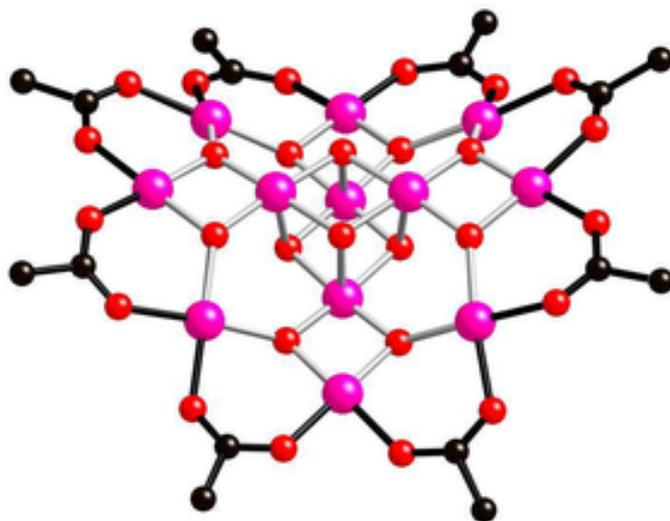
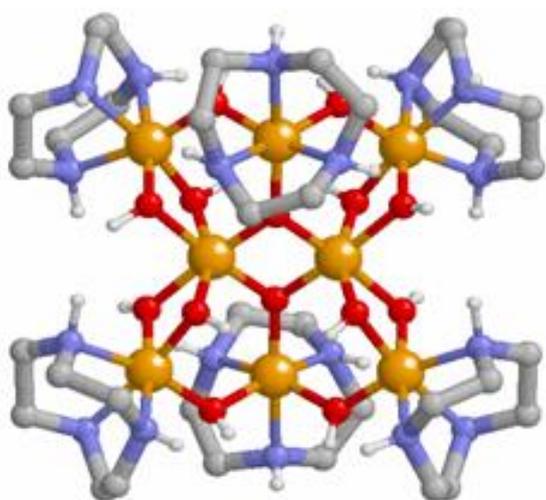


---

# Projet Master 2

## SINGLE-MOLECULE MAGNETS

---



SCHATT Hugo

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Présentation des Single-Molecule Magnets</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Origine du Nom</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Intérêts</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>La physique des aimants monomoléculaires</b>	<b>6</b>
4.1	Modèle du spin géant . . . . .	6
4.2	Retournement de l'aimantation . . . . .	7
	<b>Références</b>	<b>11</b>

## Première partie

# Présentation des Single-Molecule Magnets

## 1 Introduction

Un **aimant monomoléculaire** ou **nano-aimant moléculaire**, connu dans le monde scientifique sous l'acronyme SMM (*Single-Molecule Magnet*), est une molécule faisant partie des composés de coordination et ayant un comportement superparamagnétique : c'est un aimant uniquement en-dessous d'une certaine température, dite de blocage. Les aimants monomoléculaires sont des macromolécules, c'est-à-dire composés de 100 à 1 000 atomes.

Bien que découverts en 1993, nommés en 1996, l'idée du premier ( $Mn_{12}$ ) fut décrite en 1980. Ils présentent quelques centres magnétiques couplés et isolés de l'environnement extérieur par des ligands volumineux (souvent des ligands organo-carboxylate). Le coeur magnétique est le plus souvent constitué de métaux de transition, les ponts permettant une interaction d'échange entre ces différents constituants sont souvent des composés oxygénés tels que  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $OR^-$ , ou encore  $RCO_2$ . Ils donneront naissance aux aimants mono-ioniques, ou *Single-Ion Magnets* (SIMs) en anglais. Bien que plusieurs centaines d'articles ont été rédigés sur les SMMs et les SIMs, ils ne sont pas encore utilisés industriellement, leur comportement n'apparaissant qu'à de trop faibles températures, en-dessous de la température d'ébullition de l'azote liquide (77 kelvins) <sup>1,2</sup>.

Ces molécules présentent, en-dessous de leur température de blocage, une lente relaxation de l'aimantation d'origine purement moléculaire. Elles peuvent être magnétisées par un champ magnétique extérieur et conserveront cette aimantation même après coupure du champ magnétique. On appelle cela la mémoire magnétique. Par exemple, pour le composé  $Mn_{12}$ , après avoir coupé le champ magnétique pendant 4 mois, l'aimantation de la molécule, laissée à 2 kelvins, est toujours présente à 40% de sa valeur de saturation. Si l'on fait le même protocole à 1.5 kelvins, toujours avec  $Mn_{12}$ , il faudra attendre 40ans pour obtenir le même résultat. Cette propriété est intrinsèque à la molécule, aucune interaction entre molécule n'est nécessaire. L'ordre à longue portée des moments magnétiques n'est pas nécessaire, et le comportement caractéristique du magnétisme moléculaire apparaît même lorsque la molécule est très diluée. C'est une différence notable face aux aimants conventionnels. On peut ainsi dissoudre un SMM dans un solvant diamagnétique et il montrera toujours cette propriété. Cette lente relaxation de l'aimantation donne lieu à un phénomène d'hystérésis, similaire à ceux observés avec les aimants conventionnels, mais ici d'origine moléculaire : il devient donc possible de stocker de l'information dans une seule molécule <sup>1,2,3</sup>.

