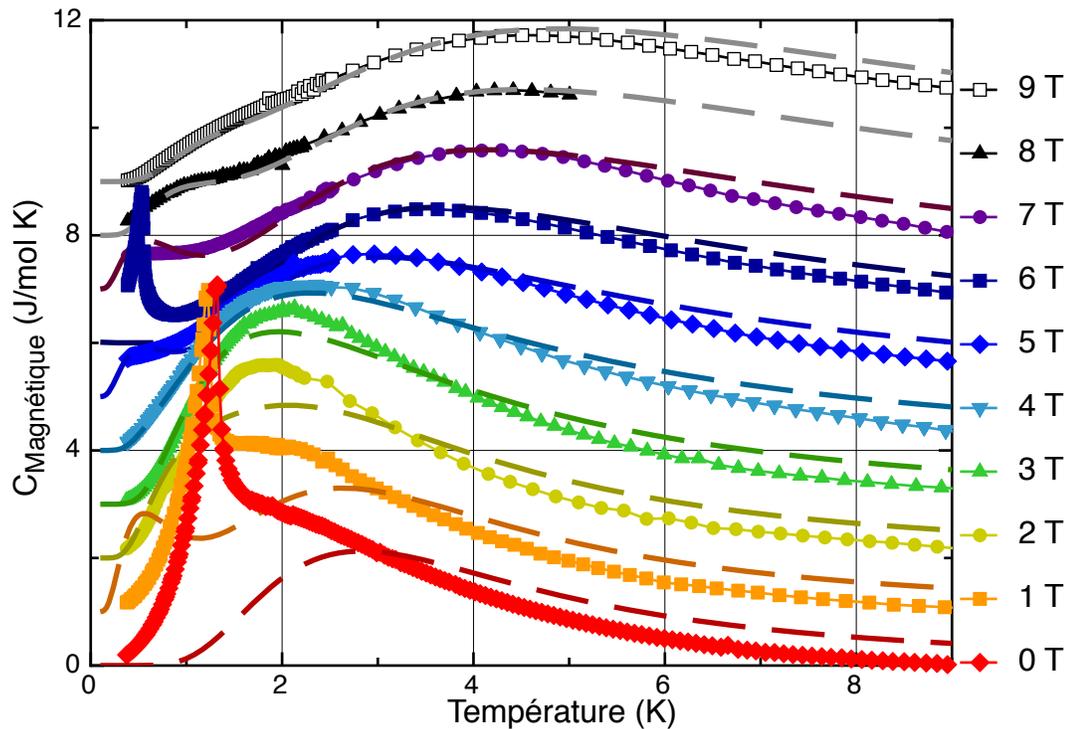


Figure 5.7 – Chaleur spécifique magnétique d’un monocristal de NIT-2Py de 0 à 9 T avec les courbes théoriques du modèle discuté dans le texte en ligne pointillée pour chaque champ magnétique. Les données et les courbes ont été décalées à la verticale de 1 J/(mol K) par tesla.

5.3.3 Effet de la pression pour un système de spins et dimères isolés

Les modifications du diagramme de phases en fonction de la pression ont été interprétées comme une augmentation du chevauchement des orbitales entraînant un plus grand couplage. En considérant le modèle de spins et de dimères isolés, la situation décrite à la figure 5.4 est essentiellement la même à l’exception du paramètre Δ_T qui devrait être augmenté. Le champ nécessaire pour atteindre le croisement singulet-triplet serait donc augmenté, ce qui cohérent avec ce qui est observé. De plus, la position de l’anomalie de Schottky principale à de grands champs magnétiques ne devrait pas changer en fonction de la température lors que la pression change puisque la différence d’énergie des spins isolés reste la même. C’est bien ce qui est observé. On remarque toutefois un

déplacement de l'anomalie à 3 T. À ce champ, l'anomalie secondaire associée aux dimères devient importante et c'est cette dernière qui se déplace en raison du changement de Δ_T .

5.4 Détermination des phases ordonnées

La description du NIT-2Py comme un ensemble de spins isolés et un autre de dimères isolés permet une meilleure compréhension de l'ensemble des résultats expérimentaux. On peut ainsi postuler la nature des phases magnétiques mais les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont insuffisants pour confirmer leur nature avec certitude. Une discussion sur les expériences nécessaires pour s'en assurer se trouve à la section 6.2.

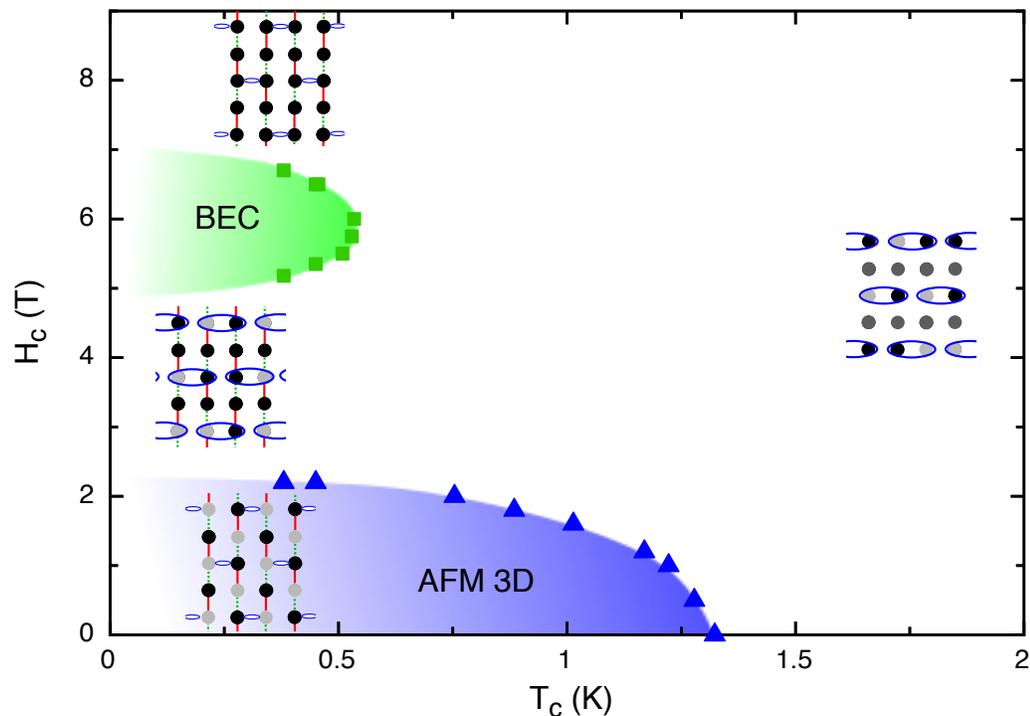


Figure 5.8 – Diagramme de phases postulé pour le NIT-2Py avec des versions schématisées de l'ordre magnétique dans différentes régions. La phase en bleu est un ordre antiferromagnétique 3D et la phase en vert est une condensation de Bose-Einstein des états triplets des dimères (BEC).

