



**HAL**  
open science

# Étude RMN du système de spins quantiques CuHpCl

Martin Clémancey

► **To cite this version:**

Martin Clémancey. Étude RMN du système de spins quantiques CuHpCl. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT: . tel-00006399

**HAL Id: tel-00006399**

**<https://theses.hal.science/tel-00006399>**

Submitted on 7 Jul 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée par

**Martin CLÉMANCEY**

pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité : Physique

## Étude RMN du système de spins quantiques CuHpCl

Soutenue le 30 avril 2004 devant la commission d'examen :

L. P. Lévy, Président  
P. Carretta, Rapporteur  
F. Mila, Rapporteur  
O. Piovesana  
H. Mayaffre  
C. Berthier

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Spectrométrie Physique  
CNRS-UJF, Grenoble



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction au magnétisme quantique</b>	<b>9</b>
1.1 Les liquides de spins . . . . .	9
1.1.1 Systèmes unidimensionnels . . . . .	10
1.1.2 Systèmes bidimensionnels . . . . .	12
1.2 Effets du champ magnétique . . . . .	12
1.2.1 Fermeture du gap . . . . .	12
1.2.2 Ordre tridimensionnel induit . . . . .	13
1.2.3 Plateaux d'aimantation . . . . .	14
1.3 Les interactions non symétriques . . . . .	15
1.3.1 Définitions et ordre de grandeur . . . . .	15
1.3.2 Effets de ces interactions . . . . .	15
<b>2 Le composé CuHpCl : revue expérimentale</b>	<b>19</b>
2.1 CuHpCl un modèle d'échelle de spins . . . . .	19
2.1.1 Aimantation . . . . .	19
2.1.2 Structure de CuHpCl . . . . .	20
2.1.3 Chemins d'échange pressentis . . . . .	20
2.2 Des signatures expérimentales ... . . . .	23
2.2.1 L'état fondamental singulet et le gap de spin . . . . .	23
2.2.2 Le régime entre $H_{c1}$ et $H_{c2}$ . . . . .	23
2.2.3 La phase polarisée . . . . .	25
2.2.4 L'instabilité tridimensionnelle : "phase 3D" . . . . .	26
2.2.5 Diagramme de phases . . . . .	28
2.3 ... avec quelques fausses notes . . . . .	28
2.3.1 Un système non unidimensionnel ? . . . . .	29
2.3.2 Le modèle magnétique en question. . . . .	29

2.3.3	Comportement près de $H_{c1}$ . . . . .	30
2.4	Objectifs de ce travail . . . . .	30
<b>3</b>	<b>La Résonance Magnétique Nucléaire</b>	<b>33</b>
3.1	Les principes généraux de la RMN . . . . .	33
3.1.1	L'effet Zeeman . . . . .	33
3.1.2	Détection de la résonance . . . . .	34
3.2	Les interactions en RMN du solide : spectroscopie et effets statiques . .	36
3.2.1	Les interactions hyperfines magnétiques . . . . .	36
3.2.2	L'interaction hyperfine électrique . . . . .	38
3.2.3	L'interaction noyau-noyau . . . . .	41
3.2.4	Spectroscopie : récapitulatif . . . . .	42
3.3	Les mécanismes de relaxation : $T_1$ et $T_2$ . . . . .	42
3.4	Techniques expérimentales . . . . .	45
3.4.1	La RMN par impulsion, les échos de spins et la transformée de Fourier . . . . .	45
3.4.2	Le cas des spectres larges . . . . .	48
3.4.3	Une technique de double résonance : POTSYS . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Techniques expérimentales et présentation des échantillons</b>	<b>55</b>
4.1	La RMN . . . . .	55
4.1.1	Le champ magnétique $\vec{H}_0$ . . . . .	55
4.1.2	Le spectromètre RMN . . . . .	56
4.2	Cryogénie . . . . .	59
4.3	Aimantation . . . . .	61
4.3.1	Dispositif expérimental pour les mesures d'aimantation . . . . .	61
4.3.2	Mesure de couple : cas des mono-cristaux . . . . .	62
4.3.3	Mesure de force : cas des poudres . . . . .	64
4.4	Présentation de CuHpCl et de son dérivé deutéré . . . . .	64
4.4.1	Structure cristallographique . . . . .	65
4.4.2	Forme des échantillons, orientation des axes cristallographiques .	67
4.4.3	Mesures du facteur g par Résonance Électronique de Spin (RPE)	70
4.4.4	Spectres RMN et orientation dans le champ . . . . .	71
4.5	Corrections de champ démagnétisant . . . . .	72
4.5.1	Origine du champ démagnétisant . . . . .	72
4.5.2	Calcul du champ local . . . . .	72

4.5.3	Calcul numérique des corrections de champ démagnétisant . . .	74
4.5.4	Ordre de grandeur de ces corrections . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Résultats expérimentaux sur l'échelle de spin deutérée</b>	<b>77</b>
5.1	État des lieux . . . . .	77
5.2	Premiers résultats : spectres du deutérium selon l'orientation $[1, 1, \bar{1}]$ . .	79
5.2.1	Spectres en température à 7.75 Teslas . . . . .	79
5.2.2	Détermination des couplages quadrupolaires des raies A et B . .	79
5.2.3	Variation en température des déplacements hyperfins . . . . .	85
5.2.4	Spectres en fonction du champ à 50 mK selon $[1, 1, \bar{1}]$ . . . . .	87
5.2.5	Mise en évidence d'une composante transverse de l'aimantation	89
5.3	Vérification de l'hypothèse : spectres du proton et du deutérium selon l'orientation $c^*$ . . . . .	92
5.3.1	Spectres du proton sur l'échantillon normal . . . . .	92
5.3.2	Spectres du deutérium sur l'échantillon deutéré . . . . .	95
5.4	Discussion sur l'apparition de l'aimantation transverse . . . . .	107
5.4.1	Organisation du champ transverse : simulations . . . . .	107
5.4.2	Comportement du champ alterné dans CuHpCl . . . . .	112
5.4.3	Origines du champ alterné . . . . .	115
5.5	Phase 3D . . . . .	117
5.5.1	Limites de la phase 3D . . . . .	117
5.5.2	Phase commensurable ou incommensurable ? . . . . .	119
5.5.3	Nature de la transition, étude du paramètre d'ordre . . . . .	121
5.5.4	Discussion sur la nature de cette phase 3D . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Mesures d'aimantation sur l'échantillon deutéré</b>	<b>127</b>
6.1	Premières mesures : rotation à 400mK . . . . .	127
6.2	Comportement autour de $\theta = 90^\circ$ . . . . .	129
6.3	Observation de l'aimantation transverse sur les mesures d'aimantation .	131
6.4	Couple et aimantation transverse alternée ? . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Les couplages magnétiques dans CuHpCl : une étude à travers des composés dérivés</b>	<b>135</b>
7.1	Modification du ligand . . . . .	136
7.2	Le " dimère chimique " . . . . .	137
7.3	Les nouveaux composés . . . . .	139
7.3.1	MMCuHpCl . . . . .	139

---

7.3.2	DMCuHpCl . . . . .	141
7.3.3	Conclusions sur l'architecture générale et locale de ces nouveaux composés . . . . .	142
7.4	Mesures magnétiques sur ces nouveaux composés . . . . .	143
7.4.1	Mesures de susceptibilité . . . . .	143
7.4.2	Mesures d'aimantation . . . . .	144
7.4.3	Mesures RMN . . . . .	147
7.5	Conclusion . . . . .	151
	<b>Conclusion</b>	<b>153</b>

# Introduction

Cette thèse s'inscrit d'abord dans la continuité de l'étude du système de spins quantiques  $\text{CuHpCl}$ , longtemps considéré comme une réalisation modèle d'échelle de spins  $1/2$  à  $2$  montants. L'intérêt pour ces systèmes se situe au confluent de plusieurs "sous-thématiques" au sein du domaine, plus large, des systèmes d'électrons fortement corrélés : le magnétisme quantique et ses états fondamentaux nouveaux, les transitions de phase quantiques, ainsi que la supraconductivité non-conventionnelle. Ces thèmes seront développés dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Historiquement, les premiers travaux sur  $\text{CuHpCl}$  avaient mis en évidence la présence d'un état fondamental non-magnétique avec un gap de spin (1994-1996). Cet état fondamental "liquide de spins" avait pu être converti en un état fondamental d'aimantation non-nulle, par l'application d'un champ magnétique. En vertu des chemins d'échange magnétique considérés comme les plus probables, le composé avait été identifié comme une échelle de spins. Il faut dire que les propriétés magnétiques de  $\text{CuHpCl}$  étaient en accord quantitatif avec les théories sur ces échelles. Dans un deuxième temps, l'étude par RMN (1997-1998) a permis d'explorer entièrement le diagramme de phase température - champ magnétique de  $\text{CuHpCl}$ , caractérisant ainsi les différentes phases s'articulant autour des points critiques quantiques. Ensuite, des mesures de chaleur spécifique puis de RMN (1998-2000) ont mis en évidence l'existence d'une phase magnétique ordonnée, avec de fortes présomptions pour une distorsion de réseau plus ou moins corrélée à la transition de phase magnétique. Enfin, une étude de diffusion inélastique de neutrons (2001) a remis en cause la hiérarchie des couplages magnétiques justifiant le modèle d'échelle de spins. Cet historique sera détaillé dans le deuxième chapitre.

L'objectif initial de cette thèse était de clarifier la nature exacte de l'ordre magnétique tridimensionnel ainsi que la présence d'une distorsion structurale qui lui était éventuellement associée. Pour ce faire, l'étude d'un monocristal de  $\text{CuHpCl}$  deutéré sélectivement a été décidée. Les chapitres 3 et 4 détailleront les techniques expérimentales employées ainsi que les caractéristiques importantes des échantillons étudiés.

Dans un deuxième temps, il était envisagé d'étudier d'autres composés de type échelle pour faire la part entre le comportement générique d'une échelle sous champ magnétique et les éventuelles spécificités de  $\text{CuHpCl}$ . Cependant, nos premières mesures de RMN sur  $\text{CuHpCl}$  deutéré ont rapidement révélé des phénomènes bien plus complexes que ceux prévus par les théories. Ces mesures ont aussi mis à jour certaines insuffisances dans les analyses antérieures des résultats de RMN. Nous avons donc été

amenés à approfondir l'étude RMN du système deutéré, dont l'ensemble des résultats fait l'objet du chapitre 5, le coeur de cette thèse. Ces mesures RMN ont été étayées par des mesures d'aimantation, décrites dans le chapitre 6.

Enfin, le chapitre 7 rapporte les premiers résultats obtenus sur des composés dérivés de  $\text{CuHpCl}$ , dont nous avons suscité la synthèse afin de répondre aux questions soulevées entre-temps par l'étude de neutrons et la remise en cause du modèle d'échelle.

La conclusion du manuscrit rappellera les nouveaux résultats apportés par cette thèse : le caractère commensurable de la phase magnétique, la probable absence de distorsion de réseau, et surtout la révélation d'une aimantation alternée, désormais parfaitement caractérisée en fonction du champ magnétique et de la température. L'accent sera aussi mis sur les implications de nos résultats quant aux interactions magnétiques responsables de l'aimantation alternée et au modèle magnétique à appliquer à  $\text{CuHpCl}$ .

# Chapitre 1

## Introduction au magnétisme quantique

Les systèmes de spins quantiques sont ceux pour lesquels la valeur du spin  $S$  est petite ( $1/2, 1$ ) maximisant l'effet des fluctuations quantiques. Ils sont le plus souvent de faible dimensionnalité (faible coordination) et présentent des couplages antiferromagnétiques. Une de leurs propriétés remarquable est de présenter pour bon nombre d'entre eux un état fondamental singulet, séparé des premiers états excités triplets par un gap d'énergie. Cet état, appelé communément liquide de spin [Mila 00, Rice 01, Lhuillier 01], ne possède que des corrélations spin-spin à très courte portée<sup>1</sup>, et respecte l'invariance par translation et par rotation, à la différence de l'état ordonné de Néel qui brise ces deux symétries.

Dans ce chapitre nous allons rappeler les conditions d'existence et les propriétés de cet état fondamental dans les systèmes 1D et 2D. Nous envisagerons ensuite l'application d'un champ magnétique qui a pour effet premier de détruire le gap de spin. Nous terminerons par une discussion sur l'effet d'interactions non symétriques supplémentaires pouvant contribuer à la perturbation de cet état fondamental.

### 1.1 Les liquides de spins

L'existence d'un état fondamental liquide de spins dans un modèle décrit par un Hamiltonien de Heisenberg est assujettie à trois types de considérations. D'abord la "taille" du spin joue un rôle capital puisque les aspects quantiques se feront d'autant plus sentir que le spin sera petit, nous nous placerons ici dans les cas les plus favorables (spins  $1/2$  et  $1$ ). Ensuite le signe et la portée de l'interaction seront évidemment déterminants et nous supposerons être dans les cas les plus fréquents d'interaction antiferromagnétique entre premiers et seconds voisins. Enfin la dimensionnalité du système magnétique sera un facteur déterminant car les fluctuations quantiques seront d'autant plus efficaces que la coordination du système de spins sera petite.

---

<sup>1</sup>Décroissance exponentielle de la fonction de corrélation spin-spin en fonction de la distance.

### 1.1.1 Systèmes unidimensionnels

L'exemple le plus fameux de ce type d'état fondamental est la chaîne de spin 1, dont les propriétés ont été prévues par Haldane en 1983 [Haldane 83a, Haldane 83b] et vérifiées expérimentalement quatre ans plus tard [Renard 87, Regnault 94]. Les propriétés remarquables de ce système tranchent avec celles de la chaîne de spin 1/2 qui bien que ne présentant pas d'ordre à longue distance présente des fonctions de corrélations qui décroissent en loi de puissance<sup>2</sup>. L'état fondamental peut être vu comme un liquide de fermions sans spin, qui ne présente pas de gap dans ses excitations. On parle de liquide de Luttinger (LL).

Néanmoins dans les systèmes quasi-unidimensionnels de spin demi-entier l'introduction d'une alternance de l'interaction ou de la frustration peut induire une transition vers un état liquide de spin. Citons par exemple les systèmes de chaînes alternées tels que  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [Bonner 83] et  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  [Yamauchi 99] (figure 1.1), et des systèmes possédant des interactions antiferromagnétiques frustrantes  $J_1$  et  $J_2$  entre premiers et seconds voisins qui développent un caractère de liquide de spins lorsque le rapport  $J_2/J_1$  devient supérieur à 0,24. Par exemple, le modèle introduit par Majumdar et Gosh [Majumdar 96] dans lequel  $J_2 = 0,5J_1$  peut être résolu exactement : un tel système possède un gap et l'état fondamental est le produit de singulets sur les dimères adjacents. Le passage en  $J_2/J_1 = 0,24$  définit un point critique quantique séparant cet état fondamental liquide de spin de celui de la chaîne de spin 1/2 qui est sans gap [Rice 01, Lhuillier 01]. Enfin il faut citer les systèmes de type spin-Peierls, fondés sur une chaîne de spins 1/2 où la formation de singulets est associée à une dimérisation due à l'interaction spin-phonon. Un des systèmes le plus étudié récemment a été le composé  $\text{CuGeO}_3$  [Boucher 96, Fagot-Revurat 98, Horvatić 99].

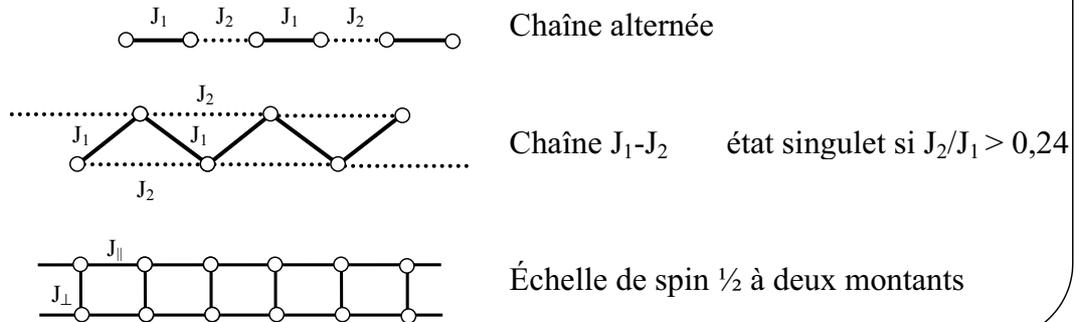
Un autre type de système 1D ayant connu un grand développement théorique et expérimental est celui des échelles de spin 1/2 [Rice 01, Dagotto 96, Dagotto 99] (figure 1.1). Une échelle de spin est formée de  $n$  chaînes de spins 1/2 couplées entre elles par un (ou plusieurs) couplage(s) antiferromagnétique(s) transverse(s). Pour  $n$  pair, elles se comportent comme un liquide de spin avec un gap vers les premières excitations triplets, et pour  $n$  impair comme un liquide de Luttinger (équivalent à une chaîne de spin 1/2). Ceci a pu être vérifié expérimentalement dans les composés dérivés des cuprates  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ , prototypes d'échelles à deux et trois montants [Azuma 94]. La formation d'un gap dans le cas d'une échelle à deux montants est aisément décrite dans la limite du couplage fort ( $J_\perp \gg J_\parallel$ )<sup>3</sup>. En revanche, dans la limite du couplage faible,  $J_\perp \ll J_\parallel$ , l'existence d'un gap et sa dépendance linéaire en  $J_\perp$  sont plus surprenantes et requièrent des descriptions plus élaborées.

Une des motivations de nombreuses études théoriques menées sur les échelles a été la possibilité d'induire une forme de supraconductivité en dopant en trous ces échelles [Tsunetsugu 94]. La supraconductivité a effectivement été découverte sous forte

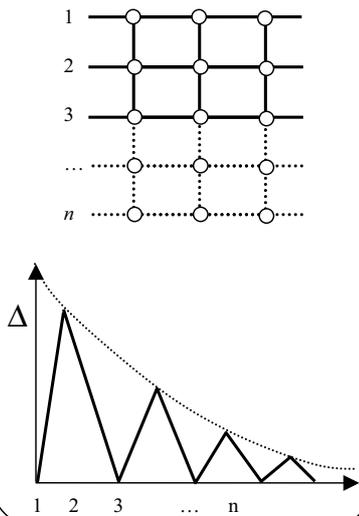
<sup>2</sup>Il est à noter que l'anisotropie de l'échange joue aussi un rôle capital puis que la chaîne d'Ising s'ordonne à  $T = 0$  et non la chaîne XY ou Heisenberg

<sup>3</sup>On est proche du système de dimères isolés pour lequel le gap vaut  $J_\perp$ .

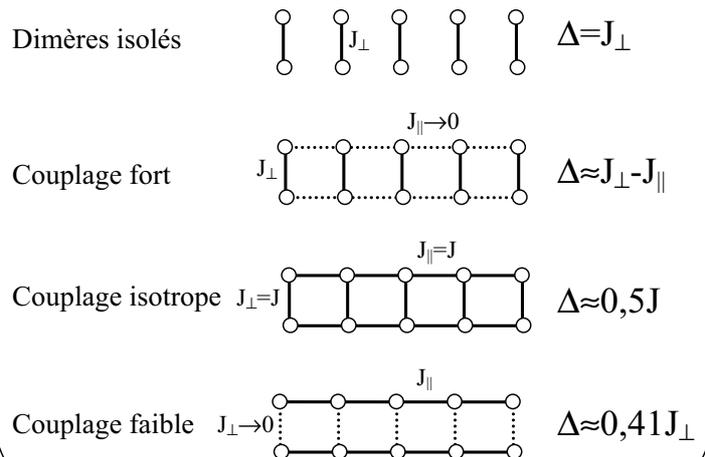
**Exemples de systèmes 1D avec gap de spin (S=1/2)**



**Échelles à  $n$  montants et gap de spin**



**Échelles à 2 montants : couplage et gap**



**Exemple de système 2D avec gap de spin (S=1/2)**

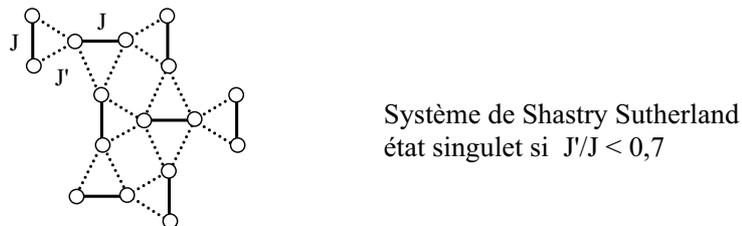


FIG. 1.1 – Exemples de systèmes 1D et 2D de spin 1/2 présentant un gap de spin.

pression (3.5 GPa) dans le composé  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  qui contient une échelle dans sa structure [Uehara 96, Nagata 97]. C'est un sujet évidemment très débattu mais qui n'entre pas dans le cadre de cette thèse.

### 1.1.2 Systèmes bidimensionnels

Le cas des systèmes bidimensionnels est beaucoup plus vaste et reste encore largement méconnu faute de traitements théoriques aussi performants qu'à une dimension<sup>4</sup>. Cependant il est clair que l'augmentation de la dimensionnalité du problème joue en défaveur des fluctuations quantiques. Par exemple un des rares traitements exacts à deux dimensions est celui du problème d'Ising [Ising 25] sur un réseau carré [Onsager 44, Onsager 49] qui s'ordonne à une température non nulle. Le problème équivalent en couplages Heisenberg ne s'ordonne qu'à température nulle. À 2D la situation est donc naturellement plus favorable à un état ordonné de type Néel mais comme à 1D l'introduction de la frustration va pouvoir favoriser un état fondamental à dégénérescence multiple de type liquide de spin. À deux dimensions il devient pertinent de raffiner la classification au sein des liquides de spins. Tous obéissent aux propriétés essentielles à savoir un état de type singulet avec des fonctions de corrélations spin-spin qui décroissent exponentiellement mais ce sont les corrélations entre les paires formant les singulets qui vont distinguer certains systèmes d'autres. En effet, à une dimension il y a toujours une corrélation importante entre les dimères dans la description résonante de l'état fondamental. On qualifie ces systèmes de cristaux de valence. De tels systèmes existent aussi à 2D<sup>5</sup> mais ils peuvent être distingués des "vrais" liquides de spins dans lesquels les fonctions de corrélation entre dimères décroissent aussi exponentiellement. Concrètement, il existe peu de réalisations physiques de "vrais" liquides de spin présentant un gap magnétique,  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  [Regnault 90] en serait un exemple. La plupart des systèmes Kagomé ou pyrochlore possèdent une phase magnétique à basse température, ou sont formés de spin  $S$  assez élevés.

## 1.2 Effets du champ magnétique

### 1.2.1 Fermeture du gap

Les échelles de spins 1/2 à deux montants de même que tous les systèmes liquides de spin, présentent un grand intérêt lorsqu'on les soumet à un champ magnétique suffisamment intense pour atteindre le champ critique  $g\mu_B H_c = \Delta_0$ ,  $\Delta_0$  étant la valeur minimale du gap<sup>6</sup> entre l'état fondamental singulet et la première bande d'excitations. En l'absence d'interaction mélangeant les états triplet et singulet, c'est à cette valeur de  $H$  précise que la bande d'excitation triplet commence à se peupler (figure 1.2). S'il

<sup>4</sup>On peut voir pour une revue [Lhuillier 01].

<sup>5</sup>Par exemple on peut citer les systèmes  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [Taniguchi 95] et  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [Kageyama 99], formant pour le second un réseau de Shastry Sutherland [Shastry 81] : figure 1.1.

<sup>6</sup>En champ nul.

s'agit d'un système quasi-unidimensionnel, la nouvelle phase qui apparaît développe des corrélations à longues portées, et à suffisamment basse température, cette phase peut se décrire comme un liquide de Luttinger. Dans le cas des échelles, cette description a été donnée par Chitra et Giamarchi [Chitra 97]. Le cas de l'échelle de spin peut également se ramener à celui d'une échelle unidimensionnelle de spin 1/2 de symétrie XXZ [Tachiki 70, Chaboussant 98a, Mila 98]. Dans les deux traitements on s'attend à observer des divergences du taux de relaxation  $1/T_1$  à basse température.

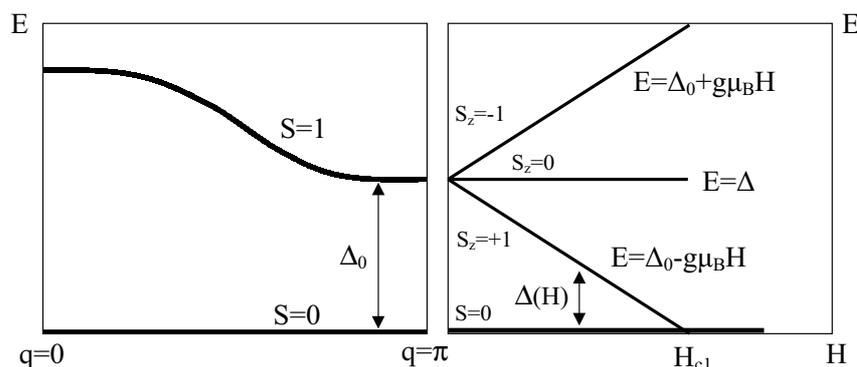


FIG. 1.2 – À gauche : dispersion des excitations  $S=1$ , dans la limite de couplage fort, en champ nul :  $\epsilon(q) = J_{\perp} - J_{\parallel} \cos q$ , la dispersion est liée à la propagation de l'échange le long des montants ( $J_{\parallel}$ ). À droite : l'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence des états triplets  $S=1$ . Le champ referme le gap. Le point  $H = H_{c1}$  pour lequel le gap est nul, est un point critique quantique.

### 1.2.2 Ordre tridimensionnel induit

Généralement, le système n'étant pas parfaitement uni ou bi-dimensionnel, les couplages transverses induisent entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  une phase ordonnée, correspondant à un ordre antiferromagnétique perpendiculaire au champ appliqué. Lorsque l'on augmente le champ, la composante suivant la direction du champ augmente de plus en plus et finit par être complètement saturée. Cet ordre induit sous champ à partir d'un liquide de spin a intéressé très tôt les théoriciens en particulier dans les systèmes de dimères faiblement couplés, comme  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [Bonner 83]. Plus récemment le composé  $\text{TlCuCl}_3$  a attiré une grande attention [Oosawa 99, Rüegg 03]. En particulier la transition à  $H_{c1}$  y a été décrite comme une condensation de Bose-Einstein (BEC) [Nikuni 00]. Cette notion de BEC avait du reste été déjà discutée dans le contexte des chaînes de spin 1 [Affleck 91] et pour la transition de phase induite sous champ pour des échelles couplées [Giamarchi 99]. Ces théories prédisent une variation de la température de transition en  $T_c = (H - H_c)^{\frac{2}{3}}$ . Cependant la validité et l'universalité de cette description a été récemment mis en question, car elle suppose une isotropie

des courbes de dispersion de magnons [Matsumoto 04, Nohadani 03]. Nous donnons ici une version imagée de cette condensation de Bose entraînant l'apparition d'une aimantation alternée dès lors que l'on commence à peupler le système de magnons, tirée de T. Momoi et K. Totsuka [Momoi 00]. Considérant uniquement les états de basse énergie que constituent le singulet  $S = 0$  et le triplet  $S_z = +1$ , on considère un pseudo spin  $1/2$  fabriqué à partir de la superposition cohérente de ces deux états quantiques.

$$|\Phi, \Theta\rangle = e^{i\Phi/2} \sin(\Theta/2) |0\rangle + e^{-i\Phi/2} \cos(\Theta/2) |\uparrow\uparrow\rangle \quad (1.1)$$

avec  $|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

Dans la phase désordonnée la valeur de  $\Phi$  est aléatoire. Par contre, les pseudo-vecteurs  $\vec{\Omega} = (\cos \Phi \sin \Theta, \sin \Phi \sin \Theta, \cos \Theta)$ , en présence d'ordre à longue distance superfluide, prennent tous la même phase  $\Phi$  et si l'on prend les valeurs moyennes des composantes des spins :

$$\langle \Phi, \Theta | S_+^1 | \Phi, \Theta \rangle = -\frac{1}{2\sqrt{2}} e^{i\Phi/2} \sin \Theta \quad (1.2)$$

$$\langle \Phi, \Theta | S_+^2 | \Phi, \Theta \rangle = +\frac{1}{2\sqrt{2}} e^{i\Phi/2} \sin \Theta \quad (1.3)$$

$$\langle \Phi, \Theta | S_z^{1(2)} | \Phi, \Theta \rangle = \frac{1}{4} e^{i\Phi/2} (1 + \cos \Theta) \quad (1.4)$$

On constate bien l'apparition d'une composante transverse alternée ordonnée à longue distance qui se rajoute à la composante longitudinale.

### 1.2.3 Plateaux d'aimantation

Un phénomène ayant récemment attiré l'attention dans le magnétisme quantique est celui des plateaux d'aimantation (à 1 ou 2 dimensions). Imaginons un système présentant une phase liquide de spin. Au-delà du champ  $H_{c1}$ , l'aimantation va croître avec le champ. Dans certains cas, l'aimantation, au lieu de croître de manière monotone, va présenter des paliers (plateaux) pour des valeurs fractionnaires simples ( $1/3, 1/2, \dots$ ) de l'aimantation à saturation. L'existence d'un plateau d'aimantation est soumis à un critère, non-suffisant, dû à Oshikawa [Oshikawa 97a, Oshikawa 00]. Ce critère stipule que  $n(S - m)$  doit être entier (où  $S$  est la valeur du spin,  $n$  le nombre de spin dans la superstructure, et  $m$  l'aimantation moyenne par spin).

De nombreuses prévisions théoriques de ces plateaux d'aimantation existent. Un système d'échelle de spin  $1/2$  à  $3$  montants devrait présenter un plateau au tiers de l'aimantation à saturation [Cabra 97], une échelle frustrée à  $2$  montants devrait de même présenter un plateau à la moitié de l'aimantation à saturation [Honecker 00].

Une des réalisations expérimentales de ces plateaux d'aimantation est le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ([Onisuka 00, Kodama 02b], [Miyahara 03] et références incluses).

## 1.3 Les interactions non symétriques

Un autre phénomène apparu récemment dans le magnétisme quantique est l'importance d'interactions non-symétriques, autorisant les transitions entre états  $S = 0$  et  $S = 1$ , comme les tenseurs  $\bar{g}$  alternés et l'interaction Dzyaloshinsky-Moriya (DM).

### 1.3.1 Définitions et ordre de grandeur

L'alternance des tenseurs  $\bar{g}$  apparaît dès lors que les deux sites couplés présentent une dissymétrie. Ce ne serait pas le cas d'un site dupliqué par une translation de réseau ou une opération de symétrie. En revanche si les deux sites sont chimiquement différents le phénomène a toute les chances d'exister. Dans ce cas les tenseurs  $\bar{g}_1$  et  $\bar{g}_2$  peuvent s'écrire :

$$\bar{g}_1 = \bar{g}_m + \bar{g}_s \quad \text{et} \quad \bar{g}_2 = \bar{g}_m - \bar{g}_s$$

$\bar{g}_m$  représente la partie moyenne des tenseurs.

$\bar{g}_s$  représente la partie alternée des tenseurs.

L'interaction de DM est une interaction qui prend la forme  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ . De part sa définition cette interaction doit vérifier  $\vec{D}_{ij} = -\vec{D}_{ji}$  ce qui conduit à son annulation si les deux sites se correspondent par inversion. Le vecteur  $\vec{D}$  a un ordre de grandeur donné par Moriya [Moriya 60] relié à l'anisotropie du tenseur  $\bar{g}$ ,  $\delta g/g$  et au couplage  $J$  entre les spins :

$$D \sim 2J\delta g/g$$

Par ailleurs  $\vec{D}$  doit obéir à certaines règles de symétrie (règles de Moriya) que l'on peut résumer ainsi. En appelant O le centre du segment AB reliant les deux spins :

- Si le plan perpendiculaire à AB passant par O est un plan miroir, alors  $\vec{D}$  appartient à ce plan.
- Si un plan contenant AB est un plan miroir, alors  $\vec{D}$  est perpendiculaire à ce plan.
- Si il existe un axe de rotation d'ordre 2 perpendiculaire à AB en O, alors  $\vec{D}$  est perpendiculaire à cet axe.
- Si AB est un axe de rotation d'ordre  $n$ , alors  $\vec{D}$  est parallèle à AB.

### 1.3.2 Effets de ces interactions

Ces deux phénomènes produisent une aimantation alternée perpendiculaire au champ appliqué, qui dans le cas de la chaîne de spin 1/2 comme Cu(Benzoate) induit un gap en fonction du champ appliqué [Dender 97, Affleck 99, Oshikawa 97b, Oshikawa 99]. L'existence d'un tenseur alterné a également donné naissance à une aimantation transverse alternée dans le composé de Haldane  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  [Chiba 91]. Plus récemment, cet effet de champ alterné provoqué par un tenseur  $\bar{g}$  alterné et une interaction intra dimère a été étudié en détail dans le composé bidimensionnel  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)$  par la RMN du Bore [Kodama 03b]. Cette étude montre une violente augmentation de la

composante alternée de l'aimantation, perpendiculaire au champ appliqué, à basse température, et qui augmente d'abord linéairement avec le champ dans la phase liquide de spin puis plus rapidement lorsqu'une composante de l'aimantation longitudinale commence à apparaître. Une explication quantitative a pu en être donnée par S. Miyahara *et al.* [Miyahara 04]. Nous allons reprendre ici les éléments essentiels de son calcul en les simplifiant.

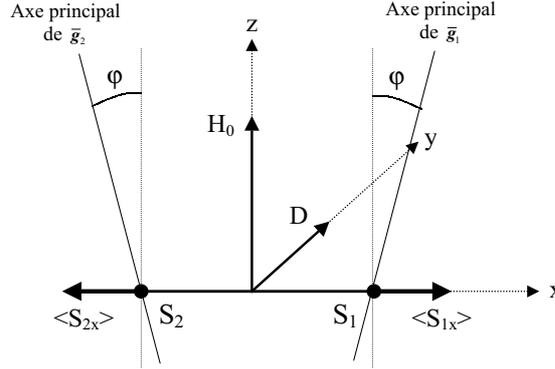


FIG. 1.3 – Géométrie de l'aimantation transverse pour un dimère de spin ( $S_1, S_2$ ), soumis à un champ statique  $H_0$ , et aux effets des interactions DM ( $D$ ) et de tenseur  $\bar{g}$  alterné.

Considérons un dimère de spin 1/2 contenu dans le plan  $xy$  et aligné le long de  $x$ . Il est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + D_y(S_1^z S_2^x - S_1^x S_2^z) - (\bar{g}_1 \vec{H}) \vec{S}_1 - (\bar{g}_2 \vec{H}) \vec{S}_2 \quad (1.5)$$

Ici, les axes principaux des tenseurs  $\bar{g}_1$  et  $\bar{g}_2$  font un léger angle  $\phi$  et  $-\phi$  avec l'axe  $z$  (figure 1.3), de sorte qu'il existe une partie alternée dans les deux tenseurs  $g_s = g_1^{xz} = g_1^{zx} = -g_2^{xz} = -g_2^{zx}$ . La partie alternée du tenseur  $\bar{g}$  et l'interaction DM, mélangent l'état singulet et l'état triplet. En considérant un champ appliqué  $\vec{H} = [H \sin \theta, 0, H \cos \theta]$ , et en supposant  $g_s \frac{H}{J}, \frac{D}{J} \ll g_x \frac{H}{J} \ll 1$ , le calcul de perturbation montre l'existence d'une aimantation alternée, perpendiculaire au champ appliqué, telle que :

$$\begin{aligned} \langle S_1^x \rangle &= -\frac{g_s H \cos \theta}{\Delta} + \frac{D_y g_z H \cos \theta}{2\Delta^2} \\ \langle S_2^x \rangle &= -\langle S_1^x \rangle \\ \langle S_1^z \rangle &= +\frac{g_s H \sin \theta}{\Delta} - \frac{D_y g_x H \sin \theta}{2\Delta^2} \\ \langle S_2^z \rangle &= -\langle S_1^z \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

Puisque ces interactions mélangent l'état fondamental singulet et l'état triplet, on a l'apparition d'un gap, dû à l'anticroisement entre ces niveaux. Notons que Sakai et

---

Shiba [Sakai 94] ont également calculé numériquement l'existence d'une aimantation alternée à la fois en dessous de  $H_{c1}$ , entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , et au-delà d' $H_{c2}$  dans le système de Haldane NENP en présence d'un champ alterné.



# Chapitre 2

## Le composé CuHpCl : revue expérimentale

L'objectif de ce chapitre est de faire un bilan des propriétés magnétiques et structurales du composé  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  appelé plus couramment CuHpCl.

Ce composé est apparu en 1990 [Chiari 90] et s'est très vite imposé comme prototype de l'échelle de spins à petites valeurs de couplages offrant la possibilité de supprimer le gap de spin par un champ magnétique réalisable en laboratoire.

Nous rappellerons ici les principales propriétés de ce composé à travers les expériences marquantes qui ont permis d'établir le diagramme de phases (champ, température) caractéristique d'un système d'échelle de spins. Nous verrons ensuite que ce tableau séduisant est un peu terni par certaines expériences récentes qui remettent en cause le modèle adopté pour les couplages magnétiques. Ceci nous conduira naturellement à définir le contexte et les objectifs de ce travail.

### 2.1 CuHpCl un modèle d'échelle de spins

#### 2.1.1 Aimantation

La signature la plus caractéristique en faveur du modèle d'échelle de spins est sans doute la courbe d'aimantation à basse température (figure 2.1) [Chaboussant 97b, Chaboussant 97c]. Cette courbe révèle que le système a une aimantation nulle en dessous d'un champ  $H_{c1} = 7.5$  T puis développe une aimantation croissante jusqu'à un champ  $H_{c2} = 13.5$  T pour ensuite saturer au delà de ce champ. Cette courbe est en excellent accord avec un modèle magnétique d'échelle de spins<sup>1</sup> dans lequel les couplages auraient pour valeurs  $J_{\perp} = 13.2$  K et  $J_{\parallel} = 2.5$  K<sup>2</sup>.

Cette constatation était évidemment à confronter à la structure du composé pour essayer de comprendre l'origine chimique de ce modèle magnétique.

---

<sup>1</sup>Qui n'est pas forcément le seul modèle possible [Hammar 96].

<sup>2</sup>Ces valeurs de couplages ont été extraites des ajustement des courbes de susceptibilité [Chaboussant 97b, Hagiwara 00].

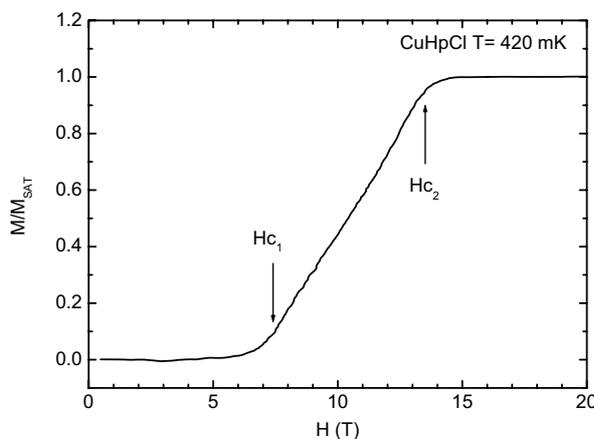


FIG. 2.1 – Aimantation à 420 mK du composé CuHpCl [Chaboussant 97b, Chaboussant 97c]. La courbe montre clairement l'existence de trois régimes.  $H < 7.5$  T l'état fondamental est non magnétique.  $7.5$  T  $< H < 13.5$  T l'aimantation croît avec  $H - H_{c1}$ .  $13.5$  T  $< H$  l'aimantation sature, le système est complètement polarisé.

### 2.1.2 Structure de CuHpCl

La structure sera présentée en détail plus loin mais il est ici utile d'en entrevoir certains aspects. Le motif de base du composé est constitué d'un dimère de cuivre<sup>3</sup>. Les deux atomes de cuivre sont liés à travers deux atomes de chlore. Par ailleurs chaque atome de cuivre est pris en pince par les atomes d'azote terminaux d'un cycle organique. Cette entité chimique est ensuite dupliquée en respectant les règles du groupe d'espace  $P2_1/c$  (figure 2.2). Du point de vue chimique il est notable que dans son arrangement tridimensionnel une liaison hydrogène s'établit entre deux dimères voisins (liaison  $H_2-Cl_1'$  ou  $Cl_1-H_2'$  par exemple). En effet le proton porté par un des deux atomes d'azote terminaux pointe en direction d'un des atomes de chlore du dimère voisin<sup>4</sup> : une liaison par échange chimique est donc fortement envisageable et relie les dimères préférentiellement selon la direction (1,0,1).

Vue sous cet angle la structure chimique du composé paraît fortement unidimensionnelle avec des dimères de cuivre liés entre eux selon une direction unique. De là à transposer cette vision au modèle magnétique, il n'y a qu'un pas.

### 2.1.3 Chemins d'échange pressentis

Transposer les aspects chimiques à la description magnétique est une tendance naturelle mais qui n'est pas sans danger. Il est ici très tentant de décrire le système magnétique comme des dimères (magnétiques) couplés entre eux selon une direction unique. C'est ce point de vue qui a été adopté non sans succès jusqu'à aujourd'hui

<sup>3</sup>Ce dimère chimique ne contient pas forcément le couplage magnétique principal.

<sup>4</sup>Direction (1,0,1) dans l'espace réel.

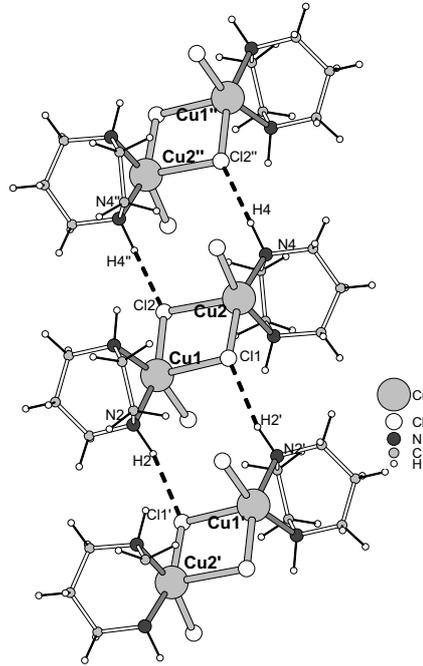


FIG. 2.2 – *Superposition des dimères de cuivre selon (1,0,1) dans CuHpCl.*

élevant CuHpCl au rang des composés dits "échelles de spins".

### "les barreaux"

Le couplage entre les deux atomes de cuivre du dimère est assuré par les deux atomes de chlore pontants. Le système chlore cuivre forme un ensemble pratiquement plan et dans lequel les angles  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$  sont proches de  $90^\circ$ . Cette propriété conduit à affaiblir fortement l'échange entre les deux atomes de cuivre qui sont pourtant assez proches<sup>5</sup>(3.42 Å). Pour être un peu plus précis il est utile de voir que chacun des ions  $Cu^{2+}$  du dimère se trouve au centre de la base d'une pyramide à base carrée (figure 2.3). Cette pyramide est formée à sa base par deux atomes d'azote et deux atomes de chlore, et elle possède un atome de chlore à son sommet (chlore apical). Les deux pyramides des deux ions cuivre constituant le dimère, sont inversées l'une par rapport à l'autre et ont une arête base-sommet commune.

La symétrie locale de chacun des cuivres est proche de  $C_s$  (plan  $yz$  miroir), l'électron non apparié de ces ions se trouve dans l'orbitale  $d_{xy}$  qui pointe sur les atomes de chlore et d'azote constituant la base de la pyramide.

Le couplage magnétique entre les ions de cuivre passe par l'intermédiaire des ions de chlore. La géométrie  $C_s$  des cuivres empêche un mélange de ses orbitales  $d_{xy}$ (en

<sup>5</sup>Dans les cuprates supraconducteurs on a typiquement  $Cu - \widehat{O} - Cu = 0^\circ$  et  $Cu - Cu = 3.8$  Å qui donne un couplage de l'ordre de 1500 K. Dans  $CuGeO_3$  on a  $Cu - \widehat{O} - Cu = 98^\circ$  et  $Cu - Cu = 2.94$  Å donnant un couplage de l'ordre de 150 K.

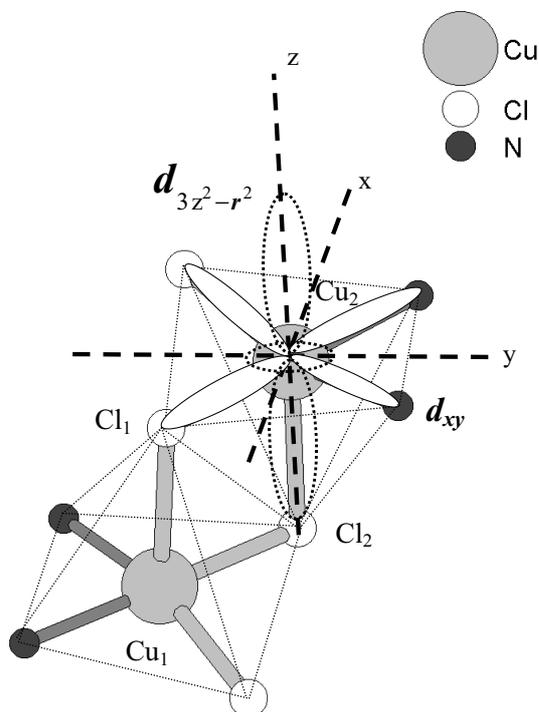


FIG. 2.3 – Géométrie des dimères de cuivre, et orientation des orbitales.

blanc sur la figure 2.3) et  $d_{3z^2-r^2}$  (en pointillé sur la figure 2.3), par conséquent le recouvrement entre les orbitales  $p$  du chlore apical et l'orbitale magnétique du cuivre est faible (il ne tient qu'à l'écart à la symétrie  $C_s$ ). Le couplage entre ces atomes est alors relativement faible. Il a été admis jusqu'à présent que le couplage résiduel était antiferromagnétique et restait le couplage principal du système<sup>6</sup> :  $J_{\perp}$ .

### "les montants"

Le point de vue "échelle de spin" consiste à considérer que le deuxième terme d'échange dans le système est médié par la liaison hydrogène c'est à dire que l'échange se propage le long d'un chemin Cu-N-H...Cl-Cu. Cette hypothèse conduit bien à un modèle d'échelle de spins puisque dans le dimère un cuivre n'est couplé qu'à son homologue des dimères voisins dans la seule direction de cette liaison hydrogène. Cet aspect des choses ne tient qu'au seul argument que l'existence de la liaison chimique suggère un bon recouvrement des orbitales entre les différents acteurs de la liaison et donc une possibilité d'échange. Il est cependant à noter que du point de vue des distances cette interaction se fait entre deux atomes distants d'environ 7 Å ce qui est loin d'être la seule possibilité de voisins à cette distance.

<sup>6</sup>Nous verrons que cette idée est remise en cause par certains auteurs et nous discuterons plus en détail ce problème dans le dernier chapitre.

## 2.2 Des signatures expérimentales ...

Le point fort de cette optique réside dans l'ensemble important d'expériences qui confortent ce modèle. Ces expériences ont permis de décrire les différentes régions du diagramme de phase (champ, température) en très bon accord avec la théorie.

### 2.2.1 L'état fondamental singulet et le gap de spin

La région bas champ d'un tel système est caractérisée par la présence d'un gap de spin rendant l'état fondamental non magnétique. Cet état fondamental singulet est séparé d'un continuum d'états excités (triplets) par un gap de spin qui est réduit proportionnellement au champ<sup>7</sup> :

$$\Delta(H) = \Delta_0 - g\mu_B H = g\mu_B (H_{c1} - H)$$

L'aspect non magnétique de l'état fondamental est déjà clair dans la mesure d'aimantation (figure 2.1). Il a été confirmé par des mesures de susceptibilité qui démontrent une chute de la susceptibilité à basse température d'autant plus précoce que le champ est faible [Hammar 96, Chaboussant 97b]. Pour un champ  $H = H_{c1}$  la susceptibilité ne s'annule plus à basse température (même si l'aimantation est toujours nulle).

Les aspects statiques et dynamiques de cette phase ont été explorés par résonance magnétique nucléaire sur les protons [Chaboussant 97a, Chaboussant 98b]. Le suivi des déplacements hyperfins de certaines raies a permis de retrouver le comportement vu par la susceptibilité. De plus l'étude de la relaxation nucléaire ( $1/T_1$ ) a pu clairement mettre en évidence l'existence du gap de spin et sa décroissance avec le champ. En effet la chute du taux de relaxation avec la température a pu être ajustée avec une loi exponentielle caractéristique d'un système comportant un gap d'excitations. La valeur extraite de ces ajustements montre clairement une variation linéaire du gap effectif avec le champ et une disparition de ce gap en  $H_{c1} = 7.5$  T (figure 2.4).

### 2.2.2 Le régime entre $H_{c1}$ et $H_{c2}$

Lorsque le champ a dépassé le premier champ critique l'état fondamental change de nature. Il y a une transition de phase mais pas induite par les fluctuations thermiques puisque cette transition aurait lieu à température nulle. Cette transition est provoquée ici par le champ magnétique et est de nature quantique : on a traversé un point critique quantique. En ce point critique le bas de la bande constituée par les états excités (triplets) est abaissé au niveau du fondamental singulet. Le gap d'excitations a disparu. Lorsque le champ augmente la bande de triplets se remplit progressivement : l'aimantation augmente. La création ou la destruction d'un triplet supplémentaire coûte une

---

<sup>7</sup>La configuration parallèle au champ ( $S_z = +1$ ) est stabilisée par celui-ci alors que l'énergie du singulet n'en dépend pas (figure 1.2).

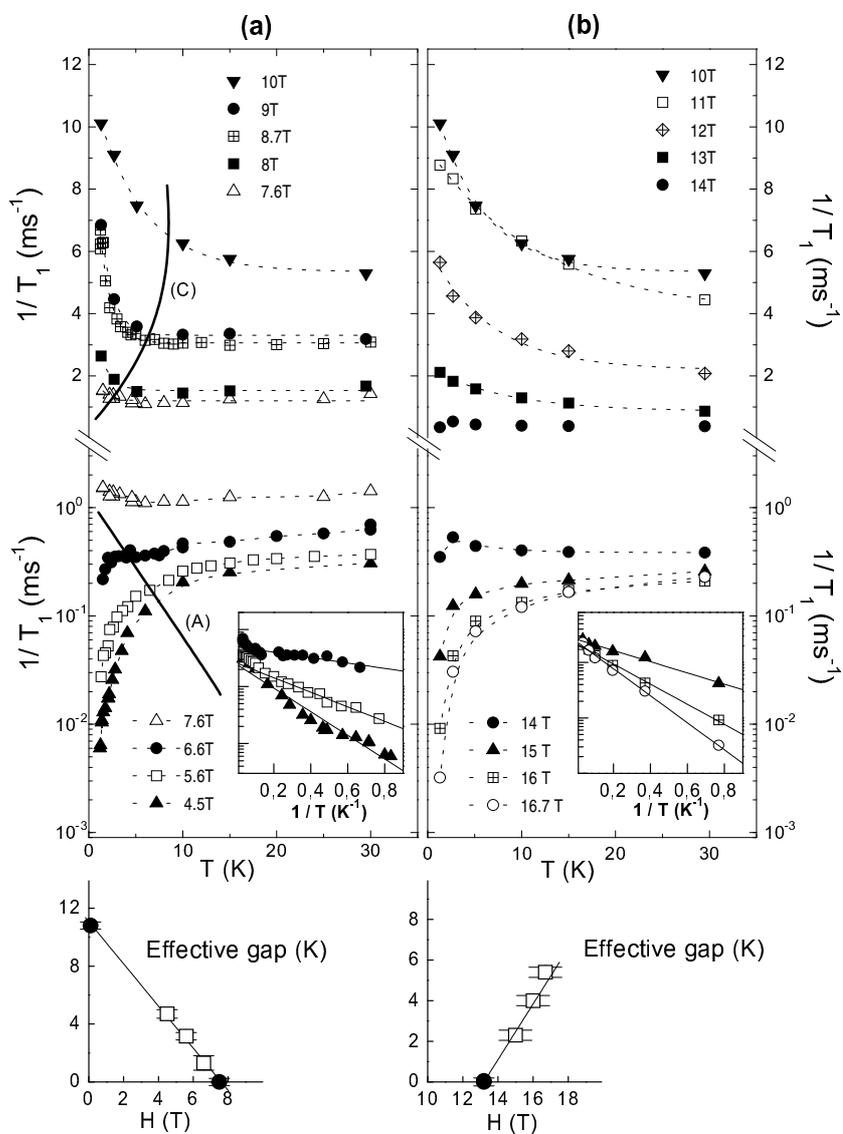


FIG. 2.4 – Mise en évidence des trois régimes fondamentaux du système par mesure du taux de relaxation nucléaire ( $1/T_1$ ) des protons (autour de  $H_{c1}$  : panneau a, et autour de  $H_{c2}$  : panneau b) [Chaboussant 98b].

énergie infiniment faible. Nous sommes donc en présence d'un système magnétique sans gap de spin. L'aimantation croît avec la population de triplets jusqu'à ce que la bande soit remplie.

Là encore les constatations expérimentales sont en excellent accord avec cette description. Que ce soit l'aimantation [Chaboussant 97b], les mesures de susceptibilité [Chaboussant 97c] ou celles de déplacement hyperfin par RMN [Chaboussant 98b], toutes s'accordent avec la description d'un système magnétique dont l'aimantation

est directement liée à la valeur de  $H - H_{c1}$ .

Concernant les excitations de cet état fondamental, les mesures de relaxation spin-réseau montrent que le régime change radicalement au passage du champ critique. En effet le taux de relaxation, qui à bas champ décroissait de manière exponentielle avec la température (gap de spin), exhibe ici une augmentation significative [Chaboussant 98b] (figure 2.4). Cette amplification de la relaxation ne peut pas être mise au crédit de la transition de phase qui existe à plus basse température (voir plus loin) car elle s'étend sur un domaine de température de l'ordre de  $5 T_c$  à  $10 T_c$  ce qui n'est pas réaliste pour un phénomène critique. En revanche ce comportement s'explique fort bien si l'on considère que le système est bien un système unidimensionnel sans gap. D'un point de vue théorique, lorsque le gap a été supprimé par le champ, le système est équivalent à une simple chaîne de spin XXZ [Mila 98] qui elle même peut être représentée par un système unidimensionnel de fermions sans spin (transformation de Jordan-Wigner). Le remplissage de la bande de fermions (potentiel chimique) est piloté par le champ : la bande est vide en  $H_{c1}$  et pleine en  $H_{c2}$ . Ce modèle qui relève de la théorie du liquide de Luttinger, prévoit une variation en  $T^{-\alpha}$  du taux de relaxation  $1/T_1$  ou l'exposant critique  $\alpha$  dépend du remplissage (donc du champ) et tend vers 0.5 si la bande est vide ( $H = H_{c1}$ ) [Chitra 97]. Les données expérimentales décrivent bien un tel comportement même si leur précision n'est pas suffisante pour extraire cet exposant critique.

Enfin reste la description de la relaxation au voisinage de  $H_{c1}$  qui reste quasiment indépendante de  $T$  jusqu'à basse température. Ce comportement ne peut pas être vu comme le prolongement du régime paramagnétique existant à plus haute température puisque par ailleurs la susceptibilité (ou le déplacement hyperfin) montre une déviation à ce régime vers 5 K. Un tel comportement a été considéré comme la signature du régime quantique critique dans lequel les fluctuations quantiques maintiennent la relaxation constante alors que les propriétés statiques révèlent la déviation du système à la description classique.

### 2.2.3 La phase polarisée

Lorsque le champ dépasse le second champ critique l'état fondamental est complètement peuplé de triplets. Le système est totalement polarisé. Il devient alors coûteux de détruire un triplet pour atteindre le premier état excité et ce d'autant plus que le champ s'éloigne de  $H_{c2}$ . Un nouveau gap est apparu dans le spectre du système. Ce gap dépend du champ :  $\Delta(H) = g\mu_B (H - H_{c2})$ .

Les mesures d'aimantation sont en accord avec cette description puisque l'on voit que celle-ci sature très nettement au dessus de 14 T. Ce résultat est confirmé (de façon moins nette) par l'évolution du déplacement hyperfin du proton qui à basse température cesse d'augmenter avec le champ pour amorcer une décroissance<sup>8</sup>.

Par ailleurs la RMN démontre ici la réapparition du gap dans les excitations du système. En effet le taux de relaxation retrouve un comportement caractéristique comme

---

<sup>8</sup>En fait entre 15 et 17 T la diminution du déplacement hyperfin n'est pas très claire [Chaboussant 98b, Chaboussant 98a].

celui observé en dessous de  $H_{c1}$ . L'ajustement des données a permis d'extraire la valeur du gap effectif qui est bien proportionnelle à  $(H - H_{c2})$  (figure 2.4).

### 2.2.4 L'instabilité tridimensionnelle : "phase 3D"

Pour que la description du diagramme de phase (champ, température) de CuHpCl soit complète il nous faut aborder l'instabilité de la phase sans gap décrite plus haut vis-à-vis d'une phase ordonnée à longue portée (3D). Cette transition, qui a lieu à basse température ( $T_c < 1$  K) et pour  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , a été observée lors de mesures de chaleur spécifique [Hammar 98, Calemczuk 99, Hagiwara 00].