Les SMMs combinent les avantages de l'échelle moléculaire, et des propriétés quantiques qui vont avec, aux propriétés magnétiques classiques des aimants macroscopiques conventionnels. Ils possèdent ainsi un grand éventail de propriétés quantiques. Leur propriétés magnétiques couplées à leur monodispersité font d'elles des candidates prometteuses au stockage d'information à haute densité, ainsi que, en raison de leur long temps de cohérence, un modèle d'ordinateur quantique <sup>4,5</sup>.

## 2 Origine du Nom

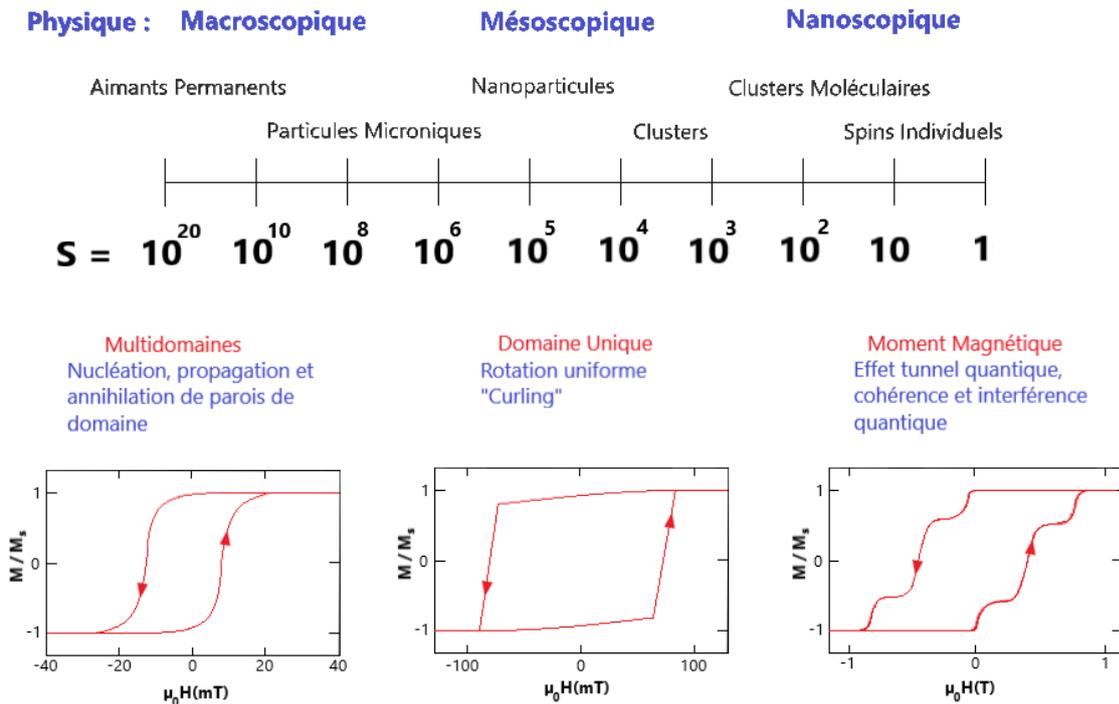


FIGURE 1 – Différentes échelles en fonction du spin total  $S$ .

Il existe différentes échelles de taille, allant du macroscopique au nanoscopique, en fonction du nombre de moments magnétiques possédés par la structure. Dans le domaine macroscopique apparaissent les aimants permanents. Tous les moments sont bien rangés dans des domaines appelés domaines de Weiss, et séparés par des parois de domaine. Le matériau est alors dit ferromagnétique si tous ces spins magnétiques contribuent positivement à une aimantation nette, ferrimagnétique si une partie des spins se soustrait à l'aimantation nette, ou encore antiferromagnétique si les moments des spins alignés et anti-alignés se compensent complètement. En réduisant maintenant la taille de l'objet, les parois disparaissent progressivement jusqu'à une certaine taille, typiquement de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, où la structure est si petite qu'il ne peut plus y avoir de parois. Cette échelle est connue sous le nom de "monodomaine" ou "domaine unique". Tous les moments magnétiques de la structure sont alors alignés. En réduisant encore la taille du système, passant alors à quelques nanomètres, les moments magnétiques de ce monodomaine deviennent de plus en plus important et commencent à gouverner les propriétés magnétiques. Si le système est suffisamment petit apparaît alors un régime quantique. C'est le domaine du spin individuel qui ne peut être décrit qu'au travers de la mécanique quantique<sup>4,5,6</sup>.