Le diagramme de phases postulé est illustré à la figure 5.8 avec des schémas de la structure magnétique. L'évolution de la structure magnétique à l'extérieure des phases ordonnées est plutôt simple à comprendre. À haute température, on retrouve simplement des spins et des dimères isolés. En diminuant la température, la contribution paramagnétique finit par saturer alors que les dimères ne sont pas dissociés. Ceci correspond à la région entre les deux phases ordonnées et est parfaitement en accord avec un plateau en aimantation à la moitié de la saturation totale. À grand champ magnétique, les dimères sont excités dans leur état triplet et il y a saturation complète de l'aimantation. La nature des phases ordonnées nécessite une discussion plus exhaustive et est présentée ci-dessous.

5.4.1 Ordre magnétique à faible champ magnétique

Tel que mentionné précédemment, la valeur négative de la température de Curie-Weiss indique la présence d'interactions antiferromagnétiques dominantes. Un ordre antiferromagnétique est donc attendu. Ceci est appuyé par les simulations numériques. D'une part, les trois constantes d'échange dominantes sont antiferromagnétiques et on peut déterminer classiquement un état fondamental antiferromagnétique sans frustration jusqu'à la sixième interaction dominante. De plus, des simulations du cristal ont trouvé le même état fondamental antiferromagnétique alors que la structure ferromagnétique ne convergait pas vers un état magnétique. Un autre appui vient de la comparaison de courbe d'aimantation à 0.5 K avec la courbe du modèle précédent à la figure 5.6. À cette température, la contribution paramagnétique augmente plus rapidement que les résultats expérimentaux ce qui indique qu'un mécanisme s'oppose à l'alignement des spins. Pour un état ferromagnétique, les résultats auraient augmenté plus rapidement que la contribution paramagnétique. L'ensemble de ces observations montre assez clairement la présence d'un ordre antiferromagnétique.

Les simulations montrent que l'ordre devrait être tridimensionnel, formé à partir de plans antiferromagnétiques couplés ferromagnétiquement. Il est possible de vérifier en partie cette affirmation à partir de la dépendance de la chaleur spécifique sous la transition de phase. En effet, la théorie des ondes de spins prédit que $C \propto T^\lambda$ avec $\lambda = d/n$ où

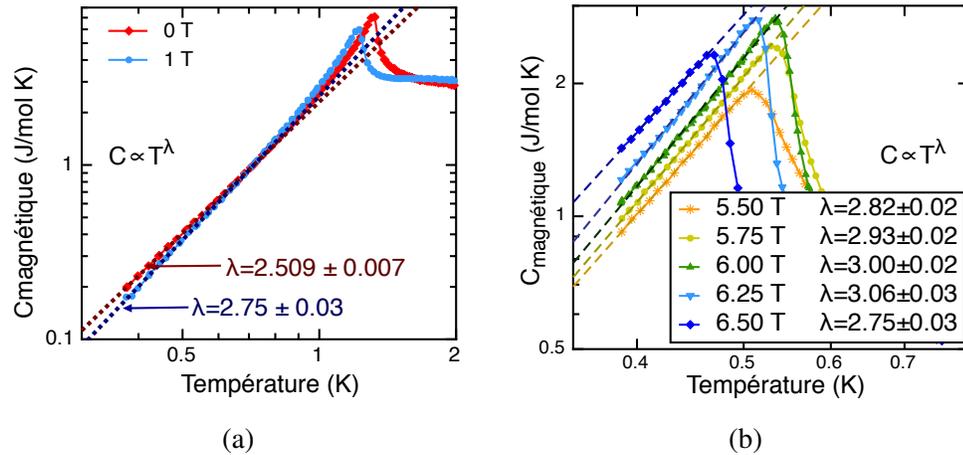


Figure 5.9 – Transitions en chaleur spécifique d’un monocristal de NIT-2Py pour (a) la phase à faible champ magnétique et (b) la phase induite en champ magnétique. La relation linéaire en échelle log-log sous la transition de phase permet d’obtenir la valeur de l’exposant λ où $C \propto T^\lambda$.

d est la dimensionalité du système et n est l’exposant de la relation de dispersion $\omega \propto k^n$ [47]. Pour un système antiferromagnétique, la relation de dispersion correspond à celle des magnons, des quasiparticules représentant les excitations magnétiques. Pour les magnons, on devrait avoir $n = 1$ et donc $C \propto T^3$ pour un système 3D. Dans un système ferromagnétique 3D, on s’attendrait à $C \propto T^{3/2}$. L’exposant λ a été extrait à 0 et 1 T en ajustant une droite sur les données expérimentales en échelle logarithmique tel qu’illustré à la figure 5.9a. On obtient respectivement pour ces deux champs $\lambda = 2.509 \pm 0.007$ et 2.75 ± 0.03 . Il y a un écart significatif avec la valeur attendue $\lambda = 3$ mais l’écart est encore plus grand avec le cas ferromagnétique. Le système antiferromagnétique 3D est donc plus probable.

5.4.2 Ordre magnétique induit en champ magnétique

La quantité d’information concernant la phase induite par le champ magnétique est limitée ce qui rend l’analyse plus spéculative. L’hypothèse la plus simple est la présence d’un ordre antiferromagnétique sur le sous-réseau des dimères (l’autre sous-réseau étant déjà saturé). Ceci semble aussi confirmé par l’exposant λ de la chaleur spécifique sous la transition (figure 5.9b). En effet, on obtient des valeurs entre 2.75 et 3.06 ce qui est

près de $\lambda = 3$ pour un ordre antiferromagnétique 3D.

Néanmoins, certaines observations laissent croire à la présence d'un mécanisme plus complexe. Tel que mentionné précédemment, la phase induite par le champ magnétique apparaît lors du croisement de l'état singulet $|0,0\rangle$ et de l'état triplet $|1,1\rangle$ à 6 T. Or, il a été montré dans plusieurs systèmes de dimères qu'un phénomène de condensation de Bose-Einstein a lieu au point critique quantique correspondant au croisement du singulet et du triplet [48–50]. Les états triplets y sont considérés comme des excitations magnétiques que l'on nomme triplons. Ces quasiparticules sont des bosons et peuvent en théorie former un condensat de Bose-Einstein (BEC). On peut faire l'analogie entre un condensat de Bose-Einstein typique et un condensat de triplons en comparant le nombre de bosons condensés avec le nombre d'excitations présentes et le potentiel chimique μ avec le champ magnétique H [49].

L'existence d'une telle phase nécessite la présence d'interactions entre les dimères. Dans le cas présent, l'interaction directe dominante entre les dimères est l'interaction ferromagnétique J_6 formant des chaînes de dimères dans un environnement paramagnétique saturé.

Des condensats de Bose-Einstein des excitations magnétiques ont été observés dans une gamme de matériaux magnétiques isolants (TlCuCl₃ [48], PHCC [51], Ba₃Cr₂O₈ [52], NiCl₂-4SC(NH₂)₂ [50], BaCuSi₂O₆ [53]). À ma connaissance, le seul matériau purement organique pour lequel la condensation de Bose-Einstein a été considérée est le F₂PNNNO [54]. Dans tous ces systèmes, l'émergence de cette phase quantique est due à la présence de dimères et est induite par le champ magnétique lorsque ce dernier est suffisamment grand pour qu'il y ait une dégénérescence de l'état singulet et d'un état triplet. De tous ces matériaux, un des plus étudiés est le TlCuCl₃ [48, 55–58]. En particulier, la diffusion neutronique inélastique sur ce composé a clairement démontré la séparation des niveaux d'énergie du triplet en fonction du champ magnétique ainsi que le croisement avec le singulet où le BEC émerge [48]. Cette technique expérimentale a aussi permis de mesurer la dispersion des bandes d'énergie des excitations magnétiques qui est en accord avec la théorie du BEC [57]. Dans le même matériau, l'aimantation en fonction de la température est caractérisée par un creux à la transition de phase et son

augmentation juste sous la température de transition est un autre indice de la condensation des triplons [58].