Une telle transition n'est pas concevable dans un modèle purement unidimensionnel dans lequel le système ne pourrait pas s'ordonner jusqu'à température nulle. En revanche la prise en compte d'un couplage tridimensionnel  $J'$  inter échelles, quel qu'il soit, conduit à une instabilité. Bien évidemment, pour que ceci soit compatible avec le diagramme de phases existant, il est entendu que  $J'$  doit être petit en comparaison de  $J_{\perp}$ . Dans ce cas il est compréhensible que lorsque le gap de spin est apparu le système qui est condensé dans un liquide de singulets n'est plus sensible à ce couplage. En revanche dans une zone où le gap de spin n'existe plus la seule échelle d'énergie qui pilote le système est la température. Si celle-ci est suffisamment abaissée le couplage  $J'$  peut pleinement s'exprimer et l'instabilité apparaît. Tout ceci est en plein accord avec les observations puisque cette "phase 3D" n'est observée qu'entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  et que la température critique maximale n'excède pas 0.8 K ce qui représente plus d'un ordre de grandeur en dessous de la valeur du gap en champ nul.

La nature de ce couplage tridimensionnel est toujours sujet à débat. Pour déstabiliser une chaîne unidimensionnelle il existe deux voies largement explorées sur d'autres systèmes. La première est la piste magnétique qui considère un couplage magnétique transverse responsable d'une mise en ordre magnétique tridimensionnelle (antiferromagnétisme par exemple). La deuxième voie consiste à prendre en compte un couplage magnéto-élastique. Dans ce cas l'instabilité est de type spin-Peierls avec une distorsion structurale dont le coût énergétique est compensé par l'ouverture d'un gap dans le spectre d'excitations<sup>9</sup>.

Dans le cas qui nous préoccupe, qui est bien unidimensionnel mais un peu plus compliqué qu'une chaîne, les deux aspects ont été envisagés théoriquement. Une version magnéto-élastique du problème a été proposée par Calemczuk et Poilblanc [Calemczuk 99] dans laquelle l'échange le long des montants  $J_{\parallel}$  est modulé en vue de décrire les résultats de chaleur spécifique. En dépit du fait que la structure du composé se prête à priori plus volontiers à une modulation de  $J_{\parallel}$ , un modèle avec modulation de  $J_{\perp}$  a été développé par Nagaosa et Murakami [Nagaosa 98]. Giamarchi et Tsvelik [Giamarchi 99] ont par ailleurs proposé un modèle d'échelles de spins avec un couplage magnétique transverse. Dans ce cas la mise en ordre tridimensionnelle correspond à un gel de la composante transverse au champ des états triplets.

<sup>9</sup>En d'autres termes le système perd de l'énergie élastique à se dimériser mais récupère plus d'énergie magnétique en formant un état fondamental de type singulet.

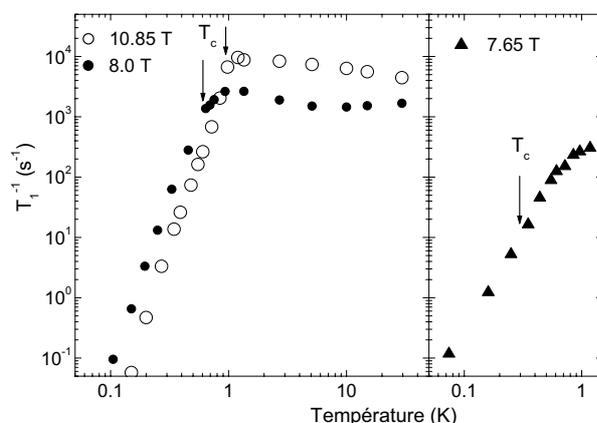


FIG. 2.5 – *Dépendance en température du taux de relaxation ( $1/T_1$ ) à l'approche et dans la phase 3D [Mayaffre 00]. Les courbes (notamment celle à 7.65 T) montrent que la chute de la relaxation s'amorce bien avant  $T_c$*

Expérimentalement cette phase mise en évidence par la chaleur spécifique a été explorée par RMN du proton [Mayaffre 00]. Nous allons en rappeler ici les principales conclusions. Tout d'abord l'enregistrement des spectres du proton a permis de confirmer l'existence de cette phase. Il est assez net sur certaines parties des spectres qu'il apparaît un dédoublement des raies lors de la transition. Ceci a permis de reconstituer la ligne de transition avec une bonne précision et de vérifier qu'elle correspondait aux mesures de chaleur spécifique. En revanche la complexité des spectres (le nombre de sites différents est très important) empêche une analyse plus fine de la distribution du champ local dans l'échantillon<sup>10</sup>. Lors de ces mesures il a en outre été remarqué que certaines raies du spectre se déplaçaient de façon anormale par rapport à ce que l'on attendait vis-à-vis de la susceptibilité. Ce déplacement apparaît bien au dessus de la transition de phase et se développe continûment lorsque la température décroît<sup>11</sup>. Cet écart au comportement de la susceptibilité de spin a été interprété par un changement du champ hyperfin de certains protons<sup>12</sup> et notamment ceux présents dans le chemin d'échange  $J_{\parallel}$ . La modification du champ hyperfin est alors présentée comme une signature d'un mouvement moléculaire dans le système. Ce mouvement pourrait être celui des protons participant à la liaison hydrogène et donc présents dans le chemin d'échange longitudinal. Le deuxième point important de ce travail concerne les aspects dynamiques. En effet la relaxation spin-réseau ne développe pas du tout de singularité à la transition comme on pourrait l'attendre lors d'une transition magnétique du deuxième ordre. Au contraire le taux de relaxation commence à chuter bien avant la transition pour perdre ensuite 4 à 5 ordres de grandeur à l'intérieur de la phase 3D

<sup>10</sup>C'est une des raisons qui nous a conduit à travailler sur des échantillons deutérés.

<sup>11</sup>Cet aspect permet d'exclure une simple transition structurale du système.

<sup>12</sup>Nous verrons qu'un des résultats majeurs de ce travail est de mettre en défaut cette proposition qui supposait que la susceptibilité de spin se comportait de manière isotrope.

(figure 2.5). Notons que la relaxation semble suivre des lois de puissance ce qui semble caractéristique de processus multi-magnons [Beemann 68].

L'ensemble de ces résultats a été interprété à la lumière du scénario magnéto-acoustique.

### 2.2.5 Diagramme de phases

L'ensemble de ces travaux a permis d'aboutir à un diagramme de phase complet en fonction du champ et de la température. Ce diagramme est présenté dans la figure 2.6. On peut y retrouver les différents régimes décrits plus haut que nous pouvons récapituler :

- $T > 20$  K : régime paramagnétique (la température anéantit l'effet des couplages).
- $H < H_{c1}$  : l'état fondamental est un liquide de spins (singulets). La valeur du gap est représentée en pointillés.
- $H > H_{c2}$  : l'état fondamental est magnétique totalement polarisé.
- $H_{c1} < H < H_{c2}$  : à basse température ( $T < T_c$ ) le système est ordonné (phase 3D) alors que cette phase est abordée à travers un régime unidimensionnel (décrit théoriquement par un liquide de Luttinger (LL)).
- le régime en température autour de  $H_{c1}$  relève d'une description critique quantique.

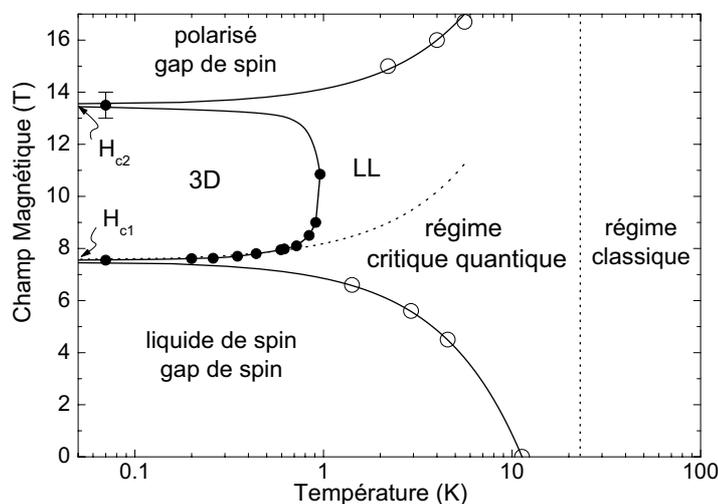


FIG. 2.6 – Diagramme de phase champ-température de CuHpCl [Mayaffre 00].

## 2.3 ... avec quelques fausses notes

Lorsque ce travail a été entrepris quelques points difficiles commençaient à apparaître dans cette description du système. Certains aspects des spectres du proton dans

l'état liquide de spin posaient quelques problèmes d'interprétation. Par ailleurs des expériences de neutrons sont apparues remettant en cause l'aspect unidimensionnel du système ainsi que le modèle magnétique utilisé.

### 2.3.1 Un système non unidimensionnel ?

Le premier problème soulevé par les expériences de neutrons sur poudre [Hammar 98, Stone 02] concerne la dimensionnalité du système. Les auteurs font remarquer que l'on attend pour un système purement unidimensionnel des singularités dans la densité d'états (singularités de Van Hove aux limites de bande) qui ne sont pas observées sur les mesures en énergie de diffusion inélastique des neutrons<sup>13</sup>. Par ailleurs les mesures sur monocristal résolues en angle montrent qu'il existe une dispersion dans d'autres directions que (1,0,1).

### 2.3.2 Le modèle magnétique en question.

Le deuxième point important est la remise en cause du modèle magnétique et ce de manière drastique. En effet, la diffusion inélastique sur poudre à 4 K révèle que la majeure partie de l'intensité est regroupée autour d'un vecteur d'onde moyen de  $0,6 \text{ \AA}$  avec un faible pic secondaire vers  $1,3 \text{ \AA}$ . Les auteurs insistent sur le fait que l'analyse de ceci en terme de dimères de spins antiferromagnétiques conduit à un couplage principal entre deux spins distants de  $7,5 \text{ \AA}$ <sup>14</sup>. Ceci les amène à envisager que le couplage principal se fait entre seconds voisins<sup>15</sup>.

L'analyse du premier moment en énergie de l'intensité diffusée à l'aide d'un modèle de spins couplés de façon antiferromagnétique montre que la contribution à l'énergie du fondamental de la paire intramoléculaire est assez forte (c'est en fait la contribution principale) et positive ce qui insinue que la paire en question intervient de manière frustrée dans l'état fondamental ou autrement dit que les corrélations entre premiers voisins sont de nature ferromagnétique.

À partir de ces résultats Stone *et al* proposent une analyse en terme de dimères couplés dans un réseau tridimensionnel comportant une frustration suffisante pour déstabiliser un état ordonné de type Néel au profit d'un état liquide de spin.

La remise en cause de la prépondérance du couplage intradimère peut se concevoir étant donné que la géométrie des "ponts chlore" est très défavorable au super échange comme nous l'avons décrit précédemment. Il n'en demeure pas moins que l'existence de chemins d'échange à plus longue portée n'a rien d'évident et les alternatives proposées

<sup>13</sup>Il est à noter que ces singularités ont pourtant été observées sur les courbes  $dM/dH$  [Chaboussant 97c] à basse température.

<sup>14</sup>Si l'on analyse le pic secondaire de la même manière on trouve une distance de  $3,5 \text{ \AA}$  qui est précisément la distance entre les atomes de cuivre dans le dimère chimique.

<sup>15</sup>Pour être plus précis les neutrons suggèrent que la formation du singulet ne se fait pas au sein du dimère chimique ce qui sous-entend que le couplage associé n'est pas le principal. Il est important de noter que l'on ne mesure que les corrélations entre spins et pas directement les couplages.

faisant intervenir des chemins du type Cu-Cl...H-C-N-Cu ou pire Cu-N-H...H-C-N-Cu ne sont pas très convaincantes.

### 2.3.3 Comportement près de $H_{c1}$

Au voisinage de  $H_{c1}$  et à basse température les données de RMN du proton posent quelques problèmes d'interprétation. D'abord en dessous de  $H_{c1}$  le spectre reste anormalement large alors que l'on doit être dans un régime de gap de spin avec une susceptibilité très faible et donc des déplacements de raies très faibles. L'impression est donnée que le gap ne s'ouvre pas aussi nettement que prévu quand le champ devient inférieur à  $H_{c1}$ . Par ailleurs, comme on peut le voir sur la figure 2.5, la relaxation nucléaire s'effondre à basse température (pour un champ légèrement supérieur à  $H_{c1}$ ) et ce, bien avant la transition vers l'ordre tridimensionnel. Cet aspect suggère qu'au contraire un gap persiste dans les excitations même au dessus de  $H_{c1}$ .

Ces deux aspects apparemment contradictoires méritaient une investigation plus approfondie de cette zone du diagramme de phase.

## 2.4 Objectifs de ce travail

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse a eu lieu.

Tout d'abord notre intention était de clarifier le comportement du système à l'intérieur et aux abords de la phase tridimensionnelle. Pour se faire nous avons besoin de changer de noyau comme sonde RMN car le proton avait montré ses limites principalement dues au nombre élevé de sites présents dans la structure conduisant à un spectre RMN compliqué et rarement bien résolu. Le nombre de noyaux disponibles pour la RMN ne manque pas dans le composé mais pour diverses raisons le choix a finalement été limité. Le noyau qui semble le plus naturel est bien évidemment le cuivre puisque c'est le principal acteur du magnétisme du composé. Malheureusement c'est sans doute cette position privilégiée qui le rend inobservable<sup>16</sup>. Le chlore pourrait être un bon candidat. Cependant ce noyau présente deux isotopes <sup>35</sup>Cl et <sup>37</sup>Cl de spin 3/2 d'abondances respectives 75% et 25% et de rapports gyromagnétiques respectifs 4.17 MHz/T et 3.47 MHz/T. Par ailleurs on compte dans la structure quatre sites de chlore ce qui peut donner dans le pire des cas 8 sites inéquivalents d'un point de vue RMN. Tout ceci n'est donc pas très favorable à une simplification des spectres. L'azote <sup>14</sup>N est le seul isotope détectable naturellement (<sup>15</sup>N ne représente que 0.36 % des noyaux) mais il a un spin 1 et un rapport gyromagnétique petit (3.07 MHz/T). Il est présent dans la structure en quatre sites. La RMN sur ce noyau s'annonce donc difficile d'autant plus que le recouvrement avec les raies du chlore n'est pas improbable.

---

<sup>16</sup>Les champs hyperfins sur le cuivre sont sans doute très élevés et leurs fluctuations importantes. On attend donc pour ce noyau des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  très courts rendant la détection difficile voire impossible. Nous avons renoncé à ce noyau après des tentatives de détection infructueuses même dans la phase avec gap (6 T et 50 mK) où l'on pouvait espérer des temps de relaxation plus longs et des déplacements de fréquence moins grands.

Nous nous sommes finalement orientés sur le deuterium. Cet isotope du proton comporte un spin 1 et un rapport gyromagnétique de 6.5359 MHz/T. Par contre il nécessite un enrichissement au moment de la synthèse du composé ce qui représente une difficulté et un coût supplémentaire mais un gros avantage puisque l'on a alors la possibilité de sélectionner<sup>17</sup> les sites de proton à enrichir. L'équipe de O. Piovesana nous a proposé de synthétiser des échantillons dans lesquels seuls les protons greffés sur les atomes d'azote ont été substitués par du deutérium. Cet enrichissement est intéressant à plusieurs titres. D'abord il permet de réduire considérablement le nombre de sites : on passe de 24 à 4. Ensuite deux de ces sites font partie du chemin d'échange longitudinal présumé. Ces noyaux sont donc aux premières loges pour tester le magnétisme du composé. Enfin la nature quadripolaire du deuterium nous permet d'avoir une information supplémentaire sur les distorsions éventuelles du composé (mouvements d'atomes, déformations structurales ...).

Une deuxième partie de ce travail est apparue suite à la remise en cause du modèle magnétique du composé CuHpCl. Une collaboration avec les chimistes de Perugia s'est mise en place pour tester le modèle magnétique du composé en le modifiant de manière contrôlée. L'idée consiste à substituer les protons impliqués dans la liaison hydrogène responsable du couplage présumé  $J_{\parallel}$  par un groupement contrariant cette liaison hydrogène (ici CH<sub>3</sub>). L'évolution des propriétés magnétiques peut alors être riche d'informations sur la nature des couplages en jeu.

---

<sup>17</sup>Cette sélection est tout de même soumise à certaines règles liées à la synthèse organique des composés de départ.



# Chapitre 3

## La Résonance Magnétique Nucléaire

### 3.1 Les principes généraux de la RMN

La RMN est une technique de spectroscopie résonante. La spectroscopie est l'étude des niveaux d'énergie d'un système à travers l'absorption ou l'émission de radiations électromagnétiques. Elle vise en particulier à mesurer la séparation  $\frac{\Delta E}{h} = \nu_0$  entre deux niveaux du système, directement liée à une observable physique. L'expérience RMN consiste alors à irradier le système avec un champ radio-fréquence (r.f.) de fréquence  $\nu$ . La probabilité de transition entre niveaux est très faible tant que  $\nu$  est différent de  $\nu_0$ . Lorsque ces deux fréquences coïncident, on est à la résonance. L'augmentation du taux de transition va pouvoir être mesurée expérimentalement, la fréquence de résonance peut alors être mesurée avec une précision extrêmement grande.

#### 3.1.1 L'effet Zeeman

Les noyaux pouvant être étudiés par RMN sont ceux possédant un moment cinétique de spin  $\hbar\vec{I}$  non nul. Ces noyaux forment une grande majorité des éléments du tableau périodique de Mendeleïev. Le moment cinétique est caractérisé par son spin  $I$  qui peut être entier ou demi-entier ( $I = 1/2, 1, 3/2, 5/2, 3\dots$ ), et qui détermine le nombre d'états quantifiés distincts dans lesquels le spin nucléaire peut se trouver. À ce moment cinétique de spin est associé un moment magnétique  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \quad (3.1)$$

$\gamma$  étant le rapport gyromagnétique, une constante caractéristique du noyau étudié.

En plaçant le noyau dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  parallèle à  $z$ , le moment magnétique associé au spin va être en interaction avec le champ appliqué, c'est l'interaction Zeeman. L'Hamiltonien Zeeman de ce noyau s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\hbar\gamma H_0 I_z \quad (3.2)$$

Le champ magnétique va alors lever la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette levée de dégénérescence reflète la quantification de la composante  $I_z$  du moment cinétique de spin selon l'axe  $z$ , caractérisé par les deux nombres quantiques  $I$  et  $m$ . Il y a alors  $(2I + 1)$  niveaux d'énergie, chaque niveau étant donné par  $m$  entier compris entre  $-I$  et  $I$ <sup>1</sup>. L'énergie de ces niveaux correspond aux valeurs propres  $E_m$  de l'Hamiltonien Zeeman :

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0 \quad (3.3)$$

C'est l'écart entre ces niveaux  $\Delta E = E_{m'} - E_m$  que l'on mesure en RMN<sup>2</sup>.

À l'équilibre thermodynamique, la population de chaque niveau  $N_m$  est donnée par la loi de Boltzmann :

$$N_m \propto \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

On ne détecte pas directement l'aimantation nucléaire résultant de cette distribution, mais au contraire on provoque des transitions entre ces niveaux d'énergie afin de détecter les changements d'aimantation induits.

Afin de provoquer les transitions entre niveaux, on applique au système un petit champ magnétique alternatif  $\vec{H}_1(t) = H_1 \cos(2\pi\nu t)\vec{x}$  de fréquence  $\nu$  selon l'axe  $x$ . Ce champ affecte chaque spin à travers un Hamiltonien perturbatif :

$$\mathcal{H}_1 = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1(t) = -\gamma\hbar H_1 \cos(2\pi\nu t)I_x \quad (3.5)$$

où  $H_1 \ll H_0$ . La condition de résonance correspond à  $\nu = \nu_0$  où  $\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$  est la fréquence de Larmor.

### 3.1.2 Détection de la résonance

La RMN va donc consister à suivre l'évolution de l'aimantation  $M = N \langle \mu_z \rangle$ , produite par les  $N$  spins du système ayant chacun un moment magnétique  $\mu_z$ . Par conséquent l'amplitude du signal RMN obtenu sera directement reliée à l'aimantation nucléaire du système, cette aimantation est proportionnelle aux infimes différences de populations entre niveaux Zeeman. Il est intéressant de calculer à titre d'exemple cette différence pour le cas simple d'un système de  $N_0$  spins 1/2 à température ambiante sous un champ de 1 Tesla. La différence de population entre les niveaux  $m = 1/2$  et  $m = -1/2$  est :

$$N_+ - N_- = N_0 \left( \exp\left(\frac{h\nu_0}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{2k_B T}\right) \right) \approx N_0 \frac{h\nu_0}{k_B T} \approx 10^{-5} N_0 \quad (3.6)$$

On comprend alors que pour augmenter l'amplitude du signal RMN, il va falloir étudier un grand nombre de spins  $N_0$  ( $\sim 10^{20}$ ). De plus, on gagne en sensibilité en travaillant à haute fréquence (ou fort champ) et à basse température ( $\frac{h\nu_0}{k_B T} = \frac{\hbar\gamma H_0}{k_B T}$ ).

<sup>1</sup> $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$

<sup>2</sup>Seules les transitions  $\Delta m = \pm 1$  sont autorisées par la symétrie de l'opérateur  $I_x$ .

La détection de la résonance dans une expérience de RMN peut être décrite à l'aide d'un modèle vectoriel classique. Pour être rigoureux il faudrait faire un traitement quantique que nous n'aborderons pas ici. De façon classique, l'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  sous l'effet des champs magnétiques  $\vec{H}_0$  et  $\vec{H}_1(t)$  est décrite par l'équation de la dynamique suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma(\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)) \quad (3.7)$$

Lorsque le champ perturbatif  $\vec{H}_1(t)$  est nul, l'aimantation  $\vec{M}$  précesse comme un gyroscope autour de  $\vec{H}_0$  à la vitesse  $\omega_0 = \gamma H_0$  (fréquence de Larmor), l'angle entre  $\vec{M}$  et  $\vec{H}_0$  dépendant des conditions initiales. Cet angle est nul quand l'aimantation est à l'équilibre thermodynamique. Si on se place dans le référentiel tournant ( $OXYz$ ) à la vitesse  $\omega_0 = \gamma H_0$  autour de  $\vec{H}_0$ , l'aimantation  $\vec{M}$  est fixe. Lorsque dans le référentiel fixe ( $Oxyz$ ) on applique un champ magnétique alternatif  $\vec{H}_1(t)$  selon  $x$  à la fréquence de résonance  $\nu_0$  (équivalent à un champ magnétique fixe selon  $X$  dans le référentiel tournant), l'aimantation  $\vec{M}$  va entamer, dans le référentiel tournant, une précession autour de  $X$  à une fréquence  $\nu_1 = \frac{\gamma H_1}{2\pi}$ . Ce champ  $\vec{H}_1(t)$  appliqué pendant un temps  $t$ , va faire basculer l'aimantation d'un angle  $\theta = \gamma H_1 t$  par rapport à  $z$ .

De façon pratique, le champ  $\vec{H}_1(t)$  et la détection du signal, sont obtenus à l'aide d'une seule et même bobine (avec son axe selon  $x$ ) placée dans un circuit résonant LC (accordé à la fréquence de travail  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ). La bobine contient l'échantillon, le tout est plongé dans le champ magnétique statique  $\vec{H}_0$  (selon l'axe  $z$ ). Un courant alternatif de fréquence  $\nu_0$  appliqué à cette bobine va créer le champ  $\vec{H}_1(t)$ . Si on applique cette impulsion pendant un temps  $t$  tel que  $\theta = \gamma H_1 t = \pi/2$  ("impulsion  $\pi/2$ "), on bascule l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$  dans le plan  $xy$ . L'aimantation est alors en précession dans le plan  $xy$  autour de  $z$ , à une fréquence  $\nu_0$  et induit dans la bobine un flux oscillant, proportionnel à l'évolution de  $\langle M_x \rangle (t)$ , appelé précession libre (P.L.) ou F.I.D (pour "Free Induction Decay"). La transformée de Fourier de cette précession libre, nous permet d'obtenir le spectre fréquentiel.

L'intérêt de la RMN vient du fait que le champ "vu" par les noyaux n'est pas uniquement le champ  $\vec{H}_0$ . L'environnement des noyaux (électrons, ions ...) est responsable d'un champ additionnel  $\delta\vec{H}(t)$  qui va perturber sa résonance. La valeur moyenne temporelle de ce champ va conduire à une modification des spectres (déplacements, structure fine) riche d'information sur les interactions du système. Les fluctuations temporelles de  $\delta\vec{H}(t)$  vont permettre au système de relaxer. L'accès aux différents temps de relaxations ( $T_1, T_2$ ) sera une occasion de sonder la dynamique du système au voisinage de la fréquence nulle.

## 3.2 Les interactions en RMN du solide : spectroscopie et effets statiques

Du fait de son environnement, chaque noyau "voit" un champ local légèrement différent de  $\vec{H}_0$  :

$$\vec{H}_{\text{local}} = \vec{H}_0 + \delta\vec{H}(t) \quad (3.8)$$

Lorsque  $\langle \delta\vec{H}(t) \rangle \neq 0$ , chaque noyau a alors une fréquence de résonance différente de celle du noyau isolé ( $\nu_0$ ). La RMN permet de mesurer précisément cet écart en fréquence qui contient les informations physiques sur l'environnement des noyaux étudiés. Dans le cas de  $I > 1/2$  (cas du deutérium), il y a deux phénomènes à prendre en compte : le champ magnétique local qui interagit avec le moment magnétique nucléaire, mais également le gradient de champ électrique qui interagit avec le moment quadripolaire électrique nucléaire. Un noyau de spin  $I \neq 1/2$  possède un moment quadripolaire  $eQ$ , lié à la distribution interne de ses charges. Au final, les perturbations qui s'ajoutent à l'Hamiltonien Zeeman sont de trois type :

- hyperfine magnétique
- hyperfine électrique
- noyau-noyau

(le terme hyperfin désigne les interactions noyaux-électrons). De façon générale on a donc l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{hyperfyn magnétique}} + \mathcal{H}_{\text{hyperfyn électrique}} + \mathcal{H}_{\text{noyau-noyau}} \quad (3.9)$$

### 3.2.1 Les interactions hyperfines magnétiques

De nombreuses interactions magnétiques entre électrons et noyaux se produisent en RMN du solide. Elles vont engendrer des déplacements en fréquence. Nous allons voir les différents types d'interactions et leur importance dans notre cas particulier de la RMN du proton et du deutérium dans CuHpCl.

#### Interactions

Tout d'abord nous allons voir les contributions orbitales (indépendantes de la température), qui dans notre cas sont négligeables :

- **l'interaction orbitale** : le moment orbital étant généralement bloqué dans les solides, l'interaction  $\vec{l} \cdot \vec{I}$  n'intervient en général qu'au second ordre (paramagnétisme de Van-Vleck). C'est une interaction qui est généralement négligeable pour les premiers éléments du tableau de Mendéléev.
- **le déplacement chimique** : il a pour origine une interaction orbitale, le champ appliqué induit au niveau des électrons des couches pleines un courant électrique qui à son tour induit un champ sur le noyau. C'est l'interaction dominante dans

les liquides diamagnétiques car toutes les autres interactions sont moyennées. Cette contribution sera dans notre cas très faible (de 0 à 15 ppm environ) en comparaison des effets liés au spin électronique. Sa faible amplitude va nous permettre de caler le zéro de déplacement de nos spectres, en prenant pour référence la raie du proton dans un matériau diamagnétique quelconque (plastique) ou la raie du deutérium dans un polymère deutéré.

Enfin les deux interactions principales entre le spin des électrons et les noyaux, qui vont intervenir dans notre cas, sont :

- **l'interaction dipolaire**, qui correspond à l'interaction entre un spin nucléaire  $\vec{I}$  et un spin électronique  $\vec{S}$  distants de  $\vec{r}$  ( $\vec{S}$  est supposé localisé sur le cuivre). Cette interaction est anisotrope et a pour Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{\text{dipolaire}} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \vec{I} \cdot \left( \frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r} \cdot (\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (3.10)$$

Le spin nucléaire  $\vec{I}$  est en général couplé à plusieurs spins électronique  $\vec{S}_i(\vec{r}_i)$ , l'Hamiltonien dipolaire global du noyau prendra en compte alors la somme des contributions de chacun des spins électroniques en interaction.

Les ions auxquels appartiennent  $\vec{S}$  et  $\vec{I}$  peuvent être différents, auquel cas  $\vec{r}$  est typiquement de l'ordre des distances interatomiques, et  $\vec{S}$  peut être considéré comme ponctuel. Ce sera par exemple le cas pour notre composé (CuHpCl), où  $\vec{I}$  est le proton  $^1\text{H}$  et  $\vec{S}$  est le spin non-apparié de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Mais  $\vec{I}$  et  $\vec{S}$  peuvent aussi appartenir au même ion, comme pour la RMN du cuivre  $^{63,65}\text{Cu}$  dans les cuprates.

- **l'interaction de contact** : elle est isotrope et correspond à la présence du spin électronique sur le noyau (elle n'existe que si le spin électronique a une probabilité de présence non nulle dans les orbitales  $s$  du noyau observé). Dans notre cas, on négligera ce type d'interaction du fait des distances entre deutérium et spins électroniques localisés sur les cuivres. Mais une interaction de contact indirecte (liée à l'hybridation entre les orbitales  $s$  du site du noyau observé et la fonction d'onde du moment magnétique, à travers les orbitales des différents ligands) ne peut être exclue, c'est ce que l'on appelle une interaction transférée.

### Effets sur le spectre RMN

Les interactions hyperfines magnétiques engendrent des déplacements en fréquence de la position de chaque raie (figure 3.1). Comme nous l'avons vu (équation 3.8), chaque noyau perçoit un champ local légèrement différent de  $\vec{H}_0$ . En conséquence la fréquence de résonance n'est plus  $\gamma H_0$ , mais  $\gamma(H_0 + \langle \delta H(t) \rangle)$ . L'Hamiltonien de notre système devient :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar \gamma \vec{I} \cdot (\vec{H}_0 + \langle \delta \vec{H}(t) \rangle) \quad (3.11)$$

Le tenseur de déplacement hyperfin magnétique  $\bar{K}$  est alors défini par :

$$\delta\vec{H} = \bar{K}\vec{H}_0, \quad (3.12)$$

Pour l'Hamiltonien de notre système, nous allons alors avoir :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\gamma\vec{I}\vec{H}_0 - \hbar\gamma\vec{I}\cdot\bar{K}\cdot\vec{H}_0 \quad (3.13)$$

Dans le cas où  $\vec{H}_0$  est selon  $z$  :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\gamma H_0 [I_x K_{xz} + I_y K_{yz} + (1 + K_{zz})I_z] \quad (3.14)$$

En se limitant au premier ordre en  $K$ , on trouve la nouvelle fréquence de résonance :

$$\nu = \nu_0(1 + K_{zz}) \quad (3.15)$$

La RMN va alors nous permettre de sonder cette composante  $K_{zz}$ . L'ensemble des interactions hyperfines magnétiques (en générale anisotropes) vont créer ce déplacement hyperfin que l'on réécrit en général sous la forme d'un champ magnétique moyen, représenté par le tenseur  $\bar{A}$  de champ hyperfin. Le champ additionnel au site du noyau est alors le produit du tenseur  $\bar{A}$  par la valeur moyenne du spin électronique :

$$\delta\vec{H} = -\bar{A} \langle \vec{S} \rangle \quad (3.16)$$

Sachant que  $-g\mu_B \langle \vec{S} \rangle = \bar{\chi}_0 \vec{H}_0$ , où  $\chi_0 = \chi(q=0, \omega=0)$  est la susceptibilité uniforme et statique de spin (supposée isotrope ici, comme  $g$ ), on obtient :

$$\bar{K}^{\text{spin}} = \frac{\bar{A}}{g\mu_B} \chi_0 \quad (3.17)$$

On a donc dans le cas isotrope, accès par RMN à la composante selon  $z$  du tenseur de champ hyperfin :

$$K_{zz} = \frac{A_{zz}}{g\mu_B} \chi_0 \quad (3.18)$$

Dans le cas anisotrope, on va sonder différentes composantes du tenseur de champ hyperfin :

$$K_{zz} = \frac{A_{zx}\chi_{xz} + A_{zy}\chi_{yz} + A_{zz}\chi_{zz}}{g\mu_B} \quad (3.19)$$

### 3.2.2 L'interaction hyperfine électrique

C'est l'interaction entre la distribution de charge interne du noyau et le gradient de champ électrique créé par la distribution de charges autour de ce noyau. Cette interaction existe à condition que le site nucléaire soit dans une position de symétrie

inférieure à la symétrie cubique<sup>3</sup> et que le noyau possède un moment quadrupolaire, c'est à dire que son spin nucléaire soit strictement supérieur à 1/2.

Le moment quadrupolaire peut se caractériser comme une mesure de l'écart à la symétrie sphérique de la distribution de charges nucléaires. Pour un spin 1/2 les deux configurations sont identiques par une rotation de  $\pi$  quelconque et correspondent à une même distribution effective des charges nucléaires. C'est pourquoi les effets quadrupolaires n'apparaissent que pour des spins supérieurs à 1/2.

Dans notre cas, en champ fort, ce couplage quadrupolaire va constituer une perturbation de l'Hamiltonien Zeeman. En champ nul, ce couplage quadrupolaire permet de faire de la Résonance Quadrupolaire Nucléaire entre les niveaux d'énergie nucléaires dont la dégénérescence a été partiellement levée par l'interaction hyperfine électrique.

### Hamiltonien quadrupolaire ( $\mathcal{H}_Q$ )

On peut calculer de manière classique l'énergie d'interaction électrique entre la densité de charge  $\rho$  du noyau et le potentiel extérieur  $V$  dû aux électrons,

$$E = \int_V \rho(\vec{r})V(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.20)$$

On développe le potentiel en série de Taylor autour de l'origine :

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left( \frac{\delta V}{\delta x_{\alpha}} \right)_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \left( \frac{\delta^2 V}{\delta x_{\alpha} \delta x_{\beta}} \right)_{r=0} + \dots \quad (3.21)$$

avec  $x_{\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) correspondant respectivement à x, y et z. On a donc l'énergie d'interaction suivante :

$$E = V_{r=0} \int_V \rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \sum_{\alpha} \left( \frac{\delta V}{\delta x_{\alpha}} \right)_{r=0} \int_V x_{\alpha} \rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{\delta^2 V}{\delta x_{\alpha} \delta x_{\beta}} \right)_{r=0} \int_V x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\vec{r})d^3\vec{r} + \dots \quad (3.22)$$

Le terme d'ordre zéro représente l'énergie électrostatique du noyau considéré comme charge ponctuelle, le terme du premier ordre est le moment dipolaire électrique, il s'annule quand le centre des masses du noyau coïncide avec le centre des charges, c'est une propriété du noyau dans son état fondamental. Enfin, le terme du second ordre est le terme quadrupolaire, il va constituer l'hamiltonien quadrupolaire et avoir pour effet de modifier les niveaux d'énergie nucléaire du noyau.

---

<sup>3</sup>Car le tenseur de gradient de champ électrique est de trace nulle.

On pose :

$$V_{\alpha\beta} = \left( \frac{\delta^2 V}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right)_{r=0} \quad (3.23)$$

Et  $Q_{\alpha\beta}$  le tenseur quadrupolaire défini par :

$$Q_{\alpha\beta} = \int \rho(\vec{r})(3x_\alpha x_\beta - r^2 \delta_{\alpha\beta}) d^3 \vec{r} \quad (3.24)$$

Si on ne tient pas compte du terme électrostatique, on a alors :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int_V x_\alpha x_\beta \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.25)$$

or :  $\int_V x_\alpha x_\beta \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \frac{1}{3} (Q_{\alpha\beta} + \int \delta_{\alpha\beta} r^2 \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r})$

On obtient alors :

$$E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} (V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}) \quad (3.26)$$

$V_{\alpha\beta}$  doit satisfaire l'équation de Laplace ( $\nabla^2 V = 0$ , en  $r=0$  on a  $\sum_\alpha V_{\alpha\alpha} = 0$ ), le second terme de l'expression 3.26 est alors nul. Il reste :

$$E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (3.27)$$

On va alors pouvoir écrire l'Hamiltonien quadrupolaire, en se plaçant dans les axes principaux (X,Y,Z) du tenseur  $\bar{V}$  (tels que  $V_{\alpha\beta} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$ ).

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} (V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{XX} - V_{YY})(I_X^2 + I_Y^2)) \quad (3.28)$$

où  $eQ$  est le moment quadrupolaire du noyau défini par :

$$\begin{aligned} \langle I, I | \int (3z^2 - r^2) \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} | I, I \rangle &= eQ = C \langle I, I | (3I_z^2 - \vec{I}^2) | I, I \rangle \\ \implies C &= \frac{eQ}{(2I-1)I} \end{aligned} \quad (3.29)$$

On choisit les axes principaux du tenseur tel que :  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ . On définit les paramètres  $q$  (gradient de champ électrique) et  $\eta$  (le paramètre d'asymétrie) par  $eq = V_{ZZ}$  (où  $e$  est la charge de l'électron) et  $\eta = ((V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ})$  avec  $\eta$  compris entre 0 et 1. On a alors :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( 3I_Z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right) \quad (3.30)$$

Cet Hamiltonien nous permet de calculer la correction à l'Hamiltonien Zeeman. La figure 3.1 nous montre schématiquement dans le cas d'un spin 1 (deutérium), la correction au premier ordre de l'interaction quadrupolaire apportée au système (dans le cas où  $\vec{H}_0 \parallel z$ ). On définit la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q$  par :

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2hI(2I-1)} \quad (3.31)$$

La correction du premier ordre apportée à chaque niveau est alors :

$$E_Q = \frac{h\nu_Q}{4}(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi) \left[ m_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right] \quad (3.32)$$

avec  $\theta$  l'angle entre l'axe principal du gradient de champ électrique et la direction du champ magnétique  $\vec{H}_0$ .

### Effets sur le spectre RMN

la correction à l'Hamiltonien Zeeman apportée par l'interaction quadrupolaire, va déplacer les niveaux de façon non-uniforme. On va donc obtenir dans le cas d'un spin  $I = 1$ , deux raies (figure 3.1) séparées en fréquence de  $\nu_Q(\theta, \phi)$ .

### 3.2.3 L'interaction noyau-noyau

C'est l'interaction entre deux spins nucléaires soit directement (interaction dipolaire), soit par l'intermédiaire de spins électroniques (interaction indirecte).

- L'interaction dipolaire :

$$\mathcal{H}_{\text{dip (n-n)}} = \gamma_n\gamma_{n'}\hbar^2\vec{I}_n \cdot \left( \frac{\vec{I}_{n'}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{I}_{n'} \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (3.33)$$

c'est l'interaction dipolaire ("directe") entre deux noyaux  $\vec{I}$  et  $\vec{I}'$ , distants de  $\vec{r}$ . Elle est particulièrement importante entre protons (les protons possèdent un très fort rapport gyromagnétique  $\gamma_n$  et ils sont nombreux donc assez proches les uns des autres).

- L'interaction indirecte : il est possible de construire une interaction effective noyau-noyau par l'intermédiaire des spins électroniques. Schématiquement, un noyau  $\vec{I}$  (en  $\vec{r}$ ) polarise le système électronique  $\vec{S}$  (en  $\vec{R}$ ) par le couplage hyperfin  $\vec{I}(\vec{r})\vec{A}(\vec{r}-\vec{R})\vec{S}(\vec{R})$ , et  $\vec{S}$  polarise à son tour un autre noyau  $\vec{I}'$  (en  $\vec{r}'$ ), par le même processus  $\vec{S}(\vec{R})\vec{A}(\vec{R}-\vec{r}')\vec{I}'(\vec{r}')$ .

### Effets sur le spectre RMN

Les interactions, directes ou indirectes, participent à l'élargissement des raies à travers la modification de chaque niveau nucléaire (figure 3.1). Une structure fine peut

ainsi être observée dans les molécules présentant des groupements isolés de quelques noyaux (voir l'origine du doublet de Pake dans le problème à deux spins [Slichter 90]). Mais, dans les solides cristallins inorganiques, les interactions spin-spin se traduisent dans la quasi-totalité des cas par un élargissement, dit *homogène*, de la raie.

Par ailleurs, le plus souvent, les inhomogénéités du matériau et du champ magnétique extérieur apportent une distribution de champ local, donc une largeur de raie (*inhomogène*), bien supérieure à la largeur *homogène*.

### 3.2.4 Spectroscopie : récapitulatif

Nous allons récapituler les effets des différentes interactions sur le spectre RMN, en nous focalisant sur le cas particulier des spectres du deutérium (cas des mesures sur l'échantillon CuHpCl deutéré). L'Hamiltonien d'un système de spin 1 dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  va être le suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{hyperfine magnétique}} + \mathcal{H}_{\text{hyperfine électrique}} + \mathcal{H}_{\text{noyau-noyau}} \quad (3.34)$$

Pour l'étude des spectres du deutérium dans CuHpCl, nous allons pouvoir séparer deux parties de cet Hamiltonien, tout d'abord une partie magnétique regroupant la composante Zeeman et la composante hyperfine magnétique, puis la partie électrique. La troisième partie, noyau-noyau, va seulement créer un élargissement individuel des raies.

Dans le cas d'un système de spin 1, chaque site va correspondre à deux raies dans le spectre RMN. Ces deux raies, que l'on nomme doublet quadrupolaire, sont centrées à la fréquence  $(\nu_0 + \nu_1)$  (figure 3.1) : position que par la suite on appellera barycentre du doublet quadrupolaire. La position et l'écart de ce doublet vont nous informer sur les deux parties principales de l'Hamiltonien 3.34 :

- **La partie électrique** : l'écart entre les deux raies d'un même doublet va nous donner une mesure de  $\nu_Q(\theta, \phi)$ .  $\nu_Q$  étant fonction de l'angle entre le champ  $\vec{H}_0$  et l'axe principal du gradient de champ électrique autour du site concerné.
- **La partie magnétique** : la position en fréquence du barycentre du doublet quadrupolaire  $(\nu_0 + \nu_1)$ , va nous donner une mesure du facteur  $(1 + K_{zz})$ , facteur plus ou moins complexe suivant que l'on se trouve dans un cas isotrope (équation 3.18) ou anisotrope (équation 3.19).

## 3.3 Les mécanismes de relaxation : $T_1$ et $T_2$

Deux mécanismes de relaxation doivent être pris en compte pour analyser l'évolution de l'aimantation dans une expérience RMN. Ces deux phénomènes de relaxation sont définis par des temps caractéristiques  $T_1$  et  $T_2$ .

- $T_1$  : la relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau

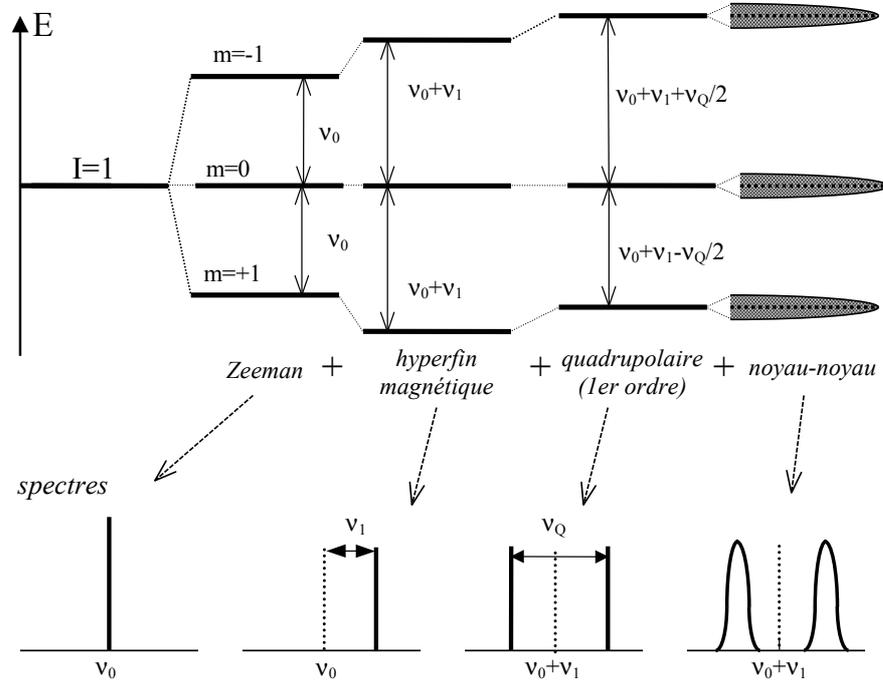


FIG. 3.1 – *Effet des interactions présentes en RMN du solide sur un système de spins  $I=1$ .*

Le système de spins n'est pas isolé, il est en interaction avec son environnement thermodynamique (appelé réseau), avec lequel il est susceptible d'échanger de l'énergie. C'est ce que l'on nomme l'interaction spin-réseau. Cette interaction tend à ramener l'aimantation à sa position d'équilibre (selon  $\vec{H}_0$ ). Ce retour à l'équilibre est décrit par une loi exponentielle (ou multi-exponentielle) dont le temps caractéristique est  $T_1$ .

Une formulation générale du taux de relaxation spin-réseau est<sup>2</sup> :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_n t} \langle \{\delta H_+(t) \delta H_-(0)\} \rangle \quad (3.35)$$

Dans le cas général, le tenseur  $\bar{A}$  n'est pas diagonal. C'est par exemple le cas pour l'interaction dipolaire entre un noyau et des spins électroniques localisés  $S_j$ , repérés par leurs coordonnées  $(r_j, \theta_j, \phi_j)$  par rapport au noyau. Cette situation correspond à la RMN du  $^1\text{H}$  dans l'échelle de spin CuHpCl.

Quand  $\bar{A}$  n'est pas diagonal les fonctions de corrélations spin-spin longitudinales et transverses contribuent à la relaxation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega_n t} \sum_{\alpha=x,y,z} (A_{x\alpha}^2 + A_{y\alpha}^2) \langle \{S_\alpha(t) S_\alpha(0)\} \rangle \quad (3.36)$$

<sup>2</sup>On utilise  $\{AB\} = \frac{1}{2}(AB + BA)$ . Pour les opérateurs de spin,  $\{S_+ S_-\} = S_x S_x + S_y S_y$ .

où  $\alpha = x, y, z$  sont les axes principaux de  $S$  et  $\vec{H}_0 \parallel z$  ( $S_\alpha S'_\alpha = \delta_{\alpha\alpha'}$ ). Dans le cas du couplage dipolaire, on utilise souvent la forme :

$$\langle \{\delta H_+(t)\delta H_-(0)\} \rangle = \alpha \langle \{S_+(t)S_-(0)\} \rangle + \beta \langle \{S_z(t)S_z(0)\} \rangle \quad (3.37)$$

De plus, en toute généralité le noyau est couplé à plusieurs spins électroniques ( $j, k, \dots$ ). On réécrit alors 3.35 sous la forme <sup>3</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega_n t} \sum_{j,k} (\alpha_{jk} \langle \{S_+^j(t)S_-^k(0)\} \rangle + \beta_{jk} \langle \{S_z^j(t)S_z^k(0)\} \rangle). \quad (3.38)$$

En utilisant les composantes de Fourier  $S^j(r_j, t) = \sum_q S(q, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$ , et en utilisant l'approximation de la phase aléatoire (RPA, random phase approximation) :

$$\langle S(q, t)S(q', 0) \rangle \stackrel{\text{RPA}}{=} \langle S(q, t)S(-q, 0) \rangle, \quad (3.39)$$

on obtient l'expression très générale [Moriya 56] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega_n t} \sum_{j,k} \sum_q \alpha_{jk} (\langle \{S_+(q, t)S_-(-q, 0)\} \rangle + \beta_{jk} \langle S_z(q, t)S_z(-q, 0) \rangle) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}. \quad (3.40)$$

que l'on peut mettre sous la forme simplifiée :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \sum_q [\mathcal{F}_z(q)S_z(q, \omega_n) + \mathcal{F}_\perp(q)S_\perp(q, \omega_n)], \quad (3.41)$$

où

$$S_\perp(q, \omega_n) = \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega_n t} \langle \{S_+(q, t)S_-(-q, 0)\} \rangle \quad (3.42)$$

$$\text{et } S_z(q, \omega_n) = \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega_n t} \langle \{S_z(q, t)S_z(-q, 0)\} \rangle \quad (3.43)$$

sont les densités spectrales des fonctions de corrélations spin-spin. Les coefficients hyperfins  $\mathcal{F}_\perp(q) = \sum_{j,k} \alpha_{jk} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)]$  et  $\mathcal{F}_z(q) = \sum_{j,k} \beta_{jk} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)]$  sont souvent appelés "facteurs de forme", parce que leur dépendance en  $q$  peut avoir des conséquences importantes sur la valeur mesurée, quand les fluctuations de spin sont centrées autour d'un vecteur d'onde bien déterminé.

---

<sup>3</sup>Pour l'interaction dipolaire, les coefficients  $\alpha_{jk}$  et  $\beta_{jk}$  sont [Hone 74, Henkens 78] :  
 $\alpha_{jk} \propto \frac{9}{2} \sin \theta_j \cos \theta_j \sin \theta_k \cos \theta_k \cos(\phi_j - \phi_k) r_j^{-3} r_k^{-3}$   
 $\beta_{jk} \propto \left[ \frac{1}{8} (3 \cos^2 \theta_j - 1) (3 \cos^2 \theta_k - 1) + \frac{9}{8} \sin^2 \theta_j \sin^2 \theta_k \cos 2(\phi_j - \phi_k) \right] r_j^{-3} r_k^{-3}$ .

**En conclusion, dans le cas général d'un couplage hyperfin non-diagonal, le taux de relaxation spin-réseau est relié aux fonctions de corrélations  $\langle S_+^{(t)} S_-^{(0)} \rangle$  et  $\langle S_z^{(t)} S_z^{(0)} \rangle$ .**

- $T_2$  : la relaxation transverse

L'interaction entre spins nucléaires peut entraîner des renversements mutuels des spins, c'est l'interaction spin-spin. Ce phénomène est "aléatoire" dans le temps et par conséquent irréversible<sup>4</sup>. À la différence de la relaxation longitudinale, la population de chaque niveau Zeeman est conservée, ce qui fait que l'énergie globale du système est ici statistiquement conservée. Par contre, ce phénomène va introduire un déphasage dans les composantes transverses des spins renversés. L'accumulation de ces déphasages va faire disparaître  $\langle M_x \rangle (t)$  en un temps caractéristique  $T_2$ . Dans les solides on a généralement  $T_1 \gg T_2$  de sorte que les deux phénomènes de relaxation sont assez bien séparés.

Dans la pratique une autre contribution va accélérer la perte de  $M_x(t)$ . C'est la contribution inhomogène caractérisée par un temps de relaxation  $T_2^*$  bien plus court que  $T_2$  dans les solides. Elle est due à la distribution statique des champs locaux dans l'échantillon et également à l'inhomogénéité du champ statique. Contrairement au renversement mutuel des spins, cette contribution inhomogène peut être compensée parce qu'elle est statique. C'est ce qui permet la méthode d'écho de spin décrite en 3.4.1.

## 3.4 Techniques expérimentales

Dans cette partie nous allons décrire les techniques expérimentales de RMN utilisées au cours de cette thèse. Cette liste n'est pas exhaustive, nous présenterons notamment les techniques principales utilisées dans le cas particulier des spins 1 (deutérium), ainsi que dans le cas des spectres larges.

### 3.4.1 La RMN par impulsion, les échos de spins et la transformée de Fourier

À ses débuts, la RMN était une RMN dite continue. On mesurait l'absorption d'une onde en balayant continûment sa fréquence (ou le champ à fréquence fixe), on détectait ainsi la fréquence de résonance. Le véritable essor de cette technique va avoir lieu avec l'observation fortuite, puis la théorie, des échos de spin par E. Hahn en 1949. L'idée est d'utiliser une impulsion radio-fréquence "pulse", pendant un temps court et à une fréquence proche de la résonance et de répéter  $n$  fois la même expérience : c'est la RMN par impulsion.

---

<sup>4</sup>Il existe cependant dans le cas d'une assemblée de spin 1/2 des séquences d'impulsion permettant de refocaliser le déphasage dû à l'interaction dipolaire [Goldman 70].

Cette impulsion va irradier l'ensemble des spins ayant une fréquence de résonance proche de  $\nu_0$ . En effet une impulsion temporelle de durée  $\Delta t$ , de forme rectangulaire et à une fréquence  $\nu_0$ , a pour transformée de Fourier (TF) un spectre du type :

$$f(\nu) = f_0 \frac{\sin(\pi \Delta t (\nu - \nu_0))}{\pi \Delta t (\nu - \nu_0)} \quad (3.44)$$

En pratique, seuls les spins ayant une fréquence de résonance comprise dans le lobe principal de ce sinus cardinal, centré en  $\nu_0$ , vont être excités. Par la suite, une TF de la réponse temporelle globale permet de déconvoluer la réponse en fonction de la fréquence, mais toujours à l'intérieur d'une zone  $\Delta f \simeq 1/\Delta t$ . Pour que la TF du signal temporel permette d'obtenir la totalité du spectre, il faut que la largeur de celui-ci ne dépasse pas la largeur d'irradiation  $\Delta f \simeq 1/\Delta t$ . La mise au point des méthodes de transformée de Fourier rapide (FFT) ainsi que le développement de l'informatique a permis à la RMN pulsée d'atteindre tous les développements actuels (imagerie, structure de molécules...).

**La technique d'écho de spin :** le but premier de la technique d'écho de spin est d'observer un signal même si le temps de relaxation ( $T_2^*$ ) est très court. Lorsqu'on applique une impulsion  $\pi/2$  (impulsion d'un temps  $t$ , telle que :  $\theta = \gamma H_1 t = \pi/2$ ), l'aimantation bascule de  $\pi/2$  par rapport à  $\vec{H}_0$ . Mais il est souvent impossible d'observer son retour à l'équilibre si la précession libre (PL) est très courte (i.e.  $T_2^* < \text{qq } \mu\text{s}$ ), car le détecteur est aveuglé pendant les quelques microsecondes après l'impulsion (temps mort). L'idée de la séquence d'écho consiste alors à appliquer après un temps  $\tau$  ( $T_2 > \tau > T_2^*$ ) un second pulse afin de refocaliser les spins et d'avoir une réponse sous forme d'écho à un temps  $\tau$  après ce second pulse. Actuellement, on préfère utiliser une séquence d'impulsion  $\pi/2 - \pi$  (impulsion  $\pi$  d'un temps  $t'$  tel que  $\theta = \gamma H_1 t' = \pi$ ), qui permet d'avoir une refocalisation plus importante du signal. Ce type de séquence est décrite dans la figure 3.2. On peut ainsi également obtenir une mesure du temps  $T_2$  en mesurant, en fonction de  $\tau$ , l'amplitude de l'écho qui est atténuée d'un facteur  $\exp(-2\tau/T_2)$ .

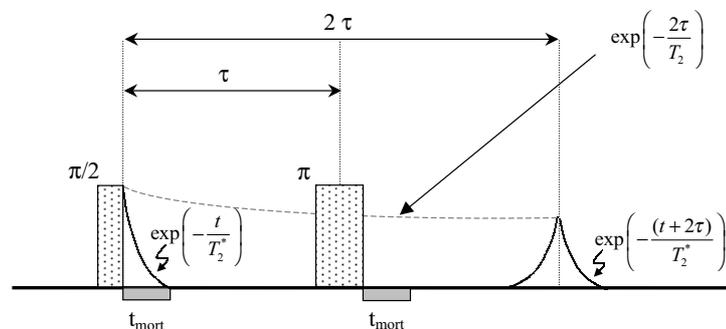


FIG. 3.2 – Une séquence d'écho de spin.

**Limitations techniques :** comme nous venons de le voir, la RMN par transformée de Fourier nous permet d'obtenir, pour des spectres étroits et pour des durées d'impulsion adéquates, l'intégralité d'un spectre. En général, il y a deux limitations techniques à prendre en compte : la largeur d'irradiation et le filtrage en réception.

- La largeur d'irradiation est limitée, en fréquence, par la longueur de l'impulsion la plus longue de la séquence (typiquement l'impulsion  $\pi$  dans une séquence d'écho de spin classique). Pour calculer la largeur d'irradiation, on utilise une formule empirique :  $\Delta\nu \simeq 0.6/t$  où  $t$  est la durée de l'impulsion la plus longue de la séquence. Par exemple, avec une impulsion  $\pi$  de  $4 \mu s$  on irradie une largeur d'environ  $\Delta\nu = 150$  kHz.

Dans la pratique, pour une impulsion donnée, on va régler la largeur d'irradiation en jouant sur le courant  $I$  introduit dans la bobine (le champ  $H_1$  étant proportionnel au courant  $I$ ), et la durée  $t$  de l'impulsion, tout en gardant le facteur  $H_1.t$  constant (soit  $I.t = \text{constante}$ ). On va chercher à avoir une impulsion la plus courte possible, afin d'obtenir une irradiation large, mais en même temps il ne faut pas que le courant  $I$  introduit dans le circuit soit trop élevé. En effet lorsque la puissance de l'impulsion ( $\propto I^2$ ) est trop grande, il y a un risque de "flash", c'est à dire un claquage diélectrique entre la masse et un point de haute tension, ce qui crée un court-circuit du circuit résonant. De plus, du point de vue thermique, une impulsion longue de plus faible amplitude sera préférable car elle dissipera moins d'énergie dans le circuit (ceci est surtout valable à basse température, où une impulsion RF peut chauffer l'échantillon).

- La bande passante du circuit de réception prend en compte deux facteurs : la largeur de la bande de réception du spectromètre et la largeur du circuit résonant (pour le circuit résonant ceci est aussi valable à l'émission). En général, c'est la largeur du circuit résonant qui est limitante. Elle peut être augmentée en ajoutant une résistance supplémentaire dans le circuit résonant.

De façon générale, c'est la largeur d'irradiation qui est la plus grande limitation. Lorsque la largeur du spectre à étudier devient supérieure à cette largeur d'irradiation, on doit utiliser des techniques de balayage pour obtenir le spectre dans son intégralité.

**Remarques sur l'intensité des spectres :** comme nous allons le voir par la suite, dans le cas des spectres du deutérium en particulier, l'amplitude d'une raie ne représente pas toujours le nombre de sites irradiés. Les intensités des spectres peuvent être modulées par différents phénomènes.