Concernant la mécanique du retournement de l'aimantation. A l'échelle macroscopique, l'origine de l'hystérésis magnétique dans un matériel ferromagnétique, se base sur le mouvement des parois de ces domaines magnétiques (nucléation de domaine, propagation et annihilation de parois de domaine). Lorsque le système est plus petit, de l'ordre du monodomaine, émergent les nanoparticules paramagnétiques. L'origine de leur hystérésis est due à des mécanismes plus simples comme la rotation uniforme du moment magnétique de la particule qui s'aligne avec le champ appliqué. Enfin si le système est suffisamment petit, de l'ordre du nanomètre, des phénomènes quantiques apparaissent comme l'effet tunnel par exemple<sup>4</sup>.

C'est ici que les aimants moléculaires trouvent leur place. Dans leur cas, l'hystérésis est due au long temps de relaxation. Si la température est inférieure à la température de blocage (en-dessous de cette dernière le matériel ne peut changer l'orientation de son moment magnétique, il est alors dit "bloqué"), on observe de brèves relaxations dues à l'effet tunnel. Ce sont d'ailleurs ces brèves relaxations qui provoquent les marches et les sauts dans la courbe d'hystérésis. Le but ici est d'avoir un domaine magnétique suffisamment petit pour que des phénomènes quantiques puissent entrer en jeu. Il a donc été choisi de prendre comme taille celle d'une molécule, soit quelques ångströms. D'où le nom d'aimant monomoléculaire. Le comportement magnétique de l'aimant se trouve dans une seule molécule et est, comme dit dans l'introduction, isolé de tout environnement extérieur. Bien que cela ne soit pas entièrement vrai puisqu'il a été prouvé qu'il est nécessaire que la molécule possède son champ de ligand afin d'avoir une lente relaxation de l'aimantation. Ceci est encore plus vrai pour les SIMs. Ces derniers, que l'on peut nommer aimants mono-ioniques en français, sont une sous-division des SMMs dans laquelle le terme de spin électronique émane d'un seul centre magnétique. Son nom peut encore induire en erreur. L'ion seul n'est pas ici suffisant au comportement. Ici aussi le champ de ligand est une condition vitale à la lente relaxation de l'aimantation. Tous les SIMs sont en réalité moléculaires<sup>5,7</sup>.

### 3 Intérêts

Les aimants sont très prisés dans le stockage d'information. En effet, la très grande majorité des informations digitales contenues dans les disques durs, sont stockées par l'intermédiaire de particules magnétiques. D'où l'intérêt, pour les industriels, d'augmenter la densité d'information stockable, c'est-à-dire augmenter le nombre de bits d'information dans une région donnée. Pour ce faire, la taille de chaque particule magnétique doit être la plus petite possible. Cette taille limite d'un élément de mémoire est fournie par la taille superparamagnétique. En-dessous de cette dernière, l'information ne peut être stockée, l'aimantation fluctuant trop librement. Ceci a lieu à température ambiante (soit 300 kelvins) pour des particules d'une taille de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Cependant, de plus petites particules peuvent être utilisées à plus faible température ou en utilisant l'apparition d'effets quantiques. Les SMMs peuvent en effet avoir des propriétés similaires à celles des aimants si on se place à suffisamment basse température. Chaque molécule peut donc être considérée comme une particule magnétique très petite, idéale pour mettre en place de meilleurs dispositifs de stockage d'informations. De plus, afin qu'elles se comportent de la même façon, les particules doivent avoir la même taille, d'où la nécessité d'utiliser des ensembles de particules identiques. En effet, les propriétés des particules magnétiques augmentent exponentiellement avec la taille, ce qui fait qu'une faible différence dans la taille des particules peut induire d'importantes différences de propriétés. C'est un des avantages des SMMs face aux nano-particules composées de métaux, d'alliages métalliques ou d'oxydes métalliques : la taille uniforme. Ils possèdent également d'autres avantages. Outre leur bonne solubilité dans les solvants organiques, leurs ligands périphériques sont suffisamment modifiables pour en faire des films minces<sup>16</sup>, ou les attacher à des surfaces ou à des polymères, *etc.* Le challenge est donc de développer des SMMs à haute température<sup>1</sup>.

Ce n'est cependant pas l'unique défi. L'autre challenge, allant de pair avec celui-ci, serait de pouvoir faire des mesures magnétiques suffisamment sensibles pour l'échelle d'une molécule (le nanomètre). Il faudrait pouvoir détecter le retournement de spin dans un seul atome, ou molécule, afin de l'utiliser pour stocker de l'information et ainsi augmenter les capacités de stockage. Il faut donc un dispositif répondant aux changements extrêmement fins du champ magnétique. Le plus sensible à l'heure actuelle est le SQUID. Le composant principal du SQUID étant un anneau supraconducteur dont la sensibilité dépend de sa surface, il est nécessaire d'avoir la superficie la plus faible possible. C'est ce qui a amené à l'élaboration des nano-SQUID, où il est également question de diminuer la capacité électrique des jonctions de Josephson<sup>17</sup>.