Les résultats sur le TlCuCl_3 sont des bons exemples des signatures expérimentales particulières dues à un BEC de triplons. Pour différentes raisons, ces signatures n'ont pas pu être observées dans le NIT-2Py. Tout d'abord, concernant le creux observé dans l'aimantation à la transition de phase, aucune donnée n'a été prise pour le NIT-2Py dans la région appropriée du diagramme de phase pour des raisons techniques. De plus, aucune expérience de diffusion neutronique inélastique n'a eu lieu pour l'instant et aucune n'est encore prévue. Une autre signature du BEC est la valeur de l'exposant ϕ dans l'expression $T_c \propto (H - H_c)^\phi$ où T_c et H_c sont la température critique et le champ critique respectivement. Pour un BEC en 3D, on s'attend à $\phi = 2/3$ [49]. Néanmoins, les données actuelles ne sont pas à suffisamment basse température pour extraire une valeur de ϕ . Les résultats actuels sont donc insuffisants pour conclure à la présence d'un BEC dans le NIT-2Py. Néanmoins, l'émergence d'une phase induite en champ au croisement du singulet et du triplet pointe fortement dans cette direction.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6.1 L'aimant organique de NIT-2Py

L'aimant organique formé de molécules de NIT-2Py a été caractérisé par diffraction de rayons X, susceptibilité magnétique, aimantation et chaleur spécifique. Chaque molécule possède un nombre impair d'électrons et une orbitale partiellement remplie. Le spin non apparié de l'électron sur cette orbitale est à l'origine du magnétisme dans ces molécules et dans le cas du NIT-2Py, il est localisé sur les regroupements N-O, tel que démontré par des simulations numériques basées sur la DFT. Le NIT-2Py cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec huit molécules par maille. Ce cristal correspond à un système de spin $\frac{1}{2}$ tel que démontré par le moment effectif μ_{eff} de la susceptibilité et l'entropie magnétique totale de $R\ln(2S+1) = R\ln 2$.

Les mesures thermodynamiques ont mis en évidence la présence de deux phases magnétiques ordonnées à basse température. L'ajout de pression sur le système a augmenté les températures de transition, ce qui s'explique par une interaction magnétique plus forte due à un chevauchement plus grand des orbitales.

La première phase ordonnée apparaît en champ nul à $T_c = 1.32$ K et est supprimé au-dessus de 2.2 T. Une température de Curie-Weiss de -1.38 ± 0.05 K indique que cette phase présente un ordre antiferromagnétique ce qui est en accord avec une courbe d'aimantation saturant moins rapidement que celle d'un système paramagnétique. Les simulations confirment cette observation et l'ordre magnétique de l'état fondamental a été déterminé. La chaleur spécifique à basse température indique aussi un ordre antiferromagnétique en trois dimensions.

La seconde phase est plus complexe à comprendre et a nécessité l'étude préalable du système dans l'état désordonné. Un modèle simple de spins $S = \frac{1}{2}$ et de dimères $S = 0$ a été utilisé pour décrire l'aimantation en fonction du champ et de la température. Ce dernier explique la présence d'un plateau en aimantation comme la saturation des sites

paramagnétiques. La différence d'énergie $k_B\Delta_T$ entre le singulet et les triplets du dimère est le seul paramètre variable du modèle et est $\Delta_T = 8.1 \pm 0.2$ K, soit un peu moins de deux fois la constante d'échange de cette interaction $J_1/k_B = 4.680$ K obtenue par simulation numérique. On constate que la phase induite en champ apparait au croisement entre le singulet et le triplet lors de l'application d'un champ magnétique. Bien que la phase induite pourrait être simplement décrite par un état antiferromagnétique du sous-réseau de dimères, le croisement du singulet et du triplet laisse croire à la présence de mécanismes plus complexes. En particulier, plusieurs systèmes de dimères ont été décrits par un condensat de Bose-Einstein des excitations magnétiques.

6.2 Recommandations et perspectives

La poursuite de l'étude du NIT-2Py, autant au niveau théorique qu'expérimental, est nécessaire pour comprendre complètement ce système. Quelques recommandations et suggestions sont présentées ici. Tout d'abord, la comparaison entre les échantillons polycristallins et monocristallins a mis en évidence la présence d'environ 10% d'impuretés dans les échantillons polycristallins. Ces impuretés ne semblent pas magnétiques mais l'utilisation de monocristaux est fortement recommandée.

Au niveau théorique, différents aspects peuvent être traités. En particulier, puisque les constantes d'échange J sont connues, des simulations numériques pour étudier les phases ordonnées seraient appropriées et très instructives. Néanmoins, une étude préliminaire des constantes d'échange J en utilisant la méthode de A. Saúl [59] à partir des simulations effectuées avec *ABINIT* semble indiquer des ratios J_i/J_j différents de ceux obtenus par la technique utilisée dans ce document. Une étude complète serait nécessaire pour comparer la valeur des constantes d'échanges avec les deux méthodes. Encore au niveau théorique, la mesure en champ magnétique pulsé de la courbe aimantation hors équilibre n'est pas encore comprise mais cela ne devrait pas être un axe prioritaire.

Bien que la nature antiferromagnétique de l'ordre à faible champ magnétique soit assez évidente, une mesure plus directe pourrait être faite. Une mesure de la susceptibilité qui traverse la transition permettrait de mettre en évidence le pic caractéristique d'une

transition antiferromagnétique. Une expérience de diffusion neutronique pourrait confirmer la structure magnétique dans cette phase. Une expérience de ce type est déjà prévue sur un échantillon polycristallin dans le diffractomètre C2 à Chalk River. Néanmoins, la diffusion incohérente de l'hydrogène dans les molécules pourrait poser problème en dissimulant le signal dans le bruit de fond. Dans ce cas, la deutération d'un échantillon serait nécessaire pour observer l'ordre magnétique.

Sans aucun doute, l'intérêt futur porté à ce matériau dépendra de la confirmation de la présence d'un condensat de Bose-Einstein de triplons. Ainsi, la priorité au niveau expérimental doit être dans la caractérisation de la phase induite en champ magnétique. Ceci peut se faire de différentes manières. La plus simple serait l'étude de l'aimantation à la transition de phase où l'on devrait observer un creux caractéristique.