- **Irradiation et spin  $\geq 1$  :**

le fait de travailler sur un spin 1 (ou supérieur) induit certaines limitations au niveau de l'irradiation. En effet si le spectre est plus large que la bande d'irradiation, il peut alors arriver que l'on irradie une seule des deux raies du doublet quadropolaire. Ce qui revient à irradier une seule des deux transitions possibles pour le spin 1. Dans ce cas la calibration des impulsions RF diffère. De façon pratique, si une seule transition est irradiée on doit diviser la durée des impulsions par un facteur  $I + \frac{1}{2}$  de façon à obtenir le maximum de l'écho, donc une amplitude correcte pour le site concerné (voir

[Abragam 61]). On peut se reporter au tableau 3.1 pour les corrections de chacune des transitions. Dans le cas d'un spin 1 la correction vaut  $2/3$ . Lors d'un balayage d'un spectre complexe, certains doublets seront irradiés complètement et d'autres non. Il en résulte une distorsion des intensités.

Spin	Irradiation globale du spectre	Irradiation sélective d'une des transitions	Transition(s)
1/2	$\tau$		
1	$\tau$	$2\tau/3$	$-1 \leftrightarrow 0$ et $0 \leftrightarrow 1$
3/2	$\tau$	$\tau/2$ $\tau/\sqrt{3}$	$1/2 \leftrightarrow -1/2$ $3/2 \leftrightarrow 1/2$ et $-1/2 \leftrightarrow -3/2$
5/2	$\tau$	$\tau/3$ $\tau/\sqrt{8}$ $\tau/\sqrt{5}$	$1/2 \leftrightarrow -1/2$ $3/2 \leftrightarrow 1/2$ et $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ $5/2 \leftrightarrow 3/2$ et $-3/2 \leftrightarrow -5/2$

TAB. 3.1 – Calibration de la durée des impulsions dans le cas d'une irradiation globale du spectre d'un spin multiple ou sélective d'une des transition.

#### • Couplages et écho de spin :

la durée du temps  $\tau$  de la séquence de spin peut également influencer sur l'amplitude des raies d'un spectre. En effet, si il existe un couplage (dipolaire ou quadrupolaire) entre les noyaux étudiés, alors l'amplitude de l'écho est modulée par une fonction :  $\cos(J\tau)$  (dans le cas de deux spins couplés par  $J$ ). Dans le cas où il y a un seul type de couplage pour l'ensemble des sites, cet effet n'est pas gênant. Par contre lorsque plusieurs couplages existent, il y aura distorsion. En effet, lors d'une séquence RMN, on va travailler avec la même valeur de  $\tau$  pour l'ensemble du spectre, l'amplitude de chacune des raies du spectre va alors être fonction d'un  $\cos(J_i\tau)$ ,  $J_i$  étant le couplage propre à la raie  $i$  du spectre (voir [Slichter 90] et pour une illustration expérimentale de l'effet d'un couplage  $J$  dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  voir [Kodama 02a], et celui d'un couplage quadrupolaire dans  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  voir [Inagaki 03]). Nous avons observé ce type d'effet dans la RMN du proton et du deutérium sur l'échantillon deutéré. Il est alors impossible d'obtenir un spectre par écho de spin <sup>5</sup> avec les intensités réelles de chacune des raies, c'est pourquoi par la suite, en particulier au cours des ajustement des spectres nous tiendrons compte uniquement de la position des raies et non de leur intensité.

### 3.4.2 Le cas des spectres larges

Les techniques de balayage utilisées dans le cas de spectres larges, vont consister à effectuer plusieurs enregistrements à des fréquences différentes (ou à des champs différents), afin de couvrir l'intégralité du spectre.

<sup>5</sup>Les techniques de RMN 2D telle que le COSY (Correlated Spectroscopy) ou J-resolved permettent de déterminer les valeurs de chacun des couplages. Elles sont fondées sur cet effet.

### Les différents types de balayage

- balayage en champ : on fixe une fréquence d'excitation, puis on fait varier le champ magnétique. On peut reconstituer le spectre en intégrant à chaque point l'aire de l'écho de spin.
- balayage en fréquence : la technique consiste à se placer à un champ fixe et à balayer la fréquence autour de la fréquence de résonance. Lorsque les balayages sont larges (plus larges que la largeur du circuit résonant), il faut procéder en plusieurs balayages, en réaccordant le système aux différentes fréquences. On obtient le spectre de la même façon que pour le balayage en champ.

L'avantage du balayage de champ réside dans le fait que l'ensemble du spectre est enregistré avec une chaîne de mesure identique (pas de réaccord nécessaire), l'inconvénient étant qu'on est dépendant de la stabilité et de la précision du système d'alimentation du champ magnétique. Le balayage en fréquence est par contre préférable dans le cas des systèmes pour lesquels le champ magnétique est un paramètre physique important.

Si l'on reconstitue le spectre à partir de l'intégrale de l'écho, pour l'ensemble des points balayés, de fréquence ou de champ, on peut difficilement obtenir la structure fine d'un spectre, à moins d'enregistrer un très grand nombre de points. Par exemple la figure 3.3 présente une raie large (environ 1.75 MHz) attribuée aux protons dans CuHpCl. Les points "o" sont obtenus en balayant la fréquence à un champ fixe, le pas en fréquence est ici de 146.606 kHz. Chaque point est obtenu en intégrant l'écho de spin à chaque fréquence.

On observe clairement que la raie obtenue par ces points est incomplète. Évidemment, on pourrait effectuer plus de points (pas en fréquence plus petit), au détriment du temps d'expérience. En fait il est plus avantageux de tirer parti de l'intégralité de l'information fréquentielle contenue dans l'écho de spin. On va donc combiner la technique de balayage avec la technique de transformée de Fourier.

**Le collage des transformées de Fourier :** si on modélise par une gaussienne la fonction d'appareil du spectromètre<sup>4</sup> à une fréquence donnée, il est montré [Clark 95] que si on prend un pas entre chaque point du balayage en fréquence d'environ la moitié de la largeur à mi-hauteur de cette gaussienne, on va obtenir une fonction d'appareil constante et homogène sur toute la largeur du balayage (effets de bords exceptés). On peut ainsi élargir de façon artificielle la fonction d'appareil du spectroscopie.

De façon pratique, pour chacun des 16 points mesurés précédemment on a enregistré l'écho de spin complet. Chacun de ces échos est échantillonné sur 2048 points, avec un temps d'échantillonnage  $\Delta t = 0.2\mu s$  pour chaque point (durée totale de l'acquisition  $\Delta t_{max} = 409.6\mu s$ ). La résolution en fréquence de la transformée de Fourier de cet écho de spin est alors  $\Delta\nu = 1/0.4096 = 2.4414$  kHz. On va alors choisir le pas en fréquence selon les deux critères suivants :

---

<sup>4</sup>La fonction d'appareil représente la fenêtre fréquentielle (transmittance) de toutes les composantes du spectromètre (émission et réception).

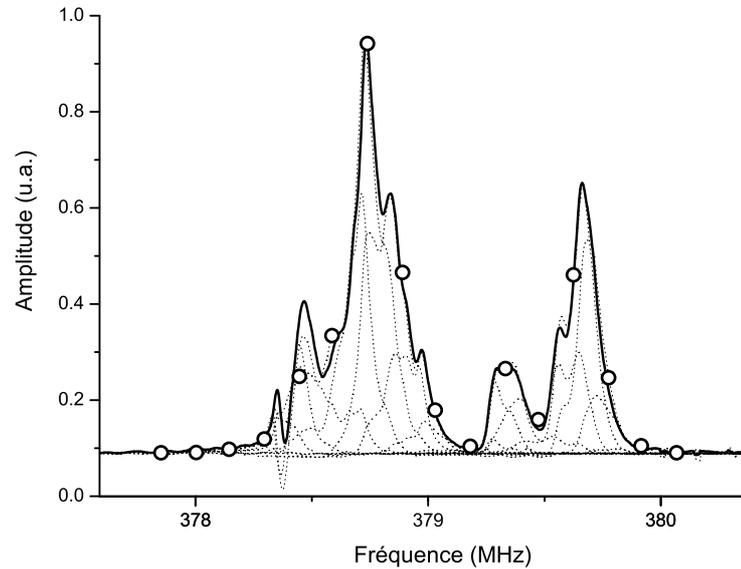


FIG. 3.3 – Raie RMN du proton dans  $\text{CuHpCl}$  à  $T=31.5\text{K}$  et  $H=8.9\text{T}$ . Le trait continu représente la raie obtenue par la technique de collage des transformées de Fourier, les traits pointillés représentent chacune des TF constituant ce collage. Les cercles sont obtenus par intégration "classique" de l'écho de spin.

- le pas en fréquence doit être inférieur à la largeur d'excitation et de filtrage (fonction d'appareil).
- dans notre cas, le pas en fréquence doit être choisi pour qu'il soit un multiple de  $\Delta\nu$  : ici on a choisi un pas correspondant à 60 canaux soit  $60 \times 2.4414 = 146.606$  kHz. Cela permet de coller directement les spectres bruts. On peut également prendre un pas en fréquence quelconque, puis lors du traitement du signal extrapoler chacune des TF afin de reconstituer un axe des fréquences compatible pour chacun des spectres du balayage.

On obtient le spectre complet en sommant les spectres obtenus pour chaque fréquences  $\nu_0$ . La résolution en fréquence n'est plus le pas en fréquence entre deux points (146.606 kHz), mais la résolution en fréquence de chaque enregistrement, c'est à dire  $\Delta\nu = 2.4414$  kHz.

La figure 3.3 nous montre en pointillés la transformée de Fourier obtenue pour chacun des 16 points, la ligne continue présente la somme des 16 TF. On observe que les deux techniques (ligne continue et points) sont en très bon accord, mais la technique de collage de TF permet d'accéder à la structure fine de la raie.

### 3.4.3 Une technique de double résonance : POTSY

Afin d'analyser la structure des spectres du deutérium, nous avons employé une technique de double résonance inspirée des techniques de SEDOR (Spin Echo Double Resonance), qui permet de faire ressortir un doublet quadrupolaire "noyé" au milieu d'un spectre complexe (pour un article récent sur ce type de technique voir [Haase 98]). Cette séquence RMN est basée sur un transfert de population et nous l'avons nommé POTSY : POpulation Transfert Spectroscopy.

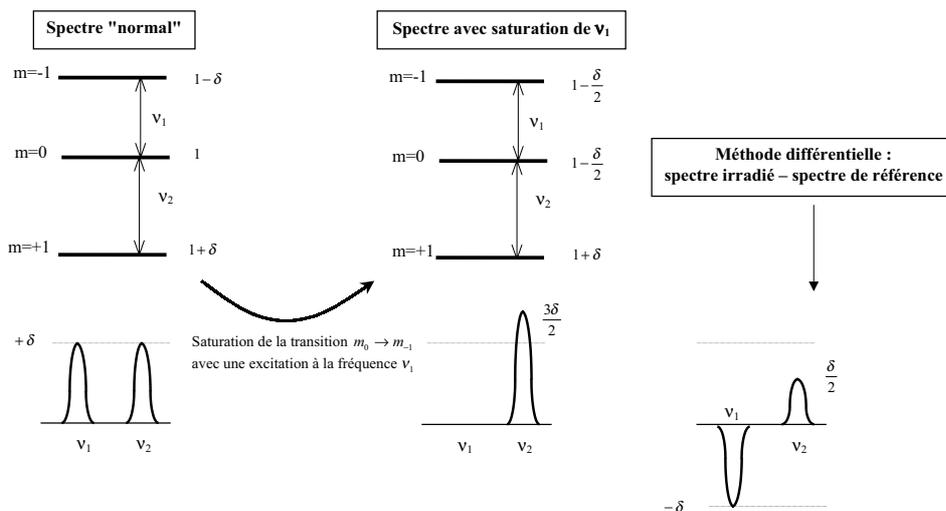


FIG. 3.4 – Le transfert de population lors d'une séquence de double résonance POTSY

Nous allons étudier le principe d'une séquence POTSY en prenant l'exemple d'une assemblée de spins entiers ( $S=1$ ) identiques. Du fait des interactions quadrupolaires, ce système va présenter trois niveaux d'énergie, séparés en fréquence de  $\nu_1$  et  $\nu_2$  (figure 3.4). Le spectre RMN de ce système va donc être constitué de deux raies de résonance ("doublet") aux fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , et d'intensités égales. Les populations de chaque niveau sont fixées par la thermodynamique (Boltzmann) et sont proportionnelles à  $(1 + \delta)$ ,  $1$ ,  $(1 - \delta)$  pour les niveaux  $m = 1$ ,  $m = 0$  et  $m = -1$ , respectivement. La méthode POTSY consiste alors à saturer une des deux transitions du spectre à l'aide d'une impulsion radiofréquence sélective, c'est à dire à égaliser les populations des deux niveaux de la transition. On excite le système à la fréquence  $\nu_1$ , par exemple, à l'aide d'une impulsion radiofréquence relativement longue (voir figure 3.5), ce qui permet d'irradier uniquement la raie à la fréquence  $\nu_1$  dans le spectre<sup>5</sup>. Cette impulsion "longue" égalise les populations des deux niveaux de la transition concernée, donc annule la raie correspondante dans le spectre et en même temps fait ressortir sa raie "jumelle" (voir exemple sur la figure 3.4). En effet, l'intensité d'une raie RMN est proportionnelle à la

<sup>5</sup>Nous rappelons que en RMN par impulsion, la largeur d'irradiation est proportionnelle à l'inverse de la durée du pulse d'irradiation.

différence de population entre les niveaux concernés au moment de l'observation (voir Annexe 1). L'idéal est d'utiliser cette technique de manière différentielle en faisant la soustraction d'un spectre irradié à une fréquence  $\nu_1$  et d'un spectre de référence (sans irradiation à la fréquence  $\nu_1$ ). Ainsi seules les deux raies du doublet concerné ressortent du spectre. De plus cette technique différentielle permet d'enregistrer les deux spectres dans les mêmes conditions expérimentales.

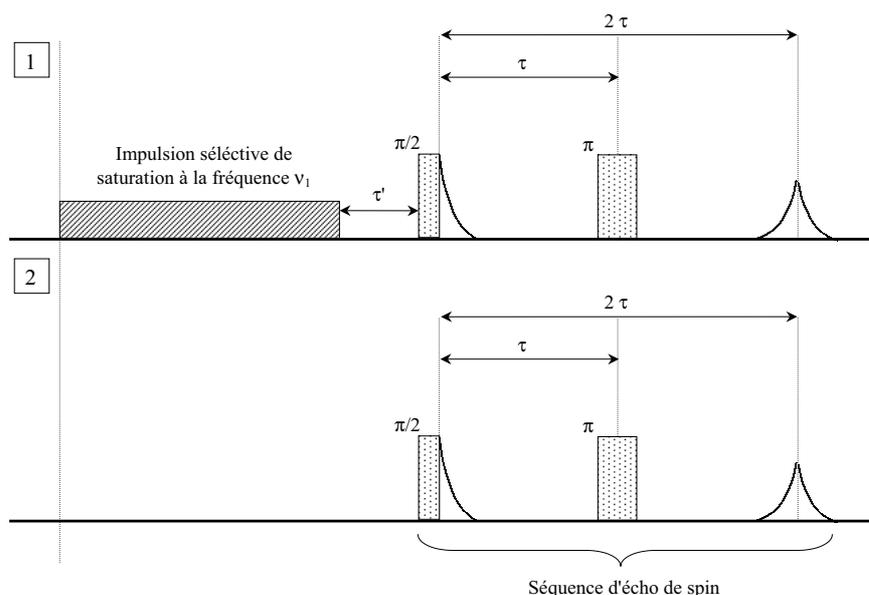


FIG. 3.5 – Séquence POTSY : la méthode différentielle consiste à enchaîner les séquence 1 et 2, en faisant la soustraction du signal enregistré lors de la deuxième séquence, le temp  $\tau'$  est choisi petit tel que  $\tau' \ll T_1$ .

Nous avons monté le système instrumental (emploi de deux générateurs de fréquence) et programmé les séquences nécessaires à cette technique. Cette technique est très intéressante et nous a été utile pour contrôler certains choix faits lors de l'attribution des raies et de leur suivi en fonction du champ et de la température. Comme nous le montre l'exemple de la figure 3.6, deux raies ressortent très clairement dans le spectre différentiel. Ici nous sommes dans un cas particulier : la position que nous avons irradiée contient deux raies superposées. Le fait d'obtenir deux raies séparées dans le spectre différentiel montre que les deux raies ont un couplage quadrupolaire différent. Nous sommes donc en présence de deux doublets quadrupolaires distincts. Cependant nous n'avons pas pu procéder ainsi de façon systématique en fonction du champ et de la température. En effet le faible signal (échantillon très petit) ne nous a pas permis d'optimiser les réglages (durée et puissance de l'impulsion d'irradiation). Par ailleurs une autre difficulté provient du fait que nous sommes en présence de spectres relativement denses. Il est par conséquent très difficile d'irradier de façon sélective une raie sans affecter les raies voisines. Les spectres différentiels font donc apparaître parfois

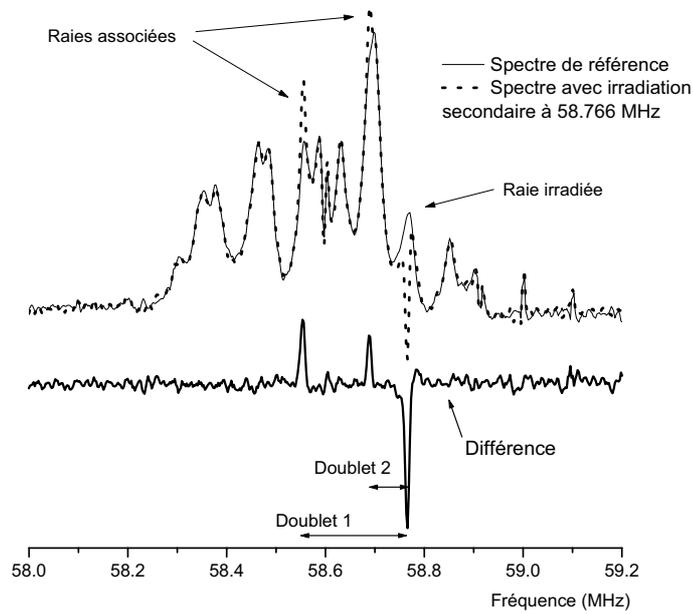


FIG. 3.6 – *POTSY* : comparaison entre les spectres de référence, et différentiel à une température de 5K (échantillon deutéré, spectres de deutérium à 9T).

plus de raies que les deux prévues. Pour ces diverses raisons, il n'a pas été possible d'utiliser cette technique de manière systématique pour identifier tous les doublets dans l'intégralité du diagramme de phase.



# Chapitre 4

## Techniques expérimentales et présentation des échantillons

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser tout d'abord aux techniques expérimentales utilisées, en commençant par les aspects techniques de la RMN, puis la cryogénie et enfin les dispositifs de mesures d'aimantation. Dans un second temps nous présenterons la structure cristallographique des échantillons étudiés, les différentes géométries expérimentales et leurs conséquences sur les observations.

### 4.1 La RMN

#### 4.1.1 Le champ magnétique $\vec{H}_0$

Pour tout "RMNiste", le champ magnétique est "la" pièce de départ de toute expérience<sup>1</sup>. Dans notre cas il a un double rôle. Tout d'abord pour la RMN, la course aux champs magnétiques intenses a toujours été primordiale puisqu'elle est synonyme de gain notable en sensibilité. De plus, nous nous intéressons à des systèmes où les propriétés électroniques et magnétiques dépendent fortement de la valeur du champ magnétique.

J'ai eu la possibilité au cours de ce travail de thèse d'être dans une équipe implantée en partie au laboratoire des champs magnétiques intenses (LCMI), qui est un des rares laboratoires au monde permettant de faire de la RMN à très haut champ (jusqu'à 30 Tesla). J'ai utilisé différentes techniques de "production" de champs magnétiques.

**Les bobines supraconductrices :** c'est ce type de bobine que nous avons utilisé pour les mesures RMN, nous avons ainsi pu travailler jusqu'à 17 Tesla. Ces bobines sont apparues au début des années 70. Elles sont constituées d'un ou plusieurs solénoïdes de

---

<sup>1</sup>Sans celui ci on serait réduit à faire une spectroscopie RQN (Résonance Quadrupolaire Nucléaire) basée sur les transitions entre les niveaux quadrupolaires.

fil supraconducteurs (généralement un alliage niobium-titane, ou niobium-étain) plongés dans un bain d'hélium ( $^4He$ ) afin de maintenir le fil dans son état supraconducteur. Ce type d'aimant est limité par le champ critique  $H_{c2}$  du matériau supraconducteur utilisé, au delà de ce champ critique le matériau redevient résistif. Le champ maximum de travail est donc inférieur au champ critique. Cette technique permet d'atteindre environ 20 Tesla actuellement. Ce type de bobine permet d'obtenir un champ stable et présentant une très bonne homogénéité ( $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  : ces chiffres correspondent au rapport  $\Delta H/H$  maximum rencontrée sur un cube de 1 cm de côté placé au centre du champ). L'homogénéité typique des bobines supraconductrices utilisées en physique des solides est de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$ . Cette homogénéité, faible comparée à celle des bobines haute résolution ( $10^{-9}$ ), est largement suffisante pour nos études. Par exemple à 9 Tesla, cette homogénéité nous donne une résolution de l'ordre de 0.5 kHz pour le deutérium et 4 kHz pour le proton, ce qui est petit devant les largeurs naturelles de raies dans nos composés. À cela s'ajoute le fait que nos échantillons sont plutôt d'une taille de l'ordre du  $mm^3$ .

**Les bobines résistives :** les bobines résistives avec un noyau magnétique (type fer doux) furent les premières sources de champ magnétique disponibles pour faire de la RMN jusqu'à l'arrivée des supraconducteurs. Elles présentaient un champ relativement stable et homogène dans un volume suffisant pour faire de la RMN. Mais elles étaient limitées (environ 2 Tesla) par le champ de saturation du noyau de fer doux.

Pour augmenter le champ magnétique, d'autres types de bobines ont été mises au point telles que les bobines de type Bitter ou poly-hélices [Bitter 36, Wood 96a, Wood 96b], ou également un assemblage de ces deux technologies.

Les bobines de Bitter consistent en un empilement de disques de cuivre (en général), découpés selon un rayon et soudés les uns aux autres afin de former une hélice. Les disques sont isolés les uns des autres, et sont percés de trous afin de faire circuler, sous haute pression, de l'eau destinée à dissiper la chaleur produite par effet Joule. Les bobines poly-hélices consistent en un assemblage de plusieurs solénoïdes de cuivre concentriques, permettant d'ajuster la densité de courant de chaque solénoïde de façon indépendante. Elles sont refroidies en faisant circuler de l'eau entre les hélices.

En combinant ces deux types de technologie, on peut actuellement atteindre un champ de 33 Tesla. C'est ce type de bobines, combinant les technologies Bitter et poly-hélices, que nous avons utilisé au LCMI pour effectuer les mesures d'aimantation. Elles présentent l'avantage par rapport aux bobines supraconductrices, de pouvoir effectuer des balayages du champ très rapides, utiles pour les mesures d'aimantation.

### 4.1.2 Le spectromètre RMN

Nous avons utilisé pour ce travail de thèse différents spectromètres "fait maison" adaptés aux spécificités de la RMN dans les solides. La figure 4.1 présente le schéma simplifié d'un spectromètre RMN analogue à ceux utilisés. Il est composé de 4 parties :

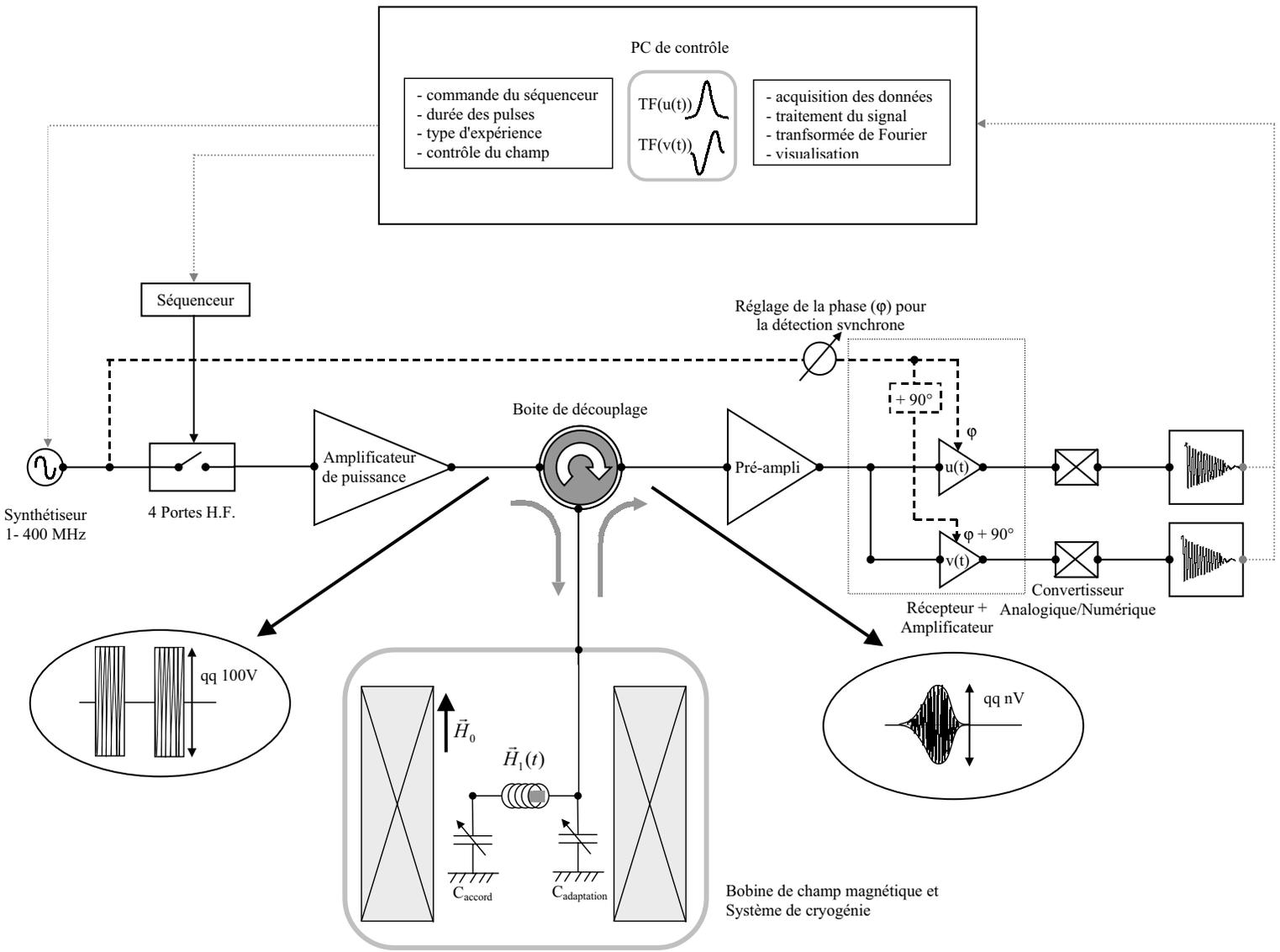


FIG. 4.1 – Schéma d'un spectromètre RMN.

**L'émission :** cette partie permet de créer la séquence d'impulsions radiofréquences (RF). Elle est composée d'un synthétiseur qui délivre un signal oscillant à la fréquence souhaitée (typiquement entre 1 et 400 Mhz pour une bobine de 9 T). Ce signal est découpé sous forme d'impulsions à l'aide de 4 portes RF (pour les 4 phases  $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ ), elle même commandée par le séquenceur qui permet d'ajuster chacun des temps de la séquence RMN (durée des impulsions, des temps morts, des temps de répétition, de l'attente  $\tau$  entre les deux impulsions d'une séquence d'écho ...). Une fois ces impulsions créées elles passent dans un amplificateur de puissance qui délivre le signal d'excitation que l'on envoie dans la sonde. L'amplitude de ces impulsions RF est de quelques centaines de Volts. La qualité principale demandée à cette chaîne d'émission est de retranscrire au mieux les impulsions désirées (durée, puissance, forme et phase de chaque impulsion et absence de bruit après chaque impulsion).

**La boîte de découplage :** c'est une pièce clé du spectromètre. Une des spécificités de la RMN, est que l'on utilise le même circuit résonant pour exciter le système et pour en détecter la réponse. La boîte de découplage sert alors d'aiguillage, elle doit faire passer les impulsions RF de forte puissance (de l'ordre du kiloWatt) vers la tête de sonde sans les laisser aller vers la réception. Elle doit, dans un deuxième temps, diriger le signal des spins nucléaires, d'une amplitude de quelques nanoVolts, vers le récepteur.

**La tête de sonde :** c'est un circuit résonant LC. Nous utilisons des capacités variables pouvant, à l'aide d'une tige de commande, être ajustées depuis l'extérieur de la sonde. Ceci permet à la fois d'accorder le circuit et de faire une adaptation à 50 Ohms à froid. La bobine, quant à elle, est ajustée au mieux à la taille de l'échantillon afin d'obtenir le meilleur facteur de remplissage possible. La géométrie du circuit résonant doit être bien étudiée afin de limiter le risque de "flash"(claquage diélectrique) : court circuit entre une masse et un point de haute tension. Il faut également limiter les boucles de courant qui, en particulier à haute fréquence, créeraient des inductions parasites. Enfin, les matériaux de construction doivent être non-magnétiques et doivent éviter au maximum de comporter les noyaux susceptibles d'être étudiés dans l'échantillon.

Dans notre système, nous avons rajouté une tête goniométrique permettant de faire tourner la bobine d'excitation (donc l'échantillon) autour d'un axe. On peut ainsi changer l'orientation entre l'échantillon et le champ magnétique statique, depuis le haut de la sonde.

**La détection :** le signal est amplifié à l'aide d'un pré-amplificateur, et d'amplificateurs de détection. Puis on procède à ce que l'on appelle une détection synchrone. Une référence de phase est prise à la sortie du synthétiseur et est introduite dans le récepteur, nous permettant ainsi une détection du signal "en phase", c'est-à-dire une démodulation, le signal est détecté en quadrature (deux phases orthogonales) dans le repère tournant. Le signal peut être filtré, afin de supprimer les bruits parasites. Puis

on extrait alors le signal numérique à l'aide des convertisseurs pour chacune des phases. Le signal peut alors être traité numériquement par l'ordinateur de contrôle.

## 4.2 Cryogénie

Après avoir vu la possibilité de parcourir l'axe vertical du diagramme de phase de nos composés grâce aux différentes techniques de production de champs magnétiques, nous allons voir comment nous pouvons parcourir l'axe horizontal de ce même diagramme, c'est à dire la gamme de température qui s'étend dans notre cas de 50 mK jusqu'à la température ambiante. Pour explorer une plage de températures aussi large nous avons utilisé plusieurs techniques cryogéniques.

**Le cryostat à hélium 4 :** c'est la technique la plus courante pour refroidir un système<sup>2</sup>, elle nous permet de couvrir la plage entre 1.5 Kelvin et la température ambiante. Jusqu'à 4.2 K, on refroidit l'échantillon à l'aide d'un flux d'hélium gazeux que l'on fait circuler en général, du cryostat de la bobine jusqu'à l'échantillon grâce à une différence de pression. La température est mesurée à l'aide d'une thermistance et elle est régulée à l'aide d'une résistance chauffante. En dessous de 4.2 K, on remplit le cryostat d'hélium liquide, puis on pompe sur ce bain (environ 1 mBar). La chaleur latente d'évaporation nous permet pour l'hélium 4 de refroidir le bain jusqu'à environ 1.5 K.

**Le cryostat à hélium 3 :** nous avons utilisé un cryostat à hélium 3 pour les mesures d'aimantation, ce type de système peut aussi être utilisé en RMN. Le principe est le même qu'un cryostat à hélium 4, sauf que l'on utilise un isotope comme gaz cryogénique l'hélium 3. On peut alors atteindre des températures de l'ordre de 300 mK. Ce dispositif est plus lourd, il nécessite que le cryostat contenant la sonde soit lui même plongé dans un cryostat à hélium 4 et refroidi à une température de 1.5 K. De plus le circuit d'hélium 3 doit être parfaitement étanche et marcher en circuit fermé, étant donné le prix élevé de ce gaz.

**Le cryostat à dilution :** c'est le système que nous avons utilisé pour faire les mesures RMN à très basse température. Notre réfrigérateur à dilution est construit sur mesure pour les besoins de la RMN, il nous a permis de travailler jusqu'à une température stabilisée de 50 mK. Le principe est cette fois-ci différent des cryostats à hélium 4 ou hélium 3. On va se servir de l'enthalpie de mélange entre les deux isotopes  ${}^4\text{He}$  et  ${}^3\text{He}$  pour refroidir le système. Cette technique a permis d'atteindre des températures d'environ 2 mK, de plus elle est compatible avec l'utilisation de champ magnétique [Pobell 96].

---

<sup>2</sup>De façon pratique on utilise comme cryostat un V.T.I (Variable Temperature Insert), que l'on introduit dans le bain d'hélium 4 de notre bobine supraconductrice.

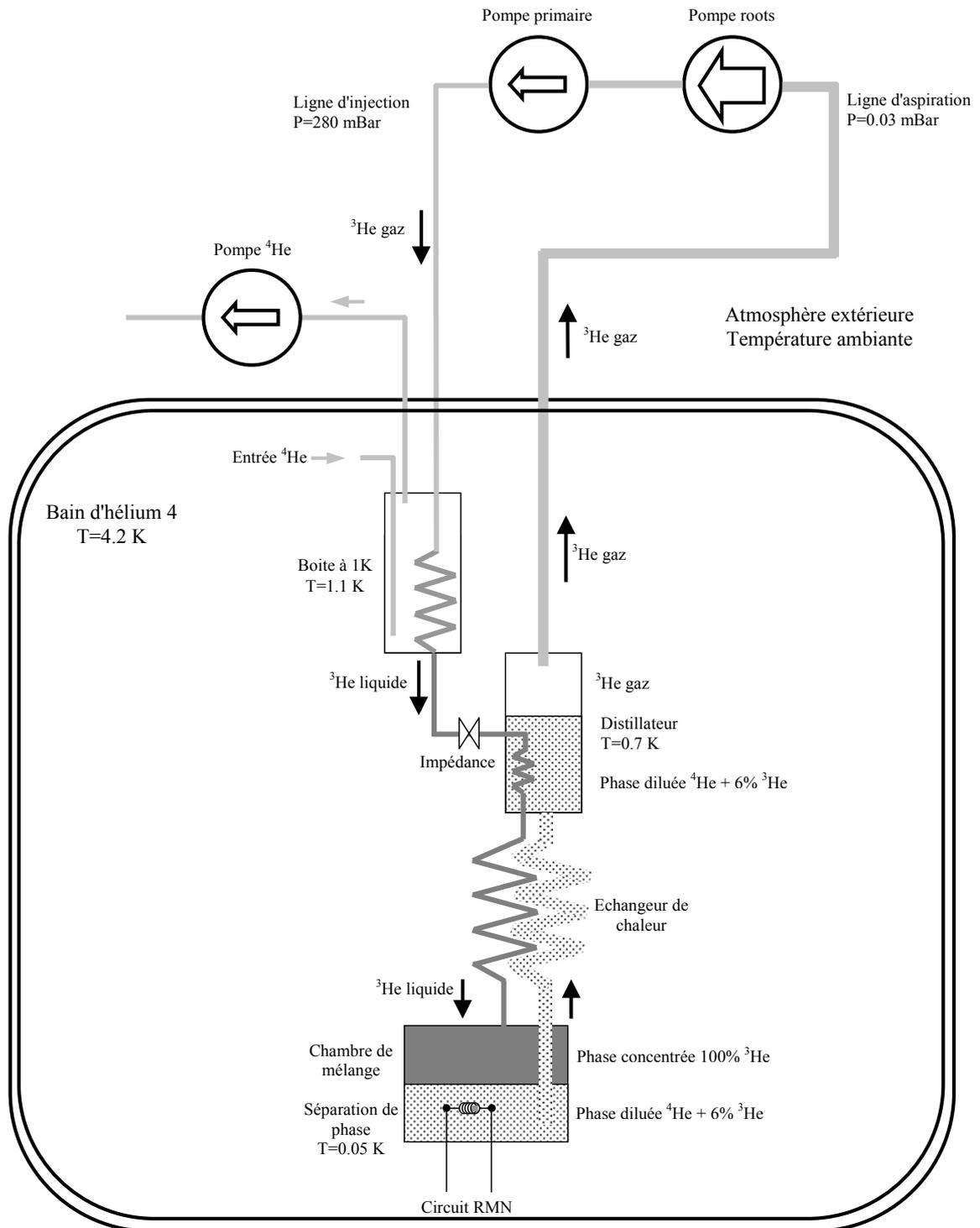


FIG. 4.2 – Schéma de fonctionnement théorique d'un réfrigérateur à dilution.

On utilise donc comme gaz de refroidissement un mélange hélium 3 - hélium 4. Lorsque le système est en fonctionnement (voir figure 4.2), on injecte dans le circuit le mélange gazeux sous une pression d'environ 280 mBar. Ce gaz est tout d'abord refroidi à 4.2 K en passant dans le bain d'hélium 4. Il est ensuite condensé en passant dans la boîte à 1 K, qui est un bain d'hélium 4 pompé. L'hélium 3 liquide passe alors dans une impédance afin d'établir une pression suffisante d'injection, il est refroidi dans le distillateur puis dans l'échangeur de chaleur avant d'être injecté dans la chambre de mélange. Il se passe dans cette chambre de mélange une séparation de phase entre une phase concentrée et une phase diluée en hélium 3, c'est la différence d'enthalpie de mélange de ces deux phases qui permet de refroidir le système. On pompe alors sur la phase diluée. Ce mélange part dans le distillateur où seul l'hélium 3 s'évapore. Il est alors pompé sous forme gazeuse puis repart dans le circuit d'injection.

## 4.3 Aimantation

Nous avons effectué différentes mesures d'aimantation en collaboration avec A. G. M. Jansen au LCMI, aussi bien sur des monocristaux avec des mesures de couple que sur des poudres avec des mesures de force. Ces deux types de mesures utilisent le même dispositif expérimental.

### 4.3.1 Dispositif expérimental pour les mesures d'aimantation

L'échantillon est placé sur une fine palette circulaire (ou carrée) en cuivre béryllium (épaisseur comprise entre 25 et 150  $\mu\text{m}$ ) tenue par un bras au support (figure 4.3). La forme et l'épaisseur de la palette sont choisies en fonction de la taille de l'échantillon et de la valeur de son aimantation. La palette et son support forment un condensateur plan, avec une distance  $d$  entre les deux plaques qui est comprise entre 25 et 75  $\mu\text{m}$ . La capacité d'un condensateur plan de ce type vaut  $c = \frac{\varepsilon S}{d}$ ,  $\varepsilon$  étant la constante diélectrique du milieu<sup>3</sup>,  $S$  la surface du condensateur. L'action d'un couple ou d'une force sur l'échantillon déforme le bras de la palette, et fait monter ou descendre la palette par rapport à son support, faisant ainsi varier la capacité du condensateur. La capacité de ce condensateur est de l'ordre du pico-Farad. On équilibre un pont de capacités à la valeur de la capacité du condensateur, la déviation à cette référence est mesurée à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone (lock-in). La variation de capacité est alors proportionnelle (tant que l'on reste dans la zone linéaire de déformation de la palette soit environ  $\frac{\Delta c}{c} \leq 10\%$ ) au couple ou à la force appliquée. La sensibilité de la mesure varie alors selon la palette utilisée (épaisseur, largeur du ou des bras), de  $10^{-9}$  à  $10^{-12}$  Nm.

Le condensateur est solidaire d'un support qui est susceptible de tourner selon un axe perpendiculaire au champ magnétique. On a alors la possibilité d'ajuster l'angle

<sup>3</sup>Dans le cas des mesures à basse température le milieu est de l'hélium 3 gazeux ou liquide.

$\alpha$  avec une précision de l'ordre de  $\approx 0.01^\circ$ . L'ensemble est inséré dans un cryostat à hélium 3 permettant de refroidir le système jusqu'à 400 mK.

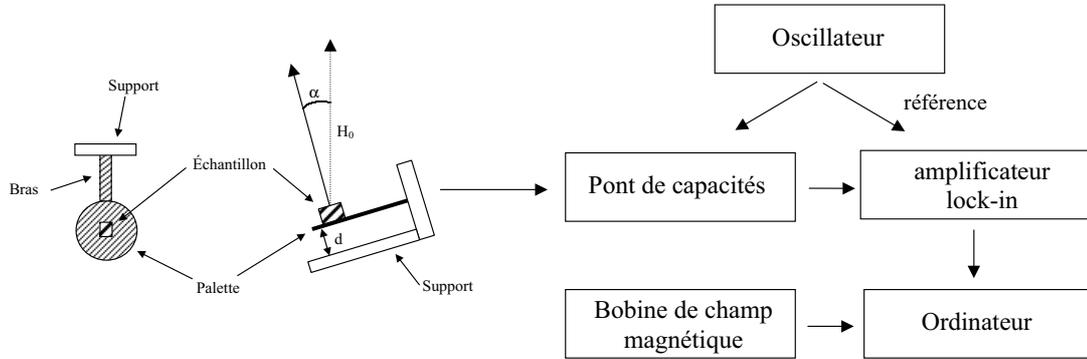


FIG. 4.3 – Schéma du montage expérimental de mesure d'aimantation.

### 4.3.2 Mesure de couple : cas des mono-cristaux

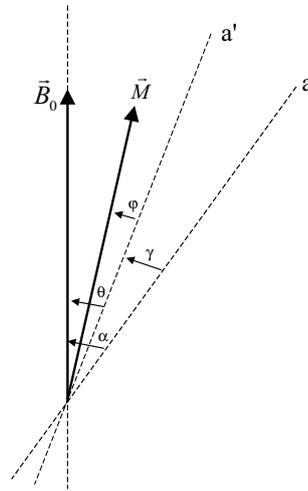


FIG. 4.4 – Représentation schématique d'une expérience de mesure d'aimantation par couple.

**Principe d'une mesure de couple :** considérons un échantillon collé sur notre magnétomètre qui est placé au centre du champ magnétique. Cet échantillon est équivalent à un aimant présentant une anisotropie uniaxiale et un moment magnétique  $\vec{M}$  qui est initialement selon son axe de facile aimantation  $a$  (voir figure 4.4). Le champ

magnétique appliqué selon un angle  $\alpha$  avec l'axe de facile aimantation fait tourner l'échantillon d'un angle  $\gamma$  et amène l'axe de facile aimantation à la position  $a'$ . Ce champ crée vis-à-vis du moment magnétique  $\vec{M}$  un couple  $\vec{\Gamma}_m = \vec{B}_0 \times \vec{M}$ , qui fait tourner le moment magnétique d'un angle  $\varphi + \gamma$ . Ce couple magnétique de valeur  $\Gamma_m = B_0 M \sin(\theta - \varphi)$  est équilibré par le couple d'anisotropie  $\Gamma_a = KV \sin(2\varphi)$ , avec  $K$  la constante d'anisotropie et  $V$  le volume de l'échantillon. L'axe de facile aimantation, solidaire de l'échantillon, va le faire tourner jusqu'à la position d'équilibre où le couple d'anisotropie est compensé par le couple élastique  $\Gamma = C\gamma$  de la spatule ( $C$  étant la raideur du ressort formé par le bras de la spatule). C'est ce couple  $\Gamma$  que l'on mesure à travers les variations de la capacité du condensateur (formé par la spatule du magnétomètre). Le système est alors caractérisé par 3 équations :

$$\begin{cases} \theta + \gamma = \alpha \\ \Gamma_m = \Gamma_a \\ \Gamma_a = \Gamma \end{cases} \quad (4.1)$$

À partir de ce système d'équations, on trouve dans le cas général le résultat suivant :

$$\frac{\Gamma}{B_0} = M \sin\left(\alpha - \frac{\Gamma}{C} - \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\Gamma}{KV}\right)\right) \quad (4.2)$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $C$  sont fixés par les conditions expérimentales, et  $KV$  est une constante propre à l'échantillon. Nous cherchons à obtenir la courbe  $M(B_0)$ . Dans notre cas, nous ne connaissons pas l'axe de facile aimantation de nos composés. Si on pose  $\sin\left(\alpha - \frac{\Gamma}{C} - \frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\Gamma}{KV}\right)\right) = f(B_0)$ , on peut réécrire l'équation 4.2 selon la forme suivante :

$$\Gamma(B_0) = MB_0 f(B_0) \quad (4.3)$$

On peut déterminer cette fonction  $f(B_0)$  dans la zone de saturation dans laquelle l'aimantation est constante à sa valeur de saturation  $M_{Sat}$ <sup>4</sup>. Dans nos échantillons, cette zone de saturation est accessible expérimentalement : on l'atteint lorsque  $B_0 > H_{c2}$  soit pour un champ supérieur à environ 14 Tesla. La fonction  $f(B_0)$  est alors une fonction linéaire, on détermine l'évolution de l'aimantation de l'échantillon hors de la zone de saturation<sup>5</sup> avec :

$$m = \frac{M}{M_{Sat}} = \frac{\Gamma}{B_0 f(B_0)} \quad (4.4)$$

<sup>4</sup>Du fait de l'aimantation alternée, il faut dépasser  $H_{c2}$  de plusieurs Tesla pour déterminer la fonction  $f(B_0)$ .

<sup>5</sup>Ce raisonnement s'applique dans l'hypothèse où il n'y a pas de variation de l'anisotropie magnétique en fonction du champ.

### 4.3.3 Mesure de force : cas des poudres

Dans le cas d'une poudre, la distribution des moments magnétiques étant isotrope, une mesure de couple ne donnerait aucun résultat. On va alors utiliser une mesure de force. Nous avons effectué ces mesures en collaboration avec I. Sheikin au LCMI. On place le magnétomètre à une distance  $z$  du centre du champ magnétique, c'est à dire dans un gradient de champ. Dans ce gradient, un moment magnétique subit une force  $F$  telle que :

$$\vec{F} = \vec{M} \cdot \frac{\delta \vec{B}}{\delta z} \quad (4.5)$$

Le gradient de champ de l'aimant utilisé est connu, pour la bobine M7 du LCMI que nous avons utilisé, il a la forme suivante (pour de petites valeurs de  $z$  :  $\pm 25mm$ ) :

$$B(z) = B_0(1 - \alpha z^2) \quad (4.6)$$

(ici  $\alpha = 2.10^{-5}$ ). On a alors :

$$F_z = -M_z \cdot \frac{\delta B}{\delta z} = -M_z(-2B_0\alpha z) = M_z 2B_0\alpha z \quad (4.7)$$

La force étant mesurée à travers la variation de capacité du magnétomètre :

$$F_z \sim \frac{-\frac{\Delta c}{c_0}}{1 + \frac{\Delta c}{c_0}} \quad (4.8)$$

Ce qui donne pour l'aimantation :

$$M_z = \frac{\frac{\Delta c}{c_0}}{2B_0\alpha z(1 + \frac{\Delta c}{c_0})} \quad (4.9)$$

On a donc pu obtenir avec cette méthode une mesure de l'aimantation moyenne d'un échantillon sous forme de poudre. Cette méthode fut très utile pour les échantillons dérivés de CuHpCl tels que les MMCuHpCl et DMCuHpCl pour lesquels nous avons peu ou pas de monocristaux.

## 4.4 Présentation de CuHpCl et de son dérivé deutéré

$\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ , appelé également  $\text{Cu}_2(1,4\text{-diazacycloheptane})_2\text{Cl}_4$  et son dérivé deutéré  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{D}_2\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  sont des composés organo-métalliques isolants [Chiari 90]. Ces systèmes cristallisent selon une structure monoclinique. Le motif de base (dimère) est formé de deux cuivres  $\text{Cu}^{2+}$  liés par des "ponts chlore". À chaque extrémité de ces dimères de cuivre se trouve un cycle organique :  $\text{HN}-(\text{CH}_2)_5\text{-NH}$ . Dans l'échantillon deutéré les protons aux extrémités de ces cycles ont été substitués par des deutériums, ce qui donne les cycles suivants :  $\text{DN}-(\text{CH}_2)_5\text{-ND}$ . Tous les échantillons que nous avons étudiés ont été synthétisés par le groupe d'Olivio Piovesana à l'université de Perugia.

### 4.4.1 Structure cristallographique

$\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  ainsi que  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{D}_2\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  appartiennent au groupe d'espace  $P2_1/c$  de structure monoclinique. Les paramètres de maille sont :  $a=13.406 \text{ \AA}$ ,  $b=11.454 \text{ \AA}$ ,  $c=12.605 \text{ \AA}$ , avec  $\beta = 115,01^\circ$  pour  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ . Pour l'échantillon deutéré les paramètres mesurés sont quasiment identiques :  $a=13.432 \text{ \AA}$ ,  $b=11.474 \text{ \AA}$ ,  $c=12.622 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 115,04^\circ$ .

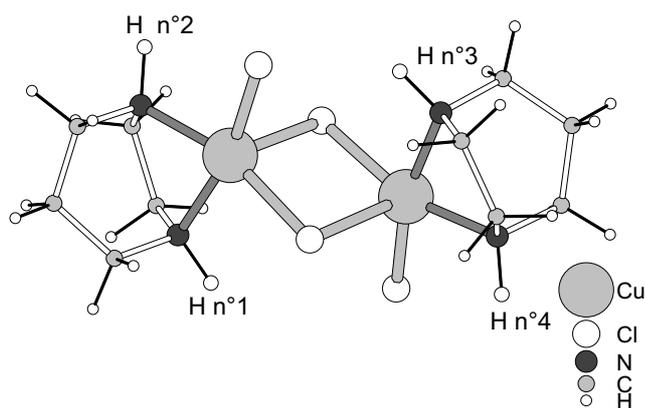


FIG. 4.5 – *Motif de base de  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  : le dimère de cuivre.*

La figure 4.5, nous montre l'arrangement du motif de base : le dimère de cuivre et les cycles organiques de chaque côté de ce dimère. Les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  sont dans un état électronique  $3d^9$  ( $S=1/2$ ). Les atomes de chlore  $\text{Cl}^-$  assurent la neutralité de l'ensemble. Les cuivres sont reliés par l'intermédiaire de deux ions de chlore, qui forment ce que l'on appelle les "ponts chlore". Le composé deutéré présente le même arrangement, seuls les protons  $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$  et  $\text{H}_4$  ont été remplacés par des atomes de deutérium.

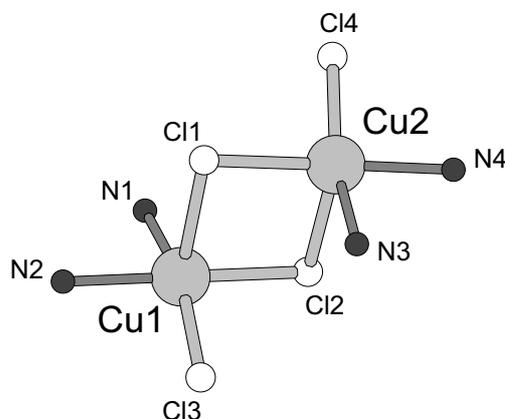


FIG. 4.6 – *Environnement simplifié des atomes de cuivre.*

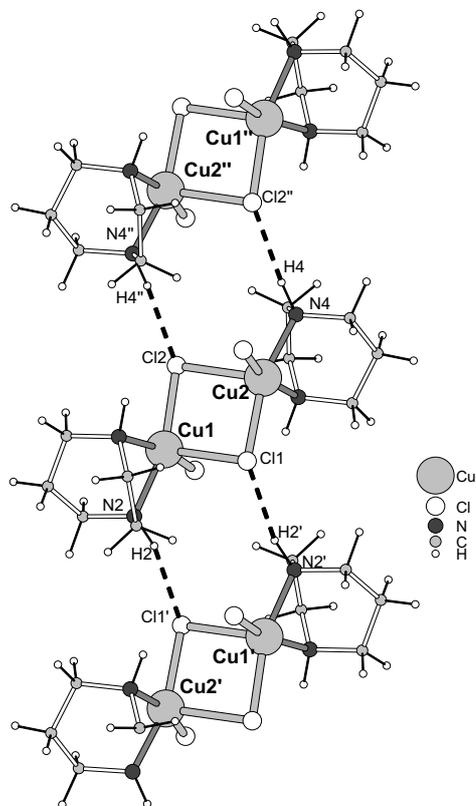


FIG. 4.7 – Empilement des dimères de cuivre selon l'axe  $(1,0,1)$ .

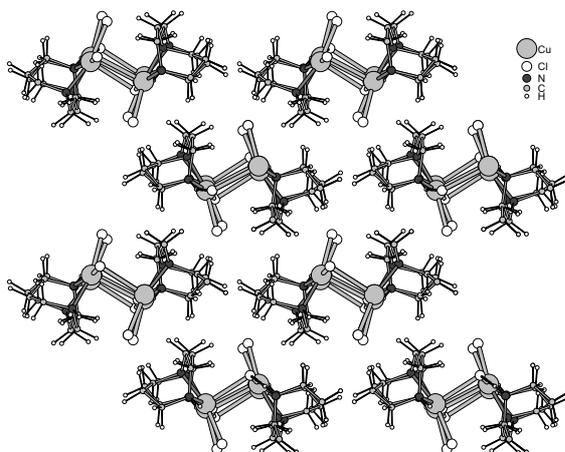


FIG. 4.8 – Disposition des différentes échelles, l'axe  $(1,0,1)$  est perpendiculaire au plan de la page.

La figure 4.6 nous montre la géométrie autour des atomes de cuivre. Chacun est lié à 3 atomes de chlore et 2 atomes d'azote, et se trouve au centre d'un rectangle formé par  $N_1N_2Cl_1Cl_3$  pour  $Cu_1$  et  $Cl_1Cl_4N_3N_4$  pour  $Cu_2$ . La distance  $Cu_1-Cu_2$  est de 3.422 Å, et les angles des ponts chlore sont les suivants  $Cu_1\widehat{Cl_2}Cu_2 = 87,32^\circ$  et  $Cu_1\widehat{Cl_1}Cu_2 = 86,51^\circ$ .

Comme le montre la figure 4.7, Chaque dimère de cuivre est relié aux dimères voisins le long de l'axe  $(1,0,1)$ <sup>6</sup> par des liaisons hydrogène  $Cu-Cl \cdots H-N-Cu$  (ou  $Cu-Cl \cdots D-N-Cu$  pour l'échantillon deutéré). Les longueurs des liaisons hydrogène sont :  $Cl_2''H_4=Cl_2H_4''=2.294$  Å et  $Cl_1'H_2=Cl_1H_2'=2.330$  Å. Au final les cuivres sont positionnés selon  $(1,0,1)$  à des distances :  $Cu_1'Cu_2=Cu_1Cu_2'=6.996$  Å et  $Cu_1''Cu_2=Cu_1Cu_2''=7.002$  Å. C'est selon l'axe  $(1,0,1)$  que se développent les supposées échelles. Si on se place selon cet axe (figure 4.8), on observe l'arrangement en quinconce entre les différentes échelles. Dans cette disposition, les échelles (en particulier les atomes de cuivre) semblent relativement bien isolés les uns des autres, grâce aux cycles organiques<sup>7</sup>.

#### 4.4.2 Forme des échantillons, orientation des axes cristallographiques

La caractérisation aux rayons X, ainsi que l'indexation des faces des différents cristaux a été effectuée par Pierre Bordet au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Les échantillons non deutérés, se présentent sous forme de plaquettes. Les dimensions de l'échantillon étudié sont :  $L=0.7$  mm,  $l=0.6$  mm et  $h=0.1$  mm. Dans ces échantillons l'axe  $c^*$  est perpendiculaire à la plus grande face (figures 4.9).

Cette caractérisation cristallographique nous a confirmé que l'indexation des faces des cristaux utilisée dans les études précédentes était fautive. L'échantillon que nous avons fait indexer, provient de la même série et présente la même forme caractéristique (plaquette) que ceux utilisés pour les études précédentes sur CuHpCl de G. Chaboussant *et al.* et H. Mayaffre *et al.* . Dans ces études, l'ensemble des mesures a été effectuées avec le champ perpendiculaire à la grande face des plaquettes, direction qui fut prise à l'époque comme l'axe  $b$ . D'après notre indexation, ceci est faux : dans cette série d'échantillons à la forme caractéristique de plaquette, l'axe perpendiculaire à la grande face est l'axe  $c^*$ . De plus comme nous allons le voir dans la section suivante, nous avons eu confirmation de cet erreur à travers les mesures RPE que nous avons effectuées sur les échantillons deutérés. Par conséquent, nous avons travaillé par la suite selon l'axe  $c^*$  aussi bien pour les échantillons deutérés que pour les échantillons normaux afin que les résultats obtenus soient cohérents et puissent être comparés aux études précédentes.

Nous avons également indexé l'échantillon deutéré. Il se présente sous forme de parallélépipède, dont l'indexation des faces est représentée sur la figure 4.10.a. Ses dimensions sont :  $L=0.35$  mm,  $l=0.3$  mm et  $h=0.15$  mm. Les angles entre les faces étant :

<sup>6</sup>Nous prendrons comme convention dans la suite de ce manuscrit de placer entre parenthèses () les axes du réseau réel et entre crochet [] les axes du réseau réciproque.

<sup>7</sup>Stone *et al.* [Stone 02] proposent néanmoins des couplages via des chemins  $Cu-Cl \cdots H-C-N-Cu$  ou  $Cu-N-H \cdots H-C-N-Cu$ .

$\alpha = 65,32^\circ$  et  $\gamma = 24,7^\circ$  (voir le schéma 4.10.b). L'axe  $[1, 1, \bar{1}]$  est perpendiculaire à la grande face, c'est selon cette orientation simple que nous avons fait les premières études de l'échantillon deutéré. Par la suite, nous avons étudié cet échantillon selon l'orientation  $c^*$ , qui est l'orientation des études précédentes.