Un autre intérêt serait des les utiliser dans le domaine de la spintronique moléculaire. Cette dernière combine les idées de trois disciplines récentes, la spintronique, l'électronique moléculaire et l'informatique quantique. L'idée est de manipuler les spins et les charges d'appareils électroniques contenant une ou plusieurs molécules. l'avantage principal d'utiliser des molécules organiques est que leurs faibles interactions spin-orbite et hyperfine tendent à préserver une cohérence de spin avec le temps et la distance bien supérieure à celle des métaux ou semi-conducteurs conventionnels. Le principal but est de contrôler intégralement l'initialisation, la manipulation et la lecture des états de spin de la molécule et d'effectuer des opérations quantiques basiques. Plusieurs procédés existent, comme le transistor de spin moléculaire, le spin valve moléculaire, ou encore le dispositif multi-dot moléculaire<sup>5,18</sup>.

## 4 La physique des aimants monomoléculaires

### 4.1 Modèle du spin géant

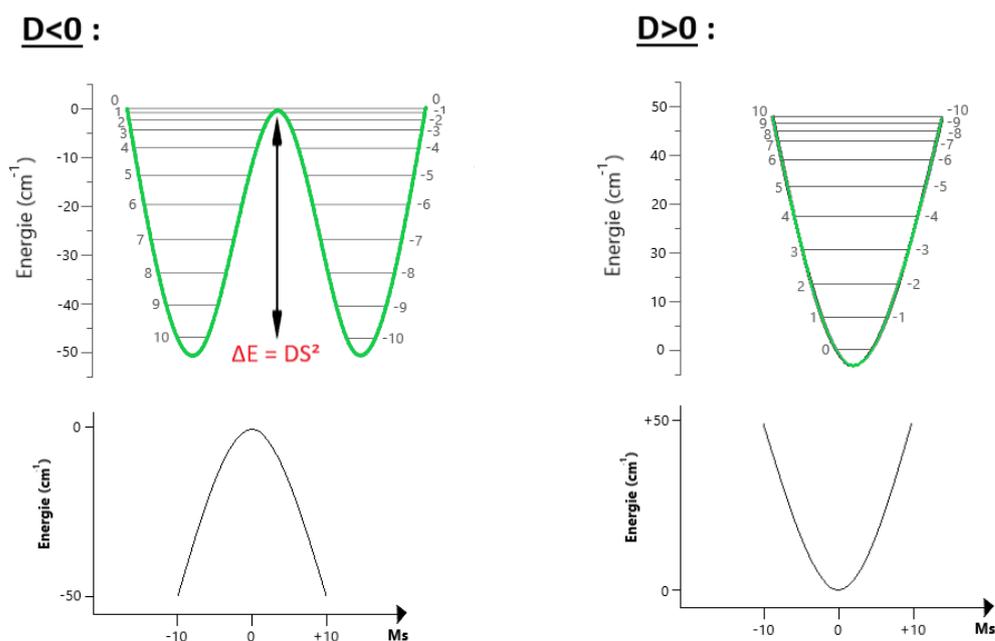


FIGURE 2 – Visualisation du signe de D sur la forme du double puits quantique.

Nous nous servirons ici des premiers aimants monomoléculaires, découverts en 1993,  $Mn_{12}$  et  $Fe_8$ , afin d'expliquer la lente relaxation de l'aimantation de ces composés<sup>1,4,5,9,10</sup>.

En principe, un hamiltonien multi-spin peut être obtenu en prenant en compte toutes les interactions d'échanges et les anisotropies magnétiques de chaque ion. Néanmoins, l'espace de Hilbert étant très grand ( $10^6$ ) et les constantes de couplage pas très bien connues, le modèle du spin géant est souvent utilisé pour d'écrire de façon efficace l'état fondamental<sup>19</sup>. On obtient ainsi l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B\mu_0\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (1)$$

Où  $S_x$ ,  $S_y$  et  $S_z$  sont les composantes de l'opérateur de spin,  $D$  et  $E$  les constantes d'anisotropie magnétique, mesurée par résonance paramagnétique électronique à haute fréquence (HF-EPR). Les deux premiers termes de cet hamiltonien décrivent l'anisotropie magnétique. Cet hamiltonien

est dominé par le premier terme qui provient du modèle d'Ising et montre un axe facile suivant  $z$ . Le second donne les axes transverses difficiles. Enfin le dernier décrit l'énergie Zeeman associée à l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$ . Les états de spin excités ainsi que les termes d'anisotropie d'ordres supérieurs sont ici négligés par besoin de simplicité. Dans le cas des SMMs, le terme d'anisotropie axiale  $D$  est négatif et un axe d'aimantation facile est présent le long de  $S_z$ .  $D$  doit en effet être négatif afin de stabiliser l'état de spin, le modèle d'Ising créant ainsi une barrière énergétique pour le renversement de l'aimantation, c'est-à-dire une barrière entre les spins up et down. En effet à faible température l'aimantation est stabilisée parallèlement ou anti-parallèlement à un axe donné et cette d'énergie devra être surmonter durant son retournement. Comme représentée sur la Figure 2, c'est dû au fait que  $D$  soit négatif que l'état fondamental  $M_s = \pm 10$  soit ainsi dégénéré, séparant les spins up et down, et obtenant une bistabilité. Si  $D$  était positif alors il y aurait un unique état fondamental  $M_s = 0$ , plus de barrière énergétique, et la molécule perdrait sa bistabilité.