L'exposant ϕ reliant la température critique et le champ critique est plus complexe à déterminer puisqu'il nécessiterait l'utilisation d'un réfrigérateur à dilution pour atteindre des températures suffisamment basses. Il s'agirait simplement de déterminer la technique expérimentale la plus simple pour observer la transition de phase et qui peut être utilisée dans ce type de montage. La susceptibilité et/ou l'aimantation sont probablement les techniques les plus appropriées alors que la chaleur spécifique est plus complexe à mesurer dans ce type d'environnement. Des résultats récents de spectroscopie de muons (μ SR) ne semblent pas montrer un grand signal lors de l'application d'un champ magnétique et cette technique n'est probablement pas idéale non plus. La diffusion élastique de neutrons serait aussi possible mais comme mentionné précédemment, la diffusion incohérente créera un grand bruit de fond. Toutefois, la diffusion inélastique de neutrons pourrait être plus fructueuse. Étant donné que la diffusion incohérente est élastique, il devrait être possible d'observer la diffusion inélastique avec un bruit de fond réduit à condition que la séparation en énergie soit suffisamment grande. Une étude plus détaillée est nécessaire pour vérifier la faisabilité de cette expérience. Cette dernière serait particulièrement intéressante puisqu'elle permettrait de mettre en évidence les excitations magnétiques et de les comparer avec la théorie du condensat de Bose-Einstein de triplons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. M. McConnell. “Ferromagnetism in Solid Free Radicals”. *The Journal of Chemical Physics*, **39** (7) 1910, 1963.
- [2] S. J. Blundell et F. L. Pratt. “Organic and molecular magnets”. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16** (24) R771–R828, juin 2004.
- [3] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, et M. Kinoshita. “Bulk ferromagnetism in the β -phase crystal of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical”. *Chemical Physics Letters*, **186** (4-5) 401–404, 1991.
- [4] Y. Nakazawa, M. Tamura, N Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, et M. Ishikawa. “Low-temperature magnetic properties of the ferromagnetic organic radical, p-nitrophenyl nitronyl nitroxide”. *Physical Review B*, **46** (14) 8906–8914, octobre 1992.
- [5] M. Kinoshita. “p-nitrophenyl nitronyl nitroxide : the first organic ferromagnet”. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **357** (1762) 2855–2872, novembre 1999.
- [6] C. Hirel, D. Luneau, J. Pécaut, L. Ohrström, G. Bussière, et C. Reber. “The cyano nitronyl nitroxide radical : experimental and theoretical evidence for the fourth case of the McConnell-I mechanism.” *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **8** (14) 3157–61, juillet 2002.
- [7] N. W. Ashcroft et D. N. Mermin. *Solid state physics*. Thomson Learning, Toronto, première édition, 1976. ISBN 0030839939.
- [8] M. Tamura, Y. Hosokoshi, D. Shiomi, M. Kinoshita, Y. Nakasawa, M. Ishikawa, H. Sawa, T. Kitazawa, A. Eguchi, Y. Nishio, et K. Kajita. “Magnetic Properties and Structures of the α - and δ -Phases of p -NPNN”. *Journal of the Physics Society Japan*, **72** (7) 1735–1744, juillet 2003.

- [9] M. Kinoshita. “Ferromagnetic to Antiferromagnetic Transition of p-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **334** (1) 229–238, septembre 1999.
- [10] J. S. Miller et A. J. Epstein. “Organic and Organometallic Molecular Magnetic Materials-Designer Magnets”. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **33** (4) 385–415, mars 1994.
- [11] M. Deumal, M. A. Robb, et J. J. Novoa. “Theoretical study of the magnetism in molecular crystals using a first-principles bottom-up methodology”. Dans G. Lahmar S., Maruani, J., Wilson, S., DelgadoBarrio, éditeur, *Topics in the Theory of Chemical and Physical Systems*, volume 16 de *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, pages 271–289. Springer, 2007. ISBN 978-1-4020-5459-4.
- [12] A. Zheludev, E. Ressouche, J. Schweizer, P. Turek, M. Wan, et H. Wang. “Neutron diffraction studies of the first purely organic ferromagnetic crystal”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140-144** 1441–1442, février 1995.
- [13] V. Barone, A. Grand, D. Luneau, P. Rey, C. Minichino, et P. Subra. “Ab initio configuration-interaction calculation of isotropic spin densities in nitronyl and iminonitroxides”. *New journal of chemistry*, **17** (8-9) 545–549, 1993.
- [14] C.F. Miclea. *Investigation of superconducting order parameters in heavy-fermion and low-dimensional metallic systems under pressure*. Thèse de doctorat, Dresden University of Technology, 2005.
- [15] A. Eiling et J. S. Schilling. “Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300K and 0-10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range ; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In”. *Journal of Physics F : Metal Physics*, **11** (3) 623–639, mars 1981.

- [16] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics)*. Oxford University Press, USA, première édition, 2001. ISBN 0198505914.
- [17] G. A. Bain et J. F. Berry. “Diamagnetic Corrections and Pascal’s Constants”. *Journal of Chemical Education*, **85** (4) 532, avril 2008.
- [18] Quantum Design. “Accuracy of the Reported Moment : Sample Shape Effects”. *SQUID VSM Application Note 1500-015*, 2010.
- [19] C. A. Swenson. “Specific heat (C_p) of Apiezon N grease (1 to 108 K) and calorimetry : C_p of copper below 30 K”. *Review of Scientific Instruments*, **70** (6) 2728, 1999.
- [20] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics*. Wiley, deuxième édition, 2010.
- [21] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Springer, deuxième édition, 2002. ISBN 3540585729.
- [22] J. de Launay. *Solid State Physics*, **2** 220, 1956.
- [23] P. Hohenberg et W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Physical Review*, **136** (3B) B864–B871, novembre 1964.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple.” *Physical Review Letters*, **77** (18) 3865–3868, octobre 1996.
- [25] A. D. Becke. “Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange”. *Journal of Chemical Physics*, **98** (7) 5648–5652, 1993.
- [26] C. T. Lee, W. T. Yang, et R. G. Parr. “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density”. *Physical Review B*, **37** (2) 785–789, janvier 1988.
- [27] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss. “Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr”. *Chemical Physics Letters*, **157** (3) 200–206, 1989.

- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. "Gaussian 03". Gaussian Inc. Wallingford CT 2003.
- [29] X. Gonze. "A brief introduction to the ABINIT software package". *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **220** (5-6-2005) 558–562, mai 2005.
- [30] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, et al. "ABINIT : First-principles approach to material and nanosystem properties". *Computer Physics Communications*, **180** (12) 2582–2615, 2009.
- [31] W.-K. Li, G.-D. Zhou, et T. Mak. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1 édition, 2008. ISBN 978-0199216956.
- [32] P. E. Blöchl. "Projector augmented-wave method". *Physical Review B*, **50** (24) 17953–17979, décembre 1994.
- [33] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, et X. Gonze. "Implementation of the projector augmented-wave method in the {ABINIT} code : Application to the study of iron under pressure". *Computational Materials Science*, **42** (2) 337–351, 2008.
- [34] L. Noodleman. "Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers". *The Journal of Chemical Physics*, **74** (10) 5737, 1981.
- [35] A. Bencini, F. Totti, C. A. Daul, K. Doclo, P. Fantucci, et V. Barone. "Density Functional Calculations of Magnetic Exchange Interactions in Polynuclear Transition Metal Complexes". *Inorganic Chemistry*, **36** (22) 5022–5030, octobre 1997.
- [36] J. L. Stanger, J. J. André, P. Turek, et Y. Hosokoshi. "Role of the demagnetizing field on the EPR of organic radical magnets". *Physical Review B*, **55** (13) 8398–8405, 1997.
- [37] M. Oshikawa, M. Yamanaka, et I. Affleck. "Magnetization Plateaus in Spin Chains : "Haldane Gap" for Half-Integer Spins". *Physical Review Letters*, **78** (10) 1984–1987, mars 1997.