La géométrie complexe de l'échantillon, a rendu les études RMN selon l'orientation  $c^*$  délicates. L'échantillon fut placé sur une lame de mica introduite dans la bobine RF. Nous avons alors utilisé une tête de sonde RMN goniométrique afin de pouvoir l'orienter précisément selon  $c^*$ . Ce procédé est valable uniquement pour les spectres du deutérium, en effet la tête goniométrique ne peut être utilisée pour des mesures sur le proton, puisqu'elle induirait de part sa matière (résine type araldite) beaucoup trop de signal parasite. Dans le cas particulier des spectres du proton sur l'échantillon  $c^*$ , nous avons directement orienté la plaquette de mica à l'oeil.

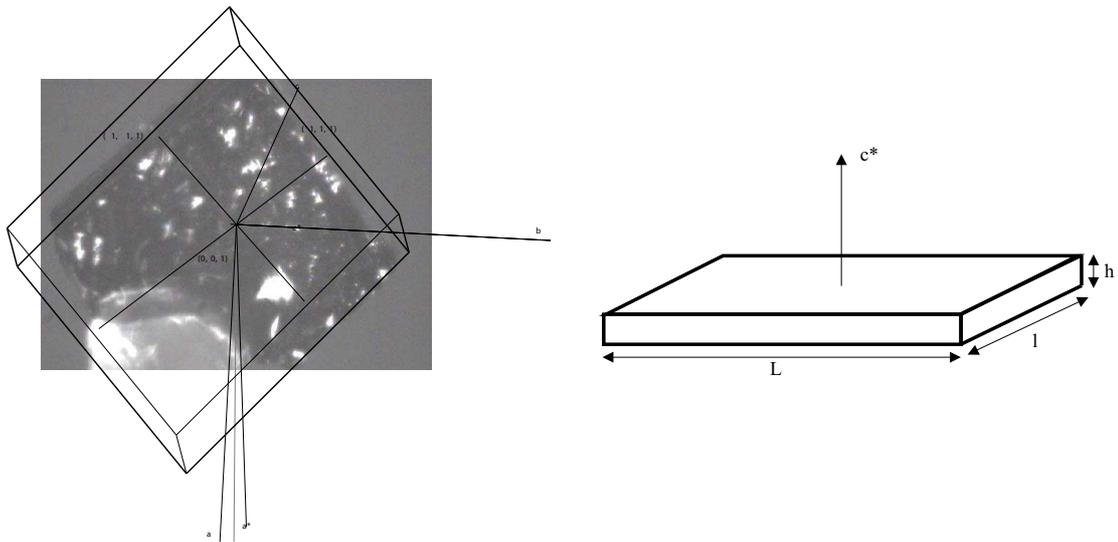


FIG. 4.9 – **a)** Indexation des faces de l'échantillon (représentation schématique de l'échantillon, en fond le cliché de diffraction de rayons X de l'échantillon non deutéré). **b)** Dimensions de l'échantillon non deutéré :  $L=0.7$  mm,  $l=0.6$  mm et  $h=0.1$  mm.

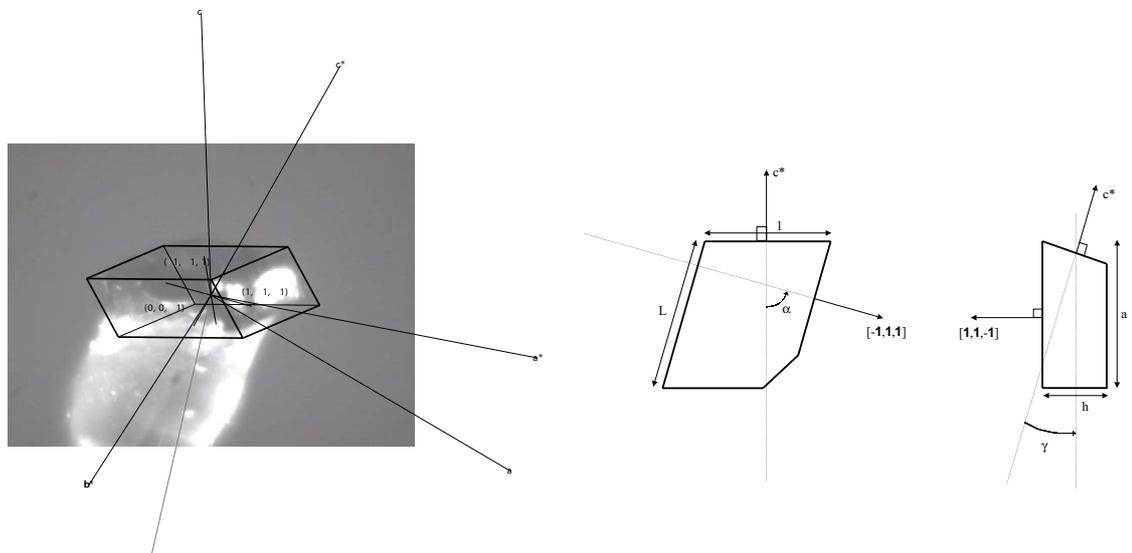


FIG. 4.10 – **a)** Indexation des faces de l'échantillon deutéré (représentation schématique de l'échantillon, en fond le cliché de diffraction de rayons X de l'échantillon deutéré). **b)** Dimensions de l'échantillon deutéré :  $L=0.35$  mm,  $l=0.3$  mm,  $h=0.15$  mm,  $\alpha = 65,32^\circ$  et  $\gamma = 24,7^\circ$ .

### 4.4.3 Mesures du facteur g par Résonance Électronique de Spin (RPE)

Avec l'aide d'Alia Hassan du Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, nous avons déterminé par RPE la valeur du facteur g pour les échantillons deutérés, en particulier selon l'axe  $c^*$ . Ces mesures RPE à 4.2 K, ont été faites avec une diode 95 GHz et un champ magnétique variant entre 3.2 et 3.3 Teslas.

Lors de ces mesures nous sommes partis d'une orientation pour laquelle l'axe  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$  du réseau réciproque est parallèle au champ magnétique<sup>8</sup>, puis nous avons fait l'acquisition d'une série de mesures en rotation, en tournant dans le plan formé par  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$  et  $c^*$ . On reporte sur la figure 4.11, l'évolution du facteur g en fonction de l'angle  $\theta$ , l'angle  $\theta = 0^\circ$  correspond à l'orientation selon l'axe  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$ . L'indexation par Rayons X de cet échantillon (qui diffère légèrement au niveau de sa forme de celui étudié par RMN), nous permet de déterminer que l'orientation  $c^*$  correspond à l'angle  $\theta = 114,7^\circ$  (par rapport à  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$ ).

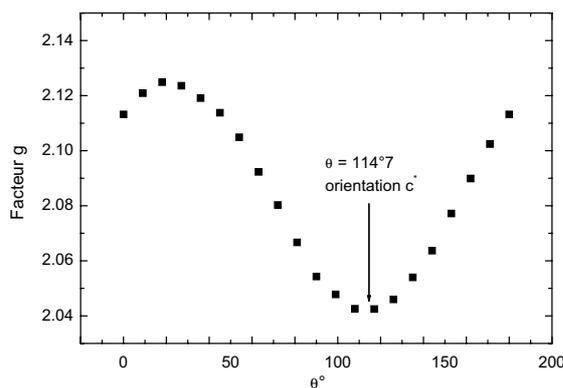


FIG. 4.11 – Évolution du facteur g en fonction de l'angle  $\theta$  à une température de 4.2 K (rotation dans le plan formé par  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$  et  $c^*$ ).

Le facteur g varie pour l'échantillon deutéré entre 2.042 et 2.125. Il prend sa valeur minimal pour l'orientation  $c^*$  :  $g_{c^*} = 2.042$ . Ce facteur g à été mesuré sur l'échantillon non-deuté par Grégory Chaboussant lors de sa thèse [Chaboussant 97c], la valeur obtenue pour l'orientation  $c^*$  (orientation qui par erreur avait été prise pour l'axe  $b$ ) est :  $g_{c^*} = 2.03$ , et qui correspond bien à un minimum de  $g$ .

En trouvant un minimum de la valeur de g selon l'axe  $c^*$ , nous avons une confirmation de l'erreur d'indexation faite au cours des études précédentes, l'axe pris à l'époque pour  $b$  est bel et bien l'axe  $c^*$ .

◇ *Remarque : Ce problème d'indexation que nous avons découvert de façon fortuite,*

<sup>8</sup>Le champ magnétique est perpendiculaire à la face  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$ , qui est la plus grande face de l'échantillon.

*entraîne dans la littérature des erreurs comme par exemple dans l'article de H. Ohta [Ohta 99], dans lequel l'axe  $b$  est pris pour référence, alors qu'il s'agit de  $c^*$ .*

#### 4.4.4 Spectres RMN et orientation dans le champ

Il est important lorsque l'on fait de la RMN sur un monocristal de bien connaître la symétrie de ce dernier et son orientation dans le champ pour pouvoir prévoir le spectre RMN. En particulier un site unique d'un point de vue physique va pouvoir donner du point de vue RMN plusieurs raies si ce site est dupliqué dans le cristal par des opérations de symétrie incompatibles avec le champ. Imaginons une opération de symétrie faisant correspondre deux motifs de la maille. Si cette opération conserve ou inverse<sup>9</sup> le champ, les deux motifs seront alors indiscernables du point de vue de la RMN<sup>10</sup>.

Dans le cas de CuHpCl le motif de base est présent quatre fois dans la maille primitive. Ceci veut dire que toutes considérations de symétrie mises à part un site particulier est susceptible de donner quatre raies RMN. Cependant le groupe d'espace est  $P2_1/c$  ou plus complètement  $P1\frac{2_1}{c}1$ . Si l'on fait abstraction des aspects de translation qui n'interviennent pas dans la transformation du champ on se ramène au groupe ponctuel associé :  $P1\frac{2}{m}1$ . En d'autres termes nous avons trois opérations de symétrie : un axe d'ordre 2 selon  $b$ , un plan miroir  $(a, c)$  et la combinaison des deux précédentes qui est une inversion. Quelle que soit l'orientation du champ par rapport au cristal ce dernier est conservé par l'inversion. Cela signifie qu'à coup sûr les quatre motifs seront deux à deux équivalents d'un point de vue RMN. Deux cas particuliers vont ensuite permettre de simplifier à nouveau le spectre. Lorsque le champ est selon  $b$  (ou perpendiculaire à  $(a, c)$ ) il est conservé par la rotation et le miroir : tous les motifs deviennent alors indiscernables. Enfin lorsque le champ est dans le plan  $(a, c)$  (perpendiculaire à  $b$ ) il est inversé par le miroir et la rotation, et là aussi le spectre RMN se réduira à celui d'un seul motif.

- Concrètement nous rencontrerons deux situations différentes dans nos expériences :
- $\vec{H}_0$  selon  $c^*$  : le champ est alors perpendiculaire à  $b$  et nous ne verrons qu'un seul motif. Pour le proton nous avons 24 protons par motif et nous attendrons donc 24 raies. Pour le deutérium ce nombre est réduit à 4 et nous attendrons donc 8 raies (dédoublément quadrupolaire inclus)
  - $\vec{H}_0$  selon  $[1, 1, \bar{1}]$  : aucune simplification n'est attendue (à part celle due à l'inversion). Les spectres auront le double de raies.

---

<sup>9</sup>Si l'on inverse le champ tous les niveaux d'énergies sont inversés mais les écarts entre eux restent inchangés.

<sup>10</sup>Ceci reste vrai dans une description paramagnétique du système de spins électroniques. Nous verrons plus loin que l'apparition d'une composante transverse de la polarisation de spin perturbe ces belles règles.

## 4.5 Corrections de champ démagnétisant

L'ensemble de nos mesures a eu lieu sous champ magnétique (RMN, Aimantation...). Or comme nous allons le voir, le fait d'introduire un échantillon de forme quelconque dans un champ magnétique engendre un effet parasite, le champ démagnétisant. L'intensité de cet effet est fonction de la géométrie et de l'orientation de l'échantillon dans le champ magnétique. Nous avons donc voulu connaître l'ordre de grandeur de cet effet pour les différentes géométries d'échantillons, afin de connaître les éventuelles corrections à apporter aux mesures effectuées sous champ.

### 4.5.1 Origine du champ démagnétisant

Lorsque l'on introduit de la matière aimantée dans un champ externe  $\vec{H}_0$ , le champ au sein de la matière est modifié, on pose :  $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_D$ . Le champ supplémentaire  $\vec{H}_D$ , est le champ démagnétisant, il est créé par la distribution d'aimantation  $\vec{M}$  dans l'échantillon. Il est analogue au champ dépolarisant créé par une distribution surfacique de charges, pour un échantillon placé dans un champ électrique. Ce champ, de part sa nature s'oppose à l'aimantation. Il est dépendant de la forme de l'échantillon.

Ce champ démagnétisant est une fonction linéaire de l'aimantation :

$$\vec{H}_D = -\bar{D}\vec{M} \quad (4.10)$$

$\bar{D}$  est le tenseur des coefficients de champ démagnétisant. De façon pratique, nous allons chercher à déterminer les coefficients de champs démagnétisant  $N_x$ ,  $N_y$  et  $N_z$  correspondant aux coefficients du tenseur  $\bar{D}$  selon les axes x, y et z de l'échantillon. Pour cela nous allons calculer le champ local vu par un atome  $i$  au sein d'un échantillon.

### 4.5.2 Calcul du champ local

Au sein de l'échantillon un atome  $i$  est soumis à un champ  $\vec{H}_{loc}$  appelé champ local ou champ de Lorentz [Herpin 68]. Ce champ est la somme du champ externe  $\vec{H}_0$  et du champ créé par les autres atomes au point  $i$ , c'est le champ dipolaire  $\vec{H}_{dip}$  :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{dip} = \vec{H}_0 + \sum_j \vec{h}_{ij} \quad (4.11)$$

$\vec{h}_{ij}$  est le champ créé par l'atome  $j$  porteur d'un moment magnétique  $\vec{\mu}_j$  sur l'atome  $i$ . Ce champ dipolaire est donné par :

$$\vec{H}_{dip} = \sum_j \left( \frac{\vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\vec{r}_{ij}(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (4.12)$$

Afin de calculer ce champ dipolaire, on utilise la méthode de Lorentz. On divise le volume de l'échantillon en deux parties :

- une sphère  $S_0$  centrée sur le noyau  $i$  de référence et de rayon  $R$  grand devant la distance interatomique.
- le reste de l'échantillon.

On va alors décomposer le champ dipolaire en deux contributions. La première  $\vec{H}'_{dip}$  est le champ créé par les moments magnétiques à l'intérieur de la sphère  $S_0$ , et la deuxième  $\vec{H}''_{dip}$  est le champ créé par les moments magnétiques présents dans le reste de l'échantillon.

$$\vec{H}_{dip} = \vec{H}'_{dip} + \vec{H}''_{dip} \quad (4.13)$$

$\vec{H}'_{dip}$  est le champ dipolaire que l'on va mesurer typiquement par RMN, nous le nommerons par la suite  $\vec{H}_{dip}$ . C'est le deuxième terme  $\vec{H}''_{dip}$  qui engendre l'effet parasite de champ démagnétisant dû à la forme de l'échantillon. C'est cette contribution que nous allons calculer.

Pour une distribution uniforme des moments magnétiques et en plaçant  $\vec{H}_0$  selon  $z$ , on obtient [White 70] :

$$H''_{dip} = M_z \int_V \left( \frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) dV = M_z \int_V \text{div} \left( \frac{\vec{z}}{r^3} \right) dV \quad (4.14)$$

$M_z$  étant la projection selon  $z$  de la somme des moments magnétiques,  $V$  le volume compris entre la surface de la sphère  $S_0$  et la surface  $S$  de l'échantillon. En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski on décompose l'intégrale volumique en une différence d'intégrales surfaciques (surface de la sphère  $S_0$  moins surface de l'échantillon  $S$ ) :

$$H''_{dip} = M_z \left( \int_{S_0} \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} - \int_S \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} \right) \quad (4.15)$$

$$H''_{dip} = M_z \left( \frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (4.16)$$

Avec  $N_z$ , le coefficient de champ démagnétisant selon  $z$  :

$$N_z = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{z} \cdot d\vec{S}}{r^3} \quad (4.17)$$

On peut démontrer que la somme de ces coefficients vaut 1 :

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (4.18)$$

On a alors le champ local suivant :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{dip} + \vec{M} \left( \frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (4.19)$$

On remarque donc que, dans le cas d'un échantillon sphérique, le champ démagnétisant est compensé par le champ de Lorentz. Par conséquent un des moyens d'annuler

l'effet parasite du champ démagnétisant consiste à étudier des échantillons de forme sphériques.

### 4.5.3 Calcul numérique des corrections de champ démagnétisant

Il est difficile de calculer ce champ démagnétisant pour un cas général. Pour certaines géométries, le champ démagnétisant est uniforme comme dans le cas simple d'une sphère, ou d'un ellipsoïde lorsque le champ extérieur est placé selon un des axes principaux de cet ellipsoïde. On obtient alors dans ces cas les valeurs des coefficients de champ démagnétisant suivants :

- Sphère : les trois axes sont équivalents,  $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$ .
- Ellipsoïde allongé selon z (équivalent à un cylindre) :  $N_x = N_y = \frac{1}{2}$  et  $N_z \approx 0$ .
- Ellipsoïde aplati selon z (équivalent à un disque) :  $N_x = N_y \approx 0$  et  $N_z \approx 1$ .

Dans le cas général, le champ démagnétisant n'est pas uniforme au sein de l'échantillon. Pour estimer les corrections de champ démagnétisant à apporter à nos mesures, nous avons calculé numériquement pour les différentes géométries d'échantillons étudiés, les 3 coefficients moyens de champ démagnétisant. Le calcul de ces coefficients se fait à l'aide de la formule vue précédemment :

$$N_\alpha = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\vec{\alpha} \cdot d\vec{s}}{r^3} \quad (4.20)$$

$\alpha = x, y, z$  et S est la surface de l'échantillon.

Pour les calculs numériques nous avons modélisé les échantillons sous forme de parallélépipèdes avec les paramètres géométriques suivants : longueur L, largeur l et épaisseur h. Ces paramètres sont sans unité, seul le rapport entre les trois dimensions est important.

**Échantillon deutéré :** on modélise l'échantillon par un parallélépipède de dimensions L=3.5, l=3 et h=1.5. On obtient les coefficients de champ démagnétisant suivants :

- $N_x = 0.2237$
- $N_y = 0.2625$
- $N_z = 0.5137$

Lors de la correction de champ démagnétisant pour les mesures effectuées avec le champ perpendiculaire au plan  $[1, 1, \bar{1}]$ , nous allons utiliser le facteur  $N_z$ . Pour l'orientation  $c^*$ , nous calculons à partir des 3 coefficients précédents, le coefficient  $N_{c^*}$  :

- $N_{c^*} = 0.5067$

**Échantillon normal :** l'échantillon est modélisé par un parallélépipède de dimension L=7, l=6 et h=1. Pour les corrections seul le coefficient  $N_z$  va être nécessaire.

- $N_x = 0.1193$
- $N_y = 0.1403$
- $N_z = 0.7404$

### 4.5.4 Ordre de grandeur de ces corrections

Dans le cas des mesures en fonction de la température, cette correction de champ démagnétisant va uniquement apporter une légère correction de zéro, les effets de champ démagnétisant sont identiques<sup>11</sup> pour toute la série de mesure (champ fixe), peu importante pour les analyses que nous effectuons sur ces mesures. Dans le cas du suivi des spectres en fonction du champ, cette correction peut avoir une importance non négligeable. Nous allons calculer à titre d'exemple l'ordre de grandeur de la correction à apporter au déplacement d'un raie du spectre du deutérium en fonction du champ pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  (raies B et B' étudiées en 5.2.4). Pour cela nous allons calculer le champ démagnétisant à soustraire au champ local :

$$H_D = M_z \left( \frac{4\pi}{3} - 4\pi N_z \right) \quad (4.21)$$

(Ici  $N_z = 0.5137$ ) Nous obtenons la valeur de l'aimantation longitudinale à l'aide d'une courbe d'aimantation de l'échantillon étudié (figure 4.12.a). L'aimantation à saturation correspond alors à  $1 \mu_B$  par atome de cuivre<sup>12</sup>. On a alors :

$$M_z = \left( \frac{M}{M_{Sat}} \right) \frac{0.9 \times 10^{-20}}{\frac{1754}{8} \times 10^{-24}} \quad (4.22)$$

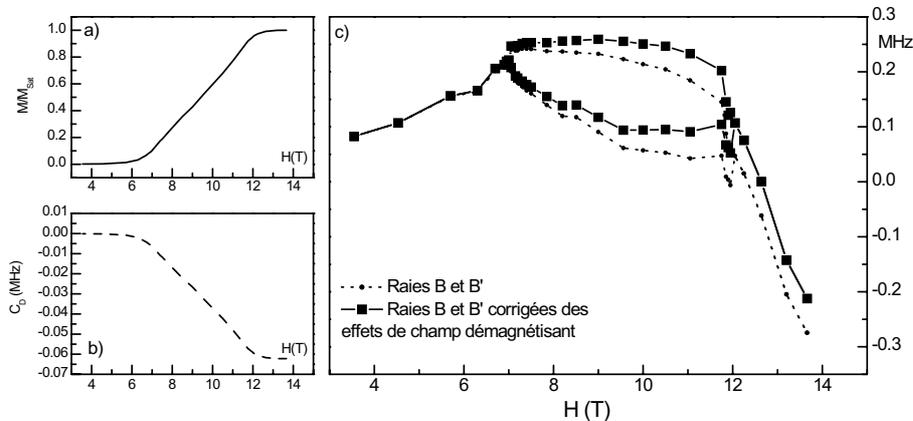


FIG. 4.12 – **a)** Courbe d'aimantation pour l'échantillon deutéré. **b)** Correction ( $C_D$ ) de champ démagnétisant en MHz. **c)** Corrections de champ démagnétisant sur les raies B et B' du spectre du deutérium selon  $[1, 1, \bar{1}]$ .

Le champ démagnétisant est alors fonction de la valeur de l'aimantation longitudinale, dans notre cas il vaut : -95 Gauss, pour  $H > H_{c2}$ . Nous corrigeons alors le déplacement d'une raie en lui soustrayant la correction suivante (en MHz) :

<sup>11</sup>En fait l'aimantation, et par conséquent les corrections de champ démagnétisant, varient légèrement en fonction de la température et du champ (variation de la susceptibilité).

<sup>12</sup>Soit  $1\mu_B$  dans  $1754/8^3$ , volume de la maille élémentaire divisé par le nombre d'atomes de cuivre présents dans cette maille.

$$C_D = \gamma^2 D H_D \quad (4.23)$$

Cette correction étant négative, elle va avoir pour effet d'augmenter la valeur du déplacement des raies à haut champ (figure 4.12.c).

Ces corrections à apporter ne sont pas négligeables et doivent être prises en compte lors de mesures quantitatives. Dans notre cas nous allons surtout travailler de façon qualitative sur les données, et nous ne prendrons pas en compte ces corrections de champ démagnétisant dans la suite de ce manuscrit.

# Chapitre 5

## Résultats expérimentaux sur l'échelle de spin deutérée

### 5.1 État des lieux

Dans les études précédentes [Mayaffre 00] de CuHpCl, un déplacement anormal de certaines raies dans le spectre du proton au voisinage de la transition 3D a été observé (en particulier une raie : voir figure 5.1). Cette raie qui se comporte anormalement en dessous d'une température d'environ 2.5 K a été attribuée aux sites H2 et H4 (protons impliqués dans la liaison hydrogène et formant la liaison  $J_{\parallel}$  dans le modèle d'échelles).

Lorsque la susceptibilité est uniforme et dans le cas paramagnétique, le déplacement d'une raie en fonction de la température peut s'écrire :

$$\delta h_z(i) = A_{zz}(i)\chi_{zz}(Cu) \quad (5.1)$$

$A_{zz}(i)$  étant la composante selon  $z$  du tenseur hyperfin associé au site  $i$ , et  $\chi_{zz}(Cu)$  susceptibilité de spin par atome de cuivre.

La variation des déplacements en fonction de la température doit donc obéir à la même loi pour l'ensemble des sites. Toute déviation d'un site particulier par rapport à cette loi implique a priori la variation du tenseur hyperfin associé à ce site <sup>1</sup>. Une telle variation peut provenir d'un déplacement atomique changeant l'interaction dipolaire et hyperfine transférée provenant des cuivres voisins. C'est cette hypothèse qui a été avancée, et que nous avons voulu vérifier en utilisant un échantillon dans lequel les protons impliqués dans une liaison N-H (ce qui inclut les protons H2 et H4) ont été sélectivement deutérés. On s'attendait en particulier à ce que le couplage quadrupolaire du deutérium soit particulièrement sensible à tout déplacement atomique le long de la liaison hydrogène. De plus, le spectre dans la phase 3D devrait être très différent si la modulation de la distance N-H le long de l'échelle est commensurable ou incommensurable.

---

<sup>1</sup>Nous n'avons pas supposé à l'époque que la forme du tenseur  $\chi_i$  puisse changer avec la température.

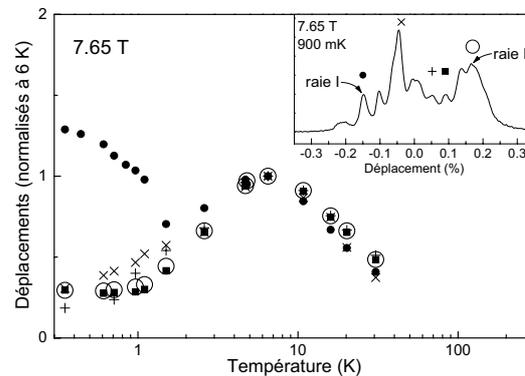


FIG. 5.1 – Observation d'un déplacement anormal d'une des raies du spectre de  $\text{CuHpCl}$  [Mayaffre 00].

À travers l'étude de l'échantillon deutéré, nous avons voulu répondre aux questions suivantes :

- Dans quelle zone de température et de champ ce déplacement anormal a-t-il lieu ?
- Ce déplacement anormal des raies est-il généralisé à tous les sites du proton ou bien simplement aux sites H2 et H4 ?
- Ce déplacement anormal correspond-il bien à un déplacement atomique, est-il bien lié à la transition 3D qu'il précède et dépend-il du champ ?

Nous avons donc suivi l'évolution en température et en champ du spectre du deutérium et ceci dans deux orientations différentes :

- l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  : le champ  $\vec{H}_0$  est perpendiculaire au plan  $[1, 1, \bar{1}]^2$ , orientation simple pour les échantillons deutérés, puisque le plan  $[1, 1, \bar{1}]$  correspond à la plus grande face des cristaux deutérés (voir 4.4.2) .
- L'orientation  $c^*$  : le champ  $\vec{H}_0$  est parallèle à l'axe  $c^*$ . Selon cette orientation le champ est perpendiculaire à la plus grande face des cristaux non deutérés qui sont en forme de plaquette, pour les échantillons deutérés. C'est une orientation complexe (voir 4.4.2), qui correspond aux mesures précédemment faites sur  $\text{CuHpCl}$  [Chaboussant 97a][Chaboussant 97b][Chaboussant 97c][Chaboussant 98a][Chaboussant 98b][Mayaffre 00]. Ces mesures avaient été faites selon un axe qui par erreur a été pris pour l'axe  $b$ , suite à une indexation des faces de ce cristal par rayons X nous avons découvert que cet axe correspondait en fait à l'axe  $c^*$  (voir 4.4.2 et 4.4.3). Par ailleurs, pour cette orientation, le champ est conservé dans les opérations de symétrie du cristal, et le spectre du deutérium se réduit à quatre sites inéquivalents (voir 4.4.4).

Nous commencerons par l'étude de l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  qui nous a permis de mettre en évidence que le comportement anormal de certaines raies ne provient pas en fait de mouvements atomiques mais plutôt de l'apparition d'une aimantation transverse liée vraisemblablement à un mélange des états singulet et triplet.

<sup>2</sup>C'est à dire parallèle au vecteur  $\vec{V} = (a^*, b^*, -c^*)$

## 5.2 Premiers résultats : spectres du deutérium selon l'orientation $[1, 1, \bar{1}]$

Selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ , les spectres RMN du deutérium présentent une raie isolée dont on peut suivre aisément le déplacement et le dédoublement magnétique au passage de la phase 3D. Nous allons présenter dans cette section le protocole suivi pour déterminer certains couplages quadrupolaires ainsi que les valeurs maximales et minimales des champs hyperfins présents dans cette orientation.

### 5.2.1 Spectres en température à 7.75 Teslas

Nous avons enregistré une série de spectres du deutérium en fonction de la température à 7.75 Teslas selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ . La gamme de température s'étend de 50 K à 50 mK. S'agissant du deutérium, la fréquence de résonance prise pour référence est  $\nu_0 = 50.6174$  MHz, elle correspond à la fréquence de résonance du deutérium dans un polymère deutéré au même champ. Nous représentons les spectres en fréquence relative par rapport à la fréquence de résonance ( $\Delta\nu = \nu - \nu_0$  en MHz). Les spectres sont complexes et relativement bruyants, mais la partie droite (haute fréquence) est très intéressante car elle présente une raie isolée. On peut suivre sans ambiguïté le déplacement de cette raie dans toute la gamme de température étudiée et observer clairement son dédoublement à basse température ( $T = 600$  mK)(voir figure 5.2). Nous avons suivi l'évolution de trois raies : A, B et C, l'essentiel des résultats étant obtenus sur la raie B dont nous avons observé le dédoublement à l'entrée dans la phase 3D (voir figure 5.3).

### 5.2.2 Détermination des couplages quadrupolaires des raies A et B

#### Méthode de détermination de $\nu_Q$ (zone haute température)

Nous avons mesuré le déplacement d'une raie de proton provenant de l'échantillon deutéré dans les mêmes conditions d'orientation et de champ que les raies A et B (voir figure 5.3). Le déplacement de cette raie du proton va nous permettre de connaître la dépendance en température de la susceptibilité pour ces conditions expérimentales ; de plus pour le proton le zéro de déplacement est déterminé avec une assez bonne précision<sup>3</sup>. Le déplacement relatif d'une raie du proton par rapport à la fréquence de résonance est donné par :

$$\Delta\nu_{proton(i)} = A_i \chi_{Cu}(T) \quad (5.2)$$

Pour une raie du spectre du deutérium <sup>4</sup> :

<sup>3</sup>Il n'est évidemment pas exclu que le champ local de la raie du proton soit lui aussi légèrement modifié à basse température. Néanmoins, sa variation  $\Delta\nu(T)$  semble en accord avec ce que l'on attend pour la variation de  $\chi(T)$ .

<sup>4</sup>Les effets du second ordre sont négligeables.

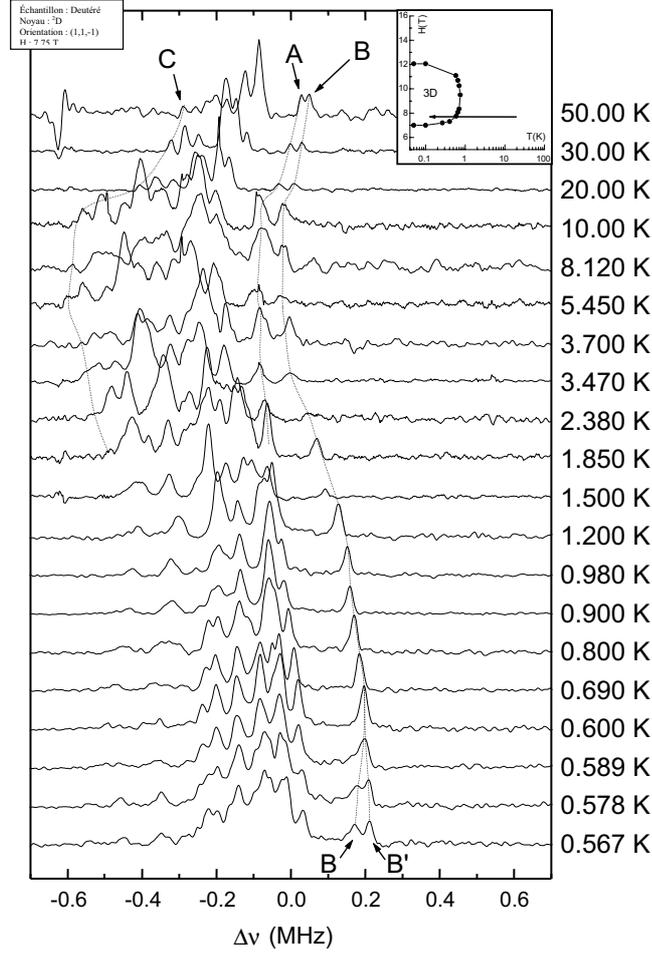


FIG. 5.2 – Évolution en fonction de la température du spectre du deutérium selon  $[1, 1, \bar{1}]$  à  $7.75 T$  (en pointillé les raies suivies partiellement :  $A$  et  $C$ , et dans toute la gamme de température :  $B$  et  $B'$ ).

$$\Delta\nu_{deuterium(j)} = A_j \chi_{Cu}(T) \pm \frac{\nu_{Qj}}{2} \quad (5.3)$$

avec  $A_i$  le champ hyperfin pour le site  $i$ ,  $\chi_{Cu}(T)$  la susceptibilité et  $\nu_Q$  le couplage quadrupolaire de la raie concernée. On peut alors déterminer  $\nu_Q$  en portant :

$$\Delta\nu_{deuterium} = f(\Delta\nu_{proton}) \quad (5.4)$$

Ces courbes (figure 5.4), se présentent en deux parties. Une zone haute température linéaire, et une zone basse température pour laquelle le déplacement des raies du deutérium diffère de celui des raies du proton (comportement anormal observé précédemment).

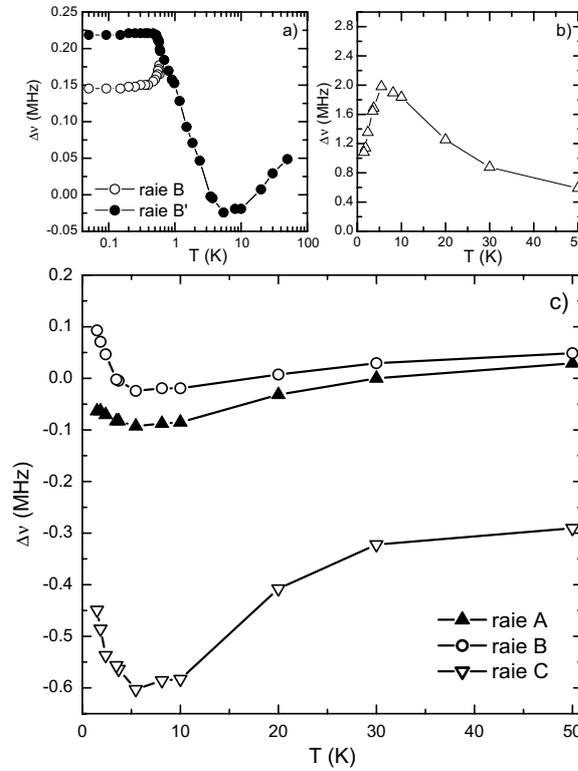


FIG. 5.3 – **a)** Déplacement et dédoublement à basse température de la raie B. **b)** Déplacement d'une raie du spectre du proton sur l'échantillon deutéré avec  $H=7.75$  T selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ . **c)** Déplacement des raies A, B et C en fonction de la température.

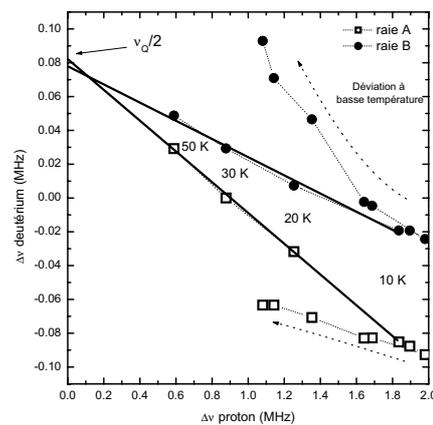


FIG. 5.4 – Détermination des couplages quadrupolaires des raies A et B, les droites représentent les ajustements linéaires de la zone haute température de ces courbes.

Si on se place dans la zone haute température :  $T > 5$  K, on peut faire l'hypothèse raisonnable que le déplacement de la raie du proton donne un image fidèle de la susceptibilité  $\chi_{zz}$  du cuivre. On a alors :

$$(\nu - \nu_{ref})_{deuterium} = \alpha(\nu - \nu_{ref})_{proton} \pm \frac{\nu_Q}{2} \quad (5.5)$$

En extrapolant la droite haute température ( $T > 5$  K) jusqu'à  $(\nu - \nu_{ref})_{proton} = 0$ , valeur définie avec une bonne précision, on détermine le couplage quadrupolaire du site deutérium considéré (dont on néglige la variation thermique entre 5 et 50 K) Ces ajustements linéaires conduisent à :

- $\nu_{QA} = 2 * 78 = 156 \pm 4$  kHz
- $\nu_{QB} = 2 * 82 = 164 \pm 8$  kHz

### Mesure directe du couplage quadrupolaire de la raie B sur les spectres à basse température

L'examen des spectres en fonction de la température montre qu'en dessous de 980 mK, la raie jumelle de la raie B<sup>5</sup> devient parfaitement visible, et permet une détermination directe de son couplage quadrupolaire dans cette gamme de température. Nous présentons sur la figure 5.5, le suivi de ces 2 raies à basse température.

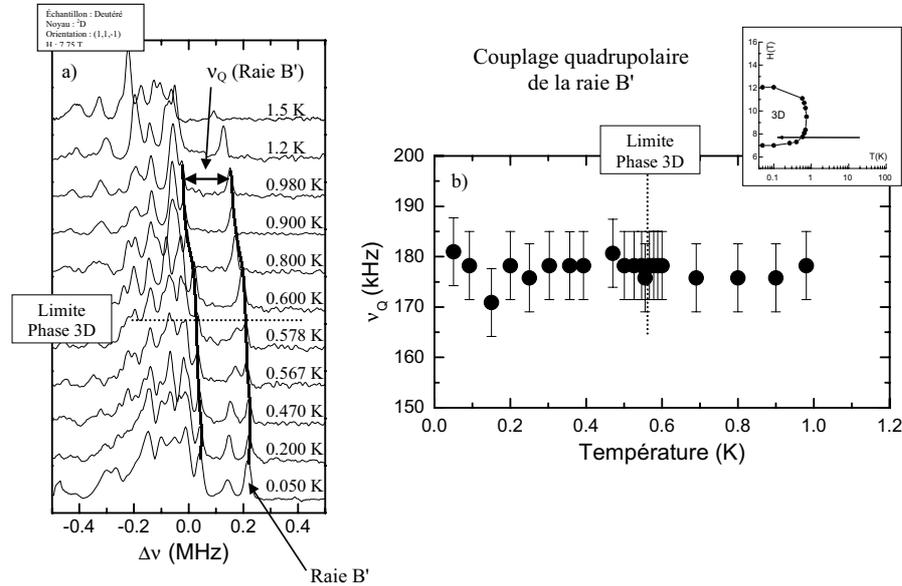


FIG. 5.5 – **a)** Déplacement de la raie B' et de sa jumelle dans la zone de température 1K - 50 mK. **b)** Variation du couplage quadrupolaire  $\nu_Q(B')$  dans cette zone de température.

<sup>5</sup>Lors du dédoublement à l'entrée de la phase 3D, la raie B devient B et B'. B' étant la raie haute fréquence.

On reporte sur la partie droite de cette figure, l'évolution du couplage quadrupolaire  $\nu_Q(B')$  dans cette zone de température<sup>6</sup>. **On observe que ce couplage quadrupolaire reste invariant lors du passage à la phase 3D** (à environ 580 mK). Sa valeur dans toute cette zone de température est de :

- $\nu_{Q_{B'}} = 175$  kHz

Par ailleurs nous avons déterminé la valeur de  $\nu_Q$  pour le site correspondant à la raie B' pour d'autres valeurs de champ, de part et d'autre de la transition 3D, par la méthode POTSY ( voir 3.4.3).

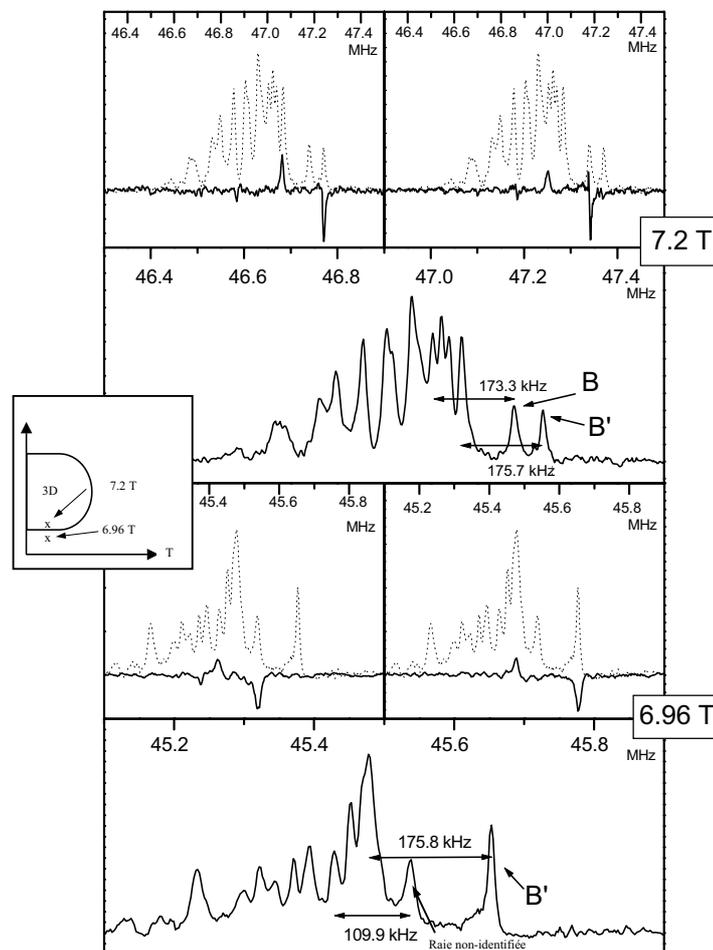


FIG. 5.6 – Détermination de certains couplages quadrupolaires à l'aide de la méthode de double résonance POTSY à 100 mK pour des champs de 7.2 T (en haut) et 6.96 T (en bas).

<sup>6</sup>La précision sur la détermination de ce couplage est de l'ordre de la moitié de la largeur à mi-hauteur de la raie B : soit environ  $\pm 7$  kHz.

### Comparaison aux mesures POTSYS

Pour deux valeurs de champ différentes, nous avons déterminé à l'aide de la méthode POTSYS différents couplages quadrupolaires à 100 mK pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ . Sur la partie inférieure de la figure 5.6, nous présentons les résultats de ces mesures pour un champ de 6.96 T, et dans la partie supérieure nous présentons ces mesures pour un champ de 7.2 T. Pour une température de 100 mK, la limite de la phase 3D ordonnée se trouve à 7 T pour l'échantillon deutéré selon l'orientation  $(1, 1, \bar{1})$ . Par conséquent les mesures effectuées à 7.2 T, sont dans la phase 3D et les deux raies de droites correspondent au dédoublement de la raie B (qui devient B et B'). Nous n'avons pas pu déterminer le couplage quadrupolaire de la raie A qui semble se trouver au centre du spectre et dont la position est difficile à déterminer. On obtient pour les raies B et B' les valeurs suivantes de couplage quadrupolaire :

- $\nu_{Q(B, 7.2T-100mK)} = 173.34 \pm 2$  kHz

- $\nu_{Q(B', 7.2T-100mK)} = 175.78 \pm 2$  kHz

A 6.96 T, en dehors de la zone 3D, on obtient la valeur suivante :

- $\nu_{Q(B', 6.96T-100mK)} = 175.8 \pm 2$  kHz

La valeur du couplage quadrupolaire de la raie B', semble donc très peu varier en fonction de la température (en comparaison au champ hyperfin), elle reste identique au sein de la phase 3D et à l'extérieur. La variation entre sa valeur basse température et haute température est très faible, et tombe dans les barres d'erreurs.

**En résumé, on constate que la valeur du couplage quadrupolaire de la raie :**

- **ne change pas de part et d'autre d' $Hc_1$  (absence de transition structurale au passage entre la phase non magnétique et la phase 3D ordonnée).**
- **varie très peu avec la température en dessous de 5 K, ce qui nous allons le voir contraste fortement avec le déplacement hyperfin.**

### 5.2.3 Variation en température des déplacements hyperfins

Dans cette partie, nous allons déterminer la valeur des champs hyperfins correspondant aux raies situées aux extrémités gauche et droite (raie B) du spectre. Ceci répond à un double but : étudier en détail le déplacement hyperfin en température de la raie B et identifier l'apparition d'une nouvelle composante anormale à basse température. Nous ferons une hypothèse sur l'origine de cette nouvelle composante et nous tenterons de vérifier cette hypothèse à travers l'étude des spectres en fonction du champ appliqué entre 3.5 et 15 T à très basse température (100 mK), en comparant les déplacements hyperfins observés de part et d'autre du spectre avec ceux attendus à partir de la variation de l'aimantation macroscopique à la même température.

Pour cette détermination, nous utiliserons la dépendance en température de la susceptibilité calculé sous champ à l'aide du modèle de Troyer par Grégory Chaboussant [Chaboussant 97c]. Nous ne connaissons la susceptibilité que pour deux champs, 7 et 8.5 T. Nous observons que de 30 à 10 K, les deux courbes se superposent. Nous allons donc extrapoler la variation de la susceptibilité en faisant la moyenne des deux précédentes, ce qui est raisonnable au moins jusqu'à 5 K. Nous reportons alors (figure 5.7.c), les courbes  $\frac{\Delta\nu}{\nu} = f(\chi)$ . Le déplacement est relié au champ hyperfin<sup>7</sup> du site  $i$  :

$$K = \frac{\Delta\nu}{\nu} = gA_i \frac{\langle S_z \rangle}{H} \quad (5.6)$$

or

$$M = g\mu_B \langle S_z \rangle = \frac{\chi}{N} H \quad (5.7)$$

( on utilise  $\chi$  en emu par mole de cuivre)

$$K = \frac{A_i \chi}{\mu_B N} \quad (5.8)$$

On détermine alors le champ hyperfin du site  $i$  :

$$A_i = \frac{K}{\chi} \mu_B N \quad (5.9)$$

On prendra  $g = 2$ ,  $\mu_B = 0.9 \times 10^{-20}$  et  $N = 6.023 \times 10^{23}$ .

Dans la zone haute température, la courbe  $\frac{\Delta\nu}{\nu} = f(\chi)$  nous donne une droite dont la pente est le rapport  $\frac{K}{\chi}$ . À l'aide de ces pentes, on peut déterminer les champs hyperfins des raies B et C :

- $A_B = -467$  Gauss/ $\mu_B$
- $A_C = -2567$  Gauss/ $\mu_B$

---

<sup>7</sup>On définit les champs hyperfins par unité de  $\mu_B$  et non par unité de spin, ce qui explique la présence du facteur  $g$  dans l'équation 5.6.

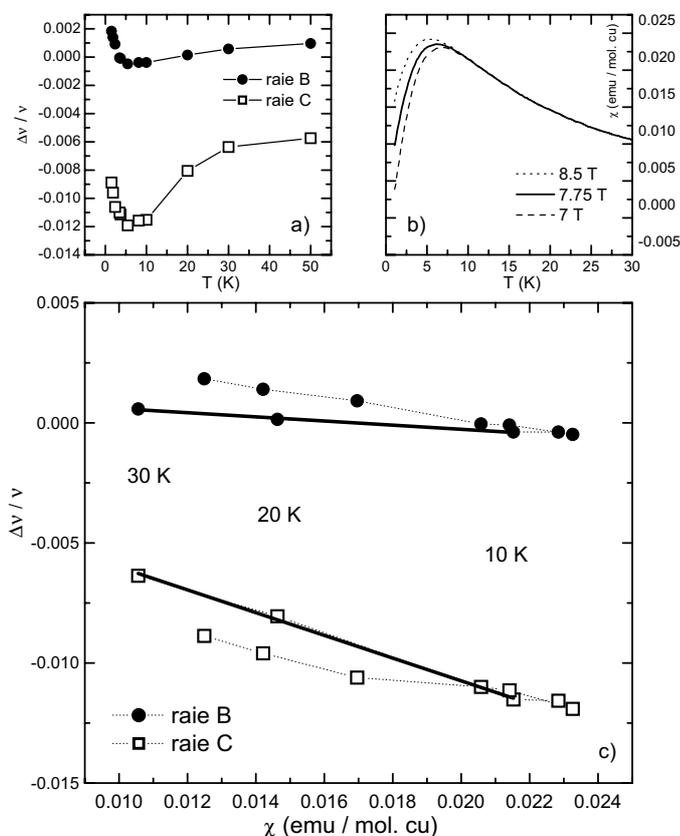


FIG. 5.7 – a) Déplacement des raies B et C. b) Susceptibilité calculée à 8.5, 7 T et extrapolation à 7.75 T [Chaboussant 97c]. c) Déplacement en fonction de la susceptibilité pour les raies B et C, et détermination de leurs champs hyperfins par un ajustement linéaire (en trait plein) de la zone haute température.

### Comparaison des déplacement calculés et mesurés sur les spectres en température

Nous allons comparer le déplacement du doublet quadrupolaire, dont la raie haute fréquence correspond à la raie B, à son déplacement théorique calculé à l'aide du champ hyperfin ( $-467 \text{ Gauss} / \mu_B$ ) et de la susceptibilité théorique estimée à 7.75 T (figure 5.7). Pour obtenir le déplacement du barycentre du doublet nous soustrayons  $\nu_Q/2 = 81.64 \text{ kHz}$  au déplacement de la raie B, nous nous affranchissons du dédoublement magnétique de la raie à basse température en prenant la moyenne des raies B et B'.

Nous obtenons alors (figure 5.8.a) les déplacements mesurés et calculés pour ce doublet quadrupolaire. Nous observons qu'une composante se rajoute au déplacement calculé lorsque l'on abaisse la température. L'évolution de cette composante supplémentaire est représentée sur la figure 5.8.b. Cette composante augmente entre 5 K et l'entrée dans la phase 3D ( $T \approx 600 \text{ mK}$ ), pour rester constante au sein de cette phase.

Même si la valeur de la susceptibilité en dessous de 1K n'est pas très bien connue,

nous savons qu'elle tend vers une valeur finie positive. Or le champ hyperfin haute température de la raie B est négatif. Le déplacement hyperfin de la raie B, qui devient violemment positif en dessous de 2 K, implique le développement d'une nouvelle contribution entraînant un changement de signe du champ hyperfin apparent global. Cette évolution spectaculaire est à rapprocher de la très faible variation du couplage quadrupolaire, qui exclut totalement un effet dû à une variation de la distance N-H<sup>8</sup>. **On est donc conduit à admettre qu'il se produit une variation de l'aimantation. Celle-ci n'affectant pas l'aimantation longitudinale, il ne peut s'agir que d'une composante transverse, produisant un champ hyperfin supplémentaire le long du champ appliqué par interaction dipolaire d'une part, et à travers la composante  $A_{zx(y)}$  du tenseur hyperfin transféré si elle existe.**

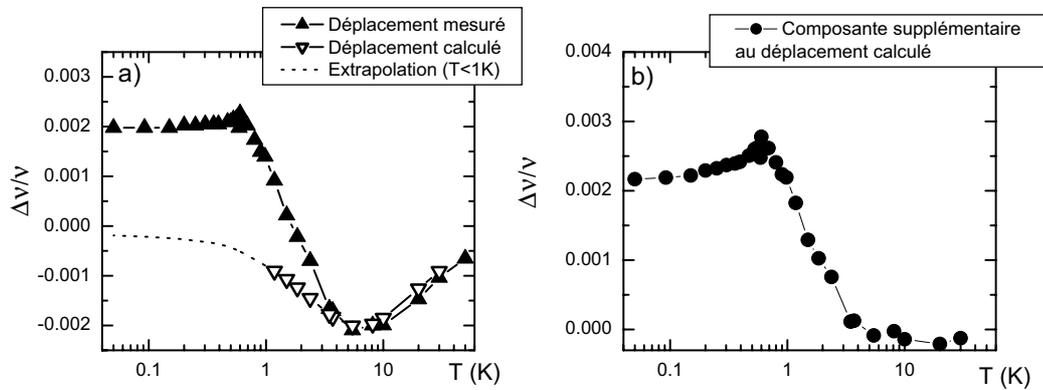


FIG. 5.8 – Orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ , échantillon deutéré à 7.75 T : a) Comparaison entre les déplacements calculés et mesurés pour la raie B. b) Différence entre ces déplacements.

#### 5.2.4 Spectres en fonction du champ à 50 mK selon $[1, 1, \bar{1}]$

À partir des valeurs des champs hyperfins extrêmes calculés, nous allons pouvoir déterminer une "enveloppe" théorique dans laquelle doivent se trouver les spectres en fonction du champ. En multipliant une courbe d'aimantation par la valeur de ce champ hyperfin on peut déterminer cette enveloppe que nous allons comparer aux spectres obtenus en fonction du champ magnétique. On obtient les déplacements minimum(m) et maximum(M) ( $K_{m,M}$ ) de cette enveloppe à l'aide du calcul suivant :

$$K_{m,M} = \frac{M}{M_{Sat}} * A_{m,M} (Gauss/\mu_B) \quad (5.10)$$

La figure 5.9 nous montre l'évolution des spectres en fonction du champ magnétique. Comme pour les spectres en température, ils présentent une raie isolée à haute fréquence que l'on peut suivre aisément. Cette raie nous permet d'observer clairement

<sup>8</sup>Une telle variation aurait pu changer la balance entre le champ local dû au couplage dipolaire avec les atomes de cuivre voisins, et celui dû à une couplage hyperfin transféré Cu-N-H.

son dédoublement à 7 T signe de l'entrée dans la phase 3D, on observe de même la sortie de cette phase 3D vers 12 T. Ces transitions seront étudiées dans la partie suivante. Nous allons comparer ici les valeurs des champs hyperfins obtenus pour les raies extrêmes du spectres à 7.75 T, au déplacement des raies extrêmes des spectres en fonction du champ.

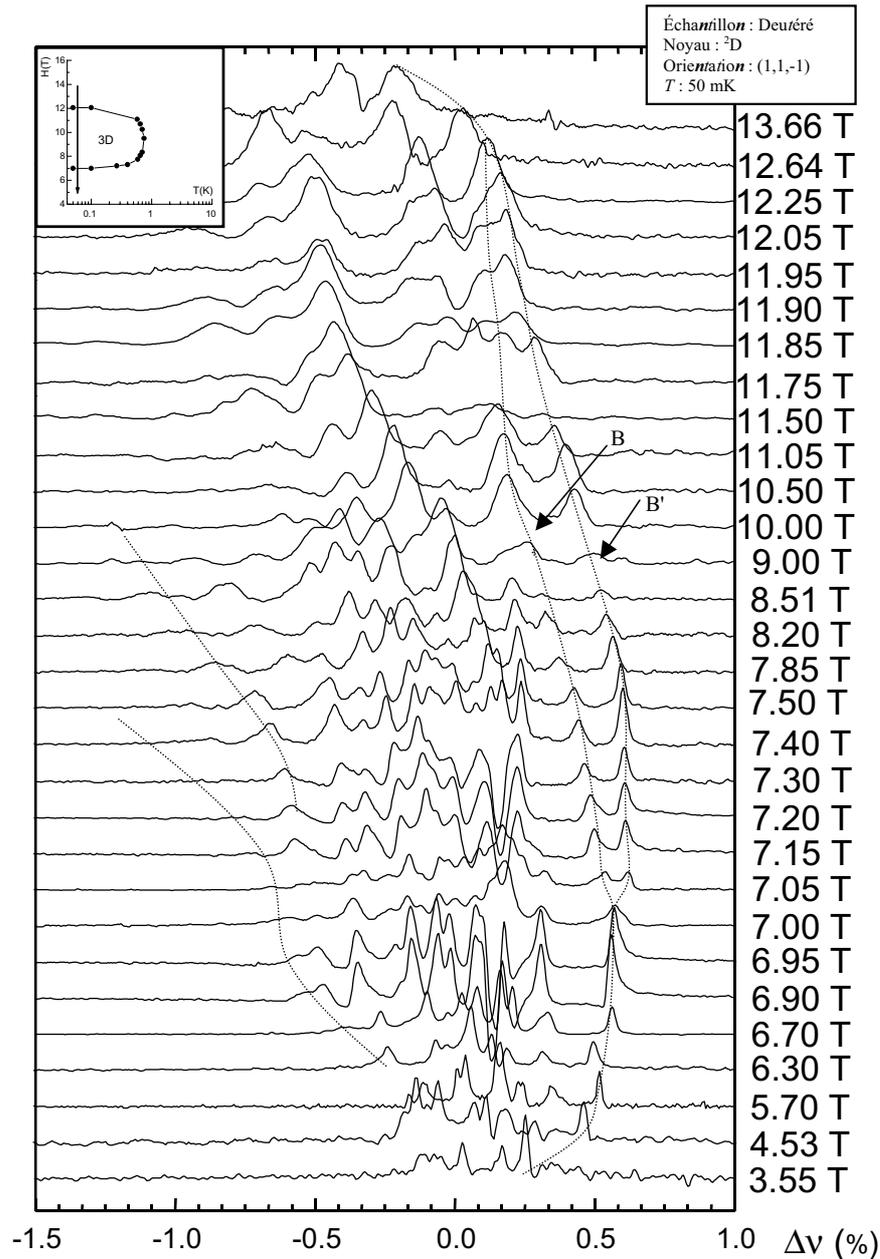


FIG. 5.9 – Évolution des spectres du deutérium selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  en fonction du champ appliqué à une température de 50 mK.