Ainsi l'énergie potentielle prend la forme d'un double puits<sup>20</sup> (Fig. 2), où les niveaux  $M_s = \pm 10$  ont la plus faible énergie, à champ extérieur nul. Afin de renverser l'aimantation, le spin doit surmonter une barrière de potentielle  $\Delta E(S_z) = |D| S_z^2$ . En-dessous apparaissent les tracés des 21 différents états en fonction du nombre quantique  $M_s$ . Une parabole est obtenue, inversée ou non suivant le signe de  $D$ . Ceci est dû au fait que ce soit le premier terme de type Ising qui domine l'hamiltonien. La taille maximale de la barrière est la différence d'énergie entre l'état fondamental et le dernier état excité :

$$\Delta E = | E(M_s = 0) - E(M_s = \pm 10) | = 100 | D | \quad (2)$$

Soit une barrière d'environ 67 kelvins pour  $Mn_{12}$  et 25K pour  $Fe_8$ .

## 4.2 Retournement de l'aimantation

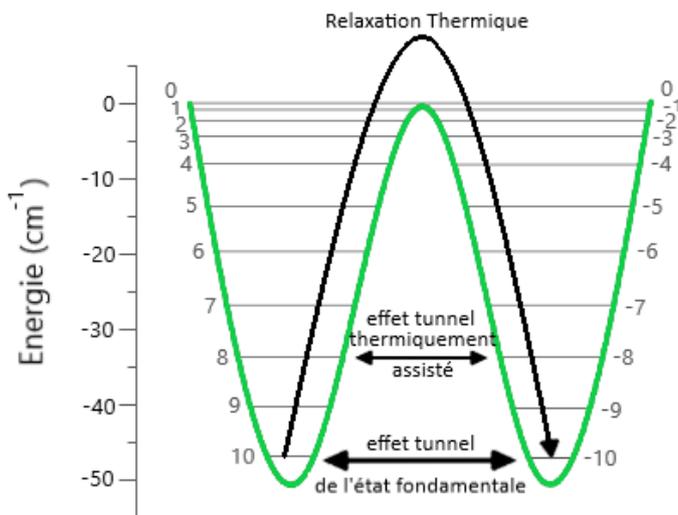


FIGURE 3 – Différentes façons de retourner l'aimantation.

Il existe différentes façons pour le spin de traverser cette barrière énergétique<sup>1,2,4,5,10</sup>, comme affiché sur la figure ci-dessus (Fig. 3).

La première est la manière classique : par relaxation thermique. A très faible température, quelques dixièmes de kelvin, seul l'état fondamental d'énergie la plus faible est peuplé. Les phonons donnent accès par agitation thermique aux niveaux d'énergies supérieures. Ainsi une température suffisamment grande permet de traverser la barrière classiquement, soit, d'une façon imagée, sauter au-dessus de cette dernière. Or, comme dit précédemment, la taille de la barrière est proportionnelle au carré du spin total  $S$ . Donc en augmentant le spin total de la molécule, on augmente la taille de la barrière et on rend ainsi impossible un retournement de l'aimantation à plus haute température, ce qui est souhaité pour stocker de l'information. Ce n'est néanmoins pas simple. En effet, augmenter le spin nécessite l'augmentation de la taille des molécules, ce qui est contraignant en soi car une petite taille est préférable afin de stocker un maximum d'information. De plus, l'augmentation de la taille des molécules entraîne une forte augmentation de la symétrie et donc la perte de leur anisotropie<sup>21</sup>, caractéristique essentielle au bon fonctionnement des aimants moléculaires.