- [38] U. Schollwöck, J. Richter, D. J. J. Farnell, et R. F. Bishop, éditeurs. *Quantum Magnetism*, volume 645 de *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004. ISBN 978-3-540-21422-9.
- [39] T. Coletta, M. E. Zhitomirsky, et F. Mila. “Quantum stabilization of classically unstable plateau structures”. *Physical Review B*, **87** (6) 060407, février 2013.
- [40] T. Ono, H. Tanaka, H. Aruga Katori, F. Ishikawa, H. Mitamura, et T. Goto. “Magnetization plateau in the frustrated quantum spin system Cs_2CuBr_4 ”. *Physical Review B*, **67** (10) 104431, mars 2003.
- [41] S. Yoshii, T. Yamamoto, M. Hagiwara, S. Michimura, A. Shigekawa, F. Iga, T. Takabatake, et K. Kindo. “Multistep Magnetization Plateaus in the Shastry-Sutherland System TbB_4 ”. *Physical Review Letters*, **101** (8) 087202, août 2008.
- [42] Y. Narumi, K. Kindo, M. Hagiwara, H. Nakano, A. Kawaguchi, K. Okunishi, et M. Kohno. “High-field magnetization of $S=1$ antiferromagnetic bond-alternating chain compounds”. *Physical Review B*, **69** (17) 174405, mai 2004.
- [43] Y. Hosokoshi, Y. Nakazawa, K. Inoue, K. Takizawa, H. Nakano, M. Takahashi, et T. Goto. “Magnetic properties of low-dimensional quantum spin systems made of stable organic biradicals PNNNO, F_2PNNNO , and PIMNO”. *Physical Review B*, **60** (18) 12924–12932, novembre 1999.
- [44] K. Totsuka. “Magnetization plateau in the $S=1/2$ Heisenberg spin chain with next-nearest-neighbor and alternating nearest-neighbor interactions”. *Physical Review B*, **57** (6) 3454–3465, 1998.
- [45] H.H. Fu, K.L. Yao, et Z.L. Liu. “Magnetization studied on spin alignments in organic molecule-based ferrimagnetics”. *Solid State Communications*, **139** (6) 289–294, août 2006.
- [46] S. Ovchinnikov, V. E. Sinitsyn, I. G. Bostrem, Y. Hosokoshi, et K. Inoue. “Magnetization and spin gap in two-dimensional organic ferrimagnet BIPNNBNO.”

Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, **24** (30) 306003, août 2012.

- [47] L. J. De Jongh et A. R. Miedema. “Experiments on simple magnetic model systems”. *Advances in Physics*, **50** (8) 947–1170, décembre 2001.
- [48] C. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, et H. U. Güdel. “Bose-Einstein condensation of the triplet states in the magnetic insulator TlCuCl_3 ”. *Nature*, **423** (Mai) 1–4, 2003.
- [49] T. Giamarchi, C. Rüegg, et O. Tchernyshyov. “Bose-Einstein condensation in magnetic insulators”. *Nature Physics*, **4** (3) 198–204, mars 2008.
- [50] A. Paduan-Filho. “Bose-Einstein Condensation of Magnons in $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$ ”. *Brazilian Journal of Physics*, **42** (3-4) 292–305, mai 2012.
- [51] M. Stone, C. Broholm, D. Reich, O. Tchernyshyov, P. Vorderwisch, et N. Harrison. “Quantum Criticality in an Organic Magnet”. *Physical Review Letters*, **96** (25) 1–4, juin 2006.
- [52] A. Aczel, Y. Kohama, M. Jaime, K. Ninios, H. Chan, L. Balicas, H. Dabkowska, et G. Luke. “Bose-Einstein condensation of triplons in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ”. *Physical Review B*, **79** (10) 100409, mars 2009.
- [53] C. Rüegg, D. McMorrow, B. Normand, H. Rønnow, S. Sebastian, I. Fisher, C. Batista, S. Gvasaliya, C. Niedermayer, et J. Stahn. “Multiple Magnon Modes and Consequences for the Bose-Einstein Condensed Phase in $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ”. *Physical Review Letters*, **98** (1) 017202, janvier 2007.
- [54] I. G. Bostrem, V. E. Sinitsyn, A. S. Ovchinnikov, Y. Hosokoshi, et K. Inoue. “Bose-Einstein condensation of semi-hard bosons in the $S = 1$ dimerized organic compound F_2PNNNO .” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, **22** (3) 036001, janvier 2010.
- [55] C. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, K. Krämer, H.-U. Güdel, P. Vorderwisch, K. Hübicht, H. Mutka, et A. Wildes. “Spin dynamics in the BEC phase of the $S=1/2$

quantum spin system TlCuCl_3 ”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-276** 195–196, mai 2004.

- [56] G. Misguich et M. Oshikawa. “Bose-Einstein Condensation of Magnons in TlCuCl_3 : Phase Diagram and Specific Heat from a Self-consistent Hartree-Fock Calculation with a Realistic Dispersion Relation”. *Journal of the Physics Society Japan*, **73** (12) 3429–3434, décembre 2004.
- [57] M. Matsumoto, B. Normand, T. Rice, et M. Sigrist. “Magnon Dispersion in the Field-Induced Magnetically Ordered Phase of TlCuCl_3 ”. *Physical Review Letters*, **89** (7) 077203, juillet 2002.
- [58] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, et H. Tanaka. “Bose-Einstein condensation of dilute magnons in TlCuCl_3 .” *Physical review letters*, **84** (25) 5868–71, juin 2000.
- [59] A. Saúl, D. Vodenicarevic, et G. Radtke. “Theoretical study of the magnetic order in $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$ ”. *Physical Review B*, **87** (2) 024403, janvier 2013.