Pour déterminer l'enveloppe théorique des spectres en champ nous utilisons une courbe d'aimantation à 400 mK<sup>9</sup>, que nous multiplions par les valeurs des champs hyperfins maximum et minimum calculées à 7.75 T, nous obtenons alors l'enveloppe représentée sur la figure 5.10.b.

Pour la partie basse fréquence des spectres en champ, nous ne pouvons pas déterminer précisément le déplacement de la raie extrême. Les spectres sont tronqués, plusieurs raies semblent partir vers les basses fréquences, comme le suggèrent les lignes pointillées sur la figure 5.9, lorsque le champ augmente. Nous allons alors pouvoir suivre uniquement la raie haute fréquence des spectres, qui correspond bien à la raie B étudiée sur les spectres en température. Nous allons déterminer le champ hyperfin de cette raie et son évolution en fonction du champ magnétique. Dans ces spectres du deutérium nous avons affaire à des doublets de raies, et pour déterminer le champ hyperfin d'une raie, nous devons déterminer la position du centre de ce doublet. Ici, nous suivons la raie B, qui est la raie haute fréquence d'un doublet quadrupolaire, nous devons par conséquent soustraire  $\frac{\nu_Q}{2}$  à sa position pour retrouver le déplacement du centre du doublet quadrupolaire (cette valeur  $\frac{\nu_Q}{2}$  à été déterminée précédemment :  $\frac{\nu_{QB}}{2} = 87.9$  kHz à 100 mK). De plus nous observons que la raie B se dédouble en B et B' au passage dans la phase 3D, nous ferons alors la même approximation que pour les spectres en température en suivant la moyenne des raies B et B'. (voir figure 5.10.c).

On observe alors que lorsque le champ tend vers un champ nul ou vers la saturation, les déplacements hyperfins calculés et mesurés tendent vers les mêmes valeurs. En dehors de ces extrêmes une composante supplémentaire se rajoute au déplacement hyperfin calculé. On observe l'évolution de cette composante en soustrayant au déplacement mesuré la valeur du déplacement calculé (figure 5.10.d). Cette composante apparaît bien en dessous de  $H_{c1}$  pour croître très vite jusqu'en  $H_{c1}$  valeur à laquelle il y a un changement de pente. En  $H_{c2}$  cette composante est maximale puis disparaît très vite pour les champs plus élevés (figure 5.11). Cette composante semble fortement liée à la valeur du gap.

### 5.2.5 Mise en évidence d'une composante transverse de l'aimantation

Selon cette orientation, nous observons clairement qu'à l'approche de la phase 3D, aussi bien en champ qu'en température, une composante supplémentaire au champ hyperfin ou à la susceptibilité croît, et prend une valeur "constante" dans la phase 3D. C'est cette composante qui avait été interprétée comme un mouvement structural de certains protons dans les études précédentes. Cette hypothèse de mouvement structural ne semble pas tenir au vu des résultats obtenus selon cette orientation. En effet il

<sup>9</sup>Nous ne possédons pas de courbe d'aimantation de l'échantillon deutéré pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ , nous avons alors utilisé une courbe d'aimantation à 400 mK de l'échantillon non-deuté par l'orientation  $c^*$  mesuré par Gregory Chaboussant [Chaboussant 97c] que nous avons transformée de façon homothétique afin quelle soit compatible avec les champs critiques observés par RMN (voir figure 5.31) pour l'échantillon deutéré selon  $[1, 1, \bar{1}]$ .

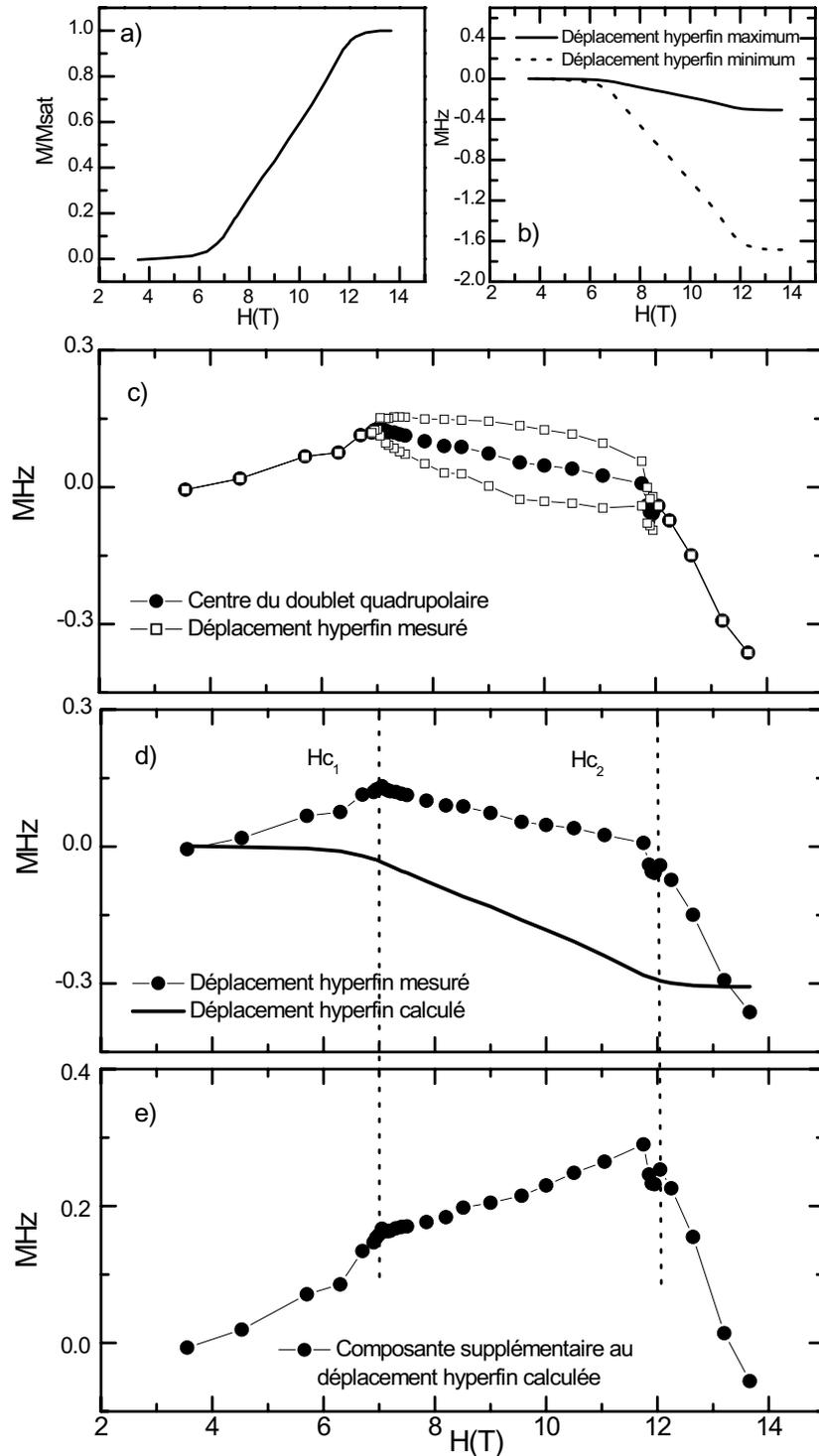


FIG. 5.10 – Spectres en champ selon  $[1, 1, \bar{1}]$  à  $50 \text{ mK}$  : **a)** aimantation à  $400 \text{ mK}$ . **b)** Déplacements hyperfins minimum et maximum. **c)** Détermination du déplacement hyperfin de la raie B. **d)** Déplacements hyperfins calculés et mesurés pour la raie B. **e)** Différence entre le déplacement hyperfin mesuré et calculé. Le passage en négatif à  $14 \text{ T}$  correspond exactement au champ démagnétisant que nous avons calculé (voir figure 4.12).

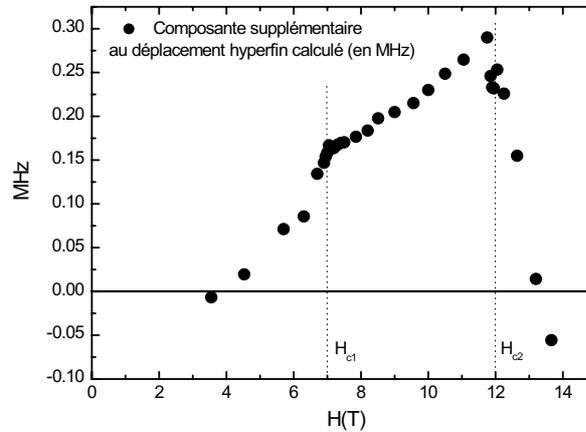


FIG. 5.11 – *Différence entre le déplacement hyperfin mesuré et calculé en MHz. Il peut paraître surprenant que cette composante devienne négative à haut champ. Néanmoins il faut remarquer que ces données ne sont pas corrigées des effets de champ démagnétisant qui ont été estimés de cette ordre de grandeur (voir figure 4.12).*

apparaît que les couplages quadrupolaires restent constants dans toute la gamme de température et également en fonction du champ. Ces couplages quadrupolaires des deutérium présents en partie sur la liaison hydrogène sont des sondes extrêmement sensibles aux variations d'angle ou de distance pouvant intervenir sur ces liaisons, par conséquent cette hypothèse de mouvement structural peut être exclue.

Concernant la nature de cette composante supplémentaire, il faut remarquer que cette nouvelle composante apparaît avant  $H_{c1}$ , et ne disparaît que quelques Tesla après  $H_{c2}$ . Elle résulte donc d'interactions non-symétriques, capables de mélanger les états  $S=0$  et  $S=1$ . Nous avons donc pensé à l'existence d'une aimantation alternée perpendiculaire au champ appliqué, généré par un tenseur  $\bar{g}$  alterné et (ou) une interaction Dzyaloshinsky-Moriya. Ce type d'aimantation alternée a été observée dans plusieurs composés unidimensionnels tels que : NENP [Chiba 91], Cu(Benzoate) [Dender 97],  $Yb_4As_3$  [Köppen 99, Kohgi 01] et dans le composé bidimensionnel  $SrCu_2(BO_3)$  [Kodama 03b]. Ceci implique naturellement des cristaux possédant une assez basse symétrie, ce qui est bien le cas de  $CuHpCl$ .

En utilisant le même protocole de dépouillement des données, nous avons cherché à voir si cette hypothèse d'une aimantation alternée qui semble valable sur l'échantillon deutéré selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  pouvait être généralisée à l'échantillon normal et à l'échantillon deutéré selon une autre orientation. Nous avons alors étudié de la même façon les spectres du proton sur l'échantillon normal selon l'orientation  $c^*$  et enfin les spectres du deutérium sur l'échantillon deutéré selon cette même orientation  $c^*$ .

### 5.3 Vérification de l'hypothèse : spectres du proton et du deutérium selon l'orientation $c^*$

Nous allons étudier les spectres du proton et du deutérium sur l'échantillon deutéré selon l'orientation  $c^*$ . C'est selon cette orientation que les études précédentes ont été menées.

#### 5.3.1 Spectres du proton sur l'échantillon normal

Nous allons appliquer le même protocole décrit précédemment, pour étudier les spectres du proton sur l'échantillon normal selon l'orientation  $c^*$ . Le proton ne présentant pas de couplage quadrupolaire, nous allons limiter l'étude de ces spectres à la comparaison des champs hyperfins calculés et mesurés. N'ayant pas de suivi des spectres jusqu'à très basse température, nous allons uniquement étudier l'évolution des spectres en fonction du champ appliqué.

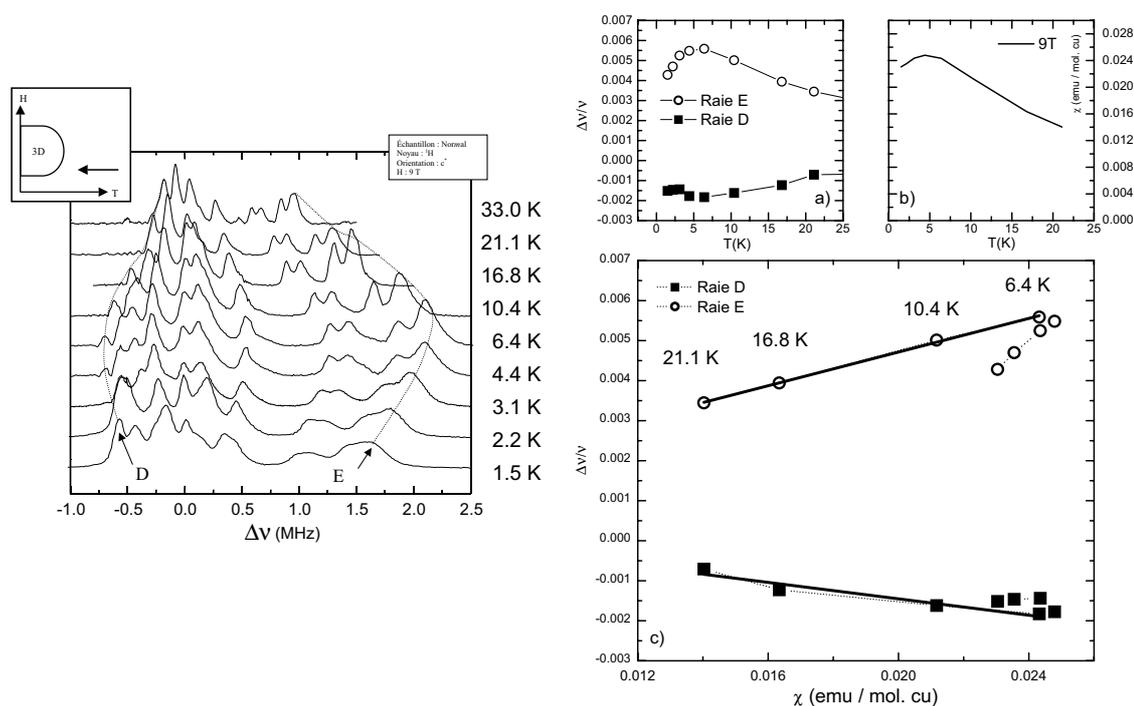


FIG. 5.12 – À gauche : Évolution en température du spectre du proton sur l'échantillon normal, à 9 Teslas selon l'orientation  $c^*$  (en pointillé les raies D et E servant à déterminer les champs hyperfins). À droite : **a)** Déplacement des raies D et E. **b)** Susceptibilité à 9 T. **c)** Déplacement en fonction de la susceptibilité pour les raies D et E.

### Détermination des champs hyperfins

On obtient pour les raies D et E (figure 5.12), les valeurs de champ hyperfin suivantes :

- $A_D = -556 \text{ Gauss}/\mu_B$
- $A_E = 1140 \text{ Gauss}/\mu_B$

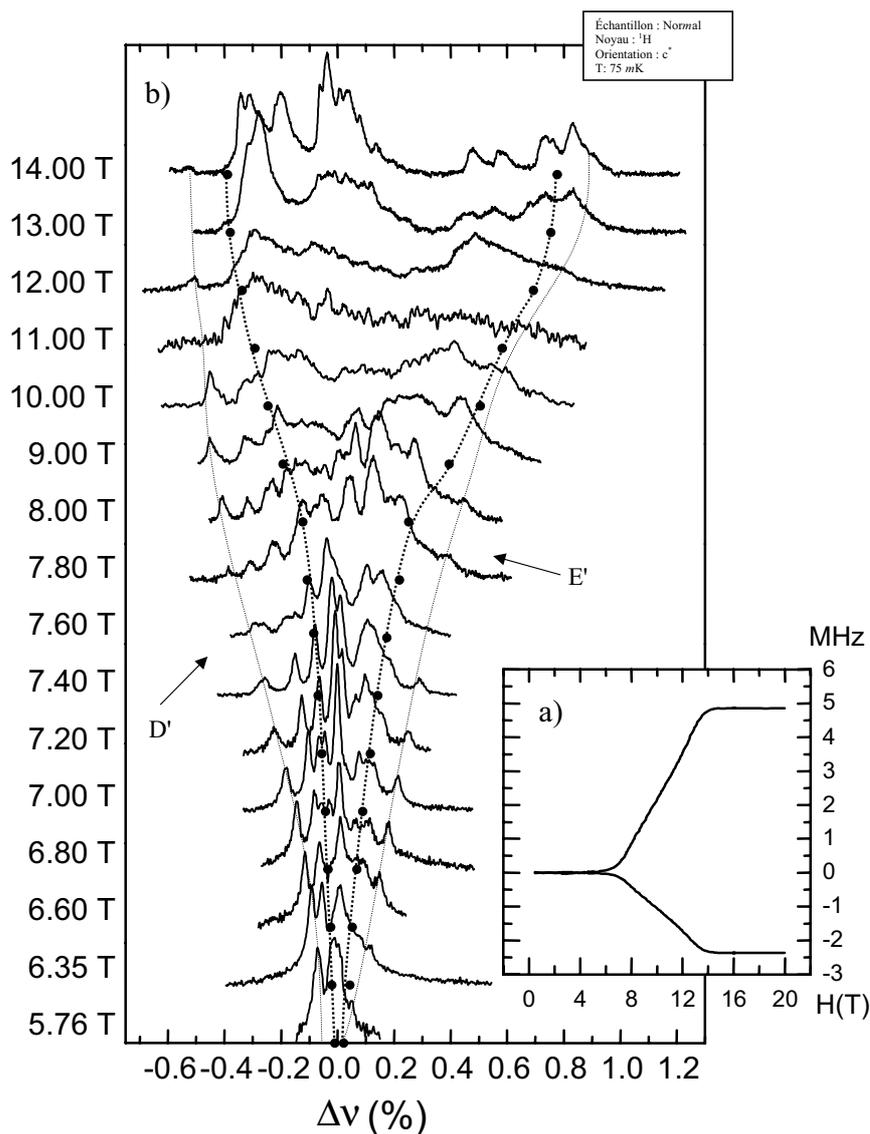


FIG. 5.13 – a) Enveloppe des déplacements hyperfins calculés maximum et minimum. b) Évolution en fonction du champ du spectre du proton sur l'échantillon normal selon l'orientation  $c^*$  à 75 mK (les pointillés épais représentent l'enveloppe des déplacements hyperfins calculés, les pointillés fins représentent le déplacement des raies D' et E').

### Spectres en champ à 75 mK

Nous déterminons à partir de ces valeurs de champ hyperfin et d'une courbe d'aimantation de l'échantillon non-deuté [Chaboussant 97c], l'enveloppe théorique des spectres en champs et la comparons aux spectres du proton sur l'échantillon normal mesuré à 75 mK.

À la différence des mesures selon  $[1, 1, \bar{1}]$ , nous pouvons suivre les raies externes des spectres en champ aussi bien à basse qu'à haute fréquence (figure 5.13). Nous avons alors pu comparer les champs hyperfins calculés et mesurés de chaque côté du spectre (figure 5.14) jusqu'à 10 T. Si les mesures au dessus de  $H_{c1}$  sont critiquables, car la précision des spectres n'est pas excellente et l'identification des raies difficiles, il est absolument clair que pour  $H < H_{c1}$ , chaque côté du spectre une composante supplémentaire se rajoute au champ hyperfin calculé. Lorsque l'on regarde l'évolution de cette composante supplémentaire (figure 5.14.b), on observe le même type de comportement que selon l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ , et ceci de façon symétrique. Cette composante évolue de façon quadratique en fonction du champ et ce jusqu'au premier champ critique (ici pour l'échantillon normal selon  $c^*$ ,  $H_{c1} = 7.55$  T), puis semble rester constante dans la phase 3D. Le comportement et l'aspect symétrique de cette composante est compatible avec l'hypothèse d'une aimantation transverse.

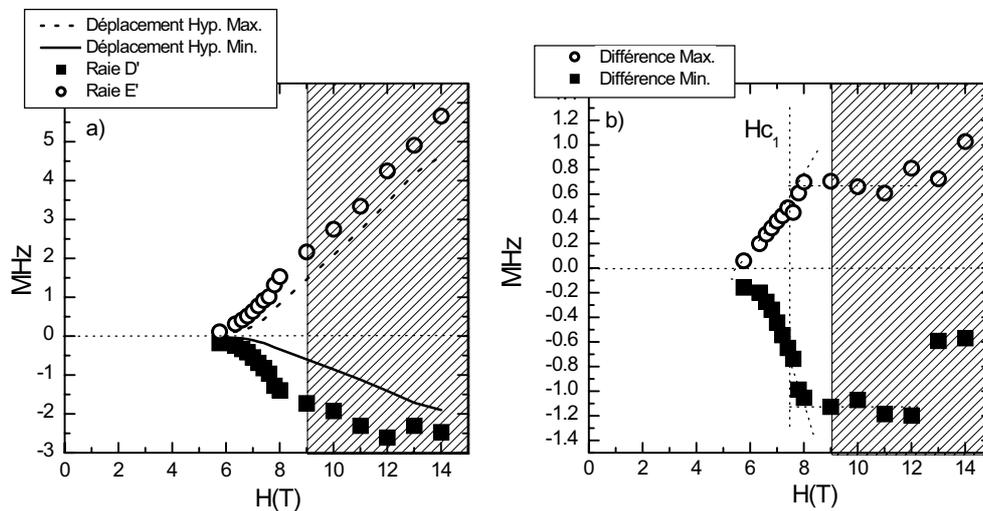


FIG. 5.14 – RMN du proton selon  $c^*$  sur l'échantillon non-deuté : **a)** Comparaison des déplacements hyperfins calculés et mesurés. **b)** Contribution supplémentaire aux déplacements hyperfin calculés (dans la zone hachurée les points sont donnés à titre indicatif : mauvaise qualité des spectres et identification des raies difficiles).

### 5.3.2 Spectres du deutérium sur l'échantillon deutéré

Nous avons selon cette orientation effectué deux séries d'expériences. Tout d'abord nous avons suivi l'évolution des spectres du deutérium en fonction de la température à 9 Teslas, ceci dans une gamme de température de 50 K à 50 mK (figure 5.16 et 5.18). Par la suite nous avons suivi l'évolution de ces spectres en fonction du champ magnétique de 6 à 14 Teslas à une température de 50 mK (figure 5.22). Comme pour les mesures selon  $[1, 1, \bar{1}]$ , nous allons dans un premier temps déterminer les valeurs à haute température des champs hyperfins et des couplages quadrupolaires des raies externes de ces spectres. Par la suite nous allons voir les méthodes de dépouillement utilisées afin de connaître le comportement de l'ensemble des raies du spectre en fonction de la température et du champ. L'orientation  $c^*$ , étant l'orientation qui simplifie au maximum les spectres nous avons tenté de déterminer le comportement de chacune des raies, nous allons présenter dans un second temps les méthodes utilisées pour faire ces dépouillements. Ces dépouillements sont nécessaires pour pouvoir comparer les valeurs des champs hyperfins calculées et mesurées, afin de voir si selon cette orientation il y a également des indices en faveur de la présence d'une aimantation alternée.

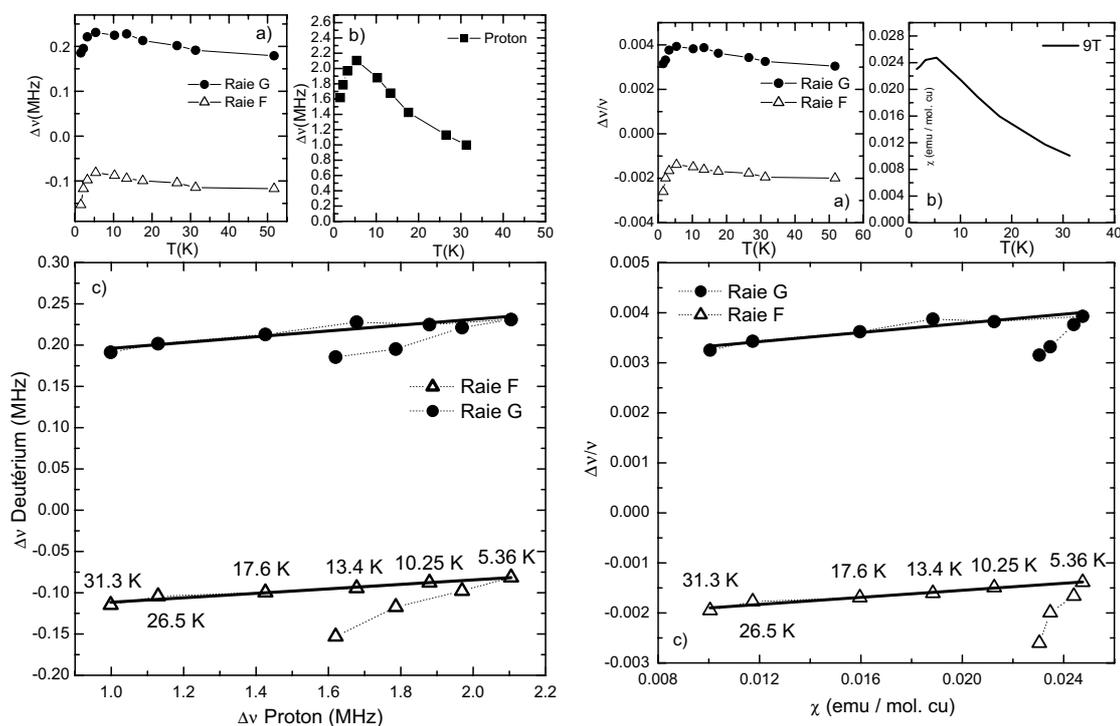


FIG. 5.15 – À gauche : **a)** Déplacement des raies F et G. **b)** Déplacement d'une raie du spectre du proton. **c)** Détermination des couplages quadrupolaires des raies F et G. À droite : **a)** Déplacement des raies F et G. **b)** Susceptibilité à 9 Teslas. **c)** Détermination des champs hyperfins des raies F et G.

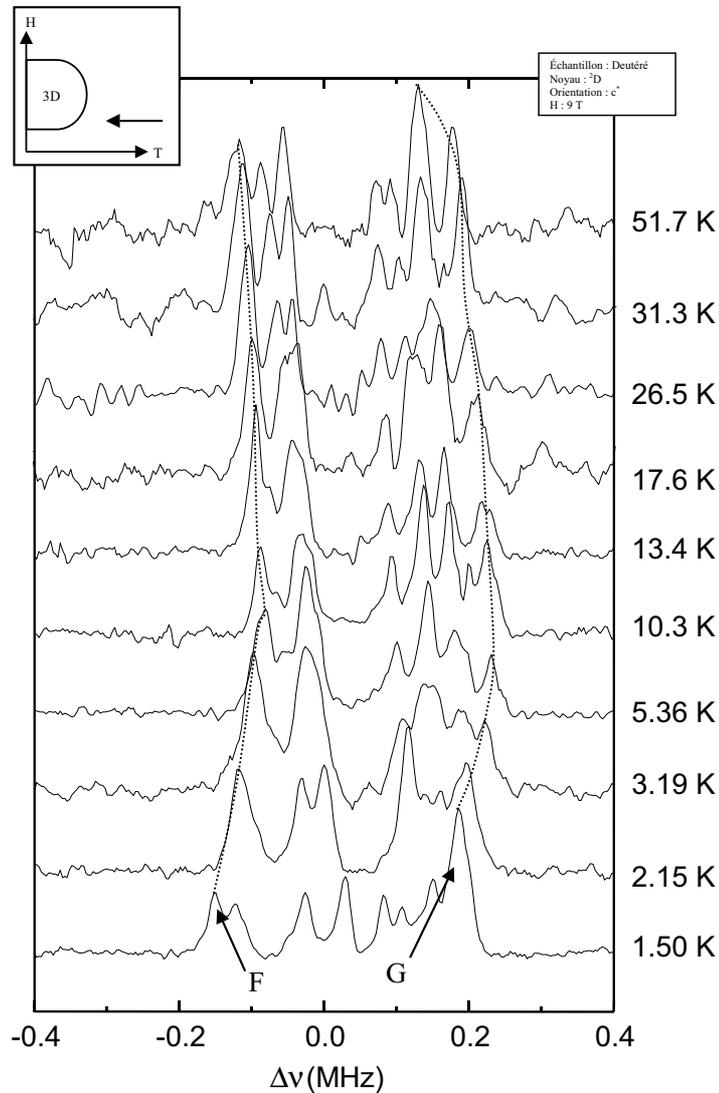


FIG. 5.16 – Évolution en température du spectre du deutérium sur l'échantillon deutéré, à 9 Teslas selon l'orientation  $c^*$  (en pointillé les raies F et G servant à déterminer les champs hyperfin et couplages quadrupolaires).

### Détermination des valeurs de champ hyperfin et des couplages quadrupolaires

Nous déterminons les valeurs des champs hyperfins et couplages quadrupolaires des raies F et G des spectres du deutérium, en comparant le déplacement de ces raies au déplacement d'une raie du spectre du proton dans les mêmes conditions et à la susceptibilité. Nous obtenons les valeurs suivantes (figure 5.15 : partie de gauche pour

les couplages quadrupolaires, et partie de droite pour les champs hyperfin<sup>10</sup>) :

- $\nu_{Q_F} = 2 * 138.62 = 277.24$  kHz
- $\nu_{Q_G} = 2 * 160.87 = 321.74$  kHz
- $A_F = 192.98$  Gauss/ $\mu_B$
- $A_G = 250.42$  Gauss/ $\mu_B$

### Méthode d'analyse des spectres

Dans un premier temps nous avons analysé cette série de spectres en fonction de la température. Nous avons cherché à faire un ajustement manuel de chacun des spectres avec le nombre de doublets correspondant à l'orientation de travail. Le nombre de paramètres (2 paramètres par doublet, soit au total 8 paramètres par spectre) ne nous a pas permis d'ajuster automatiquement les spectres pour chacune des températures. Nous avons déterminé la position de tous les doublets en faisant l'hypothèse que le déplacement hyperfin allait varier en fonction de la température puisqu'il est proportionnel à la susceptibilité magnétique du composé, tandis que les couplages quadrupolaires devraient rester fixes. Nous verrons que cette hypothèse est valable pour une température supérieure à 5 K. On a donc cherché à observer des paires de raies se déplaçant dans le spectre en conservant un écart entre elles constant. L'ajustement de chacune des raies a été fait avec une fonction constituée d'une somme de lorentziennes de formule suivante :

$$y(x) = \sum_{i=1}^N \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{4(x - x_{ci} \pm \frac{d_i}{2})^2 + w_i^2}$$

$N$  : nombre de sites (dans notre cas  $N = 4$ ),  $A_i$  : amplitude,  $w_i$  : largeur,  $x_{ci}$  : position du barycentre des doublets quadrupolaires (qui correspond au déplacement hyperfin),  $d_i$  : valeur du couplage quadrupolaire.

**Limites de ces techniques d'ajustement et barres d'erreur :** au cours de ces ajustements nous avons cherché à ajuster au mieux possible la forme globale du spectre, mais les amplitudes des raies ne sont pas toujours respectées. Dans la méthode d'ajustement nous avons choisi de fixer le produit  $A_i w_i$ , ce produit qui est proportionnel à l'intégrale de la raie correspond en RMN au nombre de noyaux résonants à la fréquence de cette raie. Chaque site ayant dans l'échantillon le même nombre de noyaux, c'est pourquoi nous avons fixé à la même valeur l'intégrale de chacune des raies. Mais dans la pratique l'intégrale d'une raie dans ces spectres relativement larges n'est pas forcément reproductible, elle ne reflète pas fidèlement le nombre de sites correspondant à cette raie. Parfois, la largeur d'irradiation (impulsion  $\pi$ ) ne permet pas d'irradier l'ensemble des sites. De plus dans le cas du spin 1, la situation est délicate, la durée et la puissance

<sup>10</sup>Les valeurs de ces champs hyperfins sont particulièrement faibles : ceci résulte vraisemblablement d'une compensation entre champ dipolaire et champ hyperfin transféré.

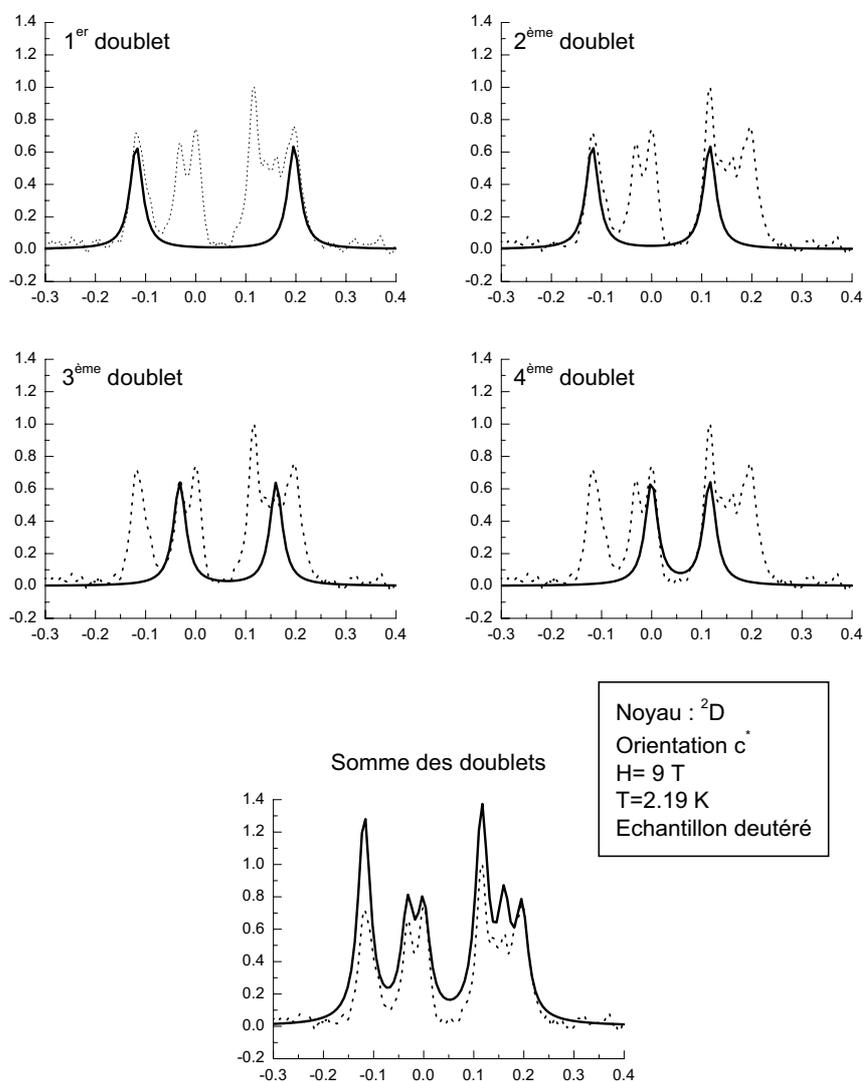


FIG. 5.17 – Exemple d'ajustement d'un spectre du deutérium.

des impulsions utilisées lors des séquences RMN diffèrent selon que la largeur d'irradiation de ces impulsions englobe une raie, ou l'ensemble du doublet quadrupolaire (voir 3.4.1).

La précision sur la mesure de la position d'une raie correspond environ à la largeur à mi-hauteur d'une raie du spectre. On a donc une précision d'environ 30 kHz sur la position  $x_{ci}$  d'une raie, on a également la même barre d'erreur sur la valeur du couplage quadrupolaire  $d_i$ .

La figure 5.17 nous montre comment un spectre se décompose en quatre doublets quadrupolaires. Le problème principal étant d'avoir un point de départ pour pouvoir appairer les raies. Nous avons alors basé ces dépouillements sur la susceptibilité à haute

température.

Dans la zone haute température, typiquement entre 10 et 50 Kelvins, on a cherché à apparier les raies deux par deux de sorte que le déplacement de leur barycentre suive la susceptibilité de ces composés. Dans cette zone on observe que les raies se déplacent de manière presque linéaire, on a alors cherché à les apparier de manière à ce qu'elles aient un zéro de déplacement identique.

Nous avons pu suivre le déplacement de chacune des raies des spectres selon  $c^*$ . Nous en avons tiré un scénario possible que nous allons présenter par la suite. Pour la zone basse température nous avons du modifier notre fonction d'ajustement pour prendre en compte le dédoublement des raies qui se produit à la transition vers la phase 3D.

◇ *Remarque : le zéro de déplacement est une référence établie avec un polymère deutéré, il nous sert de référence pour recalibrer les spectres établis avec différents montages expérimentaux, en particulier les différentes sources de champ externe. Pour chaque série d'expériences nous avons mesuré la raie du deutérium dans ce polymère et avons pris cette fréquence de résonance comme zéro des déplacements. On peut donc comparer des mesures faites sur deux aimants différents et à des champs différents.*

**La zone basse température :** comme dans les mesures précédentes sur CuHpCl, nous nous attendions à observer un dédoublement de certaines, voire de toutes les raies du spectres au passage à la phase 3D. C'est ce que nous avons clairement observé sur les spectres en température dans l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ . Dans cette orientation une raie à haute fréquence se trouve largement isolée de l'ensemble du spectre et nous a permis d'observer et de mesurer précisément ce dédoublement.

Les mesures selon  $[1, 1, \bar{1}]$  nous ont donné un ordre de grandeur pour le dédoublement des raies au passage de la phase 3D, cet ordre de grandeur à été très utile pour dépouiller et comprendre les spectres selon  $c^*$ . Le nombre de raies important dans ces spectres à basse température (voir figure 5.18), nous amène à croire que toutes les raies sont dédoublées à la transition. Ce qui par la suite à été validé par les ajustements.

Nous avons ajouté à la fonction d'ajustement utilisée à haute température, un paramètre  $s_i$ , correspondant à la valeur du dédoublement de chacune des raies. Pour simplifier le problème, nous faisons ici l'hypothèse que le dédoublement  $s_i$  se fait de façon symétrique par rapport à la position originale de la raie, ce qui peut légèrement fausser la valeur de  $x_{ci}$  si cette hypothèse n'est pas valable. La fonction d'ajustement utilisée est alors la suivante :

$$y(x) = \sum_{i=1}^N \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i}{4(x - x_{ci} \pm \frac{d_i}{2} \pm \frac{s_i}{2})^2 + w_i^2} \quad (5.11)$$

Comme on peut le voir sur la figure 5.19, à 450 mK le dédoublement est très marqué (environ 125 kHz). Chaque site de deutérium donne donc lieu à quatre raies. Nous procédons avec la même méthode que pour les hautes températures pour déduire les couplages quadrupolaires et les dédoublements de chacun des sites. Dans la phase 3D il

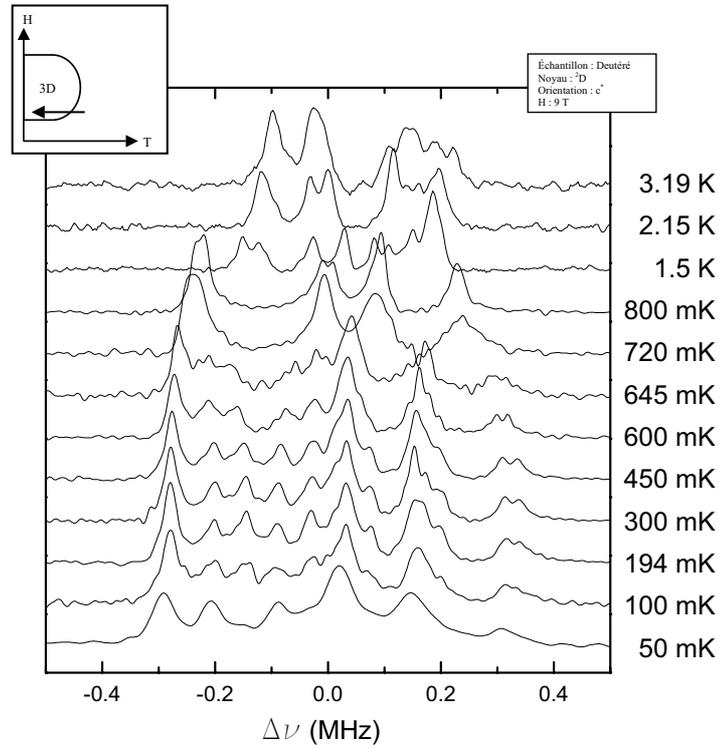


FIG. 5.18 – Zone basse température des spectres du deutérium sur l'échantillon deutéré à 9 Teslas selon  $c^*$ .

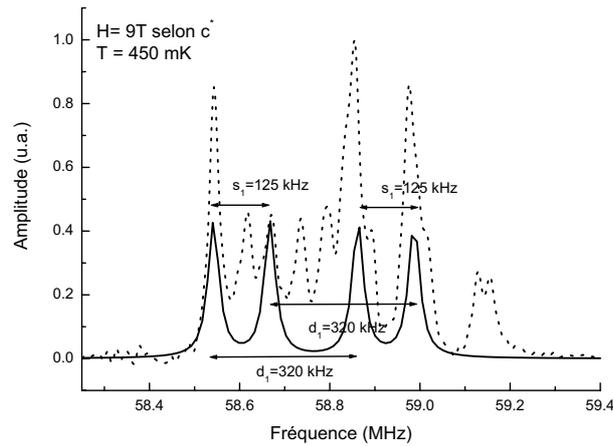


FIG. 5.19 – Ajustement d'un des doublets quadrupolaires sur le spectre à 450 mK, ici nous sommes dans la phase  $3D$ , par conséquent chacune des raies du doublet est dédoublée, séparée d'un écart en fréquence  $s_i$ .

semblerait que les couplages quadrupolaires restent constants ce qui simplifie la tâche, il ne reste plus qu'à suivre l'évolution du paramètre  $s_i$  en fonction de la température. L'incertitude sur la mesure de  $s_i$  est la même que pour  $x_{ci}$  et  $d_i$ , soit une barre d'erreur de 30 kHz.

**Le scénario :** nous avons pour la partie haute température établi un scénario possible pour l'attribution des raies. La figure 5.20 le représente. Elle indique l'évolution en température du déplacement du barycentre des raies ( $x_{ci}$ ), la valeur du couplage quadrupolaire correspondant à chacune des raies ( $d_i$ ) et enfin la valeur du dédoublement ( $s_i$ ) lors de l'entrée dans la phase 3D. Les déplacements des raies suivent globalement à haute température la susceptibilité et tendent, à 50 kHz près, vers le même zéro à haute température (ce qui semble correct avec une barre d'erreur de 30 kHz sur chacune des positions). On obtient en combinant ces paramètres le déplacement de chacune des raies en fonction de la température, ainsi que leur appariement comme on peut le voir sur la figure 5.21.

### Spectres en fonction du champ à 50 mK

Selon la même orientation nous avons suivi la dépendance en champ de ces spectres du deutérium à une température de 50 mK (figure 5.22). À la vue de ces spectres on observe tout d'abord une dégradation marquée du rapport signal sur bruit entre 9 et 12 T. Cette dégradation est due à des problèmes expérimentaux. En effet cette zone qui est dans la phase 3D, correspond à une zone pour laquelle le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  subit un allongement notable. Cet allongement nécessite d'augmenter le temps d'attente entre chaque acquisition. Dans le cas de ces spectres nous n'avons pas travaillé avec un temps d'attente suffisamment long, le signal du deutérium étant assez faible il faut trouver un juste équilibre entre le nombre d'acquisition et la durée de l'expérience<sup>11</sup>. Pour des raisons de temps, de stabilité en température et en champ, nous n'avons pas pu répéter plus lentement, ce qui explique cette dégradation des spectres. Par conséquent dans cette zone le dépouillement est assez approximatif. Nous avons surtout cherché à raccorder la zone bas champ et la zone haut champ, et à conserver une logique dans le déplacement des raies. Par conséquent dans cette zone de champs les marges d'erreur sur le dépouillement des couplages quadrupolaires en particulier sont assez élevées.

Nous avons appliqué le même type de dépouillement que pour les spectres en température. À bas champ nous avons cherché à attribuer les doublets de manière à ce que les champs hyperfins soient les plus faibles possibles. Cette attribution semble cohérente et de plus elle est en accord avec l'attribution faite pour les spectres en température. Nous pouvons alors suivre (figure 5.23), dans toute la gamme de champ, l'évolution de la position  $x_{ci}$  du centre de chacun des doublets  $i$ , la valeur du couplage quadrupolaire  $d_i$  correspondant à chacun de ces doublets ainsi que la valeur du dédoublement  $s_i$  au passage dans la phase 3D.

<sup>11</sup>Ici les spectres prenaient environ une nuit.

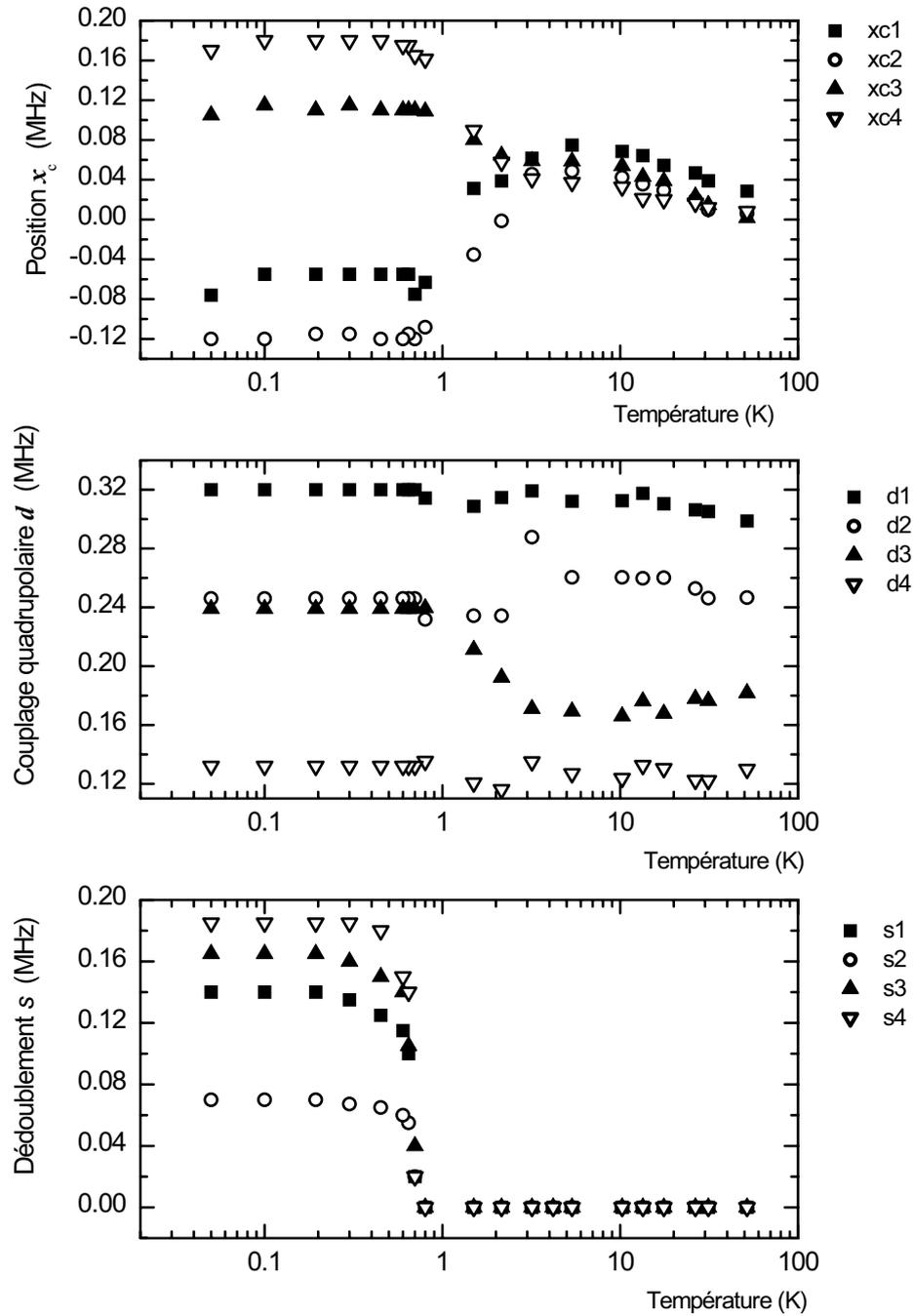


FIG. 5.20 – Le scénario de l'analyse des spectres du deutérium sur l'échantillon deutéré à 9 T selon l'orientation  $c^*$ .

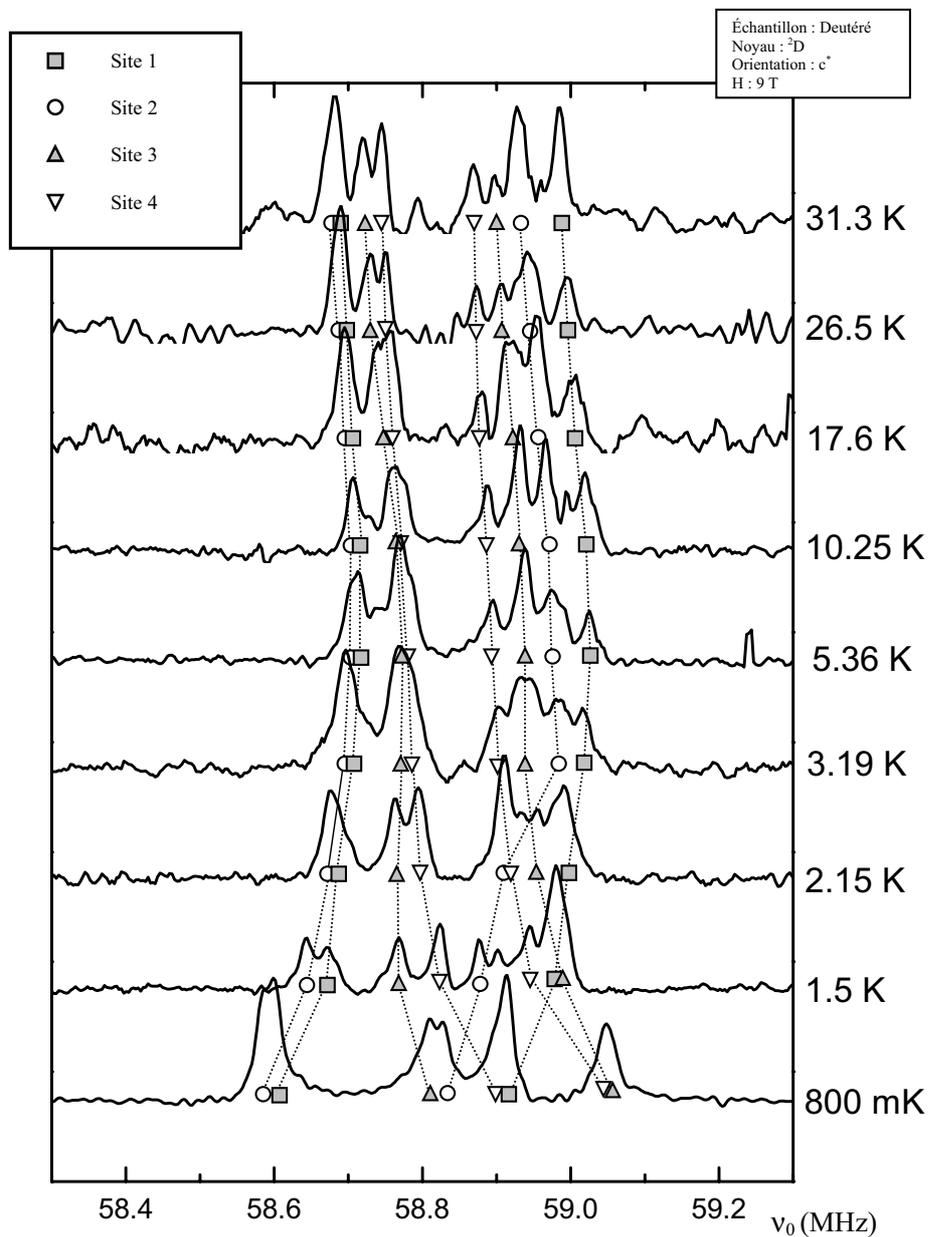


FIG. 5.21 – Confrontation entre le scénario d'analyse et les spectres.

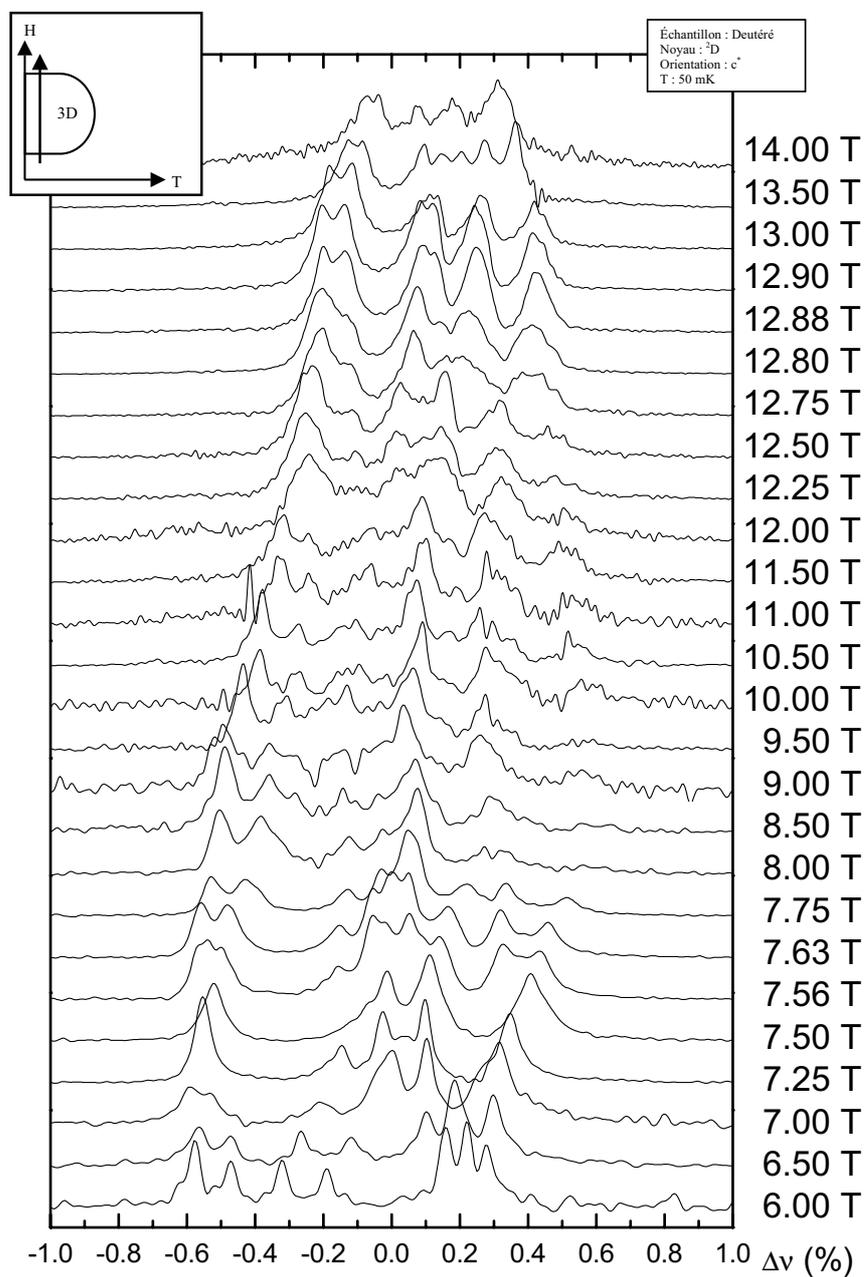


FIG. 5.22 – Spectres du deutérium en fonction du champ, pour l'échantillon deutéré selon l'orientation  $c^*$  à 50 mK.

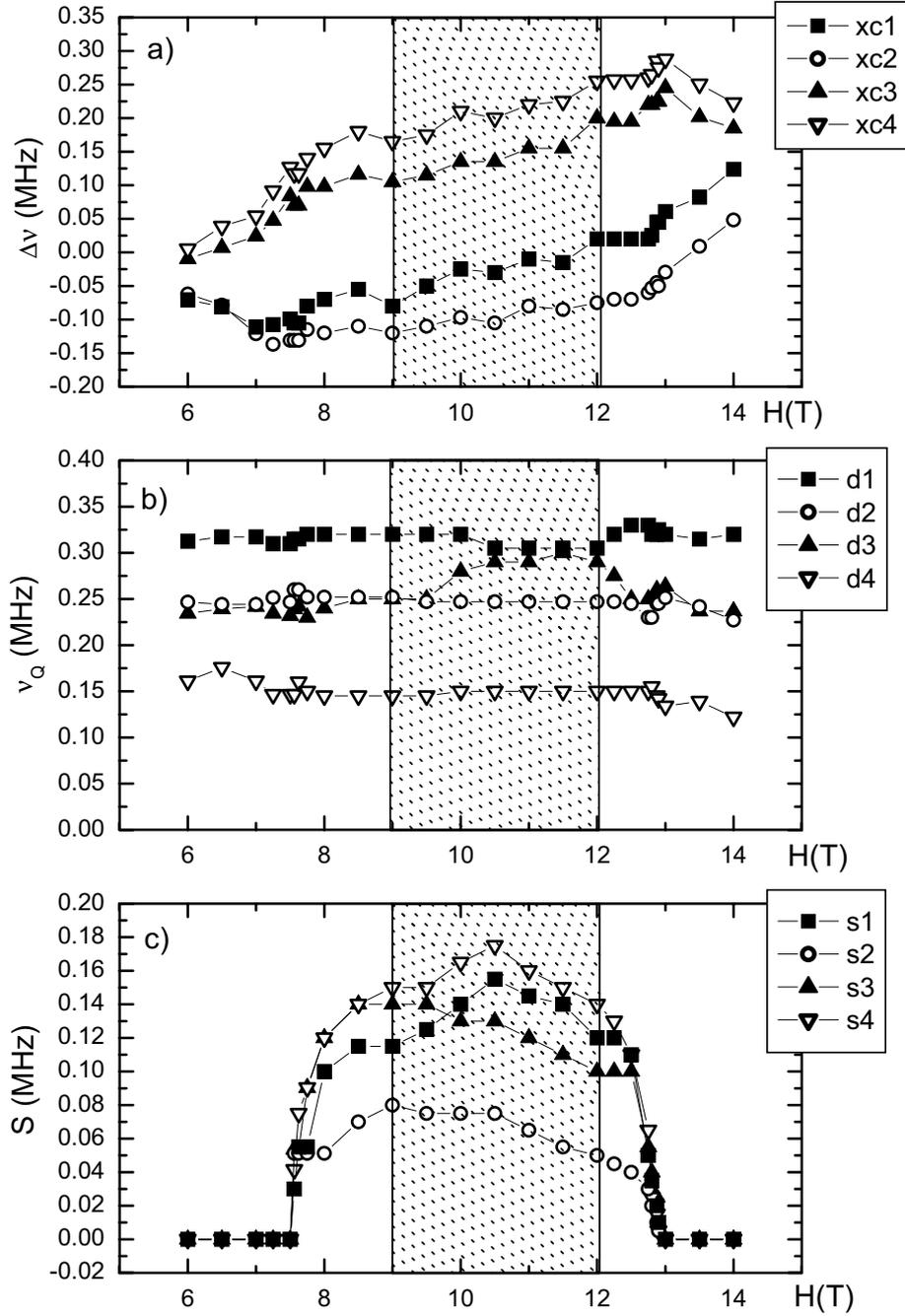


FIG. 5.23 – Analyse des spectres en champ selon  $c^*$  à 50 mK, en hachuré la zone de champ pour laquelle le rapport signal sur bruit est fortement dégradé.