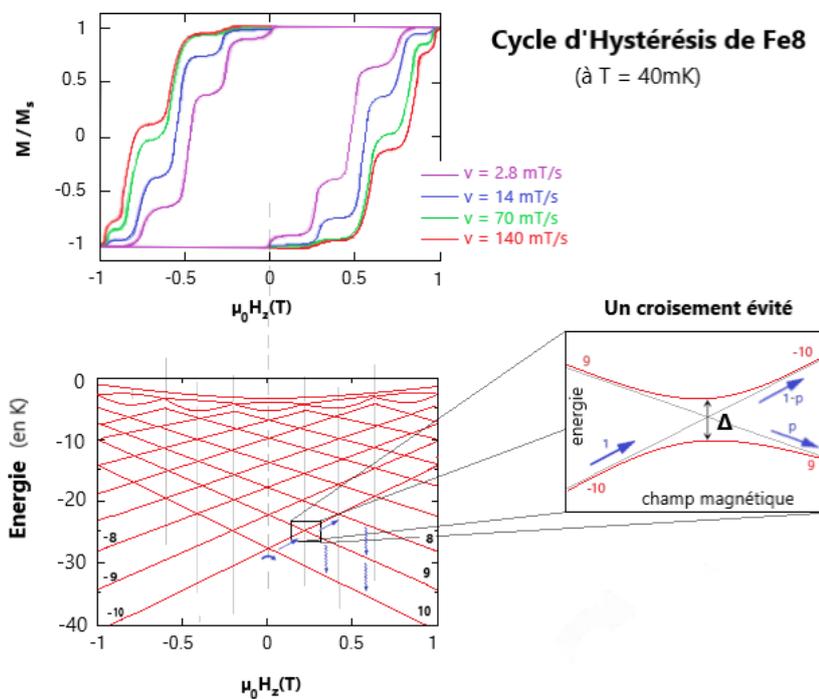


FIGURE 4 – Courbe d'hystérésis du composé  $Fe_8$  et représentation d'un croisement évité.

La seconde est par effet tunnel quantique, et ne dépend pas de la taille de la barrière. En effet, la taille du système est suffisamment petite pour que l'aimantation puisse se renverser par effet tunnel. Comme observé sur la figure ci-dessus (Fig. 4), le cycle d'hystérésis de l'aimantation du composé  $Fe_8$  n'est pas lisse. Des sauts, ou marches, sont observés à intervalles réguliers dans la courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Ces marches correspondent à une augmentation brève et importante du renversement de l'aimantation. Telle augmentation a lieu lorsque l'énergie coïncide avec un des niveaux d'énergie de l'autre partie du double puits. Pour ces valeurs d'énergie, l'effet tunnel de l'aimantation est permise, on observe donc une augmentation nette de la vitesse de relaxation, causant ainsi un saut brutal dans la courbe d'hystérésis. On trace les énergies présentes dans la figure n°4 en fonction du champ suivant  $z$ , c'est-à-dire suivant l'axe facile, et on obtient un diagramme de Zeeman<sup>22</sup> (deuxième graphique de la figure 4). A gauche sont représentés les spins up, dont l'énergie est croissante en fonction du champ, et à droite les down, d'énergie décroissante.

On observe des croisements des énergies. Ces croisements sont la cause des sauts soudains du cycle d'hystérésis de l'aimantation, et signifient que le système quantique possède deux états (up et down) avec la même énergie, il est donc dit *dégénéré*. En réalité, ces énergies ne se croisent pas réellement, on appelle cela des *croisements évités*, cela signifiant que l'on a une levée de dégénérescence, due aux termes transverses de l'anisotropie magnétique, ou aux champs transverses extérieurs. Dans un croisement évité, l'état de spin a une probabilité  $P$  de passer par effet tunnel à l'état d'en face et ainsi retourner l'aimantation créant ainsi une marche. Chaque croisement dans le second graphique de la figure 4 correspond à une marche du premier graphique. Comme cet état a une probabilité  $P$  de tunnel, il a donc une probabilité  $P - 1$  de rester dans son état et continuer jusqu'au prochain croisement jusqu'à ce que l'aimantation se soit entièrement retournée. Cette probabilité  $P$  est donnée par :

$$P(m, m') = 1 - \exp \left[ \frac{-\pi \Delta^2}{4\hbar g \mu_B \mu_0 |m - m'| dH_z/dt} \right] \quad (3)$$

Où  $\Delta$  est le gap du croisement évité comme montré sur la figure n°4,  $m$  et  $m'$  vles deux nombres quantiques du croisement évité,  $\hbar$  la constante de Planck,  $g$  le facteur de Landé,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr,  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide, et enfin  $dH_z/dt$  la vitesse du balayage. Cette transition non adiabatique entre les deux états d'un système à deux états fut en premier lieu discuté par Landau, Zener et Stückelberg. Elle porte le nom d'effet tunnel Landau-Zener (ou *Landau-Zener tunneling* en anglais).

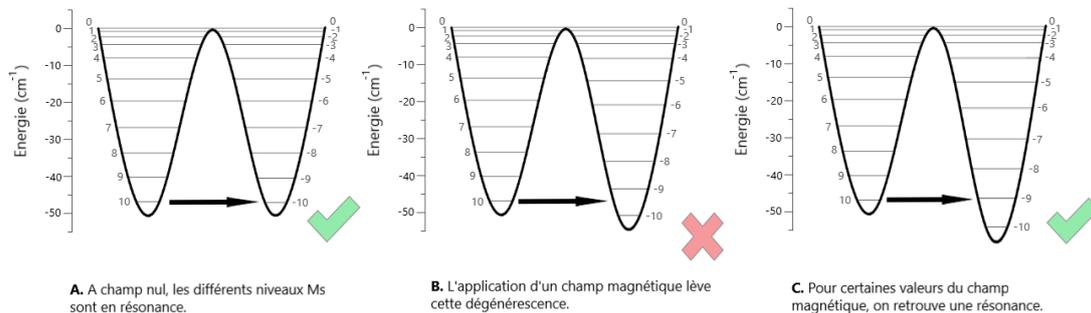


FIGURE 5 – Double puits quantique pour différentes valeurs de champ magnétique longitudinal.