Annexe I

Synthèse de la molécule de NIT-2Py

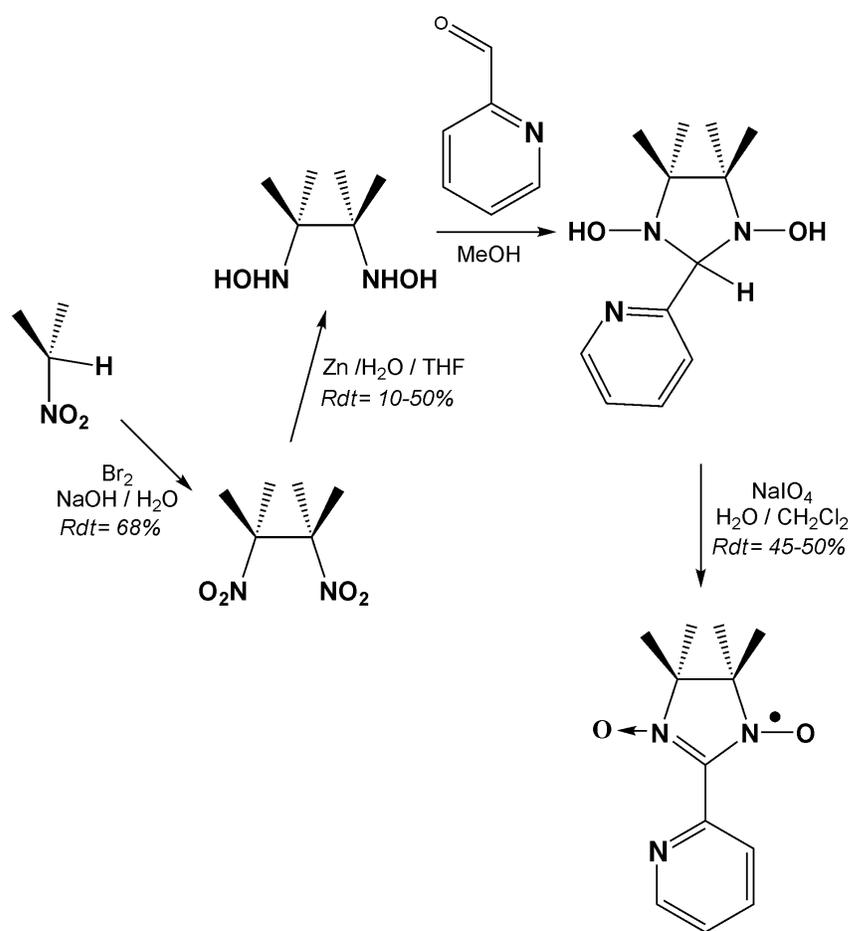


Figure I.1 – Synthèse de la molécule de NIT-2Py. Schéma fourni par le professeur Dominique Luneau.

Annexe II

Technique de cristallization du NIT-2Py

La cristallisation s'effectue en dissolvant des molécules dans une solution. Lorsque la solution est saturée, soit par l'ajout de molécules ou par l'évaporation du solvant, les molécules précipitent et si ce processus est suffisamment lent, il y a formation de cristaux. Les paramètres qui influent sur ce processus sont discutés ci-dessous.

II.1 Paramètres de cristallisation

Température

La température du solvant était gardée stable en plongeant le contenant dans un bain refroidissant à l'eau. Des tentatives de recristallisation ont été faites à des températures de 20 et 30°C. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la température et les résultats de la cristallisation. Néanmoins, il n'est pas recommandé de soumettre les molécules de NIT-2Py à des températures trop élevées pour éviter la dégradation.

Taux d'évaporation du solvant

Un taux d'évaporation lent favorise la formation de gros cristaux avec peu de défauts. Un taux d'évaporation plus rapide favorise au contraire la formation de nombreux petits cristaux avec plus de défauts. On désire généralement le premier cas. Pour ce faire, on peut simplement ajouter sur le contenant un bouchon percé d'une petite ouverture. Ceci peut aussi être fait de manière plus systématique en contrôlant la circulation d'air dans le contenant.

Solvants

La nature du solvant peut avoir un impact sur la cristallisation. Dans le cas présent, le solvant utilisé était composé de dichlorométhane et d'heptane (ou d'hexane) dans un ratio 1 :3. Les cristaux de NIT-2Py se dissolvent dans le dichlorométhane mais restent intacts dans l'heptane ou l'hexane.

Agitation de la solution

L'agitation de la solution lors de la cristallisation peut favoriser la formation de cristaux plus gros. Toutefois, dans une solution contenant des impuretés, l'agitation empêche la décantation de ces impuretés.

Présence de germes

L'ajout d'un germe peut aider à la cristallisation mais celui-ci doit être ajouté dans une solution saturée pour éviter sa dissolution.

Exposition à la lumière

La molécule de NIT-2Py est sensible à la lumière et toute exposition devrait être évitée, particulièrement lors du processus de recristallisation où la possibilité de réaction est plus grande que dans un solide. L'utilisation de papier d'aluminium pour recouvrir le contenant est généralement une bonne solution.

II.2 Méthode optimale de purification et de recristallisation

1. Placer l'échantillon dans un ballon et ajouter suffisamment de dichlorométhane pour le dissoudre complètement. Ajouter par la suite de l'heptane (ou de l'hexane) en quantité trois fois plus grande que le dichlorométhane. Bien mélanger.
2. Placer le ballon dans un bain refroidissant à l'eau à 20°C et l'installer sur un système de circulation d'air pour contrôler le taux d'évaporation. Celui-ci doit être relativement lent. L'évaporation complète du solvant devrait se faire en environ une semaine, mais cela dépend de la quantité de solvant présent.
3. S'assurer que la solution n'est pas exposée à la lumière directe et attendre 24 heures.
4. Après 24 heures, il ne devrait pas y avoir de formation de cristaux. Dans le cas où le composé initial comportait des impuretés, un dépôt, généralement verdâtre, sera formé dans le fond du ballon. Si tel est le cas :

- (a) Transvider la solution dans un contenant temporaire. (Attention, si la solution est presque saturée, il est possible que la cristallisation s'effectue dans le contenant temporaire.)
 - (b) Nettoyer le ballon. Les dépôts verdâtres sont dissous par le dichlorométhane mais pas par l'heptane ou l'hexane. Il y a une légère perte d'échantillon lors de ce processus. En effet, en laissant reposer la solution contenant les résidus, on observe des dépôts verdâtres et certains dépôts violets de la couleur caractéristique du NIT-2Py.
 - (c) Remettre la solution de NIT-2Py dans le ballon et replacer ce dernier dans le montage.
5. L'état de la solution doit être contrôlé chaque jour. S'il y a encore des dépôts verdâtres, répéter les étapes précédentes. Lorsque la pureté de la solution est assurée, la cristallisation peut être accélérée en augmentant le taux d'évaporation. Néanmoins, celle-ci doit quand même être suffisamment lente pour éviter la formation de dépôts amorphes.
6. L'ajout d'un germe après quelques jours peut aider mais n'est pas toujours nécessaire.

II.3 Cristallisation de phases distinctes d'un polymorphe

Tel que mentionné précédemment, le NIT-2Py possède deux structures cristallines distinctes, ce qui fait de lui un polymorphe. Suite à la synthèse des molécules, les échantillons fournis par les chimistes étaient toujours de la phase α . En tentant de cristalliser des échantillons plus massifs, la phase β a été découverte. Néanmoins, les échantillons n'étaient pas analysés par diffraction de rayons X à chacune des étapes et le processus qui a mené à la phase β n'est pas connu avec certitude. On suppose que ce changement a eu lieu dans la tentative de cristallisation dans un bécher de dichlorométhane pur qui se trouvait lui-même dans un plus grand bécher d'hexane. Les autres essais de recristallisation avaient eu lieu dans une solution de dichlorométhane et d'hexane. La présence

d'hexane en solution est peut-être ce qui fait la différence.

Lors de la recristallisation, il est nécessaire de connaître la phase cristalline de départ du composé utilisé. En effet, on a remarqué qu'en utilisant une solution de dichlorométhane et d'hexane (ou heptane) pour recristalliser un échantillon de la phase β , la même phase était toujours obtenue. Bien que le dichlorométhane semble dissoudre le composé, il reste probablement des cristaux de la phase β à l'échelle microscopique qui agissent comme des germes.

Pour retrouver la phase α à partir de la phase β , il faut utiliser le dernier solvant utilisé dans la synthèse, soit l'acétate d'éthyle. Ce solvant dissout le composé et dissocie les cristaux microscopiques. En le laissant évaporer, on obtient un dépôt amorphe violet. La phase α peut être retrouvée en utilisant du méthanol pour la recristallisation suivante.