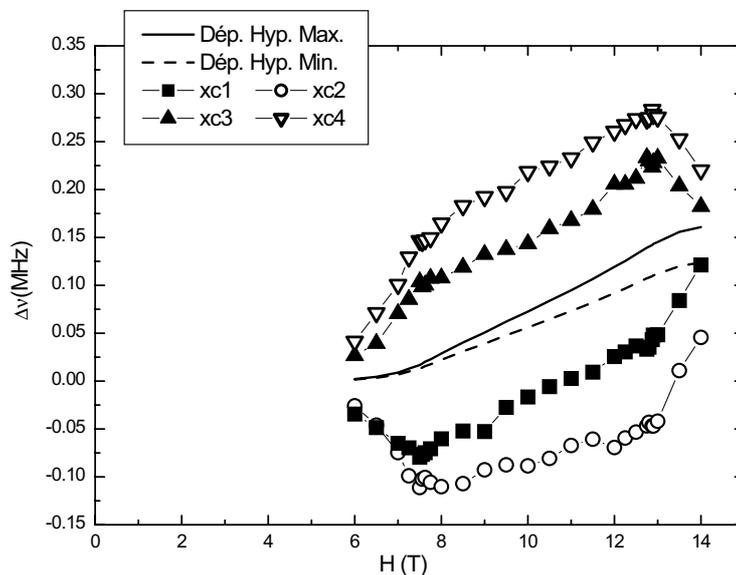


FIG. 5.24 – Comparaison des déplacements hyperfins calculés et déterminés par l'analyse des spectres ( $xc_i$ ) du deutérium selon  $c^*$  à 50 mK.

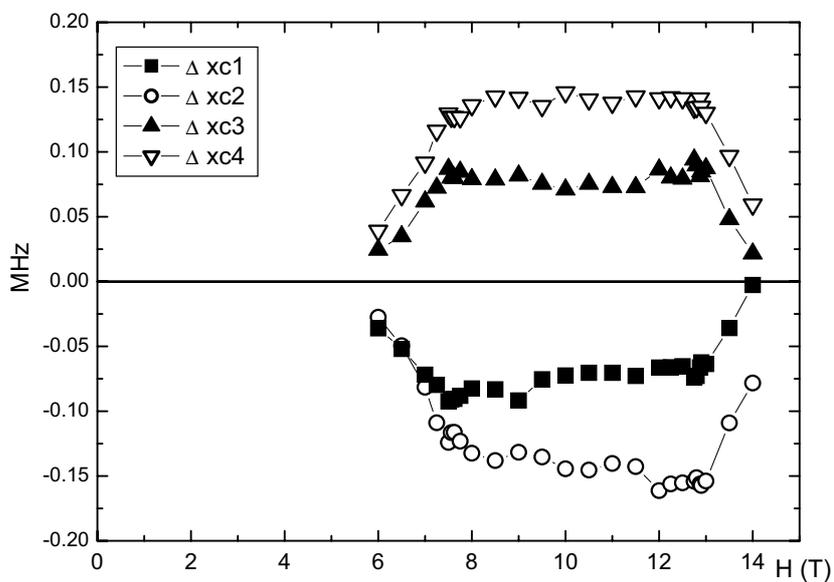


FIG. 5.25 – Évolution de la composante supplémentaire aux déplacements hyperfins calculés (spectres du deutérium selon  $c^*$  à 50 mK).

### Comparaison champ hyperfin calculé et mesuré sur les spectres en champ

Nous allons comparer l'enveloppe théorique des déplacements hyperfins (obtenue à l'aide des champs hyperfins déterminés à haute température) au déplacement du centre de chaque doublet ( $x_{ci}$ ) obtenu grâce au dépouillement des spectres en champ. Nous observons (figure 5.24) que pour chacun des 4 sites les valeurs absolues des champs hyperfins sont supérieures aux valeurs théoriques. Il semble alors que cette composante supplémentaire observée précédemment, concerne chacun des sites du deutérium. On peut alors déterminer l'évolution de cette composante supplémentaire pour chacun des 4 sites (figure 5.25). De la même façon que sur l'échantillon normal, l'évolution de cette composante confirme l'hypothèse d'une aimantation transverse. Cette composante est symétrique de part et d'autre du spectre, et se développe dans la zone "non-gapée".

## 5.4 Discussion sur l'apparition de l'aimantation transverse

Le déplacement de certaines raies des protons montrant une forte déviation au comportement de la susceptibilité a été initialement interprété comme la conséquence de la variation du tenseur de champ hyperfin de ces protons due à un déplacement atomique au sein de la liaison hydrogène (voir Chapitre 2 et [Mayaffre 00]). Le présent travail a permis de montrer que cette hypothèse pouvait être écartée, l'argument le plus fort étant la non variation des fréquences quadrupolaires avec le champ et la température.

Une analyse fine de ces déplacements sur les sites deutérés a permis d'interpréter les comportements inattendus par l'émergence d'un champ transverse dans le composé. L'objet de cette discussion est de commencer par préciser l'organisation de cette aimantation transverse. Nous discuterons ensuite le comportement de ce champ transverse dans le diagramme de phases et notamment en le comparant à des observations similaires faites sur d'autres systèmes. Enfin nous envisagerons les facteurs susceptibles d'induire ce champ transverse.

### 5.4.1 Organisation du champ transverse : simulations

Nous avons fait des simulations numériques pour essayer de prédire la forme des spectres. Ces simulations sont exclusivement fondées sur le champ dipolaire rayonné sur le site nucléaire (proton ou deutérium) par des spins électroniques placés de façon judicieuse<sup>12</sup> et polarisés.

Pour simplifier les choses nous ne présenterons ici que les simulations menées avec le champ le long de  $\vec{c}^*$ .

La première étape a consisté à placer un spin électronique complètement polarisé le long du champ sur chaque atome de cuivre. Ceci nous permet d'avoir une idée du champ

<sup>12</sup>Le plus naturel est de les mettre sur les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

hyperfine que l'on attend dans ce cas dans la direction du champ. Le spectre simulé ainsi est présenté figure 5.26.a. Nous pouvons remarquer plusieurs choses. D'abord le spectre est réparti de façon symétrique par rapport au zéro. Ensuite les quatre protons correspondant aux sites enrichis se placent aux deux extrémités du spectre à 600 Gauss environ. Cette situation rend assez mal compte des observations. D'abord le champ hyperfin simulé est grand en comparaison de ce que nous avons observé (environ 200 Gauss). Ensuite l'observation montre que les champs hyperfins mesurés sont positifs pour les quatre sites en question.

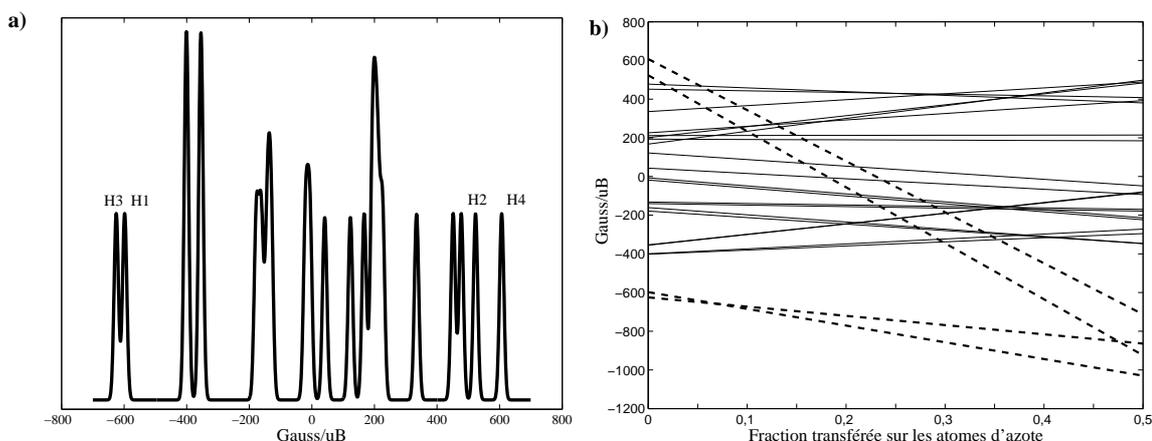


FIG. 5.26 – **a)** Spectre simulé avec  $1 \mu_B$  sur chaque cuivre polarisé selon le champ qui est aligné selon  $\vec{c}^*$  : la position des quatre sites enrichis du composé deutéré est indiquée. **b)** Evolution de la position des raies en fonction de la fraction de spin transférée sur les atomes d'azote voisins. Les raies des quatre sites enrichis sont en tirets.

Ceci nous a conduit à conclure qu'une description purement dipolaire avec un moment sur le cuivre n'était pas suffisante. Nous avons alors envisagé la possibilité d'un transfert de la polarisation électronique vers les atomes voisins. Les calculs de ce transfert n'étant pas à notre portée nous avons envisagé le cas le plus efficace pour modifier le champ hyperfin des quatre protons étudiés c'est à dire un transfert de polarisation sur les atomes d'azote porteurs de ces protons. La figure 5.26.b présente l'évolution de la position des raies en fonction de ce taux de transfert. Nous pouvons remarquer que comme prévu l'effet principal est porté sur les quatre protons liés aux atomes d'azote. Par ailleurs cet effet est très important même pour un faible taux de transfert. Ceci signifie que le détail de la répartition du spin au sein de l'agencement moléculaire est fondamental pour décrire quantitativement les observations.

Au delà d'une description quantitative le but de nos simulations était de pouvoir dire quelque chose sur la nature de l'aimantation transverse qui apparaît dans le système.

La première chose importante résultant de nos mesures est que le développement de cette aimantation transverse n'induit pas de dédoublement des raies dans la phase paramagnétique. Cette observation implique que l'aimantation transverse ne brise pas la symétrie imposée par l'ensemble cristal-champ magnétique. En effet, lorsque le champ

est exactement selon  $[1, 1, \bar{1}]$ , et seulement dans ce cas là, nous avons vu que sur les quatre motifs  $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$  de la maille cristalline seuls deux sont distingués en RMN car le groupe d'espace contient une opération d'inversion. Il est donc impératif que le motif initial et son image par l'inversion ne soient pas distingués par l'apparition de la polarisation transverse. Autrement dit la polarisation qui apparaît sur  $\text{Cu}_1$  est la même sur tous les sites  $\text{Cu}_1$  de la maille. En revanche rien n'oblige que la polarisation qui se développe sur  $\text{Cu}_2$  soit la même que celle sur  $\text{Cu}_1$ .

Lorsque le champ est selon la direction  $\vec{c}^*$  nous disposons d'une information supplémentaire. Ce que nous venons de dire reste valable mais nous avons une contrainte supplémentaire venant du fait que dans cette orientation tous les motifs sont équivalents car le champ est perpendiculaire à  $\vec{b}$  (ou dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ ).

Supposons d'abord que la polarisation respecte la symétrie cristalline. Si l'on appelle  $\vec{m} = (m_a, m_b)$  la polarisation repérée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , les composantes de  $\vec{m}$  qui est un pseudo vecteur sont obtenues par les transformations suivantes :

identité	inversion	rotation selon $\vec{b}$	miroir $(\vec{a}, \vec{c})$
$m_a$	$m_a$	$-m_a$	$-m_a$
$m_b$	$m_b$	$m_b$	$m_b$

Une telle aimantation serait responsable d'un champ local  $\vec{h}$  sur le noyau observé dont nous ne mesurons par RMN que la composante  $h_{c^*}$  selon le champ appliqué. Par symétrie cette composante aurait la forme :

identité	inversion	rotation selon $\vec{b}$	miroir $(\vec{a}, \vec{c})$
$h_{c^*}$	$h_{c^*}$	$-h_{c^*}$	$-h_{c^*}$

Ceci prouve que si l'aimantation transverse respectait la symétrie du cristal nous observerions un dédoublement des raies lié à la distinction des noyaux issus de l'identité et de l'inversion de ceux issus de la rotation et du miroir. Pour garantir l'indiscernabilité de tous les noyaux il est nécessaire d'inverser l'aimantation lors des deux dernières opérations. Cela donne finalement :

identité	inversion	rotation selon $\vec{b}$	miroir $(\vec{a}, \vec{c})$
$m_a$	$m_a$	$m_a$	$m_a$
$m_b$	$m_b$	$-m_b$	$-m_b$
$h_{c^*}$	$h_{c^*}$	$h_{c^*}$	$h_{c^*}$

Ceci veut dire que la composante selon  $\vec{a}$  de la polarisation sera la même sur tout les sites du cristal alors que celle selon  $\vec{b}$  changera de signe pour un site sur deux.

Dans un deuxième temps il est important de comprendre le lien qui existe entre la polarisation sur  $\text{Cu}_1$  et celle sur  $\text{Cu}_2$ . En particulier vis-à-vis des doutes que l'on peut avoir sur la nature du couplage intra-dimère il est intéressant de voir si l'aimantation transverse est alternée ou non. Le seul indice que nous ayons à notre disposition pour répondre à ceci est la façon dont les quatre raies des sites enrichis se déplacent lorsque cette polarisation se développe. En particulier il est important de remarquer qu'à haute température les quatre raies ont un déplacement positif et qu'en refroidissant deux des

raies ont un déplacement qui s'accroît alors que les deux autres ont un déplacement qui diminue jusqu'à devenir négatif (voir figure 5.20). Il faut alors faire le lien avec le fait que parmi les quatre sites de deutérium deux sont "voisins" de  $\text{Cu}_1$ <sup>13</sup> alors que les deux autres sont "voisins" de  $\text{Cu}_2$ . Il est alors intuitif de penser que partant d'une situation globalement équivalente sans polarisation transverse, celle ci induira des comportements opposés entre voisins de  $\text{Cu}_1$  et voisins de  $\text{Cu}_2$  si elle est alternée.

Pour préciser cette intuition nous avons mené quelques simulations simples. Tout d'abord il est aisé de comprendre que le faible écart à la centro-symétrie du dimère conduit au fait que les deutérium sont deux à deux très semblables. Ceci se voit bien sur le spectre simulé (figure 5.26.a) dans lequel les sites  $\text{H}_1$  (près de  $\text{Cu}_1$ ) et  $\text{H}_3$  (près de  $\text{Cu}_2$ ) sortent autour de  $-600 \text{ Gauss}/\mu_B$  alors que  $\text{H}_2$  (près de  $\text{Cu}_1$ ) et  $\text{H}_4$  (près de  $\text{Cu}_2$ ) sortent autour de  $600 \text{ Gauss}/\mu_B$ . Cette situation est robuste vis-à-vis du changement de la répartition du spin : on peut remarquer dans la figure 5.26 b que la position des raies est très sensible au transfert du spin sur les azotes mais que pour autant les raies restent appariées ( $\text{H}_1$  avec  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_2$  avec  $\text{H}_4$ ). Nous avons ensuite envisagé deux cas de figure compatibles avec les arguments de symétrie exposés plus haut. Le premier cas est celui d'une polarisation sur  $\text{Cu}_1$  opposée à celle sur  $\text{Cu}_2$  (alternée). Le deuxième cas consiste à prendre la même polarisation sur les deux sites (alignée). Les résultats sont présentés figures 5.27 et 5.28 pour différentes valeurs de transfert du spin sur les azotes. Dans les deux cas le champ est placé dans la direction  $\vec{c}^*$  et la polarisation longitudinale est prise à  $0,1 \mu_B$  selon  $\vec{a}$ <sup>14</sup>. Nous avons exploré le système jusqu'à des valeurs de l'aimantation transverse 5 fois supérieures.

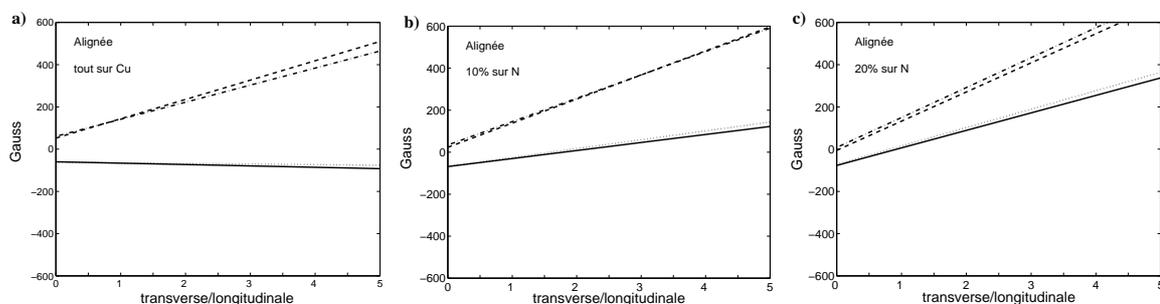


FIG. 5.27 – Évolution de la position des raies en fonction du rapport de la composante transverse alignée selon  $\vec{a}$  avec la composante longitudinale. Le champ est pris selon  $\vec{c}^*$ . La polarisation longitudinale est de  $0,1 \mu_B$ . **a)** le spin est entièrement sur le cuivre. **b)** 10% du spin est placé sur les atomes d'azote. **c)** 20% du spin est placé sur les atomes d'azote.

Il est clair que globalement notre intuition ne nous a pas fait défaut même si quelques détails peuvent influencer le comportement. En effet, il est net que globalement la configuration alternée conduit à séparer les paires alors que la configuration alignée ne

<sup>13</sup>Seul un atome d'azote les sépare, les plaçant à une distance de l'ordre de  $2,6 \text{ \AA}$  de  $\text{Cu}_1$  alors qu'ils se trouvent à plus de  $3,5 \text{ \AA}$  de  $\text{Cu}_2$

<sup>14</sup>Cela correspond à peu près à la polarisation attendue en  $\text{H}_{c1}$  vers 300 mK.

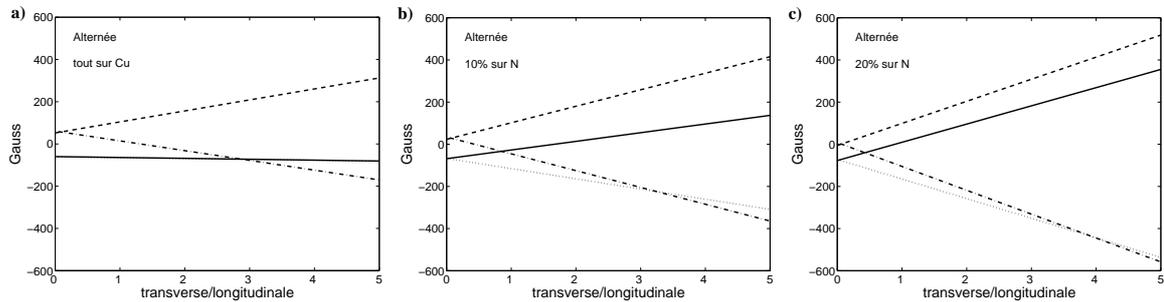


FIG. 5.28 – Évolution de la position des raies en fonction du rapport de la composante transverse alternée selon  $\vec{a}$  avec la composante longitudinale. Le champ est pris selon  $\vec{c}^*$ . La polarisation longitudinale est de  $0,1 \mu_B$ . **a)** le spin est entièrement sur le cuivre. **b)** 10% du spin est placé sur les atomes d'azote. **c)** 20% du spin est placé sur les atomes d'azote.

les sépare pas (même si le déplacement induit est tout aussi important). Là encore il est important de remarquer que les détails de la répartition de spin sont très importants et donc indispensables pour une prédiction quantitative. En particulier on peut remarquer que sans transfert de spin nous sommes dans un cas particulier où une aimantation transverse n'a aucun effet sur le déplacement des sites  $H_1$  et  $H_3$ <sup>15</sup>.

Il n'est donc pas trop hasardeux d'avancer que la polarisation transverse qui apparaît est alternée. Cette hypothèse est d'autant plus valide qu'une polarisation de type ferromagnétique conduirait à une aimantation macroscopique qui n'est pas observée.

L'ensemble de ces conclusions nous mène à une organisation assez précise de la polarisation transverse qui est présentée sur la figure 5.29 pour un champ orienté selon  $\vec{c}^*$ . Nous avons représenté deux choix d'orientations dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour comprendre comment se transforme les orientations avec les opérations de symétrie. Pour plus de clarté seul un plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  est représenté. L'organisation dans les plans suivants se déduit du schéma par une corrélation antiferromagnétique le long des montants  $(1,0,1)$ . Il est clair que ce qui ressort est l'organisation antiferromagnétique sur les échelles définies initialement.

Il faut être conscient que ces schémas sont très qualitatifs et fortement inspirés de la littérature. En réalité nous avons une grande liberté de choix entre l'aimantation sur  $Cu_1$  et celle sur  $Cu_2$ . En particulier il n'est pas interdit que cette polarisation soit plus forte sur un site que sur l'autre. Nous aurions à ce moment une espèce de ferrimagnétisme<sup>16</sup>. Cette hypothèse est intéressante car elle conduit à une petite composante ferromagnétique (macroscopique) qui est maximale si la polarisation est prise selon  $\vec{a}$  et nulle si elle est prise selon  $\vec{b}$ . Ce caractère faiblement ferromagnétique serait très précieux pour expliquer les mesures de couple qui montrent de curieuses déviations à la normale semble-t-il liées à cette aimantation alternée mais difficilement explicables

<sup>15</sup>Ceci est dû à une simple coïncidence géométrique.

<sup>16</sup>Nous sommes même plus libre, et rien ne nous interdit de prendre des polarisations non parallèles sur  $Cu_1$  et  $Cu_2$ .

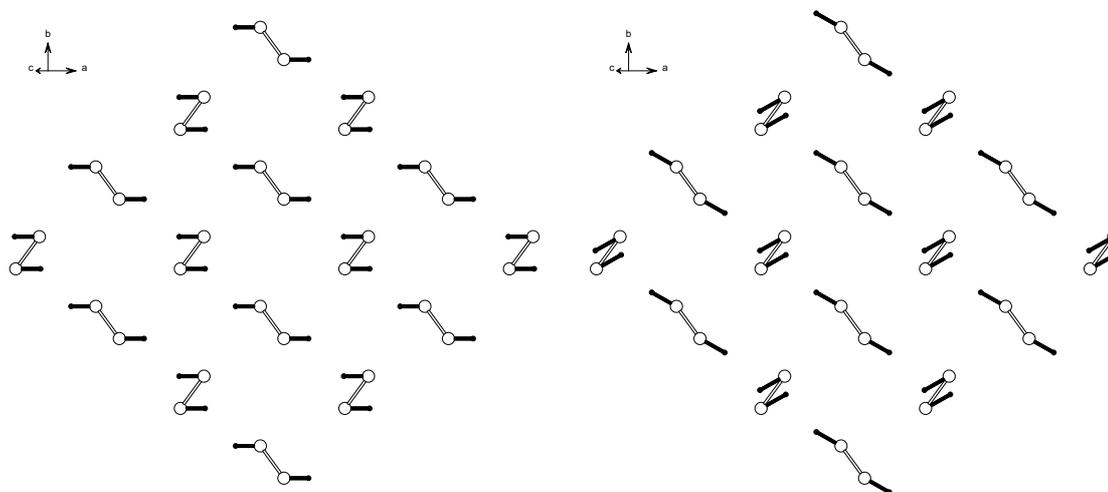


FIG. 5.29 – Organisation de l'aimantation alternée dans le composé lorsque le champ est selon  $\vec{c}^*$ . À gauche la polarisation est prise selon  $\vec{a}$ . À droite la polarisation pointe vers le dimère voisin. Un seul plan est représenté. L'organisation dans le plan suivant se déduit du schéma par une corrélation antiferromagnétique le long des montants  $(1,0,1)$ .

sans résultante macroscopique. Nous reviendrons là-dessus dans le prochain chapitre (voir 6.4).

## 5.4.2 Comportement du champ alterné dans CuHpCl

### Ordres de grandeur dans nos mesures

Nous disposons de trois sources d'informations différentes. D'abord des mesures sur le deutérium en champ parallèle à  $[1,1,\bar{1}]$ . Ensuite des mesures sur le proton et sur le deutérium selon  $\vec{c}^*$ . La seule information quantitative que nous ayons est la composante  $K_{zz}$  du tenseur de champ hyperfin pour certains sites. Nous avons vu grâce aux simulations que le modèle microscopique permettant d'expliquer ces champs hyperfins est loin de se réduire à l'interaction dipolaire entre les noyaux et un spin électronique placé sur chaque atome de cuivre. Ceci étant et n'ayant pas pu mesurer cette anisotropie directement<sup>17</sup> il nous est impossible d'estimer l'anisotropie des tenseurs de champ hyperfin et donc de remonter à la composante transverse de l'aimantation.

Néanmoins par un raisonnement indirect il est raisonnable d'accéder à un ordre de grandeur. L'idée consiste à dire qu'en  $H_{c2}$  et à basse température (50 mK) le système est polarisé le long du champ et la place laissée à une polarisation transverse est forcément assez réduite. D'après la courbe à 400 mK (figure 2.1) l'aimantation en  $H_{c2}$  représente  $0,95 \mu_B$  ce qui ne laisse qu'une marge de  $0,3 \mu_B$  pour la partie transverse. À plus basse température comme c'est le cas dans nos expériences à 50 mK l'effet est encore plus

<sup>17</sup>Il aurait fallu suivre les raies en fonction de l'angle que fait le champ avec l'échantillon dans une zone de température où la susceptibilité est isotrope.

marqué et il n'est pas déraisonnable de penser que l'ordre de grandeur maximal pour la composante transverse soit de  $0,1 \mu_B$ .

En partant de cette hypothèse il nous est possible d'estimer la composante transverse du champ hyperfin. Nous récapitulons les résultats dans le tableau 5.1.

	$^2\text{H}$ selon $[1,1,\bar{1}]$		$^1\text{H}$ selon $\vec{c}^*$		$^2\text{H}$ selon $\vec{c}^*$	
	raie B	raie C	raie D	raie E	raie F	raie G
$A_{zz}$ (Gauss/ $\mu_B$ )	-467	-2567	-551	1140	193	250
$ A_{\perp} $ (Gauss/ $\mu_B$ )	4600	-	2820	1640	3062	1838

TAB. 5.1 – Champs hyperfins estimés à partir des courbes de susceptibilité pour  $A_{zz}$  (voir l'étude précédente) et en supposant une polarisation transverse de  $0,1 \mu_B$  en  $H_{c2}$  pour  $A_{\perp}$

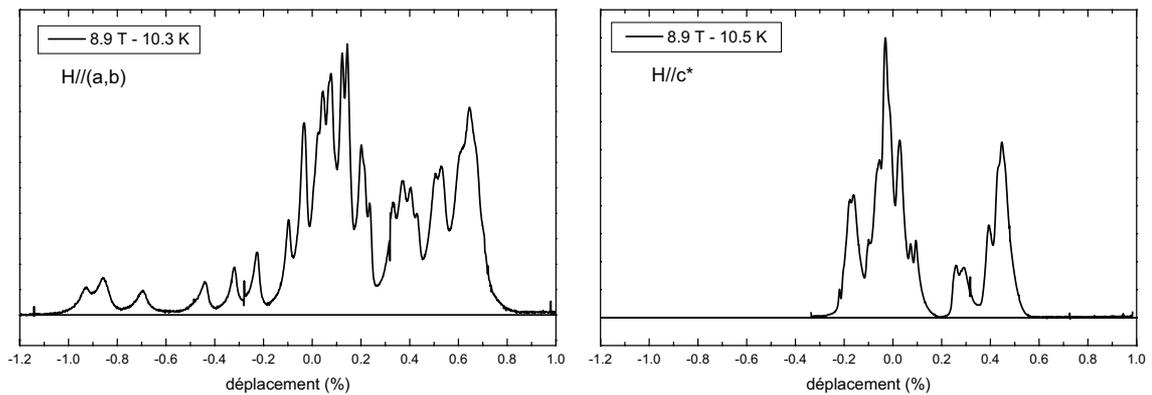


FIG. 5.30 – Spectres du proton dans  $\text{CuHpCl}$ , avec une orientation du champ dans le plan  $(a, b)$  et selon  $c^*$ .

De ces estimations il ressort que le champ hyperfin transverse est globalement élevé (entre 1000 et 5000 Gauss). Ces valeurs sont cependant acceptables car on sait que l'anisotropie est très importante et que par exemple les spectres du proton sont trois fois plus étendus lorsque le champ est dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  que lorsqu'il est selon  $c^*$  (figure 5.30). Ceci indique qu'il n'est pas aberrant de trouver des valeurs de  $A_{\perp}$  de l'ordre de 4000 Gauss alors que  $A_{zz}$  est compris entre -500 et 1000 Gauss/ $\mu_B$  selon  $c^*$ . En revanche nous voyons que nous sommes à la limite et que l'hypothèse d'une polarisation plus faible pour l'aimantation transverse conduirait à des valeurs de  $A_{\perp}$  plus élevées et difficilement compatibles avec les observations.

Tout ceci nous permet donc de donner un ordre de grandeur de  $0,1 \mu_B$  pour la polarisation transverse alternée en  $H_{c2}$ . Plus faible cette polarisation nous amènerait à conclure à des valeurs de champs hyperfins peu réalistes. Plus forte elle entrerait en contradiction avec l'aimantation macroscopique pratiquement complète pour ces valeurs de champ.

### Effets de la température et du champ

Par delà les considérations quantitatives il est particulièrement intéressant de discuter des conditions d'émergence de cette composante alternée et ce en regard du diagramme de phase du composé ainsi qu'en comparaison d'autres systèmes.

L'effet du champ à basse température est sans doute l'aspect le plus caractéristique (figures 5.11, 5.14.b et 5.25). Il est assez net que l'apparition de cette composante transverse alternée est intimement liée au comportement du gap de spin. À bas champ lorsque le gap est grand la polarisation transverse est petite puis croît à mesure que le gap est fermé par le champ magnétique. En  $H_{c1}$  cette composante a pratiquement atteint sa valeur maximale et ne bouge plus beaucoup<sup>18</sup> jusqu'en  $H_{c2}$ . Au delà de  $H_{c2}$  l'aimantation transverse disparaît à mesure que le gap de spin se développe.

Un tel phénomène a été observé par RMN dans un certain nombre de systèmes présentant un gap en champ nul. Dans la chaîne de Haldane NENP le développement de cette composante alternée est observée par RMN du proton [Chiba 91, Fujiwara 93]. Bien avant d'atteindre le champ critique le spectre du proton a tendance à s'élargir anormalement et à développer des ailes interprétées comme la signature d'une polarisation transverse. Le passage au champ critique n'est contrairement à notre cas pas très marqué peut-être en raison de la température assez élevée à laquelle sont réalisées ces expériences.

$\text{SrCu}_2(\text{BO})_3$  est un système bidimensionnel de dimères fortement frustrés dans lequel une aimantation transverse alternée a récemment été mise en évidence par RMN du Bore [Kodama 03b, Miyahara 04, Kodama 04]. Ce système reconnu pour représenter le modèle de Shastry-Sutherland comporte un gap de spin jusqu'à 21 T puis développe une aimantation contenant des plateaux (1/8 entre 28 et 30 T. et 1/4 au delà de 37 T.) [Kageyama 99]. La fermeture du gap ne donne pas lieu à de transition de phase tridimensionnelle mais la RMN à fort champ a révélé un ordre à 28 T. (plateau 1/8) [Kodama 02b]. La RMN du Bore montre clairement qu'une composante transverse se développe à basse température, et ce, très en dessous du champ critique. Comme dans notre cas cette composante augmente avec le champ.

Pour terminer il faut remarquer que l'existence de ce champ alterné est dans de nombreux systèmes associée au développement d'un gap de spin. Ceci a été mis en évidence et compris dans certaines chaînes de spins 1/2 comme  $\text{Cu}(\text{Benzoate})$  [Dender 97, Asano 00] ou  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  [Kohgi 01]. Le gap de spin qui s'ouvre avec le champ en  $H^{\frac{2}{3}}$  est fort bien expliqué par la théorie [Affleck 99, Oshikawa 97b] en introduisant l'effet d'interactions non symétriques comme l'alternance des tenseurs  $\bar{g}$  et/ou l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya qui sont responsables de l'apparition d'un champ transverse alterné.

Dans le cas de systèmes présentant un gap en champ nul, de plus en plus d'exemples montrent que le gap ne se ferme pas au champ critique en présence d'un champ alterné. Ceci est clair du point de vue expérimental dans la chaîne de Haldane NENP [Lu 91,

<sup>18</sup>L'aimantation transverse a tendance à augmenter légèrement entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . Ceci est particulièrement visible dans la direction  $[1,1,\bar{1}]$  alors que selon  $\bar{c}^*$  le phénomène est pratiquement constant.

Kobayashi 92, Palme 93, Enderle 00a] ou le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO})_3$  [Kodama 04]. D'un point de vue théorique il est intéressant de citer le travail numérique fait sur la chaîne de Haldane NENP [Sakai 94] dont les résultats présentent beaucoup d'aspects compatibles avec nos observations. D'après ces auteurs l'introduction d'un champ transverse alterné et proportionnel au champ appliqué sur une chaîne de Haldane conduit au maintien d'un gap de spin au champ critique. Ce gap à même tendance à augmenter entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  avant de reprendre son comportement linéaire et habituel au dessus de  $H_{c2}$ . Plus intéressant encore, ce gap de spin est accompagné par l'émergence d'une composante transverse alternée de l'aimantation. Cette composante apparaît en dessous de  $H_{c1}$  pour atteindre assez vite une valeur maximale entre les deux champ critiques. Au delà de  $H_{c2}$  la composante transverse s'efface très vite laissant place à une polarisation complète le long du champ.

Dans  $\text{CuHpCl}$  rien ne nous permet de dire que le gap persiste au delà de  $H_{c1}$ . On peut tout de même rappeler la très forte chute du taux de relaxation en dessous de 1 K., même très près du champ critique (fig. 2.5 et [Mayaffre 00]). Par ailleurs, dans notre cas se pose le problème de l'apparition d'une phase ordonnée au premier champ critique. Cette propriété semble en désaccord avec la persistance d'un gap de spin. Rien de tel n'est observé dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO})_3$  et jusqu'alors dans NENP. Néanmoins il semblerait qu'un pic de Bragg magnétique révélant un ordre à longue portée soit observé dans NENP à très basse température [Enderle 00b]. On peut citer aussi le composé de dimères de spins 3/2  $\text{Cr}_2\text{CS}_3\text{Br}_9$  dans lequel un ordre s'établit au champ critique alors que le gap ne se ferme pas<sup>19</sup> [Grenier 04].

### 5.4.3 Origines du champ alterné

Nous savons que les interactions non symétriques comme les tenseurs  $\bar{g}$  alternés ou l'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya représentent un mécanisme efficace pour induire un champ transverse alterné.

$\text{CuHpCl}$  a toutes les chances d'être concerné par ce phénomène. En effet la faible symétrie du groupe cristallin (monoclinique) associée au fait que le motif de base comporte déjà deux atomes de cuivre différents font que ces interactions sont susceptibles d'exister.

#### Tenseurs $\bar{g}$ alternés

Il est difficile de donner à priori les axes principaux du tenseur  $\bar{g}$  mais on peut se faire une idée de la notion d'alternance en regardant quelques propriétés locales des complexes de cuivre.

Nous l'avons déjà vu, l'atome de cuivre se trouve grossièrement au centre de la base carrée (deux atomes d'azote et deux de chlore) d'une pyramide et surmonté d'un atome de chlore dit apical. L'origine possible de l'alternance de  $\bar{g}$  vient du fait que la

<sup>19</sup>La raison de cette non fermeture n'est pas connue, le système ne développant pas de champ transverse alterné.

base n'est ni vraiment carrée ni vraiment plane et que l'atome de chlore n'est pas tout à fait apical. Nous avons donc deux moyens de mesurer les asymétries entre sites. Le premier consiste à mesurer l'angle entre les deux axes  $\text{Cu}_1\text{-Cl}_1$  et  $\text{Cu}_2\text{-Cl}_2$  : cet angle vaut  $5,4^\circ$ . Deuxièmement il est possible de comparer les deux plans de base contenant  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$ . L'angle entre leurs directions perpendiculaires vaut également  $5,4^\circ$ .

Ces angles faibles dans l'absolu sont largement suffisants pour produire l'effet escompté. À titre de comparaison, dans le composé  $\text{Cu}(\text{Benzoate})$  l'alternance est due à un écart de  $10^\circ$  de l'axe local par rapport à l'axe moyen de la chaîne conduisant à une partie alternée représentant environ 2% de la partie uniforme [Affleck 99]. Dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO})_3$  les motifs  $\text{CuO}_4$  sont arrangés de façon moyenne dans un plan avec une déviation alternée à ce plan de l'ordre de  $5^\circ$ . L'anisotropie des déplacements RMN est dans ce cas expliquée avec une partie alternée du tenseur de l'ordre de 1,5% [Miyahara 04].

### Interaction Dzyaloshinsky-Moriya

L'interaction de Dzyaloshinsky-Moriya est la plupart du temps associée à l'alternance des tenseurs  $\bar{g}$  et se retrouve être du même ordre de grandeur. Une estimation d'ordre de grandeur a été donnée par Moriya [Moriya 60] en utilisant l'anisotropie  $\delta g$  du tenseur  $\bar{g}$  :  $D/2J \sim \delta g/|\bar{g}|$ . Dans le cas de  $\text{CuHpCl}$  nous pouvons estimer cette valeur à 5%.

Comme nous sommes dans l'incertitude vis-à-vis du modèle magnétique de  $\text{CuHpCl}$  il nous est difficile d'être très précis. Nous pouvons néanmoins discuter des possibilités pour le vecteur de DM dans deux cas, un peu particuliers, fondés sur le modèle historique de l'échelle de spin<sup>20</sup>.

Commençons par discuter du vecteur DM présent éventuellement sur les barreaux. Le long de l'échelle ces barreaux sont obtenus par symétrie d'inversion. Ceci veut dire que les deux spins intervenant dans l'interaction DM sont intervertis d'un barreau à l'autre. Pour assurer l'invariance par l'inversion il faut donc une alternance du vecteur de DM d'un barreau à l'autre<sup>21</sup>. Le barreau suivant est obtenu par une translation (1,0,1) du réseau : on y retrouve donc le vecteur de DM initial. Pour passer sur l'échelle adjacente plaçons nous dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  comme dans la figure 5.29. Si  $(D_a, D_b, D_{c^*})$  est le vecteur de DM sur le dimère de départ alors par symétrie on aura sur le dimère issu de la rotation autour de  $\vec{b}$  un vecteur  $(-D_a, D_b, -D_{c^*})$ <sup>22</sup>. Cette propriété est tout à fait compatible avec l'organisation proposée figure 5.29. Malheureusement la très basse symétrie du système ne nous permet pas de préciser davantage l'orientation du vecteur de DM. En effet au centre du dimère ne passe aucun élément particulier de symétrie<sup>23</sup>.

Pour terminer il n'est évidemment pas interdit d'envisager d'autres paires de spin

<sup>20</sup>Ce modèle a le mérite d'être naturel avec la structure chimique et compatible avec l'arrangement de l'aimantation transverse que nous avons observée.

<sup>21</sup>Ceci sous entend que l'on écrit l'interaction  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  en prenant  $\vec{S}_i$  sur le même montant de l'échelle.

<sup>22</sup>Ici le spin de gauche doit être le même ( $\text{Cu}_1$  ou  $\text{Cu}_2$ ) pour les deux dimères.

<sup>23</sup>La symétrie la plus proche serait l'inversion ce qui conduirait à supprimer l'interaction de DM.

subissant l'interaction de DM comme par exemple les paires constituant les montants de l'échelle.

## 5.5 Phase 3D

Pour l'échantillon deutéré, comme pour l'échantillon non deutéré, on observe le dédoublement des raies lors du passage dans la phase magnétique 3D. Pour le spectre du deutérium, chacune des raies du doublet quadrupolaire se dédouble, par conséquent dans cette phase on observe 4 raies par site de deutérium. Le gros avantage du deutérium reste la simplification des spectres et on a pu observer le dédoublement des raies de façon beaucoup plus précise que ce qui avait été fait précédemment sur le proton. En effet dans le cas du proton, la forêt de raies présentes dans le spectre ne permettait pas de voir précisément si on avait à faire à un simple dédoublement ou à une structure de type incommensurable. Ce dédoublement caractéristique que nous avons observé à basse température et que l'on observe aussi en faisant varier le champ, nous a permis de déterminer précisément point par point la frontière de cette phase 3D dans le diagramme de phase champ/température, ainsi que d'obtenir des informations sur la nature de cette phase.

### 5.5.1 Limites de la phase 3D

Pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ , on a déterminé précisément le contour de cette phase. On obtient les paramètres suivants :

$$H_{c2} = 12 \pm 0.15 \text{ T} \quad H_{c1} = 7 \pm 0.1 \text{ T} \quad T_c^{max} = 0.75 \pm 0.05 \text{ K}$$

Ces paramètres sont différents de ceux mesurés précédemment [Mayaffre 00] sur l'échantillon non-deutééré selon  $c^*$  (figure 5.31.a). Afin de vérifier si cette différence notable provenait de la deutération, nous avons refait ces mesures dans la même orientation  $c^*$ .

Les valeurs des champs critiques étant liées aux valeurs des couplages  $J_{\parallel}$  et  $J_{\perp}$ , on peut supposer que la moindre modification sur les chemins d'échanges magnétiques (changement d'un proton par un deutérium) peut avoir des répercussions importantes sur les limites de la phase 3D, il faut également souligner que comme nous allons le voir, l'orientation de l'échantillon par rapport au champ statique joue un rôle très important dans les valeurs des températures et surtout des champs critiques.

**Les champs critiques :** pour la même orientation (figure 5.31.a), seule la valeur du second champ critique  $H_{c2}$  est légèrement inférieure pour l'échantillon deutéré. Grâce à cet échantillon, nous avons déterminé ces champs critiques avec une précision de plus ou moins 0.1 Tesla <sup>24</sup>, ceci n'est pas le cas pour la mesure de  $H_{c2}$  sur l'échantillon non deutéré, pour laquelle la barre d'erreur est importante ( $\pm 0.5\text{T}$ ). On peut donc affirmer

<sup>24</sup>Grâce au suivi aisé du dédoublement des raies procuré par l'échantillon deutéré.

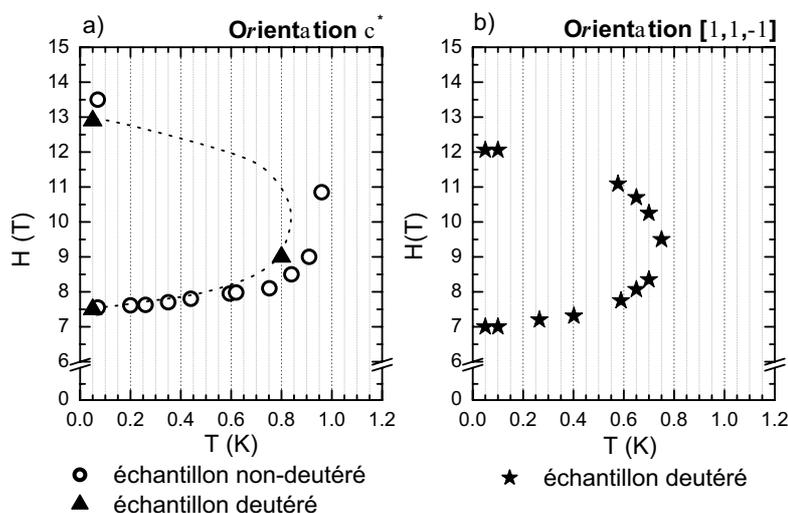


FIG. 5.31 – Limite de la phase 3D en fonction de l'orientation et de l'échantillon (déuté ou non-déuté).

au vu de ces résultats (voir tableau 5.2) que la deutération n'a pas d'effet majeur sur les constantes de couplages magnétiques, ne modifiant par conséquent pas les valeurs des champs critiques. Les seuls effets qui modifient ces valeurs ne proviennent pas de la deutération mais de l'orientation de l'échantillon.

Echantillon	Orientation	$H_{c1}$ (T)	$H_{c2}$ (T)	$T_c$ (mK)
CuHPCl normal	$c^*$	$7.55 \pm 0.05$	$13.5 \pm 0.5$	$960 \pm 50$
CuHPCl déuté	$c^*$	$7.5 \pm 0.05$	$12.9 \pm 0.2$	$\sim 850$
CuHPCl déuté	$[1, 1, \bar{1}]$	$7 \pm 0.05$	$12.06 \pm 0.2$	$750 \pm 50$

TAB. 5.2 – Valeur des champs et températures critiques en fonction de l'échantillon et de son orientation.

**La température critique** : nous n'avons pas pu mesurer directement la valeur maximum de la température critique, on obtient par extrapolation (figure 5.31.a) une valeur d'environ 850 mK. Cette valeur est plus faible d'environ 100 mK que dans l'échantillon non-déuté. On ne peut pas statuer sur cette différence. En effet les mesures sur l'échelle non deutérée et deutérée ont été faites avec deux montages expérimentaux différents en particulier au niveau de la thermométrie. Cette différence de 10% peut être dû à des incertitudes de mesure de la température : changement de capteur, étalonnage des capteurs, problèmes de magnéto résistance.

En conclusion, **la deutération ne semble pas avoir d'effet sur les limites de la phase 3D (températures critiques et champs critiques), par contre l'orientation joue un rôle très important sur les valeurs de ces paramètres.**

◇ *Remarque : l'anisotropie du facteur  $g$  peut expliquer en partie, mais pas entièrement, les variations des champs critiques en fonction de l'orientation. Le facteur  $g$  présente une variation de l'ordre de 5%, tandis que les champ critique semblent varier d'environ 10%.*

## 5.5.2 Phase commensurable ou incommensurable ?

### Incommensurabilité et forme de raie RMN

Cette phase magnétique dont la nature microscopique est méconnue, présente une modulation antiferromagnétique de son aimantation. Intuitivement on s'attend, dans le cas d'un système quasi unidimensionnel, à ce que la densité d'aimantation le long de l'échelle soit modulée avec une période fixée par le champ, donc incommensurable avec le réseau sous-jacent, c'est le cas par exemple de  $\text{CuGeO}_3$  (pour une revue sur ce composé voir [Boucher 96]). La RMN permet en principe de distinguer les cas commensurable et incommensurable [Horvatić 99]. En effet, le spectre RMN présente une forme de raie caractéristique dans chacun des cas.

Nous allons prendre l'exemple d'une chaîne de spins qui présente une modulation de son aimantation. Si  $l$  est la période de modulation et  $c$  le paramètre de maille, alors selon la valeur de  $\alpha$ , tel que  $l = \alpha c$ , nous avons :

**Pour la phase commensurable :**  $\alpha$  est rationnel (et pas trop grand). Le nombre de raies présentes dans le spectre est inférieur ou égal à  $\alpha$ . Le spectre est alors un ensemble discret de raies si la largeur de chacune des raies est plus petite que l'écart en fréquence entre deux raies adjacentes (figure 5.32 : cas  $l = 2c$  et  $l = 5c$ ).

**Pour la phase incommensurable :**  $\alpha$  est irrationnel (ou très grand). Chaque site voit un champ local différent des autres sites. La distribution de champ local  $h(x)$  est continue et la raie obtenue aussi. Cette forme de raie est également sensible à la forme de  $h(x)$  (figure 5.32 : cas  $l \simeq 8$ ).

Dans le cas incommensurable, il est intéressant de noter que la RMN permet de reconstituer la forme de l'aimantation locale en intégrant le spectre RMN.

### Observation expérimentale

Le dédoublement des raies au passage à la phase 3D sans déplacement anormal de celles-ci nous indique que dans cette phase les spins observent un arrangement antiferromagnétique, mais ne nous donne pas d'indice sur la nature de cet arrangement (amplitude de la modulation, commensurabilité).

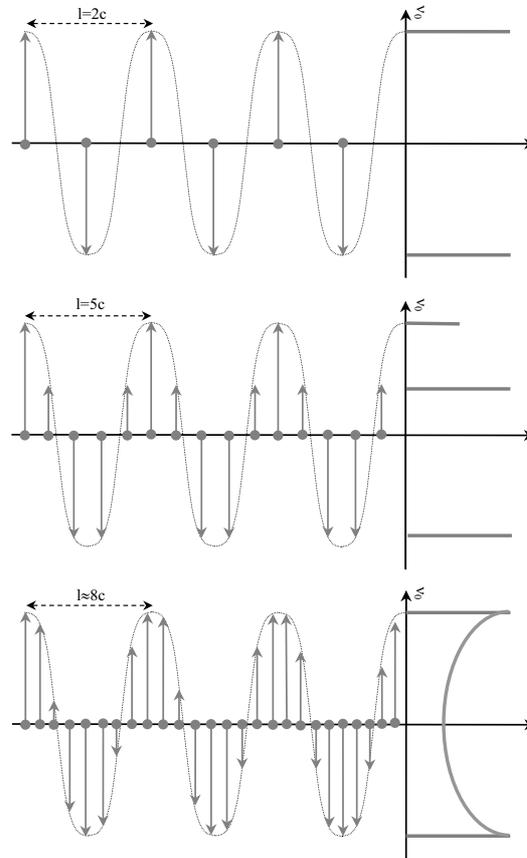


FIG. 5.32 – Formes de raies RMN dans le cas commensurable ( $l=2c$  et  $5c$ ) ainsi que dans le cas incommensurable ( $l \approx 8c$ ).

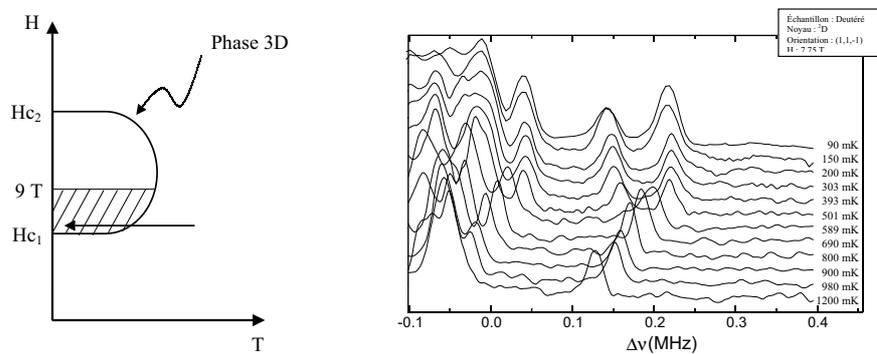


FIG. 5.33 – Observation du dédoublement d'une raie au passage à la phase 3D, ce dédoublement est clairement observé dans toute la zone hachurée du diagramme de phase.

Or comme nous venons de la voir, la forme de raie RMN est une signature des différents arrangements possibles, en particulier de la commensurabilité. Dans le cas de  $\text{CuHpCl}$ , nous voulions savoir si cette phase 3D présentait une modulation de l'aimantation commensurable ou non avec le réseau cristallin. Pour cela il faut pouvoir observer le dédoublement à la transition d'une raie isolée du spectre, ce qui n'a pas pu être fait précédemment, mais que nous avons pu observer sur l'échantillon deutéré.

Le déplacement des raies dans le spectre permet de voir clairement le dédoublement pour la limite bas champ de la zone 3D. En effet à bas champ le spectre possède une raie à haute fréquence qui se détache largement des autres comme on peut le voir sur la figure 5.33. On voit alors que cette raie se dédouble parfaitement, formant deux raies bien distinctes. C'est alors une preuve de la commensurabilité de la modulation de l'aimantation dans la phase 3D. Cette preuve de la commensurabilité de l'aimantation est vue dans toute la zone hachurée sur la figure 5.33.

Pour le reste de la phase, les spectres ne nous permettent pas d'avoir une raie bien isolée. Le dédoublement est clairement observé, mais les spectres étant relativement compacts, ils ne possèdent pas de raie bien isolée. Il semble correct de dire que si toute la zone que nous avons étudiée dans la phase 3D (premier tiers : de  $H_{c1}$  à 9T) est commensurable, l'ensemble de la phase le sera.

### 5.5.3 Nature de la transition, étude du paramètre d'ordre

De même que la nature de la phase 3D, la nature de la transition qui nous amène à cette phase est mal comprise. Nous avons cherché à caractériser cette phase en étudiant l'évolution du dédoublement  $s_i$  des raies au passage de cette transition 3D, ce dédoublement  $s_i$  nous donnant accès au paramètre d'ordre de la transition. L'évolution de  $s_i$  en fonction de la température (ou du champ) nous indique directement l'apparition et l'évolution d'une aimantation dans la phase 3D. Cette aimantation étant une mesure directe du paramètre d'ordre pour une transition magnétique, elle a une valeur nulle dans la phase de haute symétrie et prend une valeur non nulle dans la phase ordonnée.

Nous avons pu mesurer le paramètre d'ordre de la transition à différents endroits de la phase 3D. Nous avons ainsi pu mesurer le paramètre d'ordre pour des transitions en température à  $H = 9 \text{ T}$  et  $7.75 \text{ T}$ , ainsi que pour la transition en champ (autour de  $H_{c1}$ ) à une température de  $50 \text{ mK}$ .

- **Orientation**  $[1, 1, \bar{1}]$

Ces spectres selon  $[1, 1, \bar{1}]$ , nous ont permis de clairement observer sur la raie B, le dédoublement de cette raie à l'entrée dans la phase 3D. Ceci aussi bien en fonction du champ que de la température. Nous avons alors suivi ce dédoublement à  $7.75 \text{ T}$  en fonction de la température, et à  $50 \text{ mK}$  en fonction du champ magnétique (figure 5.34). L'évolution de ce dédoublement nous donne une mesure directe du paramètre d'ordre de la transition.

**Transition en température** Nous mesurons le paramètre d'ordre de la transition en température à 7.75 T en ajustant le dédoublement par la fonction suivante :  $y = a(T_c - T)^b$ . On obtient alors les paramètres suivants :

$$T_c = 0.6 \text{ K}$$

$$b = 0.47 \pm 0.09$$

$$a = 0.190$$

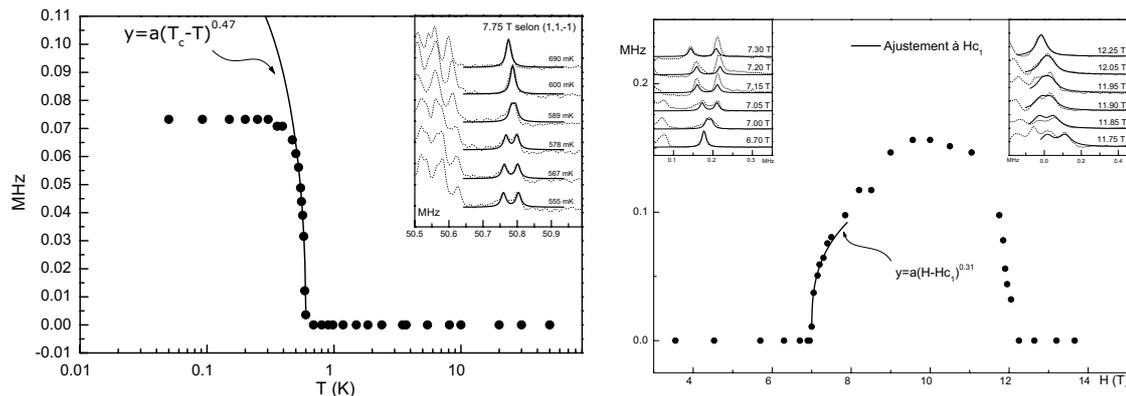


FIG. 5.34 – Dédoublement en température à 7.75 T, et en champ à 50 mK, pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$ .

**Transition en champ** Nous mesurons le paramètre d'ordre de la transition en champ à 50 mK en ajustant le dédoublement par la fonction suivante :  $y = a(H - H_{c1})^b$ . On obtient alors les paramètres suivants :

$$H_{c1} = 6.99 \text{ T}$$

$$b = 0.31 \pm 0.06$$

$$a = 0.095$$

Ici seule la transition au premier champ critique est déterminée avec précision.

#### • Orientation $c^*$

Le dépouillement des spectres selon  $c^*$  nous a donné accès à l'évolution du dédoublement des différentes raies. Nous avons fait un traitement global de ces dédoublements en faisant la moyenne du dédoublement de chacune des raies. Nous obtenons alors l'évolution, en fonction de la température et du champ, présentée sur le figure 5.35. Ces déterminations sont beaucoup moins précises que suivant  $[1, 1, \bar{1}]$ .