Ce modèle permet de comprendre qualitativement le cycle d'hystérésis observé plus haut. Pour un champ magnétique  $H_z$  fortement négatif, à très faible température, toutes les molécules sont sur l'état  $M_s = -10$ . En augmentant progressivement le champ magnétique, le premier changement apparaît lorsque la région  $\Delta(-10, 10)$  est atteinte, lorsque  $H_z$  est proche de zéro. Apparaît alors une probabilité  $P(m, m')$  de passer par effet tunnel de l'état  $M_s = -10$  à l'état  $M_s = +10$ . Il est à noter que plus la vitesse de balayage du champ magnétique est rapide moins la probabilité de tunnel est importante. A l'inverse, plus le gap  $\Delta$  est grand, plus la probabilité est grande. Ainsi, si  $\Delta(-10, 10)$  est faible alors la probabilité pour le spin de rester sur l'état  $-10$  est très élevée. Le moyen d'échapper à cet état sera lorsque le champ approchera de la région  $\Delta(-10, 9)$ , où il y aura une probabilité  $P(-10, 9)$  d'effet tunnel, permettant de passer à l'état  $M_s = +9$ . Comme ce dernier est un état excité, les molécules sur cet état vont se désexciter vers l'états  $M_s = +10$  en émettant un phonon. Et ainsi de suite jusqu'à ce que toutes les molécules soient sur l'état  $M_s = +10$ . C'est l'inversion de l'aimantation.

En effet, comme il est possible de le voir sur la figure n°5, montrant le schéma de l'énergie potentielle d'un aimant moléculaire pour un champ magnétique passant de  $H_z = 0$  à  $H_z = nD/G\mu_B$ , où  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 10, l'effet tunnel de l'aimantation n'est présent que lorsque les états sont en résonance, c'est-à-dire lorsque les niveaux d'énergie de chacun des puits sont alignés.

Un champ magnétique appliqué cette fois-ci dans le plan  $xy$  ajuste le splitting  $\Delta(m, m')$  à travers les composantes  $S_x$  et  $S_y$  de l'opérateur de spin des termes Zeeman qui ne commutent pas avec l'hamiltonien de spin. lorsqu'on trace  $\Delta(-10, 10 - n)$ , où  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 10, en fonction du champ magnétique transverse, des oscillations de même fréquence (0.4T) apparaissent. Une symétrie (ou parité) apparaît selon que  $n$  soit paire ou impaire, les maxima des  $n$  paires correspondant aux minima des  $n$  impaires et vice-versa. Ces oscillations sont expliquées de manière semi-classique par des interférences constructrices ou destructrices des phases quantiques de spin (phase de Berry) de deux chemins tunnels possibles.

## Références

1. (en) Geoge Christou, Dante Gatteschi, David N. Henrickson et Roberta Sessoli, "Single-Molecule Magnets Reviews", *MRS Bulletin*, 2000 (DOI 10.1557/mrs2000.226).
2. Olga Iasco, "Aimants moléculaires à base de clusters polymétalliques : synthèse, structures cristallines et études des propriétés magnétiques", Université Claude Bernard, Lyon I, juin 2013.
3. (en) Dante Gatteschi, Roberta Sessoli et Andrea Cornia, "Single molecule magnets based on iron (III)", *Royal Society of Chemistry*, 1999 (DOI 10.1039/A908254I).
4. (en) Wolfgang Wernsdorfer, "Molecular quantum spintronics using Single-Molecule Magnets", *Nature Materials*, 2008 (DOI 10.1038/nmat2133).
5. (en) Wolfgang Wernsdorfer, "Molecular nanomagnets towards molecular spintronics", *International Journal of Nanotechnology*, février 2010 (DOI 10.1504/IJNT.2010.031732).
6. (en) Michel Verdaguer et Françoise Villain, "How molecules become magnetic ... and the resulting wonderland", Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris VI, France.
7. Michel Verdaguer, Anne Bleuzen, Rodrigue Lescouëzec, Valérie Marvaud et Cyrille Train, « (Nano)magnétisme moléculaire », *L'Actualité chimique*, 2005.
8. (en) Emmanuel Terazzi, Cyril Bourgogne, Richard Welter, Jean-Louis Gallani, Daniel Guillon et Guillaume Rogez, « Single Molecule Magnets with Mesomorphic Lamellar Ordering », *Angewandte Chemie International Edition*, 2007 (DOI 10.1002/anie.20070446).
9. (en) W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, D. N. Hendrickson, C. Boskovic et G. Christou, « Spin-parity dependent tunneling of magnetization in single-molecule magnets », American Physical Society (APS), *Physical reviews*, 2002 (DOI 10.1103/PhysRevB.65.180403, lire en ligne [archive])
10. (en) Dr. Joris van Slageren, « Introduction to Molecular Magnetism », Université de Stuttgart
11. (en) Daniel N. Woodruff, Richard E. P. Winpenny et Richard A. Layfield, « Chemical Review : Lanthanide Single-Molecule Magnets », *ACS Publication*, 2013 (DOI 10.1021/cr400018q).
12. (en) Simon G. McAdams, Ana-Maria Ariciu, Andreas K. Kostopoulos, James P.S. Walsh et Floriana Tuna, « Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides : Design considerations and new advances in the context of quantum technologies », *ScienceDirect*, 2017 (DOI 10.1016/j.ccr.2017.03.015).
13. (en) Shang-Da Jiang, Bing-Wu Wang, Hao-Ling Sun, Zhe-Ming Wang et Song Gao, « An Organometallic Single-Ion Magnet », *Journal of the American Chemical Society*, 2011 (DOI 10.1021/ja200198v).
14. (en) Conrad A. P. Goodwin, Fabrizio Ortu, Daniel Reta, Nicholas F. Chilton et David P. Mills, « Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvins in dysprosocenium », *Nature*, août 2017 (DOI 10.1038/nature23447).
15. (en) Dr. Fu-Sheng Guo, Dr. Benjamin M. Day, Yan-Cong Chen, Prof. Dr. Ming-Liang Tong, Akseli Mansikkamäki et Prof. Dr. Richard A. Layfield, « A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit », *Angewandte Chemie International Edition*, juin 2017 (DOI 10.1002/anie.201705426).
16. (en) Massimiliano Cavallini, Massimo Facchini, Cristiano Albonetti et Fabio Biscarini, « Single Molecule Magnets : from thin films to nano-patterns », *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008 (DOI 10.1039/B711677B).
17. (en) R. Russo, E. Esposito, C. Granata, A. Vettoliere, M. Russo, C. Cannas, D. Peddis et D. Fiorani, « Magnetic Nanoparticle Characterization Using Nano-SQUID based on Niobium Dayem Bridges », *ScienceDirect*, 2012 (DOI 10.1016/j.phpro.2012.06.162).

18. (en) ShangDa Jiang, Karin Goß, Christian Cervetti et Lapo Bogani, « An introduction to molecular spintronics », *Science China Chemistry*, 2012.
19. (en) W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, D. N. Hendrickson, R. Tiron et G. Christou, « Spin-Spin Cross Relaxation in Single-Molecule Magnets », American Physical Society (APS), *Physical reviews*, 2002 (DOI 10.1103/PhysRevLett.89.197201).
20. Michel Verdaguer et Cyrille Train, « La molécule, précurseur du solide magnétique », *Laboratoire CIMM*, 2000.
21. (en) Muralee Murugesu, Malgorzata Habrych, Wolfgang Wernsdorfer, Khalil A. Abboud et George Christou, « Single-Molecule Magnets : A Mn<sup>2+</sup> Complex with a Record S = 5/2 Spin for a Molecular Species », *Journal of the American Chemical Society (JACS)*, 2004 (DOI 10.1021/ja0316824).
22. (en) Wolfgang Wernsdorfer, Núria Aliaga-Alcade, David N. Hendrickson et George Christou, « Exchange-biased quantum tunneling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets », *Nature*, 2002 (DOI 10.1038/416406a).
23. (en) En-Che Yang, Nicholas Harden, Wolfgang Wernsdorfer, Lev Zakharov, Euan K. Brechin, Arnold L. Rheingold, George Christou et David N. Hendrickson, « Mn<sup>4+</sup> Single-Molecule Magnets with a planar diamond core and S=9 », *ScienceDirect*, 2003 (DOI 10.1016/S0277-5387(03)00173-6).
24. (en) Kasper S. Pedersen, Daniel N. Woodruff, Jesper Bendix et Rodolphe Clérac, "Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism : Chap.5 : Experimental Aspects of Lanthanide Single-Molecule Magnet", WILEY-VCH, 2015 (ISBN 9-783-52733-526-8).
25. (en) *Molecular magnetism* by Olivier Kahn, VHC, New York, 1993
26. (en) George Christou, James H. Rudy Professor of Chemistry, "Several new Single-Molecule Magnets discovered", *Indiana University*, March 27, 2000.
27. (en) Lecture notes in Single-Molecule Magnets, given by Prof. Chundnoxsy, *Lehman College, CUNY*, Prof. Kent, *New York University*, Dr. Waldmann, *University of Bern*, March 12, 2006, <http://www.physics.nyu.edu/kentlab/APSTutorial.html>.
28. (en) Lecture notes in Single-Molecule Magnets, *National Physical Laboratory*, March 25, 2010.
29. (en) Olga Kazakova, Carol Webster, Alexandre Tzalenchuk, "Metrological Challenges of Nanomagnetism", *National Physical Laboratory (UK)*, ISSN 1744-0491, October 2005.
30. (vidéo) Molecular Quantum Spintronics using single-molecule magnets, par Wolfgang Wernsdorfer, sur youtube.
31. (en) Peidong Yang (UC Berkeley), "Chemistry of Nanostructured Materials" *World Scientific Publishing*, Hong Kong, 2003.
32. (fr) *Hommage à Olivier Kahn*, Magnétisme Moléculaire, coord. Michel Verdaguer, Juin 2001.