Annexe III

Produit de dégradation du NIT-2Py

Lors du processus de recristallisation du NIT-2Py, une exposition prolongée à la lumière du soleil a entraîné une dégradation du NIT-2Py. La solution initiale est violette et celle-ci perd généralement sa coloration lors de la cristallisation du NIT-2Py. Dans le cas présent, au lieu d'être incolore, la solution était orangée et des agrégats de cristaux orangés (figure III.1a) y étaient présents. En réalité, les cristaux sont translucides et leur coloration provenait des dépôts de la solution (figure III.1b).

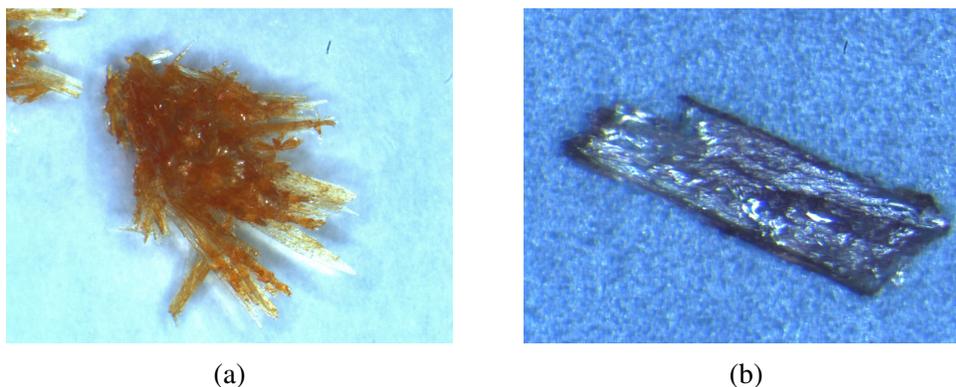


Figure III.1 – Photographies (a) des agrégats de cristaux d'impureté et (b) d'un cristal translucide après nettoyage des dépôts oranges

Un de ces cristaux a été analysé par diffraction de rayons X avec l'assistance de Thierry Marris sur le même montage que pour le NIT-2Py. Ce cristal est formé molécules de bis(2-pyridylcarbonyl)amine montré à la figure 2.3 et sa structure cristalline n'est pas présente dans les bases de données. Les données cristallographiques se trouvent dans le tableau III.I et la maille élémentaire est présentée à la figure III.2.

Les propriétés magnétiques de ce composé ont été étudiées dans un MPMS VSM. Les résultats sont présentés à la figure III.3 et ne montrent aucune caractéristique intéressante pour des études magnétiques. À haute température, on observe un comportement diamagnétique et à basse température, on observe un moment magnétique qui sature à moins de $1 \text{ m}\mu_B/\text{molécule}$ qui est probablement dû à des impuretés magnétiques.

Données du cristal		
Formule chimique		C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂
Masse par formule chimique	(g/mol)	227.22
Température	(K)	150(2)
Groupe d'espace		Orthorhombique Pna2 ₁
Paramètres de maille	(Å)	
<i>a</i>		16.3009(6)
<i>b</i>		12.8402(4)
<i>c</i>		5.0038(2)
Angles	(°)	
α		90.00
β		90.00
γ		90.00
Volume	(Å ³)	1047.33(7)
Z		4
Coefficient d'absorption	(mm ⁻¹)	0.845
Collecte de données		
Correction de l'absorption		SADABS-2008/1 (Bruker,2008)
<i>T</i> _{min}		0.6229
<i>T</i> _{max}		0.7532
Nombre de réflexions observées		20507
Nombre de réflexions indépendantes		1948
Nombre de réflexions avec $I > 2s\sigma(I)$		1919
Raffinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$		0.0290
$wR(F^2)$		0.0732
<i>S</i>		1.050
Nombre de paramètres/contraintes		190/1
$\Delta\rho_{\min}$	(e Å ⁻³)	-0.141
$\Delta\rho_{\max}$	(e Å ⁻³)	0.172

Tableau III.I – Données cristallographiques du bis(2-pyridylcarbonyl)amine. La position des atomes d'hydrogène n'a pas été raffinée.

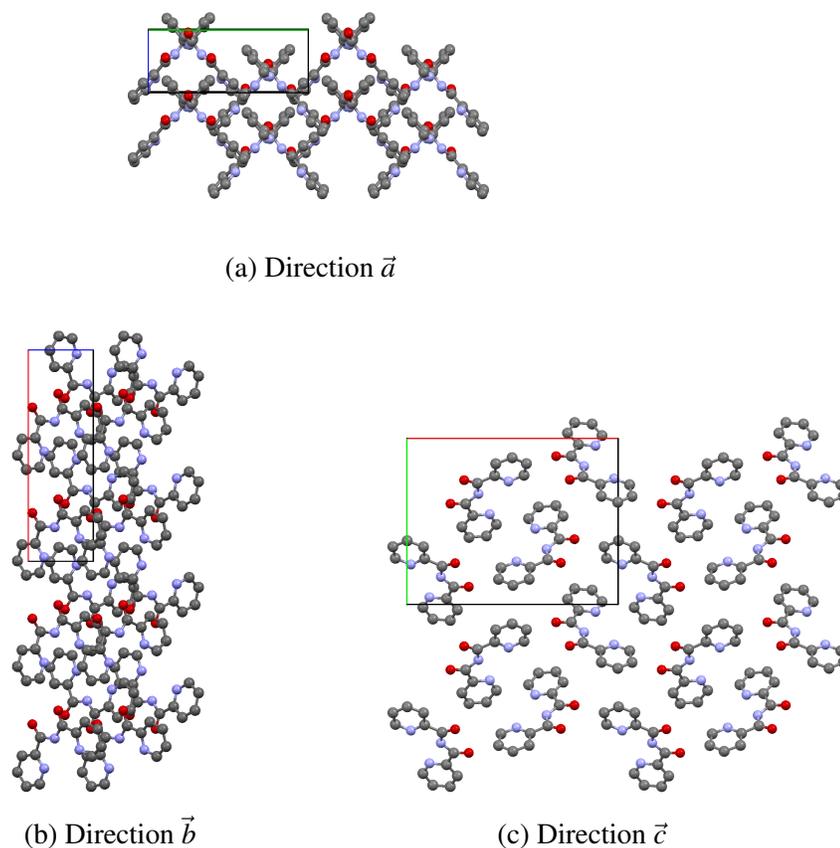


Figure III.2 – Structure cristalline du bis(2-pyridylcarbonyl)amine dans la direction des trois axes principaux. Les atomes d’hydrogène ne sont pas affichés.