**Transition en température** Nous mesurons le paramètre d'ordre de la transition en température à 9 T en ajustant le dédoublement par la fonction suivante :  $y = a(T_c - T)^b$ . On obtient alors les paramètres suivants :

$$T_c = 0.7 \text{ K}$$

$$b = 0.192 \pm 0.07$$

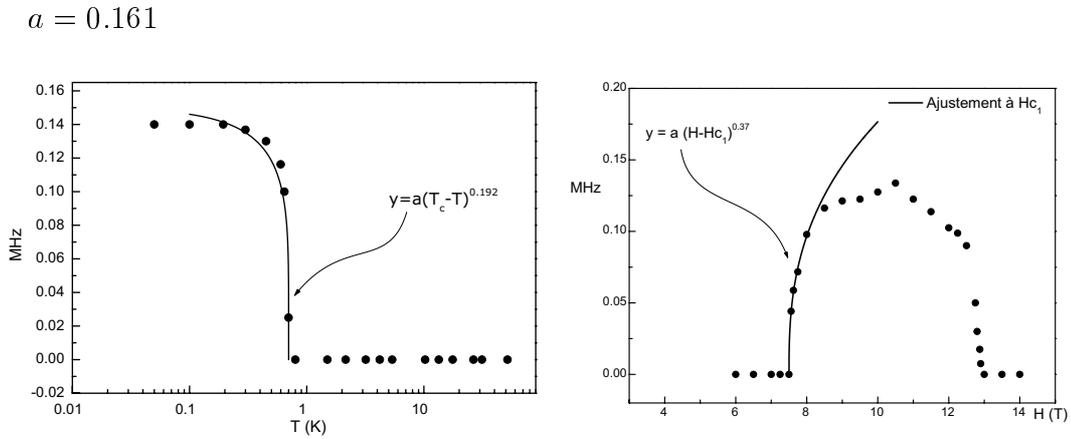


FIG. 5.35 – *Dédoublément en température à 9 T et en champ à 50 mK, pour l'orientation  $c^*$ .*

**Transition en champ** Nous mesurons le paramètre d'ordre de la transition en champ à 50 mK en ajustant le dédoublement par la fonction suivante :  $y = a(H - H_{c1})^b$ . On obtient alors les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} H_{c1} &= 7.5 \text{ T} \\ b &= 0.37 \pm 0.1 \\ a &= 0.125 \end{aligned}$$

Ici seule la transition au premier champ critique est déterminée avec précision.

◇ *Remarque* : nous donnons ces ajustements à titre indicatif. Normalement, les valeurs des exposants critiques devraient nous permettre de classer le type de la transition, et de déterminer la dimensionnalité du système, dans notre cas le nombre de points expérimentaux sur lesquels on détermine la valeur de ces exposants critiques est particulièrement limité (surtout en températures), ne nous permettant pas d'obtenir une mesure fiable de ces mêmes exposants.

#### • Forme de la phase 3D, fonction $T_c(H)$

Il est intéressant de comparer la forme de la phase 3D du deutérium à celle mesurée précédemment sur l'échantillon non-deutéié [Mayaffre 00], et en particulier de comparer la fonction  $T_c(H)$  au voisinage de  $H_{c1}$ . Les points expérimentaux nous ont permis d'étudier cette fonction seulement au voisinage de  $H_{c1}$ . Cette fonction est de la forme  $T_c \propto (H - H_{c1})^{\frac{1}{\alpha}}$ .

Afin de comparer le résultat de l'échantillon deutérié et de l'échantillon non-deutéié, nous avons tracé  $T_c(H - H_{c1})$  en renormalisant les deux courbes de sorte que  $H_{c1} = 0$  (voir figure 5.36). On observe alors une forme identique de  $T_c(H)$ . Lorsque l'on ajuste

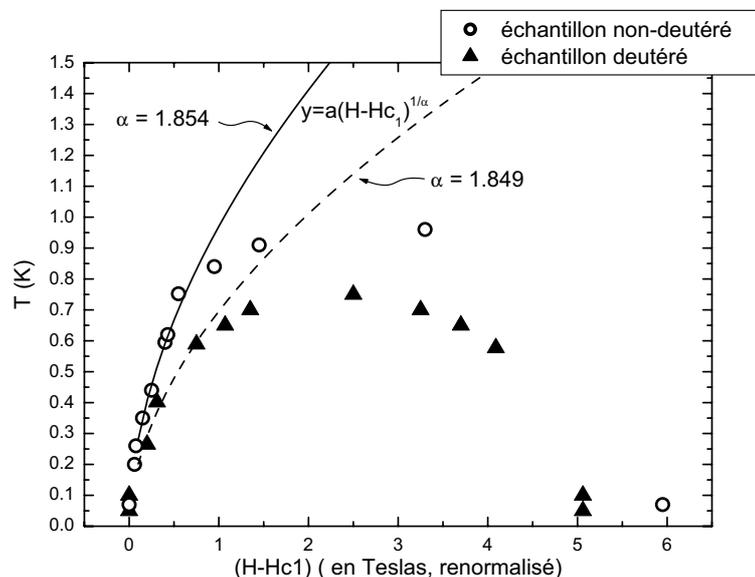


FIG. 5.36 – Ajustement de la forme de la phase 3D pour les échantillons deutéré et non-deuté pour l'orientation  $c^*$  (les valeurs de champs ont été renormalisées de telle sorte que  $H_{c1} = 0$ ).

ces courbes au voisinage de  $H_{c1}$ , on obtient des valeurs proches pour  $\alpha$  (non deutéré :  $\alpha = 1.849$  et non-deuté  $\alpha = 1.854$ ) pour les deux courbes.

On peut comparer ces valeurs à celles obtenues par des modèles théoriques ou dans des systèmes similaires :

- $\alpha = 3/2$  pour un système théorique présentant une condensation de Bose-Einstein (BEC) [Giamarchi 99].
- $\alpha = 2.2$  pour  $TlCuCl_3$  (valeur expérimentale)[Nikuni 00].
- $\alpha = 3.1$  valeur théorique calculée par Wessel *et al.* pour le cas des échelles de spins [Wessel 01].
- $\alpha = 1.85$  mesure sur CuHPCl (deuté et non-deuté).

Quant à la forme globale de  $T_c(H)$ , l'échantillon deutéré nous a permis d'obtenir plus de points à haut champ. La forme de cette phase ne présente pas la forme caractéristique en dos de chameau prédite par la théorie de Giamarchi et Tsvetlik La forme de cette phase est relativement symétrique, en forme de cloche.

#### 5.5.4 Discussion sur la nature de cette phase 3D

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, l'intérêt pour les phases ordonnées induites sous champ n'a fait que croître ces dernières années en particulier avec l'image d'une condensation de Bose-Einstein (BEC) au voisinage du champ critique  $H_{c1}$ . Mais pour aller plus loin, il est nécessaire de connaître les intégrales d'échange dans le système, ce qui est loin d'être notre cas. Nous avons éliminé un certain nombre de pré-

dictions qui correspondaient aux modèles liés à l'échelle de spin : l'absence de variation de la fréquence quadrupolaire du deutérium montre qu'il n'y a pas de transition du premier ordre au voisinage de  $H_{c1}$  [Nagaosa 98]. Il n'y a pas de modulation de distance le long des montants de l'échelle [Calemczuk 99, Mayaffre 00]. D'une manière générale, on peut conclure que les effets magnétoélastiques ne jouent pas de rôle important.

Restons toujours dans le cas des échelles couplées et examinons maintenant la théorie de Giamarchi et Tsvelik [Giamarchi 99]. Nous ne retrouvons pas la forme de la courbe  $T_c(H)$  en "dos de chameau", ni le saut d'aimantation prévu à la transition. Enfin nous n'avons trouvé aucune trace d'incommensurabilité, à laquelle on aurait pu s'attendre le long de la direction de l'échelle, à condition que cette modulation soit statique.

Ceci n'est sans doute pas étonnant à la vue des résultats de Stone *et al.* [Stone 02], qui montrent une dispersion bidimensionnelle dans le plan  $ac$ . Si l'on considère que le composé est bi ou tri-dimensionnel, rien n'interdit de retenir le modèle de la condensation de Bose au voisinage de  $H_{c1}$ , lorsque  $\omega(k_0)$ , correspondant à la valeur minimum du gap dans la surface des excitations triplets vient toucher le fondamental au champ  $H_{c1}$ . Ensuite, l'anisotropie de la surface de dispersion va modifier le modèle et changer l'exposant  $\alpha$  de  $T_c = (H - H_{c1})^{\frac{1}{\alpha}}$  [Matsumoto 04, Nohadani 03].

Les exposants critiques que nous avons mesurés dans les échantillons non-deutérés et deutérés sont  $\alpha = 1.85$ , ce qui n'est pas très éloigné de  $3/2$ , valeur théorique attendue dans le cas d'une BEC (ce coefficient vaut 2.2 dans  $\text{TlCuCl}_3$ ). Par contre, nous n'avons aucune preuve de "cusp" de l'aimantation à la transition en température, encore que les seules données dont nous disposons sont celles correspondant aux mesures effectuées dans l'orientation  $\vec{H}_0$  selon  $[1, 1, \bar{1}]$  (figure 5.8). Celle-ci n'exclut pas franchement l'hypothèse d'un "cusp", mais nous ne sommes pas capable de démêler les parties du déplacement venant de  $S_z$  et celle venant de l'aimantation alternée. De toute manière, l'anisotropie de dispersion des magnons, la présence d'interaction DM et de tenseur  $\vec{g}$  rendent l'applicabilité du modèle de BEC très approximative.

Une particularité remarquable de ce système est la superposition de l'aimantation alternée provenant des interactions de type non-Heisenberg, et d'un ordre magnétique antiferromagnétique bien défini entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . C'est à notre connaissance le seul système, avec peut être NENP [Enderle 00b], où les deux phénomènes sont observés simultanément<sup>25</sup>. Il serait naturellement très intéressant de connaître l'amplitude absolue (où même relative) de ces deux types d'aimantation. Malheureusement, nous ne connaissons pas les champs hyperfins qui relient les déplacements à ceux-ci. Nous avons vu cependant dans le chapitre précédent que les champs alternés induits sous champ peuvent être facilement de l'ordre de  $0.1\mu_B$ . De même il est impossible de dire quoi que ce soit sur le vecteur  $k$  magnétique, qui peut même être égal à  $k = 0$  compte tenu du nombre élevé d'atomes de cuivre dans la maille. Il suffirait par exemple que les cuivres 1 et 1' présents sur deux barreaux successifs deviennent inéquivalents (par exemple par

<sup>25</sup>Dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , la présence d'une aimantation alternée due à un tenseur  $g$  alternée et à une interaction DM est beaucoup mieux caractérisée et quantitativement analysée. Mais la phase magnétique entre  $H_{c1}$  et le premier plateau à  $1/8$  ne s'ordonne pas.

blocage de l'aimantation dans deux directions différentes). Tous ces éléments plaident en faveur d'une étude détaillée par neutrons, à la fois au niveau de la structure magnétique et de la détermination des couplages  $J$ . Encore reste-t-il à synthétiser un gros monocristal deutéré, ce qui est une autre histoire...

# Chapitre 6

## Mesures d'aimantation sur l'échantillon deutéré

Nous avons effectué sur l'échantillon deutéré une série de mesures d'aimantation par une technique de couple (sur monocristaux), dont le but premier était de vérifier les valeurs des champs critiques mesurés par RMN. Ces mesures se sont avérées beaucoup plus complexes que prévu. Des effets d'orientation très importants ont compliqué ces mesures ainsi que leur analyse.

### 6.1 Premières mesures : rotation à 400mK

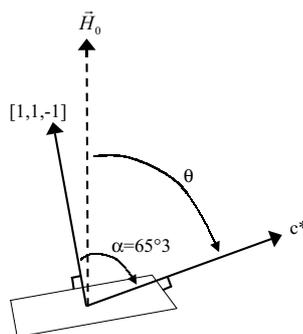


FIG. 6.1 – Orientation du cristal (échantillon deutéré), lors de mesures en rotation nous avons fait varier l'angle  $\theta$ .

Nous avons placé l'échantillon à plat sur le magnétomètre (figure 6.1), l'axe  $[1, 1, \bar{1}]$  aligné selon  $\vec{H}_0$ . Puis nous avons effectué une première mesure en inclinant le magnétomètre d'un angle de  $45^\circ$ , entre  $[1, 1, \bar{1}]$  et le champ  $\vec{H}_0$ . La courbe obtenue ne présente pas la forme caractéristique d'une courbe d'aimantation sur ce type de composé. À basse température, pour le signal brut, on s'attend à avoir du fait du gap, très

peu de signal en dessous du premier champ critique, puis une forte augmentation du couple jusqu'au second champ critique, et enfin dans la zone de saturation une évolution linéaire du couple avec le champ magnétique. La première courbe brute présentait des accidents qui semblaient plus ou moins liés au champ critique, mais dont nous ne comprenions pas la nature.

Les échantillons non-deutérés précédemment étudiés en aimantation n'ayant pas la même indexation cristallographique que les échantillons deutérés, nous avons alors pensé à des effets de l'orientation sur les mesures de couple. Pour essayer de comprendre ces effets nous avons alors effectué une série de mesures à basse température (400 mK) en faisant varier l'orientation. L'axe de rotation étant perpendiculaire au plan formé par les axes  $c^*$  et  $[1, 1, \bar{1}]$  (voir figure 6.1). Par la suite nous avons indexé l'orientation (angle  $\theta$  de la figure 6.1) par rapport à l'axe  $c^*$  ( $\theta = 0^\circ$  :  $c^*$  est aligné selon  $\vec{H}_0$ ,  $\theta = 90^\circ$  :  $c^*$  est perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ ). Nous obtenons alors la série de courbes brutes<sup>1</sup> de la figure 6.2.

Observation sur ces courbes :

- Les courbes aux orientations  $\theta = 128,8^\circ$  et  $\theta = 146,6^\circ$  sont problématiques et ne doivent pas être prises en compte, en effet le signal est très fort et on se trouve dans une zone de réponse non-linéaire du magnétomètre. (À la saturation on a :  $\Delta c \simeq c$ ).
- On observe autour de  $\theta = 90$ , un changement de courbure pour les effets avant  $H_{c1}$  et après  $H_{c2}$ . Il semble que l'orientation  $\theta = 90$  est une orientation pour laquelle la courbe d'aimantation est la plus proche des mesures précédentes sur poudres et monocristaux.

Les composés étudiés ici, sont anisotropes du point de vue de l'aimantation. Le fait de se trouver selon un axe préférentiel (comme ici l'axe  $c^*$ ), signifie que l'on est orienté selon un des axes principaux du tenseur de susceptibilité  $\bar{\chi}$ . Les axes principaux de ce tenseur étant toujours liés à des éléments de symétrie. Pour ne pas subir d'effets trop violents dus à l'anisotropie, il est préférable lors de mesures de couple de se placer au voisinage d'un axe préférentiel (ou de sa perpendiculaire).

Nous avons alors cherché à faire des mesures autour de l'orientation qui semblait être une orientation préférentielle au niveau des courbes brutes, c'est à dire pour  $\theta = 90^\circ$ .

◇ *Remarque : Pour l'ensemble des mesures effectuées sur cet échantillon deutéré, nous n'avons pas observé d'effet d'hystérésis. Nous faisons l'acquisition du signal sur un cycle de montée et descente à 20 T (de 0 T à 20 T puis à 0 T), et les courbes de montées et de descentes se superposaient parfaitement.*

---

<sup>1</sup>Les indexations des cristaux ont été faites après les mesures d'aimantation, ce qui explique pourquoi nous n'avons pas de mesures aux angles précis des orientations principales :  $c^*$  et perpendiculaire à  $c^*$ . Nous avons après coup indexé les angles de ces mesures par rapport à l'axe  $c^*$ .

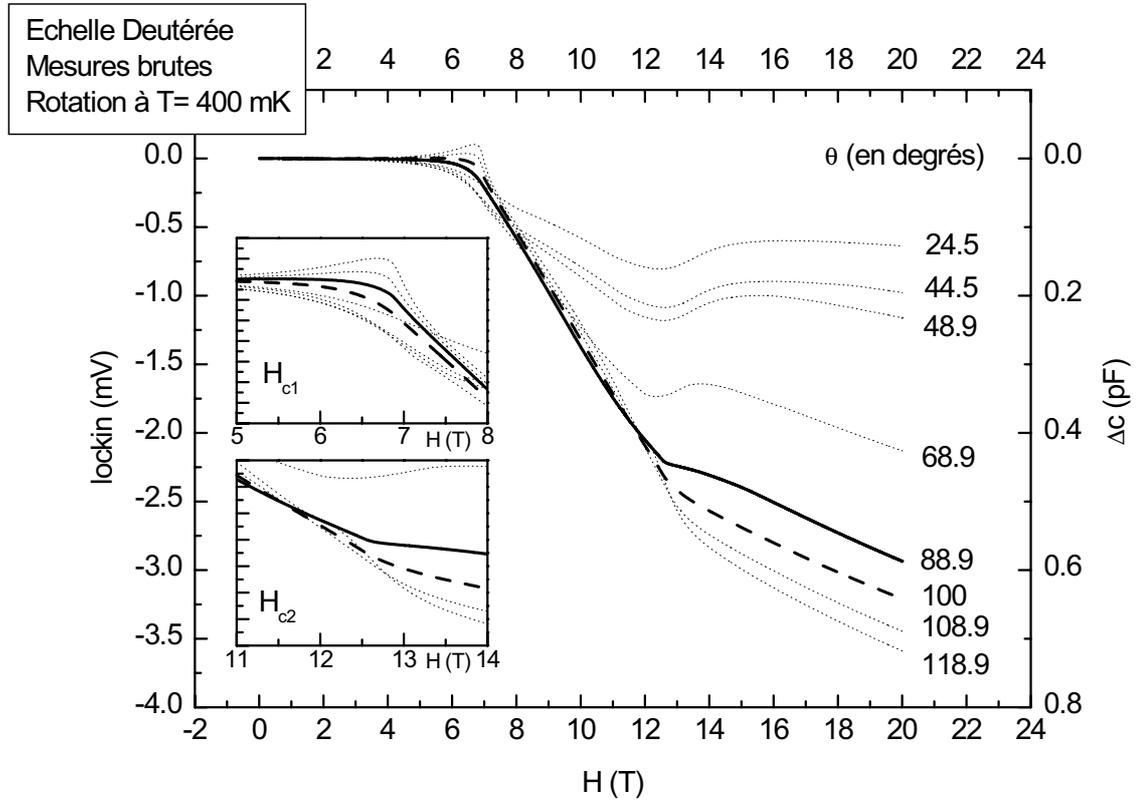


FIG. 6.2 – Mesures d'aimantation sur l'échantillon deutéré, courbes brutes en fonction de l'orientation (en encart un agrandissement de ces courbes au niveau des deux champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ ).

## 6.2 Comportement autour de $\theta = 90^\circ$

Le fait que nous ayons indexé l'orientation de notre échantillon après les mesures d'aimantation, ne nous a pas permis de faire de mesure pour l'orientation précise  $\theta = 90^\circ$ <sup>2</sup>, nous avons à notre disposition deux séries de mesures de part et d'autre de cette orientation<sup>3</sup> :  $88,9^\circ$  et  $93,2^\circ$ .

Pour ces mesures proches de  $\theta = 90^\circ$ , les courbes brutes (figure 6.3) en fonction de la température, présentent chacune un incident à l'un des champs critiques, cet incident est d'autant plus marqué que la température est basse.

Pour analyser les mesures brutes et obtenir les courbes d'aimantation nous utilisons la méthode décrite en 4.3.2. De façon pratique nous faisons un ajustement linéaire de la fonction  $B_0/\Delta c$  en fonction du champ  $B_0$  appliqué, et ce dans la zone de saturation.

<sup>2</sup>Orientation perpendiculaire à l'axe  $c^*$ .

<sup>3</sup>Les mesures pour l'orientation  $93,2^\circ$  ont été faites lors d'une série de mesures différentes de celles de la figure 6.2, avec une capacité du magnétomètre très différente (voir les valeurs de  $\Delta c$  dans les deux cas), c'est pourquoi elles ne sont pas présentes sur cette même figure.

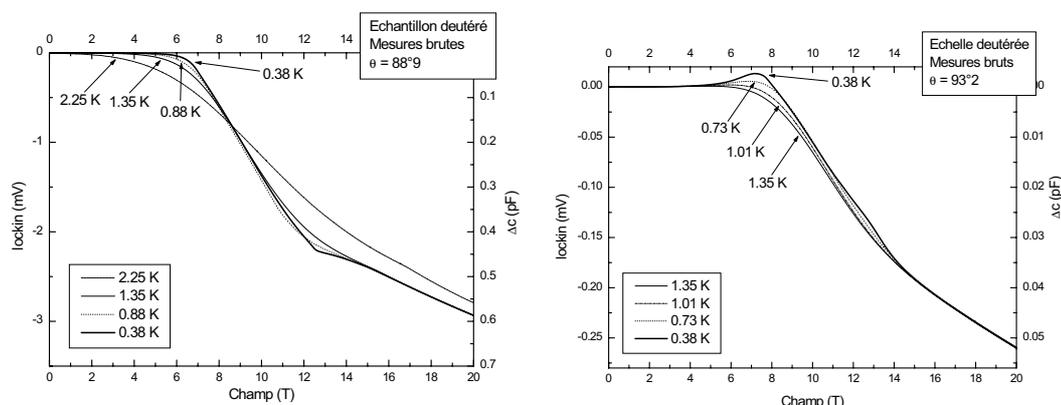


FIG. 6.3 – Mesures d'aimantation sur l'échantillon deutéré, mesures brutes en température pour deux orientations :  $\theta = 88,9^\circ$  et  $\theta = 93,2^\circ$ .

On obtient alors deux paramètres a et b :

$$\frac{B_0}{\Delta c} = a + b \times B_0 \quad (6.1)$$

On retrouve alors la courbe d'aimantation de la façon suivante :

$$\frac{M}{M_{SAT}} = \frac{a}{\frac{B_0}{\Delta c} - b \times B_0} \quad (6.2)$$

Nous obtenons avec cette méthode les courbes d'aimantation présentées sur la figure 6.4.

Les anomalies observées sur les courbes brutes se retrouvent bien sur les courbes dépouillées. À la température de 1.35 K, les bosses n'apparaissent pas clairement, et les courbes d'aimantation de part et d'autre de  $\theta = 90^\circ$  semblent similaires. À plus basse température (environ 400 mK), ces anomalies sont très marquées, autour de  $H_{c1}$  pour l'orientation  $\theta = 93,2^\circ$  et autour de  $H_{c2}$  pour l'orientation  $\theta = 88,9^\circ$ . Hormis ces anomalies, l'allure générale d'une mesure d'aimantation sur ce type de composé (champ critique, zone gapée et zone de saturation) se retrouve bien sur ces mesures.

◊ *Remarque* : Nous avons précédemment utilisé des mesures d'aimantation sur l'échantillon non-deutéé effectuées par Gregory Chaboussant au cours de sa thèse. Il n'as pas rencontré ce type de problème d'orientation pour deux raisons : tout d'abord les échantillons étudiés sont du type plaquette (présentés en 4.4.2) avec l'axe  $c^*$  perpendiculaire à la plus grande face des ces plaquettes, de plus le type de magnétomètre utilisé ne permettait pas de rotation de l'échantillon, la seule orientation permise était perpendiculaire au champ statique ; par conséquent en posant l'échantillon à plat sur le magnétomètre on se retrouve avec l'axe  $c^*$  parallèle au champ  $\vec{H}_0$  (correspondant à  $\theta = 0^\circ$ ). C'est une orientation préférentielle pour ces mesures d'aimantation. Par conséquent nos mesures d'aimantation sont bien compatibles avec les études précédentes.

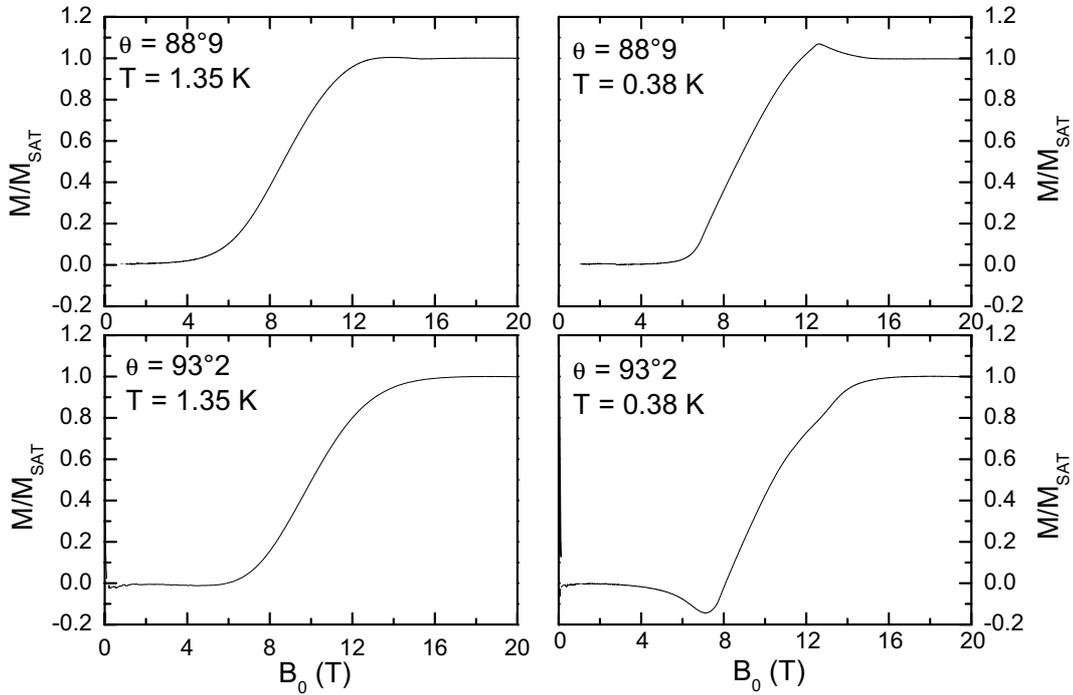


FIG. 6.4 – Courbes d'aimantation pour l'échantillon deutéré pour deux orientations autour de  $90^\circ$ , à  $T = 1.35$  K et  $T = 0.38$  K.

### 6.3 Observation de l'aimantation transverse sur les mesures d'aimantation

Nous voulons voir si la "composante supplémentaire" observé en RMN est également visible sur des mesures d'aimantation.

Nous avons alors comparé (figure 6.5.a) une courbe d'aimantation selon l'orientation  $(1, 1, \bar{1})$  étudiée en RMN (c'est à dire  $\vec{H}_0$  perpendiculaire au plan  $(1, 1, \bar{1})$ , ce qui équivaut à avoir le champ perpendiculaire à la plus grande face des cristaux deutérés), à une courbe d'aimantation "théorique" de l'échantillon deutéré.

En faisant la soustraction de ces deux courbes d'aimantation, on obtient cette "composante supplémentaire" à l'aimantation, dont nous comparons la forme (figure 6.5.b) à la composante supplémentaire au déplacement hyperfin déterminée en RMN dans les mêmes conditions d'orientation. Ces composantes supplémentaires observent la même évolution en fonction du champ appliqué.

◇ *Remarque* : La courbe d'aimantation théorique, pourrait très bien être remplacée par une courbe d'aimantation selon  $c^*$ . Du point de vue RMN, qui est une mesure locale, on observe bien selon  $c^*$  la présence de cette aimantation transverse, mais du point de vue des mesures d'aimantation, qui est une mesure macroscopique, on ne la voit pas. En effet  $c^*$  est un axe préférentiel pour l'aimantation, et lors d'une mesure d'aimantation

on sonde la composante de l'aimantation perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ <sup>4</sup> longitudinale alors que du point de vue RMN on est sensible au champ local (indépendamment des éléments de symétrie).

## 6.4 Couple et aimantation transverse alternée ?

Nous venons donc de voir que ces mesures d'aimantation furent beaucoup plus complexes que prévu. Les effets d'orientation que nous n'avions pas soupçonnés mériteraient à eux seuls d'être étudiés de plus près. Ces mesures nous ont permis entre autre de montrer que la composante supplémentaire à l'aimantation vue en RMN (aimantation transverse alternée) est clairement corrélée aux anomalies observées sur ces mesures de couple.

La première question qui se pose alors est de savoir comment cette aimantation alternée peut avoir un effet macroscopique détectable lors de mesures de couple. Le deuxième point est que cet effet macroscopique est fortement sensible à l'orientation de l'échantillon dans le champ.

Lors de notre discussion sur la nature de l'aimantation transverse nous avons insisté sur le fait que d'après les observations RMN cette aimantation devait respecter cer-

<sup>4</sup>Dans le cas d'une mesure de couple.

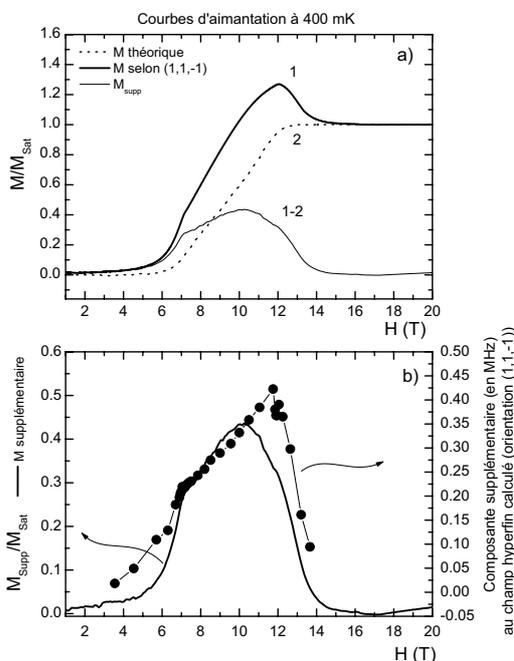


FIG. 6.5 – **a)** Comparaison entre la courbe d'aimantation mesurée pour l'orientation  $[1, 1, \bar{1}]$  et une courbe d'aimantation théorique. **b)** Comparaison entre les composantes supplémentaires aux courbes théoriques obtenues par aimantation et par RMN

taines règles mais qu'il nous reste un certain nombre de libertés. La plus importante est que finalement nous ne pouvons pas connaître le lien qui existe entre la polarisation sur les sites  $\text{Cu}_1$  et celle sur les sites  $\text{Cu}_2$ . Un raisonnement simple et raisonnable nous a permis de conclure que cette polarisation devait être globalement alternée (éclatement des spectres, pas d'aimantation macroscopique importante). Néanmoins il n'est pas du tout interdit que cette alternance ne soit pas parfaite du point de vue de l'intensité (ferrimagnétisme) ou de l'orientation ("canting"). Pour illustrer ceci plaçons nous dans le cas où le champ est selon  $\vec{c}^*$ . Nous avons dans ce cas une idée assez précise de l'organisation du champ transverse (figure 5.29). Si nous notons  $\vec{m}_1 = (m_{1a}, m_{1b})$  et  $\vec{m}_2 = (m_{2a}, m_{2b})$  les polarisations sur les sites  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$  nous avons déjà étudié comment devaient se transformer ces vecteurs dans la structure (voir 5.4.1 et figure 5.29). Ce qu'il est intéressant de remarquer est qu'un écart à l'alternance selon  $\vec{a}$  ( $m_{1a} \neq -m_{2a}$ ) conduit à une composante ferromagnétique (donc à un effet macroscopique) alors que le long de  $\vec{b}$  l'effet se compense d'un site à l'autre. Tout ceci signifie d'abord qu'il est possible d'avoir une composante ferromagnétique dans le système sans contrarier la compatibilité avec les résultats de RMN. Ensuite il est clair que cette composante ferromagnétique est fortement sensible au choix de l'orientation de l'aimantation transverse. Il n'est donc pas indécent de supposer que, même si cette aimantation transverse est présente quelle que soit la direction du champ comme en témoignent les mesures de RMN, son effet sur les mesures de couple pourra être fortement dépendant de l'orientation du cristal dans le champ.

Tout ceci est très qualitatif et un peu spéculatif. Il nous reste en particulier à quantifier les choses pour préciser les orientations de cette polarisation transverse. Par ailleurs compte tenu des origines évoquées pour cet effet (tenseurs  $\bar{g}$  alternés et/ou interaction DM) il serait important de comprendre comment un écart à cette alternance peut apparaître. Par exemple, si on suppose que l'interaction DM entraîne un canting de cette aimantation alternée, la composante uniforme serait de l'ordre de  $D^3$ , ce qui paraît faible pour expliquer les effets observés. La réponse à ces questions ne pourra venir qu'après de nouvelles études (Neutron, RMN, couple).



## Chapitre 7

# Les couplages magnétiques dans CuHpCl : une étude à travers des composés dérivés

Dans ce chapitre nous allons revenir sur la nature des couplages en jeu entre les spins portés par les atomes de cuivre. Cet aspect est fondamental puisqu'il détermine la nature du modèle magnétique qui décrira le système. Il peut paraître étonnant qu'une telle question n'apparaisse qu'à la fin de ce travail. La première raison est que longtemps le modèle d'échelle de spins présenté au début de ce travail a été considéré comme très satisfaisant car relativement convainquant du point de vue microscopique (couplage principal au sein du "dimère chimique" et couplage secondaire à travers une liaison hydrogène). La deuxième raison vient du fait que l'ensemble des données expérimentales s'inscrivait de manière remarquable dans le cadre de ce modèle. Ce n'est que récemment (et notamment dans le cadre de ce travail) qu'il est apparu des comportements difficiles à expliquer de ce point de vue. Le principal argument provient d'expériences de diffusion des neutrons [Stone 02] qui montrent que la dispersion du composé n'est sûrement pas celle d'un composé unidimensionnel. Les auteurs vont même plus loin en affirmant que le couplage dominant ne serait pas au sein du "dimère chimique". Ces expériences de diffusion des neutrons font ressortir trois points :

- L'interaction d'échange dominante est selon la direction (1,0,1), ce qui indique fortement que la liaison hydrogène N-H...Cl, qui est la seule liaison hydrogène "classique" observée dans la structure, est le chemin d'échange principal.
- Des interactions non négligeables ont lieu entre les supposées échelles.
- L'interaction intra dimère semble peu contribuer à la structure magnétique du composé, ceci étant attribué à la frustration de cette interaction.

Ces résultats ouvrent le problème de l'identification des chemins d'échanges possibles entre les échelles (apparemment des liaisons hydrogène "non-conventionnelles" du type C-H...X), qui contribuent à la structure magnétique du composé. Il y a principalement deux raisons qui rendent ce problème complexe. Tout d'abord, les mécanismes d'échanges magnétiques à travers une liaison hydrogène, ainsi que leur ampleur ne sont

pas réellement connus (voir [Desplanches 02] et références incluses). Enfin, des études de corrélations dans les cristaux ont montré qu'il n'y a pas clairement de distance au delà de laquelle les effets d'une interaction de type liaison hydrogène sont négligeables, c'est à dire deviennent simplement un arrangement de type "van der Waals" (voir [Thallapally 01, Steiner 97] et références incluses).

C'est dans cette situation que l'équipe de chimistes de O. Piovesana nous a proposé une approche du problème fondée sur une modification progressive du composé. L'idée de départ est qu'une modification chimique contrôlée de la molécule de base permet sans trop modifier le dimère de changer notablement l'interaction de ce dernier avec ses voisins. Plus précisément les chimistes ont pu élaborer deux nouveaux composés dans lesquels, tout en conservant la structure générale de base ("dimère chimique"), les contacts par liaisons hydrogène N-H...Cl (que l'on suppose responsables du deuxième couplage magnétique) sont progressivement éliminés. L'évolution des propriétés physiques de ces différents composés est alors intéressante puisqu'il sera possible de comparer les invariants chimiques aux invariants magnétiques.

Dans ce chapitre nous allons préciser la nature de ces nouveaux composés. Après avoir décrit le type de transformations chimiques proposées, nous examinerons tout d'abord de près le dimère chimique dans chaque composé. Nous étudierons ensuite leur arrangement au sein du cristal afin de comparer l'évolution des propriétés physiques des trois composés. Ces propriétés physiques seront présentées à travers une étude de l'aimantation sous champ et à basse température ainsi que des mesures RMN effectuées sur le deuxième composé.

## 7.1 Modification du ligand

L'idée initiale consiste à fabriquer des composés en modifiant légèrement le ligand ( $C_5H_{10}N_2H_2$ ) dont les deux atomes d'azote viennent prendre en pince le cuivre. Les protons en liaison avec les atomes d'azote sont responsables de l'établissement d'une liaison hydrogène avec les atomes de chlore des dimères voisins. L'objectif était donc de supprimer ces protons progressivement tout en conservant la fonction première du ligand (pince chimique permettant de complexer l'atome de cuivre).

Deux nouveaux ligands ont été synthétisés par méthylation progressive (figure 7.1). Dans le premier un seul des deux protons est remplacé par un groupe méthyl. La formule chimique de ce nouveau ligand devient  $C_5H_{10}N_2HCH_3$ , nous l'appellerons pour simplifier mono-méthyl ou MMHp. Dans le second ligand les deux protons sont substitués. Nous avons donc un ligand que nous nommerons di-méthyl ou DMHp de formule chimique  $C_5H_{10}N_2(CH_3)_2$ .

Dans ces deux nouveaux ligands le squelette carboné est très peu modifié et même si l'azote est plus "encombré", sa nature chimique reste intacte permettant la complexation avec le cuivre et la formation du "dimère chimique" observé dans CuHpCl.

Ces deux nouveaux ligands ont donc permis de synthétiser deux nouveaux composés "cousins" de CuHpCl que nous nommerons MMCuHpCl et DMCuHpCl.

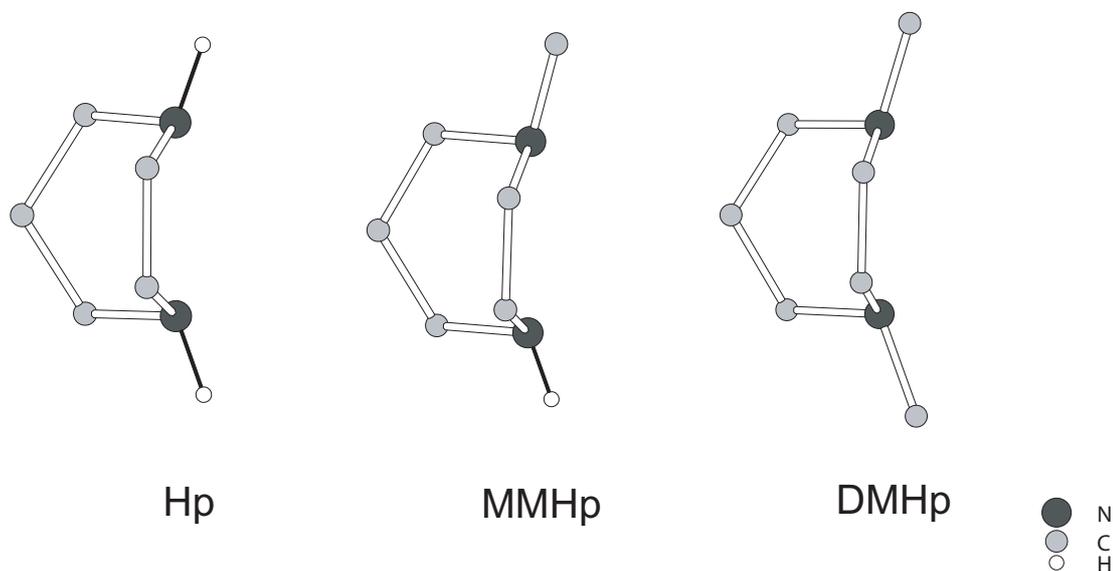


FIG. 7.1 – Le ligand *Hp* et les ligands modifiés : *MMHp* et *DMHp*

## 7.2 Le " dimère chimique "

Avant d'en venir à la structure globale de ces nouveaux composés il est important de s'arrêter sur la brique de base que constitue le "dimère chimique" d'autant plus que jusqu'alors nous avons attribué à ce dimère le principal couplage magnétique.

La première chose importante à souligner est que la notion de dimère chimique persiste malgré les méthylations. La complexation du cuivre se fait de la même manière avec les nouveaux ligands et à première vue la géométrie de l'ensemble n'est pas modifiée (figure 7.2). La structure  $Cu_2Cl_2$  source du couplage magnétique présumé est conservée mais il serait hâtif d'en conclure que ce couplage n'est pas modifié. En effet, l'importance et même le signe d'un tel couplage peut être très sensible à une petite modification de l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$  et ce problème impose que l'on s'arrête plus longuement sur la comparaison du dimère chimique dans les trois composés :  $CuHpCl$ ,  $MMCuHpCl$  et  $DMCuHpCl$ .

On reporte dans le tableau 7.1, les valeurs des distances et angles de ces dimères, ainsi qu'une mesure de l'écart à la planéité<sup>1</sup> des plans  $Cu_2Cl_2$ .

En ce qui concerne l'échantillon  $MMCuHpCl$ , les caractéristiques du dimère sont similaires à  $CuHpCl$ . Les angles et distances sont quasiment identiques dans les deux cas. Les propriétés magnétiques de ces dimères devraient par conséquent être similaires.

Pour l'échantillon  $DMCuHpCl$ , le dimère de cuivre semble légèrement modifié par rapport à  $CuHpCl$ . La distance cuivre-cuivre passe de 3.422 à 3.564 Å, ce qui reste

<sup>1</sup>On considère les 4 atomes (Cu et Cl) formant le plan  $Cu_2Cl_2$ , on mesure l'écart angulaire d'un atome par rapport au plan formé par les 3 autres, un angle de  $0^\circ$  traduit le fait que les 4 atomes sont dans un même plan.

faible, les distances cuivre-chlore semblent identiques, mais c'est l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu^2$  qui subit une modification importante en passant à  $91,7^\circ$ . Cette modification peut influencer directement sur la valeur du couplage magnétique ( $J_\perp$ ) entre ces deux cuivres, voir changer son signe.

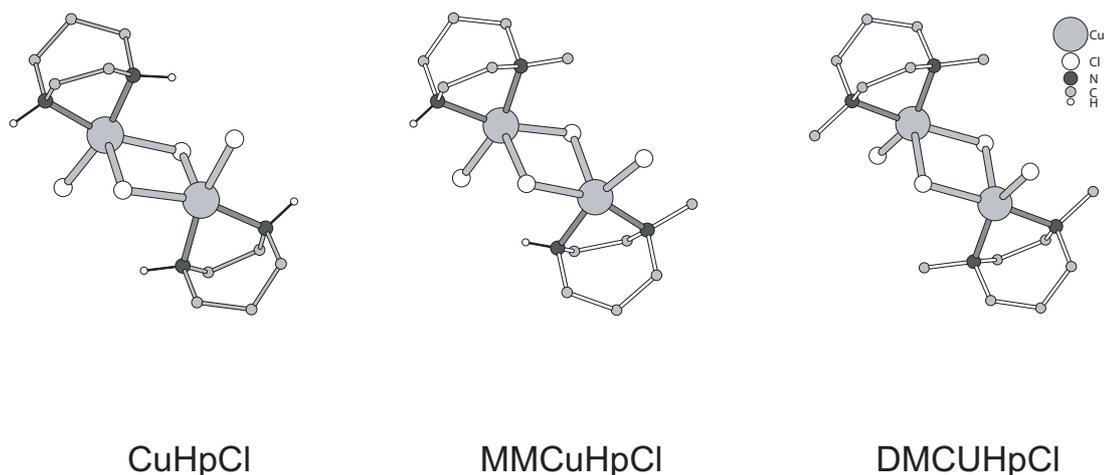


FIG. 7.2 – Géométrie du dimère pour les trois composés

La classification des propriétés électroniques et magnétiques de différents dimères du type  $Cu(\mu - Cl)_2Cu$ , à donné lieu à de nombreuses études en particulier celle de M. Rodriguez *et al.* [Rodriguez 99, Rodriguez 00]. Cette étude nous montre l'importance des paramètres géométriques des dimères (en particulier l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$ ), sur la valeur du couplage magnétique du dimère. En particulier pour les dimères présentant une géométrie proche de celle de CuHpCl<sup>3</sup>, on observe du fait de cette géométrie particulière des couplages magnétiques faibles. Dans le cas général, le signe de ce couplage est fonction de l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$ , mais pour cette géométrie particulière (géométrie bases parallèles), il semble que la répartition entre couplage ferromagnétique et antiferromagnétique, soit aléatoire, et ne dépende pas de façon clair de l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$ .

Par conséquent, la différence notable de l'angle  $Cu - \widehat{Cl} - Cu$  entre CuHpCl et DMCuHpCl, peut induire des propriétés magnétiques totalement différentes pour ces systèmes. De plus, du point de vue cristallographique, le dimère DMCuHpCl présente en son centre un centre d'inversion, qui exclut la possibilité d'interactions antisymétriques (DM ou tenseur  $\bar{g}$  alterné).

<sup>2</sup>Et par conséquent l'angle  $Cl - \widehat{Cu} - Cl$ .

<sup>3</sup>Géométrie bases parallèles selon la classification de ce papier, c'est à dire que les deux pyramides formées par chacun des cuivres et leur environnement, ont leur bases parallèles, une arête base-sommet commune et sont inversées l'une par rapport à l'autre.

	CuHpCl	MMCuHpCl	DMCuHpCl
Distance Cu-Cu	3.422 Å	3.408 Å	3.564 Å
Angle Cl-Cu-Cl	93°	92,8° et 93,1°	88,3°
Angle Cu-Cl-Cu	86,5° et 87,3°	85,5° et 88°	91,7°
Distance Cu-Cl	2.302, 2.328, 2.642 et 2.654 Å	2.293, 2.36, 2.602 et 2.652 Å	2.295 et 2.66 Å
Planéité	4,8°	5,42°	0°

TAB. 7.1 – Distances et angles caractéristiques des différents dimères.

## 7.3 Les nouveaux composés

L'architecture générale des composés est en revanche très affectée par la modification du ligand. En effet l'encombrement stérique modifie de manière importante les interactions entre dimères. L'interaction par liaison hydrogène présente dans CuHpCl et responsable des liens entre dimères donnant le squelette de l'échelle est ici partiellement ou complètement supprimée. Cette suppression (qui était l'intention du chimiste) s'accompagne d'une réorientation des dimères rendant la comparaison des composés délicate. Étudions plus en détail la structure de chaque nouveau composé.

### 7.3.1 MMCuHpCl

Le composé mono-méthyl diffère fortement de CuHpCl au niveau cristallographique, mais reste cependant très similaire au niveau de l'arrangement des "quadrimeres" (arrangements des deux dimères superposés)(figure 7.3). Du point de vue cristallographique, ce composé a une symétrie orthorhombique, avec une maille deux fois plus grande selon l'axe  $c$  que CuHpCl :  $a=11.63$  Å,  $b=12.42$  Å,  $c=26.64$  Å. Il appartient au groupe d'espace  $Pbca$ .

	CuHpCl	MMCuHpCl
Cu1-Cu2	3.42 Å	3.41 Å
Cu1-Cu2'	7.00 Å	7.09 Å
Cu1-Cu1'	5.77 Å	5.77 Å
Cu2-Cu2'	9.38 Å	9.38 Å

TAB. 7.2 – Comparaison des distances Cu-Cu pour CuHpCl et MMCuHpCl, mesurées par O. Piovesana.

Comme le montre le tableau 7.2 ainsi que la figure 7.3, les "quadrimeres" de cuivre sont quasi-identiques dans les deux composés. Seul leur arrangement<sup>4</sup> est très différent (figure 7.4).

<sup>4</sup>Ici, il n'y a pas d'empilement selon l'axe (1, 0, 1) comme dans CuHpCl.

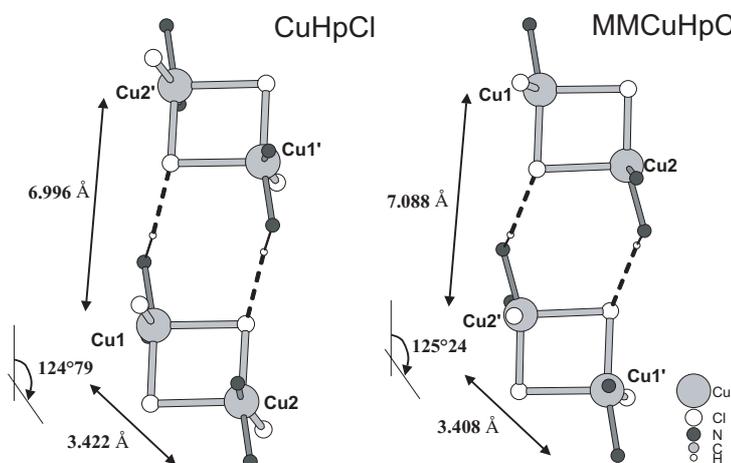


FIG. 7.3 – Les "quadrimeres" dans *CuHpCl* et *MMCuHpCl*.

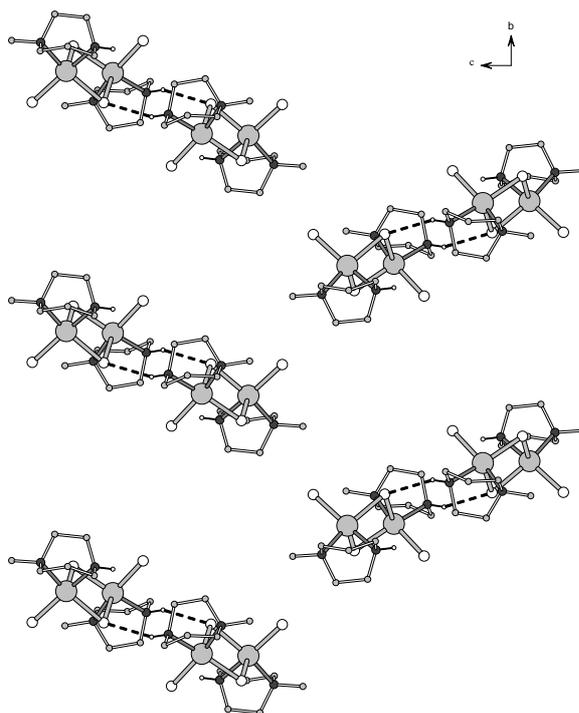


FIG. 7.4 – *MMCuHpCl* selon  $\vec{a}$ .

Si on considère que les couplages  $J_{\perp}$  et  $J_{\parallel}$  dominant dans *CuHpCl*, alors le but de la méthylation est atteint, puisqu'on retrouve exactement le même arrangement des atomes de cuivre que dans *CuHpCl*, il répond bien à l'attente que nous avons de découpage de l'échelle. On peut s'interroger sur l'importance de l'environnement de ces "quadrimeres" dans ce composé qui diffère fortement de celui des échelles. En

effet, si d'autres couplages que  $J_{\perp}$  et  $J_{\parallel}$  interviennent de façon importante dans les propriétés de  $\text{CuHpCl}$ , alors la forte modification de l'environnement de chacun des "quadrimères" dans  $\text{MMCuHpCl}$  devient problématique.

### 7.3.2 $\text{DMCuHpCl}$

Comme nous l'avons vu, pour le composé  $\text{DMCuHpCl}$ , les ligands ont été totalement méthylés interdisant les liaisons hydrogènes. Le composé est formé de dimères semblables à ceux de  $\text{CuHpCl}$ . Il a une structure cristallographique monoclinique, il appartient au groupe d'espace  $P12_1/n1$ , avec les paramètres de maille suivants :  $a=11.05 \text{ \AA}$ ,  $b=8.28 \text{ \AA}$ ,  $c=11.78 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 95^\circ$ .

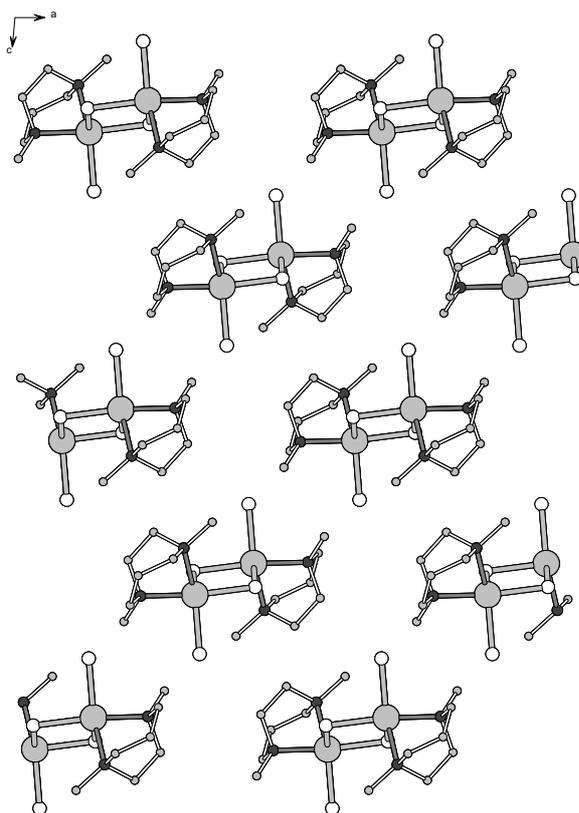


FIG. 7.5 –  $\text{DMCuHpCl}$  selon  $\vec{b}$ .

L'arrangement des dimères entre eux est également différent de  $\text{CuHpCl}$  et de  $\text{MMCuHpCl}$ , ils sont organisés dans le cas de  $\text{DMCuHpCl}$  en un réseau carré.

### 7.3.3 Conclusions sur l'architecture générale et locale de ces nouveaux composés

Le but premier de l'étude de ces nouveaux composés était de pouvoir découper la structure en échelle de CuHpCl, en quadrimères avec MMCuHpCl et en dimères avec DMCuHpCl. Ce but est atteint avec ces nouveaux composés. Cependant si on veut comparer les propriétés magnétiques de ces nouveaux composés à CuHpCl, deux points semblent problématiques :

- Au niveau de l'architecture globale (arrangement des dimères et quadrimères entre eux) : nous avons vu que l'arrangement global de chacun des 3 composés était très différent. Si les principaux couplages magnétiques dans CuHpCl sont bien  $J_{\perp}$  et  $J_{\parallel}$ , ces différences ne sont pas gênantes. Dans le cas contraire, si d'autres couplages non négligeables existent, il est alors impossible de faire une comparaison du point de vue de la structure magnétique entre ces trois composés.
- Au niveau de l'architecture locale (architecture des dimères) : nous avons vu que les composés CuHpCl et MMCuHpCl étaient identiques. Quant à DMCuHpCl, la géométrie du dimère diffère de celle du dimère de CuHpCl. Nous ne savons pas si cette modification à des répercussions négligeables ou non sur les propriétés magnétiques du dimère lui-même.

Après avoir découvert ces nouveaux composés, nous allons présenter leurs premières caractérisations magnétiques.

## 7.4 Mesures magnétiques sur ces nouveaux composés

Nous allons présenter dans cette partie les premiers résultats obtenus sur ces nouveaux composés. Les mesures de susceptibilité faites par l'équipe d'Olivo Piovesana, ainsi que les mesures d'aimantation et enfin des mesures RMN sur l'échantillon MM-CuHpCl. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur CuHpCl.

### 7.4.1 Mesures de susceptibilité

La susceptibilité magnétique en champ "faible" (0.8 T) des ces nouveaux composés a été mesurée par O. Piovesana et son équipe, nous présentons sur la figure 7.6 ces mesures et celle effectuée par G. Chaboussant<sup>5</sup> sur CuHpCl [Chaboussant 97c].

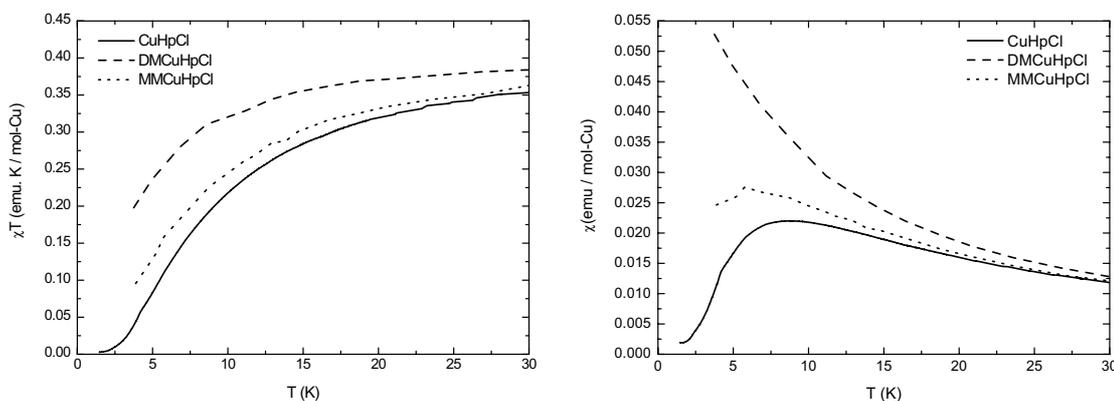


FIG. 7.6 – Mesures de susceptibilité pour les trois composés : *CuHpCl*, *MMCuHpCl* et *DMCuHpCl*.

#### Ajustement des courbes $\chi T$ par l'équipe de O. Piovesana :

- *DMCuHpCl* : les courbes sont ajustées avec un modèle de dimère en utilisant un Hamiltonien de la forme :  $\mathcal{H}_1 = J(S_A \cdot S_B)$ , le meilleur ajustement donne alors les valeurs suivantes :  $g = 2.09$  et  $J = 7.2$  K.
- *MMCuHpCl* : un modèle de carré de quatre cuivres à été utilisé, correspondant aux deux dimères (Cu1-Cu2 et Cu2'-Cu1') superposés<sup>6</sup>. L'Hamiltonien utilisé pour cet ajustement est le suivant :

$$\mathcal{H}_2 = J_{Cu1-Cu1'}(S_{Cu1} \cdot S_{Cu1'}) + J_{Cu1-Cu2}(S_{Cu1} \cdot S_{Cu2} + S_{Cu1'} \cdot S_{Cu2'}) + J_{Cu1-Cu2'}(S_{Cu1} \cdot S_{Cu2'} + S_{Cu1'} \cdot S_{Cu2}) + J_{Cu2-Cu2'}(S_{Cu2} \cdot S_{Cu2'})$$

<sup>5</sup>Pour *MMCuHpCl* et *DMCuHpCl* les mesures ont été effectuées en susceptibilité AC sous un champ de 0.8 Tesla, pour *CuHpCl* par SQUID sous un champ de 0.1 Tesla

<sup>6</sup>Pour la numérotation des cuivres voir au chapitre 4 la figure 4.7.

Le meilleur ajustement donne les valeurs suivantes<sup>7</sup> :  $g = 2.11$ ,  $J_{Cu1-Cu1'} = 0.58$  K,  $J_{Cu1-Cu2} = 7.2$  K,  $J_{Cu1-Cu2'} = 10.1$  K et  $J_{Cu2-Cu2'} = 0$  K.

Si on compare à CuHpCl ces résultats on obtient les couplages suivants :

	CuHpCl	MMCuHpCl	DMCuHpCl
$J_{\perp}$	13.2 K	7.2 K	7.2 K
$J_{\parallel}$	2.4 K	10.1 K	/

TAB. 7.3 – Comparaison des couplages principaux de CuHpCl, MMCuHpCl et DMCuHpCl déterminés à partir des ajustements des courbes de susceptibilité.

Les courbes  $\chi T$  en fonction de  $T$  (figure 7.6) montrent clairement la présence d’une interaction antiferromagnétique dominante. Des expressions analytiques des courbes de susceptibilité et d’aimantation sont obtenues, pour DMCuHpCl et MMCuHpCl, en résolvant les Hamiltoniens  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$ , respectivement. Ces modèle reproduisent fidèlement les mesures de susceptibilité, les valeurs de  $J$  obtenues sont présentées dans la table 7.3. Les courbes théoriques d’aimantation obtenues avec ces valeurs de  $J$ , ne semble pas en accord avec les résultats des mesures d’aimantation sur ces composé (voir 7.4.2). Ceci semble indiquer que les valeurs de  $J$  obtenues dans la table 7.3 sont fictives, et que d’autres interactions doivent être présent en compte dans les Hamiltoniens  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$ . Dans d’autres termes, les interaction entre dimères dans MMCuHpCl et entre quadrimères dans DMCuHpCl semble jouer un rôle déterminant dans la structure magnétiques des ces composés.

◊ *Remarque : Comme nous allons le voir dans la suite, dans ces nouveaux composés, la valeur du gap est fortement réduite, voire peut être nulle par rapport à CuHpCl, par conséquent la valeur de champ de 0.8 T utilisée pour faire les mesures de susceptibilité peut s’avérer élevée.*

## 7.4.2 Mesures d’aimantation

Dans un premier temps nous avons cherché à caractériser ces composés par des mesures d’aimantation. Ces mesures permettant d’obtenir rapidement des informations telles que la présence d’un gap ou la valeur des champs critiques.

Les échantillons de ces composés que nous avons en notre possession, nous ont contraint à utiliser les deux méthodes de mesures d’aimantation décrites en 4.3.1. Des mesures de couple comme nous l’avons fait sur les monocristaux de CuHpCl, et des mesures de force pour étudier les échantillons sous forme de poudre.

- Pour les mono-méthyl (MMCuHpCl), nous avons étudié des monocristaux se présentant sous forme de pyramides que nous avons fait indexer. L’axe  $c^*$  étant

<sup>7</sup>Pour DMCuHpCl l’équivalent de  $J_{\perp}$  est  $J_{Cu1-Cu2}$  ou  $J_{Cu1'-Cu2'}$ , et  $J_{\parallel}$  est  $J_{Cu1-Cu2'}$  ou  $J_{Cu2-Cu1'}$ .

l'axe de symétrie de la pyramide, perpendiculaire à sa base. Nous avons également étudié des poudres faites à partir de ces monocristaux.

- Pour les di-méthyl (DMCuHpCl), les échantillons se présentent sous forme de monocristaux microscopiques, que nous ne pouvons étudier tels quels. Nous avons alors étudié ces échantillons sous forme de poudre.

### Mesures sur un monocristal de MMCuHpCl

La géométrie de l'échantillon nous a permis de nous trouver avec l'axe  $c^*$  parallèle à  $\vec{H}_0$ , en posant l'échantillon à plat sur le magnétomètre. Quelques mesures en rotation nous ont montré que  $c^*$  semblait être une orientation préférentielle<sup>8</sup>, nous avons alors fait une étude en température selon cette orientation :  $c^*$  parallèle à  $\vec{H}_0$ .

Les courbes d'aimantation (figure 7.7), présentent une forme similaire à celles de CuHpCl, la différence provient de la zone bas champ. Il semble que le premier champ critique soit assez mal défini, l'aimantation semblant croître à partir de 4 Teslas. Entre 4 et 8 Teslas, on observe une sorte de bombement qui peut être similaire aux problèmes d'orientation observés lors des mesures sur l'échantillon deutéré de CuHpCl. Au-dessus de 8 Teslas, les courbes présentent le même comportement que pour CuHpCl.

Ces courbes nous amènent à penser que la valeur du gap dans le mono-méthyl est beaucoup plus faible que dans CuHpCl.

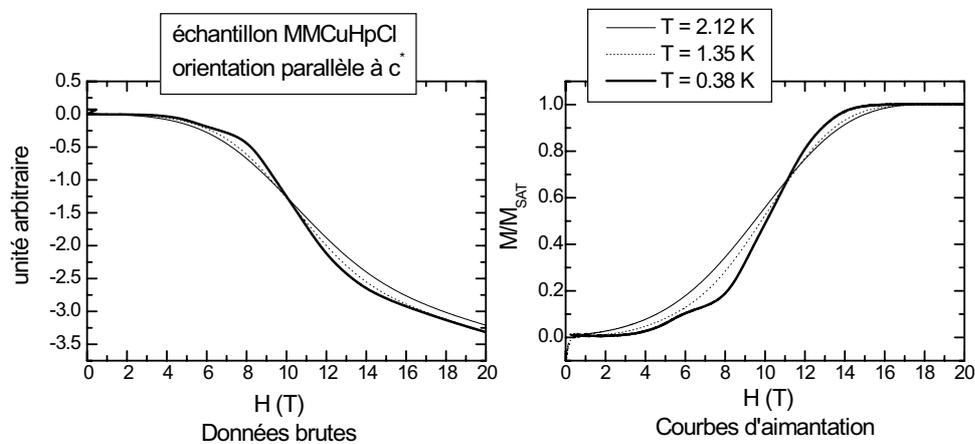


FIG. 7.7 – Mesures d'aimantation par couple sur un monocristal de MMCuHpCl (orientation  $c^*$  parallèle à  $\vec{H}_0$ ).

### Comparaison avec les mesures sur poudre (force) sur MMCuHpCl

À titre de vérification, nous avons effectué des mesures sur poudre de MMCuHpCl. Ces mesures sont effectuées avec le même type de magnétomètre, mais avec le principe

<sup>8</sup>Le fait que  $c^*$  soit également une orientation préférentielle pour CuHpCl, semble être un hasard, en effet l'environnement des dimères et la structure cristallographique diffèrent pour ces deux composés.

de mesure de force décrit en 4.3.1. Nous obtenons des courbes en bon accord avec les mesures sur monocristaux (figure 7.8), ce qui semble confirmer que  $c^*$  est pour le MMCuHpCl un axe préférentiel (correspondant à un des axes principaux du tenseur de susceptibilité). Pour pouvoir faire cette comparaison nous avons fait un lissage des mesures de force qui sont relativement bruitées dans la zone bas champ. Dans cette zone (0 à 5 T), la précision est moins bonne que pour des mesures de couple.

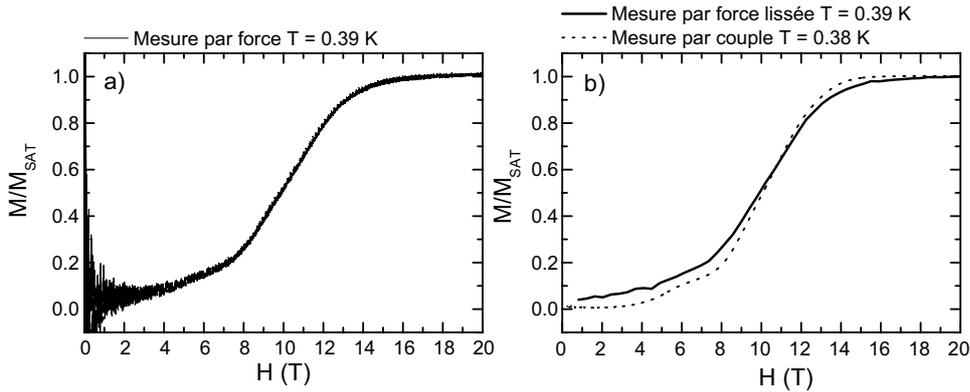


FIG. 7.8 – Comparaison des mesures d’aimantation sur MMCuHpCl par deux méthodes : mesure par force sur une poudre et mesure par couple sur un monocristal.

### Comparaison avec les mesures sur DMCuHpCl

Pour le composé di-méthyl (DMCuHpCl), nous avons seulement fait des mesures sur poudres. Nous obtenons la courbe d’aimantation présentée sur la partie droite de la figure 7.9. La courbe ne présente pas de premier champ critique, l’aimantation croît directement à partir de 0 T, et semble atteindre sa valeur de saturation au même champ que la courbe de MMCuHpCl.

Le fait d’avoir des mesures à la fois sur monocristal et sur poudre pour MMCuHpCl, va nous permettre de comparer les courbes d’aimantation de CuHpCl et de ses deux dérivés : MMCuHpCl et DMCuHpCl. C’est cette comparaison que nous présentons sur le figure 7.9.

#### Comparaison des courbes d’aimantation pour les trois composés :

- L’échantillon mono-méthyl (MMCuHpCl), semble présenter un gap plus faible que CuHpCl, tandis que l’échantillon di-méthyl ne semble pas présenter de gap.
- Les trois composés semblent présenter la même valeur de champ de saturation.

À la suite de ces mesures d’aimantation, nous avons effectué des mesures RMN sur l’échantillon MMCuHpCl qui, à la différence de DMCuHpCl, se présente sous forme de monocristaux de taille suffisamment importante pour envisager d’en faire une étude RMN.

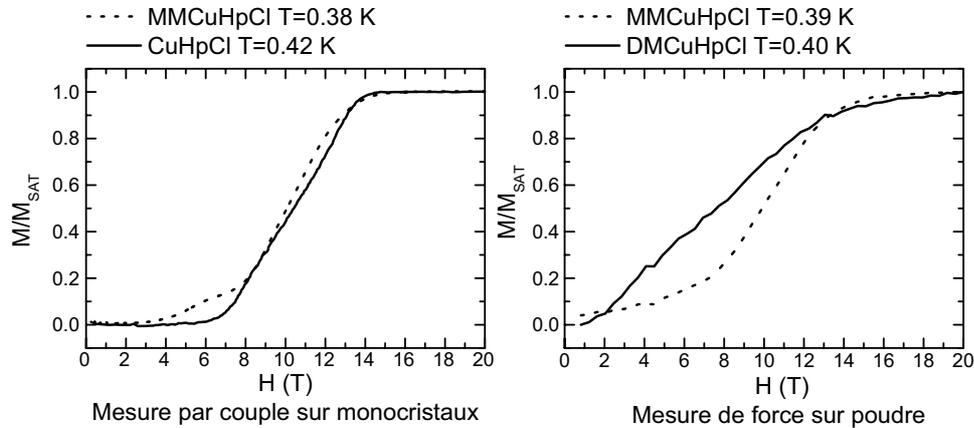


FIG. 7.9 – Comparaison entre les mesures d'aimantation sur monocristaux pour  $\text{CuHpCl}$  et  $\text{MMCuHpCl}$  à gauche, et des mesures sur poudre pour  $\text{MMCuHpCl}$  et  $\text{DMCuHpCl}$  à droite.

### 7.4.3 Mesures RMN

Nous avons uniquement étudié par RMN du proton le composé  $\text{MMCuHpCl}$ , sous forme de monocristal que nous avons orienté avec l'axe  $c^*$  selon  $\vec{H}_0$ . Nous avons fait des mesures de déplacement sur les spectres, ainsi que des mesures du temps de relaxation  $T_1$ , le but étant de vérifier la présence ou non du gap, et d'établir sa valeur, qui semble relativement faible au vu des mesures d'aimantation.

#### Spectres et déplacements hyperfins

Nous avons fait l'acquisition des spectres du proton à différents champs et température, pour tous les champs excepté 2 Tesla, nous avons travaillé en balayage de champ, puis collage des transformées de Fourier. À 2 Tesla, le spectre est assez étroit pour faire une acquisition directe. Nous avons pu déterminer les déplacements en fonction de la température de la raie haute fréquence du spectres pour les champs suivants : 2 T, 7.65 T et 8.9 T. Nous comparons ces déplacements pour différents champs (figure 7.10) ainsi que la susceptibilité<sup>9</sup> de ce composé<sup>10</sup>.

Les mesures de susceptibilité sur ce composé (figure 7.10) présentent les caractéristiques suivantes :

- Dans la zone haute température ( $T > 10$  K), la susceptibilité mesurée ne dépend pas du champ appliqué. On est dans un régime de Curie-Weiss,  $T > \Delta/k_B$ , c'est un régime qui peut être considéré comme paramagnétique.
- Pour un champ de 2 Tesla, on observe à basse température une chute "exponentielle" du déplacement qui tend vers une valeur nulle lorsque  $T$  tend vers 0. Ce

<sup>9</sup>Susceptibilité AC à 0.8 T présentée précédemment.

<sup>10</sup>Les déplacements ainsi que la susceptibilité sont renormalisés à 6 Kelvin.

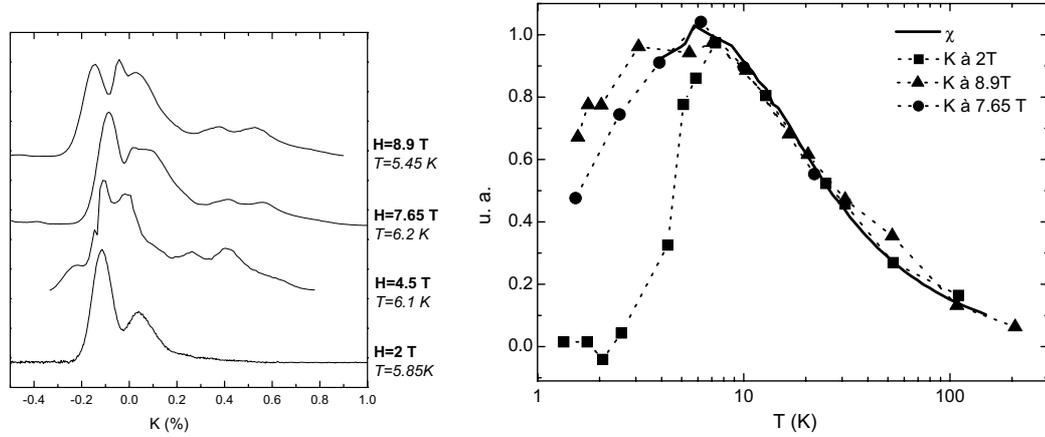


FIG. 7.10 – Dépendance en champ du spectre du proton sur l'échantillon  $MMCuHpCl$  et dépendance en température et en champ de la susceptibilité magnétique par des mesures de déplacement hyperfin (2, 7.65 et 8.9 T) et des mesures macroscopiques (susceptibilité AC à 0.8T).

qui signifie que l'on se trouve dans la zone gappée ( $H < H_{c1}$ ).

- Pour un champ de 7.65 et 8.9 Tesla, le déplacement tend à basse température vers une valeur constante, inférieure à son maximum observé à 10 K. Ce comportement est signe de corrélations antiferromagnétiques. Ce qui signifie que l'on se trouve à un champ supérieur au premier champ critique.
- Dans l'ensemble, ces mesures de déplacement ressemble fortement au comportement observé sur CuHpCl.

### Mesures de $T_1$

Des mesures de la relaxation spin-réseau ont été faites sur le spectre entier pour un champ de 2 Tesla, et sur la raie centrale pour les autres valeurs de champ. Nous avons obtenu les variations du taux de relaxation  $1/T_1$  en fonction de la température et du champ présentées sur la figure 7.11. La variation de ces taux de relaxation suit le comportement précédemment observé au voisinage du premier champ critique, sur CuHpCl (figure 2.4). On observe un changement caractéristique de comportement entre 7.65 T et 8.9 T, indiquant la présence du champ critique entre ces deux valeurs.

Pour un champ de 8.9 T, le taux de relaxation augmente lorsque la température s'abaisse, et semble suivre une loi en  $1/T_1 = T^{-\alpha}$  similaire à celle observé sur CuHpCl.

Pour les champs inférieurs (7.65 T, 4.5 T et 2 T), le taux de relaxation chute en fonction de la température, et également en fonction du champ, indiquant la présence d'un gap de spin. Comme pour CuHpCl, le taux de relaxation  $1/T_1$  suit dans cette zone bas champ ( $H < H_{c1}$ ) une loi en  $1/T_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_{eff}}{T}\right)$ , on peut donc pour chaque

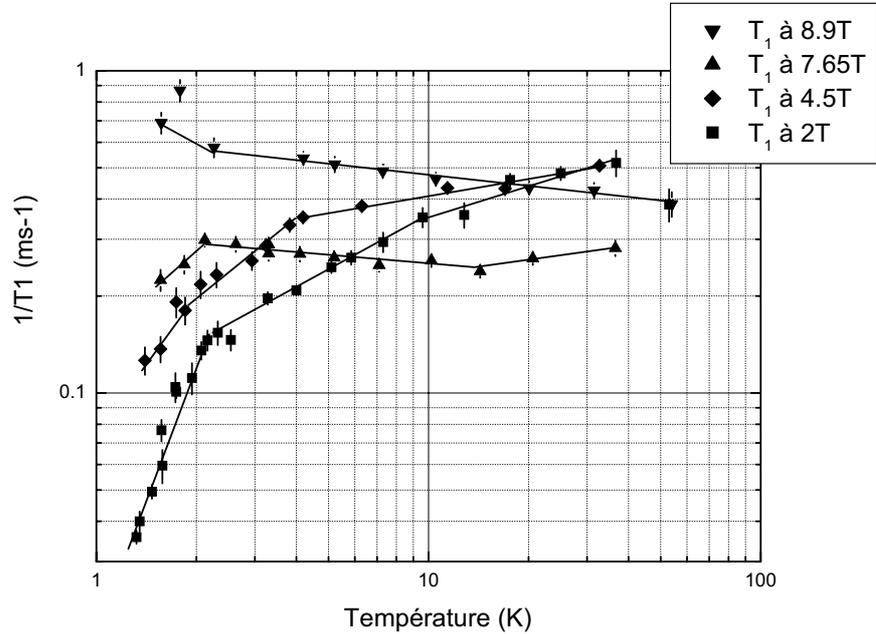


FIG. 7.11 – Mesures des temps de relaxation  $T_1$  en fonction de la température et du champ, pour l'échantillon  $MMCuHpCl$ .

champ déterminer le gap effectif<sup>11</sup>  $\Delta_{eff}$ , et donc retrouver la valeur du gap  $\Delta$  pour  $MMCuHpCl$ .

Comme nous l'indique, sans faire de calcul, la comparaison à 4.5 T du taux de relaxation de  $CuHpCl$  et  $MMCuHpCl$  présentée sur la figure 7.12, la valeur du gap  $\Delta_{MMCuHpCl}$  est inférieure à la valeur du gap dans  $CuHpCl$ . Nous avons, à titre indicatif, fait un ajustement du taux de relaxation à 4.5 T pour  $MMCuHpCl$ , et nous obtenons un gap :  $\Delta_{MMCuHpCl} \simeq 2$  K. Cette valeur est une estimation et ne peut être réellement, prise en compte, en effet la gamme de température (1.5 K - 30 K) explorée pour mesurer ce gap ne semble pas appropriée à une mesure d'un gap de 2 K<sup>12</sup>. La température minimum est de l'ordre de la valeur du gap, hors pour faire une mesure précise de ce gap, il faudrait pouvoir faire un ajustement du taux de relaxation dans la zone :  $\frac{\Delta}{2}$  à  $\frac{\Delta}{10}$ .

Nous pouvons donc tirer la conclusion suivante de ces mesures du taux de relaxation  $1/T_1$  pour l'échantillon  $MMCuHpCl$  :  **$MMCuHpCl$  présente à bas champ un gap d'excitation dont la valeur semble inférieure au gap de  $CuHpCl$ .**

<sup>11</sup>Ce gap effectif n'est vraiment déterminé que pour  $H=2$  T.

<sup>12</sup>Pour  $CuHpCl$ , le gap à 4.5 T vaut :  $\Delta_{CuHpCl}(4.5T) = 4.5K$ .

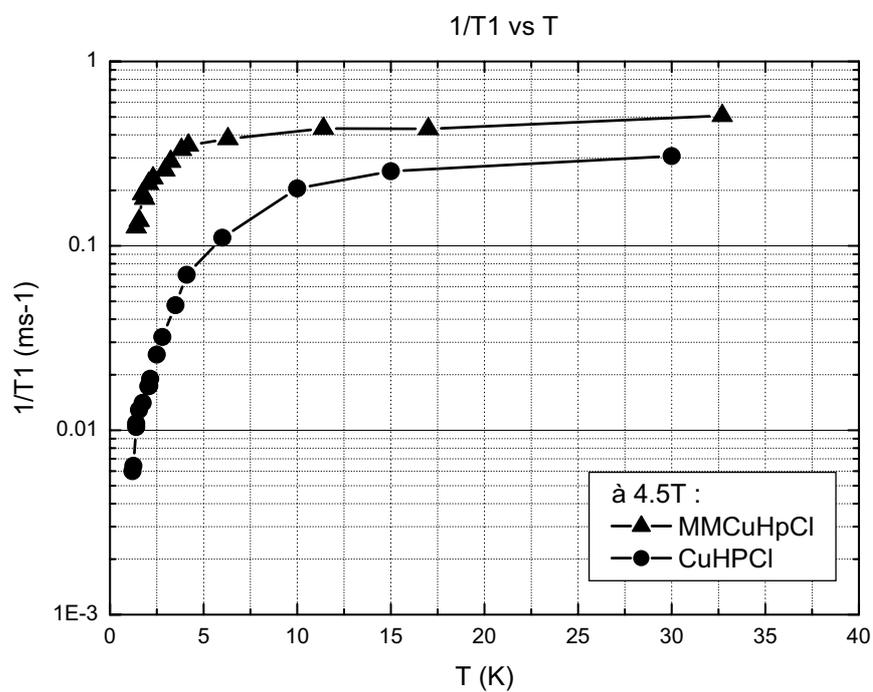


FIG. 7.12 – Comparaison des temps de relaxation  $T_1$  à 4.5 T pour CuHpCl et MM-CuHpCl.

## 7.5 Conclusion

Le but initial de cette étude était de pouvoir statuer sur le modèle magnétique à adopter pour CuHpCl. Pour cela rappelons les enseignements que nous ont apportés les études sur CuHpCl, MMCuHpCl et DMCuHpCl.

- Le dimère chimique est conservé dans toutes ces structures
- L'agencement des dimères est modifié par la suppression des liaisons hydrogène
- Présence d'un gap dans CuHpCl
- Présence probable d'un gap dans MMCuHpCl, qui s'il existe est réduit par rapport à celui de CuHpCl.
- Pas de gap dans DMCuHpCl.
- Champ de saturation identique pour les trois composés.

Dans l'hypothèse d'un couplage dominant  $J_{\perp}$  au sein du dimère ces résultats nous conduisent à différentes conclusions. La plus évidente est que l'explication des choses par la disparition progressive du couplage  $J_{\parallel}$  le long des montants ne tient pas. Si tel était le cas, un gap de l'ordre de  $J_{\perp}$  devrait être présent dans tous les composés. La disparition de ce gap dans DMCuHpCl nous conduit donc à envisager deux possibilités.

1.  $J_{\perp}$  est devenu négligeable dans DMCuHpCl. Ceci n'est pas impossible compte tenu des changements angulaires au sein du dimère. En revanche, si tel est le cas et en l'absence d'autres couplages on s'attendrait à une chute du champ de saturation (simple paramagnétisme).
2.  $J_{\perp}$  n'a pas trop changé mais un autre couplage équivalent est apparu couplant les dimères entre eux de façon bi ou tri dimensionnelle. Ceci pourrait conduire à la destruction du liquide spin au profit d'une phase magnétique (antiferromagnétisme par exemple) qui serait compatible avec la courbe d'aimantation. Reste cependant à déterminer ce mystérieux couplage supplémentaire.

On peut se placer aussi dans l'optique où d'emblée le couplage intra dimère n'est pas dominant. D'après Stone *et al.* [Stone 02], le couplage dominant serait  $J_{\parallel}$  voire d'autres couplages. Dans ce cas il est difficile de conclure car l'agencement des dimères change beaucoup d'un composé à l'autre et il est donc inutile de chercher à trouver un invariant dans les systèmes. Ce qui est ennuyeux est que la constance du champ de saturation montre que les trois systèmes développent la même résistance à être polarisés. Cette résistance peut se faire par des mécanismes certes très variés mais passe par l'existence de couplages qui devraient être du même ordre de grandeur dans les trois composés.



# Conclusion

En guise de conclusion, nous allons essayer de dégager les éléments essentiels que ce travail a apportés et les perspectives qu'il peut ouvrir. On peut déjà signaler que les résultats obtenus se démarquent sensiblement des ambitions initiales de la thèse. Ceux-ci consistaient dans un premier temps à étudier la modulation de l'échange le long des montants des échelles, à caractériser le type de transition de la phase induite sous champ au voisinage d' $H_{c1}$  et à étudier plus précisément la transition de phase critique quantique au voisinage d' $H_{c1}$ . La remise en cause du modèle d'échelle de spin par les expériences de Stone *et al.* nous a laissé dans une incertitude totale sur les interactions  $J_{ij}$  présentes dans le système. Par contre, de nouveaux phénomènes ont été découverts, très intéressants en eux-mêmes et qui modifient sensiblement notre vision sur ce composé.

Nous avons décidé une deutération sélective des protons aminés pour augmenter notre sensibilité aux variations structurales, et plus particulièrement dans le cas où il aurait existé une phase incommensurable. La détermination des couplages quadrupolaires nous a permis de démontrer que :

- a) la phase tridimensionnelle comprise entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  est **commensurable**, rendant peu probable un caractère quasi-uni-dimensionnel de la phase haute température.
- b) l'entrée dans la phase magnétique ordonnée 3D, qu'elle se fasse à température fixe (100 mK) en variant le champ magnétique, ou à champ magnétique fixe ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ) **s'effectue sans changement structural**.

C'est à partir du résultat précédent que nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une aimantation alternée perpendiculaire au champ appliqué commençant à croître bien avant  $H_{c1}$ , persistant dans la phase 3D, et disparaissant seulement un ou deux Tesla au-dessus de  $H_{c2}$ . Ceci a pu être vérifié dans deux orientations de l'échantillon deutéré et sur un échantillon sans deutérium. Nous n'avons pas pu déduire de nos mesures l'amplitude exacte de cette aimantation alternée, car il est impossible de déterminer les champs hyperfins transverses  $A_{zx}$  et  $A_{zy}$  dans notre système<sup>13</sup>.

Malgré tout, nous avons pu estimer un ordre de grandeur de  $0.1 \mu_B$ . À la lumière de phénomènes similaires observés dans d'autres composés ( $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [Kodama 02a],

---

<sup>13</sup>Contrairement à ce que l'on aurait pu penser intuitivement, les champs hyperfins ne résultent pas seulement de l'interaction dipolaire entre les spins électroniques des  $\text{Cu}^{2+}$  et des noyaux, mais il existe des champs hyperfins transférés.

NENP [Dender 97]), nous avons attribué l'origine de ce phénomène à la présence de tenseurs  $\bar{g}$  alternés et d'interactions Dzyaloshinsky-Moriya, autorisés par la faible symétrie du composé. À partir de considérations de symétrie du cristal, nous avons pu construire un modèle pour la configuration de cette aimantation alternée, induite par le champ appliqué. L'existence de ces interactions doit théoriquement conduire à l'existence d'un gap même à  $H_{c1}$ . Nous n'avons malheureusement pas de mesures pour  $H$  légèrement inférieur à  $H_{c1}$  ni à  $H_{c1}$ , mais les mesures effectuées sur l'échantillon standard par Mayaffre *et al.* montrent une décroissance très rapide de  $1/T_1$  commençant bien au-dessus la transition 3D observée à 300 mK en  $H=7.65$  T (pour  $H_{c1}=7.55$  T).

Par ailleurs, une étude de l'aimantation macroscopique par mesure de couple en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ appliqué a conduit à des résultats tout à fait étonnants. Ces phénomènes commencent également avant  $H_{c1}$  et persistent après  $H_{c2}$ , ce qui laisse à penser qu'ils sont intimement liés à l'apparition de l'aimantation alternée. Nous avons vu que nos résultats ne pouvaient pas exclure l'existence d'une composante macroscopique liée à l'aimantation alternée mais des calculs théoriques sur ces observations par couple seraient certainement les bienvenus.

En ce qui concerne la phase 3D, nous avons montré que la substitution N-D par N-H ne modifie pas le diagramme de phase et en particulier la courbe  $T_c(H - H_{c1})$ . Celle-ci varie comme  $T_c = (H - H_{c1})^{1.9}$ , ce qui est proche de la valeur attendue pour une condensation de Bose-Einstein (1.5). Néanmoins, l'application de ce modèle à CuHpCl nécessiterait la connaissance des couplages  $J_{ij}$ . Il faut noter que malgré la présence de l'aimantation alternée, les champs  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  sont parfaitement bien définis, et que la transition en fonction du champ est du second ordre.

Un des grand intérêt de ce composé est qu'il est le seul à présenter à la fois une aimantation alternée induite par le champ appliqué démarrant dans la phase gappée, et sa coexistence avec un ordre tridimensionnel entre deux valeurs de champs  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , et décroissante au-dessus d' $H_{c2}$ . Il est clair qu'il faut absolument déterminer les couplages  $J$  et la structure magnétique par neutrons pour pouvoir aller plus loin. Néanmoins, ceci repose sur la synthèse d'un gros monocristal entièrement deutéré, ce qui n'est pas une mince affaire.

Enfin, nous avons présenté la synthèse et l'étude de composés dans lesquels la liaison hydrogène jugée responsable du squelette de l'échelle a progressivement été supprimée par méthylation. Le principal enseignement est sans doute la disparition du gap de spin dans le composé totalement méthylé. Il est difficile de tirer des conclusions précises de cette étude compte tenu que l'arrangement cristallin des dimères change beaucoup d'un composé à l'autre. Néanmoins il apparaît que ces systèmes sont régis par des couplages du même ordre de grandeur dont la coordination précise reste à définir.

# Remerciements

En premier lieu, je remercie Claude Berthier, mon directeur de thèse, dont la persévérance et l'expérience ont permis de mener à bien cette étude, pleine de suspense et de rebondissements.

Je tiens également à remercier Hadrien Mayaffre qui a co-dirigé cette thèse. Sa présence sur le terrain tous les jours, sa bonne humeur et sa disponibilité, ses talents culinaires ont contribué à rendre chaque jour de travail des plus agréables.

Je remercie les membres du jury : Laurent Lévy, qui en a accepté la présidence, les rapporteurs Frédéric Mila et Pietro Carretta, ainsi qu'Olivio Piovesana qui est à l'origine du composé CuHpCl et de ses dérivés.

Merci à tous ceux qui m'ont entouré pendant ces trois années : Wladimir Gorecki qui m'a fait entrer dans l'équipe, et qui m'a initié avec passion aussi bien à la RMN qu'à l'escalade, Marc-Henri Julien toujours présent pour répondre à mes questions diverses et variées et toujours partant pour une sortie ski de rando, grimpe ou autre galère qui m'ont laissé de nombreux souvenirs, Michaël Betton, Elie Belorizky, Jean-Paul Boucher, Mladen Horvatić, Cédric de Vault, Vesna Mitrovic, Yo Tokunaga, sans oublier les jeunes retraités : Pierre Ségransan, Yves Berthier, Roger et Claudette Andréani, ceux qui m'ont aidé lors des mesures d'aimantation : Alia Hassan, Ilya Sheikin et Louis Jansen, également Michel Armand grâce à qui j'ai pu prolonger ma thèse de quelques mois, et Annick Blanc qui a géré les complications administratives engendrées par cette prolongation.

Enfin et surtout, merci à Virginie qui m'a soutenu et supporté (dans tous les sens du terme) en particulier lors de cette mémorable période de rédaction.

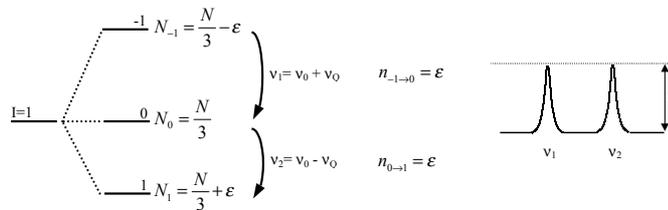


# Annexes

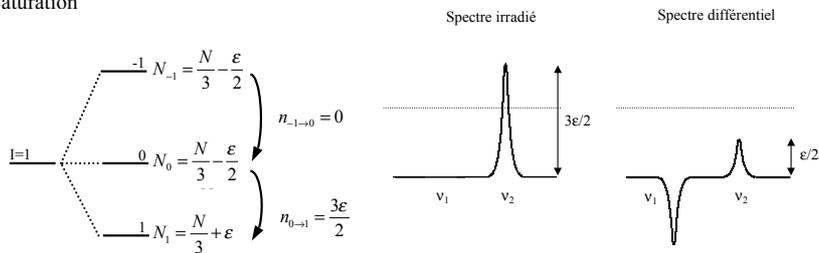
## Calcul des transferts de population lors de séquences POTSY

On étudie une population de  $N$  spins répartis dans un système à 3 niveaux selon la loi de Boltzman.  $N_i$  étant la population du niveau  $i$ . On peut faire de type de techniques POTSY suivant l'impulsion d'irradiation utilisée. Avec une impulsion  $\pi/2$  on va saturer une des transitions, avec une impulsion  $\pi$  on va faire une inversion de population entre deux des niveaux. La technique de POTSY par inversion à alors pour avantage d'obtenir un signal différentiel de plus grande amplitude.

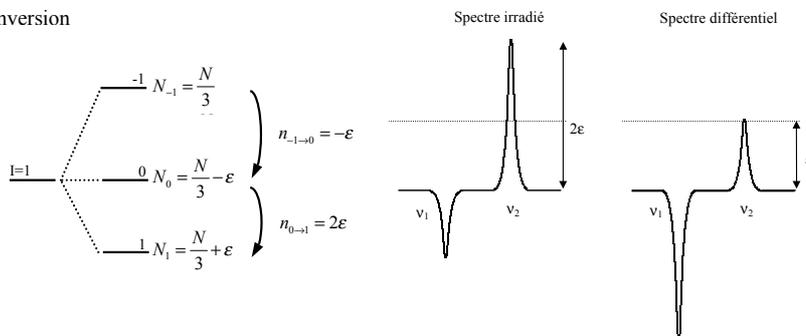
- Spectre de référence



- Saturation



- Inversion



# Données cristallographiques

## Bibliographic data

## CuHpCl

### Crystal data

Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1 21/c 1 (no. 14)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.4060 Å <i>b</i> = 11.4540 Å <i>c</i> = 12.6050 Å $\beta$ = 115.01 °
Cell volume	1754.04 Å <sup>3</sup>
Density, calculated	1.777 g/cm <sup>3</sup>

### Atomic coordinates

Atom	Wyck.	x	y	z
Cu1	4e	0.16545	-0.11721	0.19961
Cu2	4e	0.34395	0.11374	0.28828
Cl1	4e	0.20130	0.07650	0.10550
Cl2	4e	0.31770	-0.08870	0.37370
Cl3	4e	0.04270	-0.04600	0.26150
Cl4	4e	0.48080	0.06760	0.23870
N1	4e	0.25310	-0.22360	0.14560
N2	4e	0.05090	-0.18750	0.05320
N3	4e	0.23780	0.19670	0.33620
N4	4e	0.44380	0.19130	0.43780
C1	4e	0.21640	-0.20310	0.02000
C2	4e	0.09170	-0.18260	-0.03770
C3	4e	0.02890	-0.30750	0.07900
C4	4e	0.12100	-0.38950	0.09560
C5	4e	0.23390	-0.34590	0.17390
C6	4e	0.27160	0.17490	0.46210
C7	4e	0.39800	0.17220	0.52500
C8	4e	0.45130	0.31710	0.41350
C9	4e	0.34610	0.38200	0.39110
C10	4e	0.24010	0.32250	0.30760
H1	4e	0.34100	-0.20900	0.18800
H2	4e	-0.02600	-0.14100	0.02000
H3	4e	0.15400	0.16700	0.29100
H4	4e	0.52600	0.15700	0.47500
H5	4e	0.25800	-0.12700	0.00800
H6	4e	0.23600	-0.27800	-0.02000
H7	4e	0.05200	-0.24900	-0.10300
H8	4e	0.07400	-0.09800	-0.07900
H9	4e	0.01700	-0.30600	0.15900
H10	4e	-0.04500	-0.33900	0.00800
H11	4e	0.10700	-0.47000	0.13200
H12	4e	0.11900	-0.40700	0.01100
H13	4e	0.29400	-0.40300	0.16500
H14	4e	0.24300	-0.34800	0.26300
H15	4e	0.24100	0.24300	0.49900
H16	4e	0.23900	0.09200	0.47300
H17	4e	0.42400	0.08800	0.56600
H18	4e	0.42700	0.24000	0.59100
H19	4e	0.51800	0.35600	0.48800
H20	4e	0.46800	0.32500	0.33700
H21	4e	0.34200	0.39300	0.47400
H22	4e	0.35000	0.46600	0.35500
H23	4e	0.23400	0.32900	0.22000
H24	4e	0.17100	0.36600	0.31300

**Bibliographic data****MMCuHpCl****Crystal data**

Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> b c a (no. 61)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.6300 Å <i>b</i> = 12.4150 Å <i>c</i> = 26.6360 Å
Cell volume	3845.88 Å <sup>3</sup>
Density, calculated	1.718 g/cm <sup>3</sup>

**Atomic coordinates**

Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z
Cu1	+2	8c	0.60310	0.12410	0.16200
Cu2	+2	8c	0.38000	0.11690	0.07911
Cl1	-1	8c	0.40620	0.22000	0.14960
Cl2	-1	8c	0.56910	0.00280	0.09540
Cl3	-1	8c	0.45520	0.24080	0.02530
Cl4	-1	8c	0.56590	0.00440	0.22240
N1	+0	8c	0.67950	0.23450	0.20740
N2	+0	8c	0.68330	0.21720	0.11100
N3	+0	8c	0.30890	0.04200	0.01970
N4	+0	8c	0.27380	0.00860	0.11370
C1	+0	8c	0.66500	0.34300	0.18240
C2	+0	8c	0.80700	0.18400	0.11210
C3	+0	8c	0.66800	0.33000	0.12580
C4	+0	8c	0.86580	0.21900	0.15930
C5	+0	8c	0.19100	0.08400	0.01280
C6	+0	8c	0.28400	-0.00900	0.16420
C7	+0	8c	0.80500	0.20200	0.20820
C8	+0	8c	0.31000	-0.07400	0.03030
C9	+0	8c	0.15000	0.05100	0.10630
C10	+0	8c	0.63600	0.24200	0.25900
C11	+0	8c	0.11100	0.04600	0.05340
C12	+0	8c	0.29200	-0.09460	0.08530
H1	+0	8c	0.59400	0.37480	0.19250
H2	+0	8c	0.72800	0.38890	0.19230
H3	+0	8c	0.81100	0.10700	0.11020
H4	+0	8c	0.84600	0.21500	0.08380
H5	+0	8c	0.59600	0.35400	0.11240
H6	+0	8c	0.72900	0.37200	0.11200
H7	+0	8c	0.93980	0.18400	0.16060
H8	+0	8c	0.19500	0.16100	0.01390
H9	+0	8c	0.16300	0.06100	-0.01930
H10	+0	8c	0.22800	-0.06200	0.17450
H11	+0	8c	0.36000	-0.03400	0.17170
H12	+0	8c	0.27000	0.05700	0.18180
H13	+0	8c	0.84400	0.24200	0.23380
H14	+0	8c	0.81000	0.12600	0.21570
H15	+0	8c	0.24800	-0.10700	0.01180
H16	+0	8c	0.38200	-0.10400	0.01990
H17	+0	8c	0.09800	0.01000	0.12680
H18	+0	8c	0.14800	0.12500	0.11670
H19	+0	8c	0.67900	0.29600	0.27650
H20	+0	8c	0.55600	0.26100	0.25860
H21	+0	8c	0.64500	0.17400	0.27560
H22	+0	8c	0.04200	0.08900	0.05040
H23	+0	8c	0.35900	-0.13010	0.09840
H24	+0	8c	0.22600	-0.13990	0.08980
H25	+0	8c	0.87770	0.29600	0.15610
H26	+0	8c	0.09600	-0.02700	0.04580
H27	+0	8c	0.65520	0.20880	0.07910
H28	+0	8c	0.34950	0.05190	-0.01020

Bibliographic data**DMCuHpCl**Crystal data

Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 1 21/n 1 (no. 14)
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.0500 Å <i>b</i> = 8.2800 Å <i>c</i> = 11.7800 Å
Cell volume	1073.70 Å <sup>3</sup>
Density, calculated	1.625 g/cm <sup>3</sup>

Atomic coordinates

Atom	Ox.	Wyck.	x	y	z
Cu1	+2	4e	0.09540	0.15270	0.44930
Cl1	-1	4e	-0.10820	0.14980	0.47450
Cl2	-1	4e	0.06130	0.15960	0.25710
N1	+0	4e	0.28080	0.16200	0.44520
N2	+0	4e	0.14750	0.27020	0.60070
C1	+0	4e	0.18040	0.43770	0.56530
C2	+0	4e	0.29510	0.44950	0.51130
C3	+0	4e	0.05770	0.28400	0.68470
C4	+0	4e	0.33370	0.11920	0.56140
C5	+0	4e	0.31350	0.33120	0.41570
C6	+0	4e	0.25500	0.17910	0.65210
C7	+0	4e	0.32960	0.04900	0.36220
H1	+0	4e	0.11710	0.47570	0.51170
H2	+0	4e	0.18590	0.50450	0.63210
H3	+0	4e	0.09240	0.34000	0.75100
H4	+0	4e	-0.01140	0.34200	0.65140
H5	+0	4e	0.03260	0.17800	0.70620
H6	+0	4e	0.34070	0.00380	0.56700
H7	+0	4e	0.41290	0.16710	0.57400
H8	+0	4e	0.39710	0.33300	0.39930
H9	+0	4e	0.26290	0.36420	0.34940
H10	+0	4e	0.30230	0.24940	0.70340
H11	+0	4e	0.22740	0.08840	0.69360
H12	+0	4e	0.41620	0.06000	0.36490
H13	+0	4e	0.30940	-0.06000	0.38130
H14	+0	4e	0.29440	0.07400	0.28680
H15	+0	4e	0.36040	0.43320	0.56990
H16	+0	4e	0.29990	0.55640	0.48130



# Bibliographie

- [Abragam 61] A. Abragam, "Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961).
- [Affleck 91] I. Affleck, Phys. Rev. B, **43**, 3215 (1991).
- [Affleck 99] I. Affleck and M. Oshikawa, Phys. Rev. B, **60**, 1038 (1999).
- [Asano 00] T. Asano *et al.*, Phys. Rev. Lett., **84**, 5880 (2000).
- [Azuma 94] M. Azuma *et al.*, Phys. Rev. Lett., **73**, 3463 (1994).
- [Beemann 68] P. Beeman and P. Pincus, Phys. Rev., **166**, 359 (1968).
- [Bitter 36] F. Bitter, Rev. Sci. Instr., 486 (1936).
- [Bonner 83] J.C. Bonner *et al.*, Phys. Rev. B, **27**, 248 (1983).
- [Boucher 96] J.-P. Boucher and L.P. Regnault, J. Phys. I (Paris), **6**, 1939 (1996).
- [Cabra 97] D.C. Cabra *et al.*, Phys. Rev. B, **55**, 6241 (1997).
- [Calemczuk 99] R. Calemczuk *et al.*, Eur. Phys. J. B, **7**, 171 (1999).
- [Chaboussant 97a] G. Chaboussant *et al.*, Phys. Rev. Lett., **79**, 925 (1997).
- [Chaboussant 97b] G. Chaboussant *et al.*, Phys. Rev. B, **55**, 3046 (1997).
- [Chaboussant 97c] G. Chaboussant, thèse de l'université J. Fourier, Grenoble (1997).
- [Chaboussant 98a] G. Chaboussant *et al.*, Euro. Phys. J. B, **6**, 167 (1998) .
- [Chaboussant 98b] G. Chaboussant *et al.*, Phys. Rev. Lett., **80**, 2713 (1998).
- [Chiari 90] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, and P. F. Zanazzi, Inorg. Chem., **29**, 1172(1990).
- [Chiba 91] M. Chiba, Y. Ajiro, H. Kikuchi, T. Kubo and T. Morimoto, Phys. Rev. B, **44**, 2838 (1991).
- [Chitra 97] R. Chitra, T. Giamarchi, Phys. Rev. B, **55**, 5816 (1997).
- [Christ 94] P. Christ, W. Biberacher, H. Müller and K. Andres, Solid State Com., Vol. **91**, p. 451 (1994).
- [Clark 95] W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch, P. Ségransan, Rev. Sci. Instr., **66**, p. 2453 (1995).
- [Dagotto 96] E. Dagotto and T. M. Rice, Science, **271**, 618 (1996).
- [Dagotto 99] E. Dagotto, Rep. Prog. Phys, **62**, 1525 (1999).

- [Dender 97] D. C. Dender *et al.*, Phys. Rev. Lett., **79**, 1750 (1997).
- [Desplanches 02] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea and S. Alvarez, J. Am. Chem. Soc., **124**, 5197 (2002).
- [Enderle 00a] M. Enderle *et al.*, Physica B, **276-278**, 560 (2000)
- [Enderle 00b] M. Enderle *et al.*, Experimental report (Proposal *n*<sup>o</sup> PHY-02-218a), BENSC (Berlin Neutron Scattering Center) (2000).
- [Fagot-Revurat 98] Y. Fagot-Revurat, thèse de l'université J. Fourier, Grenoble (1998).
- [Fujiwara 93] N. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. B, **47**, 11860 (1993).
- [Giamarchi 99] T. Giamarchi, A. M. Tsvelik, Phys. Rev. B, **59**, 11398 (1999).
- [Goldman 70] M. Goldman, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford University Press (1970).
- [Grenier 04] B. Grenier *et al.*, cond-mat/0403215 (2004).
- [Haase 98] J. Haase, N. J. Curro, R. Stern and C. P. Slichter, Phys. Rev. Lett., **81**, 1489 (1998).
- [Hagiwara 00] M. Hagiwara *et al.*, Phys. Rev. B, **62**, 1051 (2000).
- [Haldane 83a] F. Haldane, Phys. Lett. A, **93**, 464 (1983).
- [Haldane 83b] F. Haldane, Phys. Rev. Lett., **50**, 1153 (1983).
- [Hammar 96] P. Hammar and D. Reich, J. Appl. Phys., **79**, 5392 (1996).
- [Hammar 98] P. R. Hammar *et al.*, Phys. Rev. B, **57**, 7846 (1998).
- [Henkens 78] L.S.J.M. Henkens, T.O. Klaassen et N.J. Poulis, Physica B, **94**, 27 (1978).
- [Herpin 68] A. Herpin, Théorie du magnétisme, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Presses Universitaires de France (1968).
- [Hone 74] D. Hone, C. Scherer, et F. Borsa, Phys. Rev. B, **9**, 965 (1974).
- [Honecker 00] A. Honecker, F. Mila and M. Troyer, Eur. Phys. J. B., **15**, 227 (2000).
- [Horvatić 99] M. Horvatić *et al.*, Phys. Rev. Lett., **83**, 420 (1999).
- [Inagaki 03] Y. Inagaki, PH. D. Thesis, Graduate school of science, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan (2003).
- [Ising 25] E. Ising, Z. Phys., **31**, 253 (1925).
- [Kageyama 99] H. Kageyama *et al.*, Phys. Rev. Lett., **82**, 3168 (1999).
- [Kobayashi 92] T. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **61**, 1772 (1992).
- [Kodama 02a] K. Kodama *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter, **14**, 319 (2002).
- [Kodama 02b] K. Kodama *et al.*, Science, **298**, 395 (2002). (2004)
- [Kodama 03a] K. Kodama, *unpublished*, (2003).

- [Kodama 03b] K. Kodama, to appears in the proceedings of ICM 2003, J. M. M. Mat., ROMA (2003).
- [Kodama 04] K. Kodama *et al.*, soumis à Phys. Rev. Lett.(2004)
- [Kohgi 01] M. Kohgi *et al.*, Phys. Rev. Lett., **86**, 2439 (2001).
- [Köppen 99] M. Köppen *et al.*, Phys. Rev. Lett., **82**, 4548 (1999).
- [Lu 91] W. Lu *et al.*, Phys. Rev. Lett., **67**, 3716 (1991).
- [Lhuillier 01] C. Lhuillier and G. Misguich, High Magnetic Fields : Application in Condensed Matter and Spectroscopy, eds C. Berthier, L.-P. Levy and G. Martinez, LNP **595** Springer Verlag, 161 (2001).
- [Majumdar 96] C. K. Majumdar and D. K. Gosh, J. Math. Phys., **10**, 1388 (1996).
- [Matsumoto 04] M. Matsumoto, B. Normand, T. M. Rice and M. Sigrist, Phys. Rev. B, **69**, 054423 (2004).
- [Mayaffre 00] H. Mayaffre *et al.*, Phys. Rev. Lett., **85**, 4795 (2000).
- [Mila 98] F. Mila, Eur. Phys. J. B, **6**, 201 (1998).
- [Mila 00] F. Mila, Eur. Jour. Phys. B, **21**, 499 (2000).
- [Miyahara 03] S. Miyahara and K. Ueda, J. Phys. : Condens. Matter, **15**, 327 (2003).
- [Miyahara 04] S. Miyahara *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter, **16**, 911 (2004).
- [Momoi 00] T. Momoi and K. Totsuka, Phys. Rev. B, **59**, 11298 (1999).
- [Moriya 56] T. Moriya, Prog. Theor. Phys., **16**, 23 (1956).
- [Moriya 60] T. Moriya, Phys. Rev., **120**, 91 (1960).
- [Nagata 97] T. Nagata *et al.*, Physica C, **282-87**, 153 (1997).
- [Nagaosa 98] N. Nagaosa, S. Murakami, J. of Phys. Soc. of Jap., **67**, 1876 (1998).
- [Nikuni 00] T. Nikuni, M. Oshikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **84**, 5868 (2000).
- [Nohadani 03] O. Nohadani, S. Wessel, B. Normand and S. Haas, cond-mat/0307126.
- [Normand 00] B. Normand, Acta Physica Polonica B, **31**, 12 (2000).
- [Ohta 99] H. Ohta *et al.*, J. of Phys. Soc. of Jap., **68**, 732 (1999).
- [Onsager 44] L. Onsager, Phys. Rev., **65**, 117 (1944).
- [Onsager 49] L. Onsager, Nuov. Cimento Suppl., **6**, 261 (1949).
- [Onizuka 00] K. Onizuka *et al.*, J. of Phys. Soc. of Jap., **69**, 1016 (2000).
- [Oosawa 99] A. Oosawa *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter, **11n** 265 (1999).
- [Oshikawa 97a] M. Oshikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **78**, 1984 (1997).
- [Oshikawa 97b] M. Oshikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **79**, 2883 (1997).
- [Oshikawa 99] M. Oshikawa and I. Affleck, Phys. Rev. Lett., **82**, 5136 (1999).

- [Oshikawa 00] M. Oshikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **84**, 1535 (2000).
- [Palme 93] W. Palme *et al.*, Int. J. Mod. Phys., **B7**, 1016 (1993).
- [Pobell 96] F. Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [Regnault 90] L.-P. Regnault and J. Rossat-Mignod : in *Phase transitions in quasi two-dimensional planar magnets*, ed. L. J. D. Jongh (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands), 271 (1990).
- [Regnault 94] L.-P. Regnault *et al.*, Phys. Rev. B, **50**, 9174 (1994).
- [Renard 87] J.-P. Renard *et al.*, Europhys. Lett., **3**, 949 (1987).
- [Rice 01] M. Rice, High Magnetic Fields : Application in Condensed Matter and Spectroscopy, eds C. Berthier, L.-P. Levy and G. Martinez, LNP **595** Springer Verlag, 141 (2001).
- [Rodriguez 99] M. Rodriguez *et al.*, Inorg. Chem., **38**, 2328 (1999).
- [Rodriguez 00] M. Rodriguez *et al.*, Polyhedron, **19**, 2483 (2000).
- [Rüegg 03] Ch. Rüegg *et al.*, Nature, **423**, 62 (2003).
- [Sakai 94] T. Sakai and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn, **63**, 867 (1994).
- [Shastry 81] B. Shastry and B. Sutherland, Physica B, **108**, 1069 (1981).
- [Slichter 90] C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", third edition, Springer-Verlag (1990).
- [Smith 96] M. E. Smith, J. H. Strange, Meas. Sci. Technol. **7**, 449 (1996).
- [Steiner 97] T. Steiner, Chem. Comm., 727 (1997).
- [Stone 02] M. B. Stone *et al.*, Phys. Rev. B, **65**, 064423 (2002).
- [Tachiki 70] M. Tachiki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **28**, 1413 (1970).
- [Taniguchi 95] S. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **64**, 2758 (1995).
- [Thallapally 01] P. Thallapally, A. Nangia, Cryst. Eng. Comm., **27**, 1 (2001).
- [Tsunetsugu 94] H. Tsunetsugu *et al.*, Phys. Rev. B, **49**, 16078 (1994).
- [Uehara 96] M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **65**, 2764 (1996).
- [Wessel 00] S. Wessel, S. Haas, Phys. Rev. B, **62**, 316 (2000).
- [Wessel 01] S. Wessel, M. Olshanii, S. Haas, Phys. Rev. Lett., **87**, 206407 (2001).
- [White 70] White R. M., Quantum theorie of magnetism, Mc Graw Hill(1970).
- [Wood 96a] M. Wood, High Magnetic Fields, Cambridge, MIT Press, Mass (1996).
- [Wood 96b] M. Wood and B. Montymery, Combined Superconducting and Conventional Magnets, Les Champs Magnétiques Intenses, Series **B**, Plenum (1996).
- [Yamauchi 99] T. Yamauchi *et al.*, Phys. Rev. Lett., **83**, 3729 (1999).



## Étude RMN du système de spins quantiques CuHpCl

Cette thèse est consacrée à l'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) des propriétés magnétiques du composé  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  (CuHpCl). Ce système de spins quantiques 1/2 a longtemps été considéré comme une réalisation expérimentale d'un système d'échelles de spins. Son diagramme de phase en fonction du champ magnétique est très riche, avec en particulier un état fondamental liquide de spin en champ nul et deux transition de phase quantique aux champ  $H_{c1}=7.5$  Tesla et  $H_{c2} = 13$  Tesla. Le but premier de cette étude est une clarification de certaines zones de ce diagramme de phases, en particulier la phase basse température comprise entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  qui présente un ordre magnétique tridimensionnel. A travers l'étude d'un composé spécifiquement deutéré, nous avons montré la nature commensurable de cette phase ordonnée et étudié la nature de la transition en fonction de  $H$  et de  $T$ . Mais l'apport principal de cette étude, est la mise en évidence de l'apparition à basse température d'une aimantation transverse alternée due à des interactions anti-symétriques, similaire à celle observée dans d'autres composés liquide de spins tels que NENP ou  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Cette aimantation apparaît pour des champs inférieurs à  $H_{c1}$  et persiste pour  $H > H_{c2}$ . CuHpCl semble être le seul composé à présenter la coexistence de cette aimantation alternée et d'une phase magnétique 3D. Cette aimantation alternée est également observée dans les mesures d'aimantations par couple menées sur ce composé. Enfin, dans le but de comprendre les chemins d'échanges dans CuHpCl, nous avons entrepris un étude préliminaire (RMN et mesures d'aimantation) de composés dérivés (méthylés) de CuHpCl.

## NMR study of the quantum spins system CuHpCl

We present an NMR study of magnetic properties of  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  (CuHpCl). This system of quantum spins 1/2 has been considered for a long time as an experimental realization of a spin ladder system. Its phase diagram under magnetic field is very rich, in particular a spin liquid ground state in zero field and two quantum phase transitions at  $H_{c1}=7.5$  Tesla et  $H_{c2} = 13$  Tesla. The first goal of this study was a clarification of some specific parts of the phase diagram, in particular the low temperature regime between  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , where tridimensional magnetic order sets in. Through the study of a compound deuterated on specific hydrogen bonds, we observed the commensurate nature of this ordered phase. The second-order phase transition was studied as a function of  $H$  and  $T$ . The main result of this study highlights the apparition at low temperature of a staggered transverse magnetisation, due to antisymmetric magnetic interactions, like observed in other spin liquid compounds like NENP or  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . This "anomalous" magnetisation appears for fields below  $H_{c1}$  and persists for  $H > H_{c2}$ . CuHpCl is the first compound where the coexistence of a staggered magnetisation with 3D magnetic order can be observed. We also observed by torque magnetometry anomalous features due to this staggered magnetisation. Last, in order to understand the magnetic exchange pathways in CuHpCl, we also undertook NMR and torque measurements of methylated variants of CuHpCl.