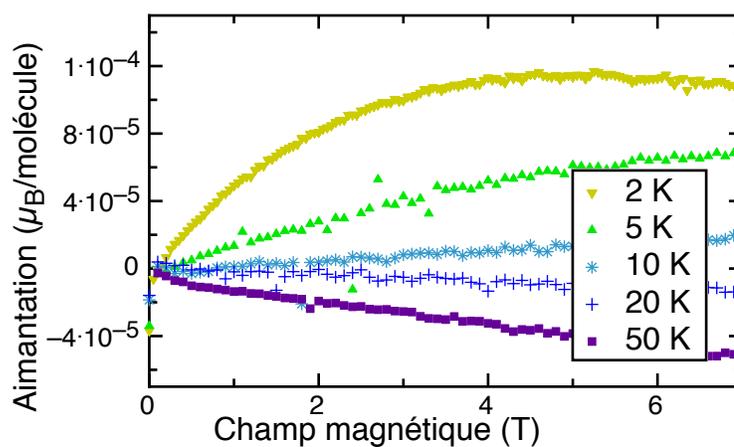


Figure III.3 – Aimantation d’un échantillon de bis(2-pyridylcarbonyl)amine

Annexe IV

Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py

Données du cristal		
Formule chimique		C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₂
Masse par formule chimique	(g/mol)	234.28
Température	(K)	150(2)
Groupe d'espace		Monoclinique P2 ₁ /c
Paramètres de maille	(Å)	
<i>a</i>		6.1471(2)
<i>b</i>		30.061(1)
<i>c</i>		12.9583(4)
Angles	(°)	
α		90.00
β		100.269(2)
γ		90.00
Volume	(Å ³)	2356.1(2)
<i>Z</i>		8
Coefficient d'absorption	(mm ⁻¹)	0.753
Collecte de données		
Correction de l'absorption		SADABS-2008/1 (Bruker,2008)
<i>T</i> _{min}		0.6326
<i>T</i> _{max}		0.7533
Nombre de réflexions observées		48435
Nombre de réflexions indépendantes		4456
Nombre de réflexions avec $I > 2s\sigma(I)$		3930
Raffinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$		0.0638
$wR(F^2)$		0.2086
<i>S</i>		1.287
Nombre de paramètres/contraintes		315/0
$\Delta\rho_{\min}$	(e Å ⁻³)	-0.249
$\Delta\rho_{\max}$	(e Å ⁻³)	0.404

Tableau IV.I – Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py. La position des atomes d'hydrogène n'a pas été raffinée.

Annexe V

Données cristallographiques de la phase β du NIT-2Py

Données du cristal		
Formule chimique		C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₂
Masse par formule chimique	(g/mol)	234.28
Température	(K)	298(2)
Groupe d'espace		Monoclinique P2 ₁ /c
Paramètres de maille	(Å)	
<i>a</i>		6.2696(2)
<i>b</i>		40.325(2)
<i>c</i>		9.8488(3)
Angles	(°)	
α		90.00
β		99.464(2)
γ		90.00
Volume	(Å ³)	2456.1(2)
Z		8
Coefficient d'absorption	(mm ⁻¹)	0.722
Collecte de données		
Correction de l'absorption		Sadabs (Sheldrick, 2008)
<i>T</i> _{min}		0.5415
<i>T</i> _{max}		0.8288
Nombre de réflexions observées		7824
Nombre de réflexions indépendantes		3423
Nombre de réflexions avec $I > 2s\sigma(I)$		3002
Raffinement		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$		0.0523
$wR(F^2)$		0.1390
<i>S</i>		1.069
Nombre de paramètres/contraintes		315/0
$\Delta\rho_{\min}$	(e Å ⁻³)	-0.171
$\Delta\rho_{\max}$	(e Å ⁻³)	0.196

Tableau V.I – Données cristallographiques de la phase β du NIT-2Py. La position des atomes d'hydrogène n'a pas été raffinée.

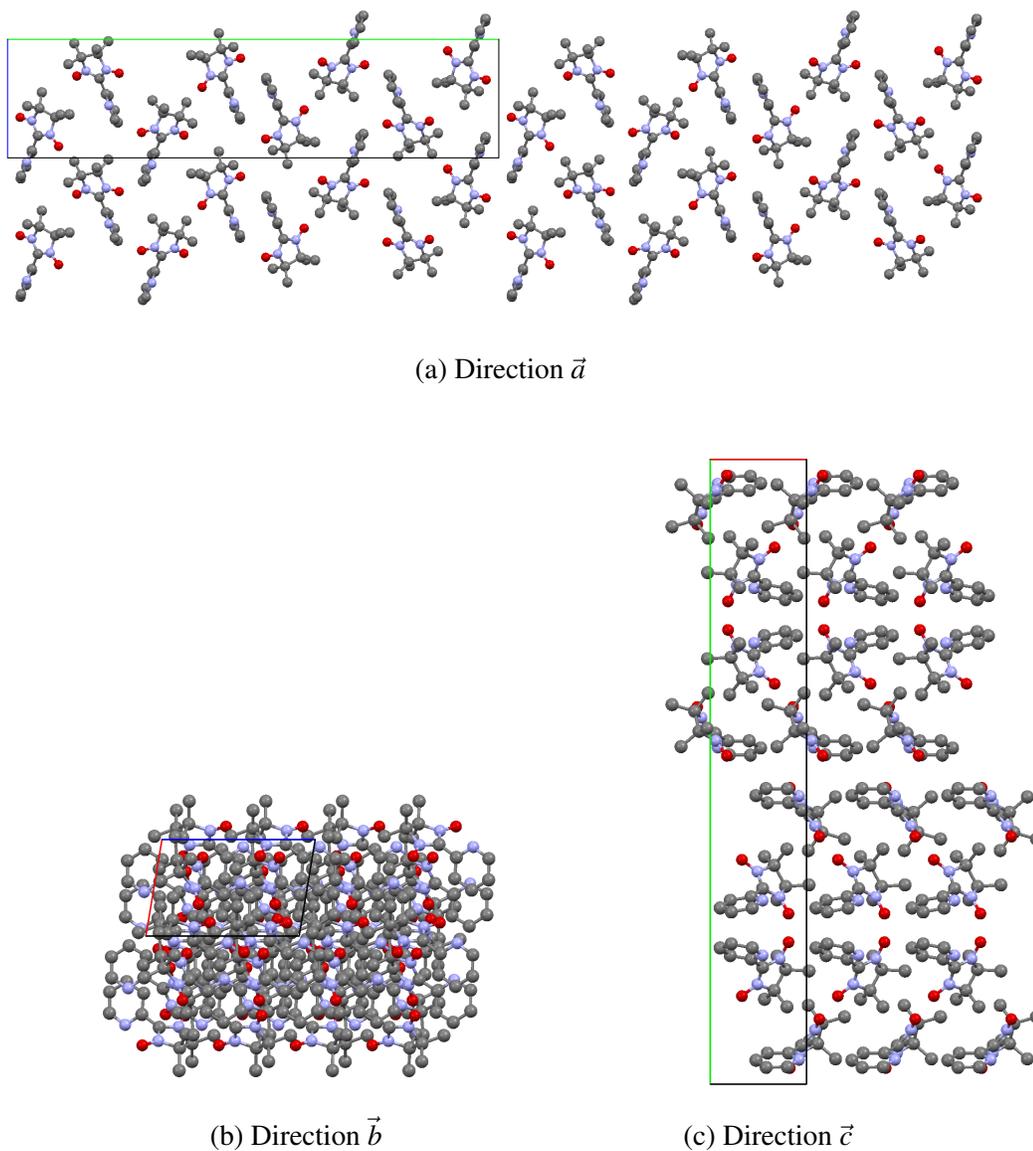


Figure V.1 – Structure cristalline de la phase β du NIT-2Py dans la direction des trois axes principaux. Les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés.