



Nouveaux états quantiques induits sous champ : étude microscopique par résonance magnétique nucléaire de l'azurite

Francesco Aimo

► To cite this version:

Francesco Aimo. Nouveaux états quantiques induits sous champ : étude microscopique par résonance magnétique nucléaire de l'azurite. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY001 . tel-00576286

HAL Id: tel-00576286

<https://theses.hal.science/tel-00576286>

Submitted on 14 Mar 2011

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Francesco Aimo

Thèse dirigée par **Mladen Horvatić**

préparée au sein du **Laboratoire National des Champs
Magnétiques Intenses - CNRS (UPR 3228), UJF, UPS et INSA,**
dans l'**École Doctorale de Physique**

Nouveaux états quantiques induits sous champ : étude microscopique par Résonance Magnétique Nucléaire de l'azurite

Thèse soutenue publiquement le **24 Janvier 2011**,
devant le jury composé de :

M. Pietro Carretta

Professeur, Université de Pavia (Italie) - Rapporteur

M. Andreas Honecker

Docteur, Université de Göttingen (Allemagne) - Membre

M. Mladen Horvatić

Docteur, LNCMI, CNRS, Grenoble (France) - Membre

M. Olivier Isnard

Professeur, Institut Néel / UJF, Grenoble (France) - Président

M. Steffen Krämer

Docteur, LNCMI, CNRS, Grenoble (France) - Membre

Mlle Vesna Mitrović

Professeur, Brown University, Providence, RI, Etats-Unis - Rapporteur



Table des matières

Table des matières	1
1 Les systèmes de spins quantiques	5
1.1 L'Hamiltonien et les interactions	5
1.1.1 L'Hamiltonien de Heisenberg	5
1.1.2 L'interaction de superéchange	6
1.1.3 Nouveaux états fondamentaux	8
1.1.4 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM)	8
1.2 Les dimères de spin quantiques	9
1.2.1 Les dimères de spin isolés	9
1.2.2 Les dimères de spin en interaction	9
1.3 La frustration	10
1.4 Le plateau d'aimantation	11
1.4.1 Les plateaux d'aimantation : une classification	13
2 L'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$: une chaîne de spins frustrés “en diamant”	17
2.1 Le plateau d'aimantation à $1/3$: observation expérimentale	18
2.2 Le plateau d'aimantation à $1/3$: modèle théorique	19
2.2.1 Plateau “quasi-classique” de type (uud)	19
2.2.2 Plateau “quantique” de type (00u)	20
2.3 La structure cristallographique	21
2.3.1 Le système cristallin	22
2.4 Les éléments de symétrie dans le contexte de la RMN	23
2.4.1 La symétrie du plan miroir a - c	23
2.4.2 La symétrie d'inversion	23
2.5 L'azurite : les autres techniques expérimentales	24
2.5.1 L'aimantation en fonction du champ magnétique $M(H)$	25
2.5.2 La susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et la chaleur spécifique $C(T)$	25
2.5.3 La diffusion inélastique de neutron (INS)	28
2.5.4 La magnetostriction	28
2.6 L'azurite : composé frustré ou non frustré ?	29

2.6.1	Controverse sur les couplages J prédits pour l'azurite	30
2.6.2	L'origine physique de l'anisotropie magnétique	33
2.7	L'azurite : composé 1D ou 3D ?	34
3	La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	37
3.1	Le signal RMN	41
3.1.1	La précession libre (FID : free induction decay)	41
3.1.2	Le temps de relaxation spin-spin T_2 : système homogène	41
3.1.3	Le temps de corrélation T_2^* : système inhomogène	42
3.2	Principaux observables par RMN	42
3.2.1	Le spectre RMN	42
3.2.2	Séquence d'écho de spins	42
3.2.3	T_1 temps de relaxation spin-réseau	43
3.2.4	Une mesure RMN de T_2	44
3.2.5	Les balayages en fréquence et en champ magnétique	46
3.3	L'Hamiltonien nucléaire de spin total $\mathcal{H}_{\text{tot}}$	47
3.3.1	Le couplage magnétique hyperfin $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$	48
3.3.2	Le couplage électrique quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$	50
4	Etude RMN du cuivre dans le plateau d'aimantation à 1/3	55
4.1	RMN du cuivre à $H_{\text{ext}} = 15$ T : mesures en rotation	55
4.1.1	Orientation du crystal	55
4.1.2	Le spectre RMN du cuivre	56
4.1.3	Traitement des données RMN du cuivre	57
4.1.4	Analyse des spectres RMN du cuivre	60
4.1.5	Détermination de la polarisation de spin de cuivre	65
4.1.6	Le couplage hyperfin transféré	69
4.1.7	La configuration de spin du plateau à 1/3	70
4.2	RMN du cuivre à $H_{\text{ext}} = 17 - 28$ T : mesures en fonction du champ	72
4.2.1	Le choix du balayage en champ magnétique	72
4.2.2	Spectres RMN du cuivre en fonction du champ magnétique	73
4.2.3	Détermination précise du champ hyperfin	74
4.2.4	Le champ hyperfin total est indépendant du champ magnétique externe	77
5	Etude RMN du proton à la sortie du plateau à 1/3	79
5.1	Préparation technique aux expériences RMN à haut champ magnétique	79
5.1.1	Positionnement de l'échantillon	80
5.1.2	Calibration du champ magnétique	81
5.2	Mesures de T_1 à la fin du plateau à 1/3 à 0.6 K	82
5.3	Spectres RMN du proton à $T = 0.6$ K entre $H_{\text{ext}} = 31$ T et $H_{\text{ext}} = 34$ T	84

5.3.1	Procédure pour la correction des spectres RMN	84
5.3.2	Optimisation du signal RMN du proton	86
5.4	Recherche d'un mini-plateau hypothétique à $2/3$	88
5.4.1	Impossibilité de faire des mesures de T_1 au-dessus du plateau à $1/3$	88
5.4.2	Mesures de T_2 autour de $H_{\text{real}} = 32.69$ T	89
5.5	Spectres RMN du proton à $T = 1.2$ K entre 30.62 T et 31.52 T	91
5.5.1	Estimation du champ critique $H_{c2}(1.2\text{ K})$	91
6	Plateau à $2/3$ au-dessus du plateau à $1/3$?	95
6.1	Dédoublage symétrique de la raie RMN : ordre IC ou AF ?	95
6.1.1	Etude théorique : plateau à $2/3$?	96
6.1.2	Comparaison des spectres avec des ajustements IC et AF	97
6.1.3	Séparation des raies RMN : analyse spectrale quantitative	98
6.2	Séparation des raies RMN du proton : interprétation	100
6.2.1	Champ dipolaire électron-noyau : cas général	100
6.2.2	Interaction dipolaire électron-noyau : prédiction pour l'azurite	100
6.2.3	Discussion des résultats : l'absence du plateau à $2/3$	104
7	Conclusion générale	107
	Liste des publications	109
	Bibliographie	111
	Remerciements	117

Chapitre 1

Les systèmes de spins quantiques

1.1 L'Hamiltonien et les interactions

1.1.1 L'Hamiltonien de Heisenberg

Les **systèmes de spins quantiques** sont des cristaux isolants où les spins électroniques sont localisés sur un réseau régulier. Les spins électroniques interagissent entre eux par les couplages d'échange J_{ij} à travers le recouvrement de leurs fonctions d'onde électronique. L'énergie d'interaction de cet ensemble de spins est décrite par le Hamiltonien effectif de **Heisenberg** :

$$\mathcal{H}_{\text{Heis}} = \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (1.1)$$

L'Hamiltonien de Heisenberg est isotrope (dans l'espace des spins) ; la présence de produits scalaires assure la symétrie par rotation de tous les spins autour de n'importe quel axe. Comme exemple de réseau unidimensionnel de spins on a la chaîne de spins (figure 1.1a) où le couplage dominant J est le long de la chaîne et l'échelle de spins (i.e. deux chaînes de spins couplées) (figure 1.1b) définie par les couplages le long des barreaux $J_{\perp}$ et le long des deux chaînes $J_{\parallel}$. En réalité nous allons avoir des systèmes quasi-1D, dans lesquels tous les autres couplages peuvent être négligés $J_{3D} \ll J, J_{\parallel}, J_{\perp}$.

La figure 1.2 montre les deux types de configuration possibles pour deux spins électroniques voisins. Le couplage d'échange dit antiferromagnétique ($J_{ij} > 0$) va orienter les deux spins de façon antiparallèle (figure 1.2a) pour minimiser leur énergie d'interaction (1.1). Le couplage d'échange dit ferromagnétique ($J_{ij} < 0$) va orienter, au contraire, les deux spins de façon parallèle (figure 1.2b) toujours pour que leur énergie d'interaction (1.1) soit minimisée.

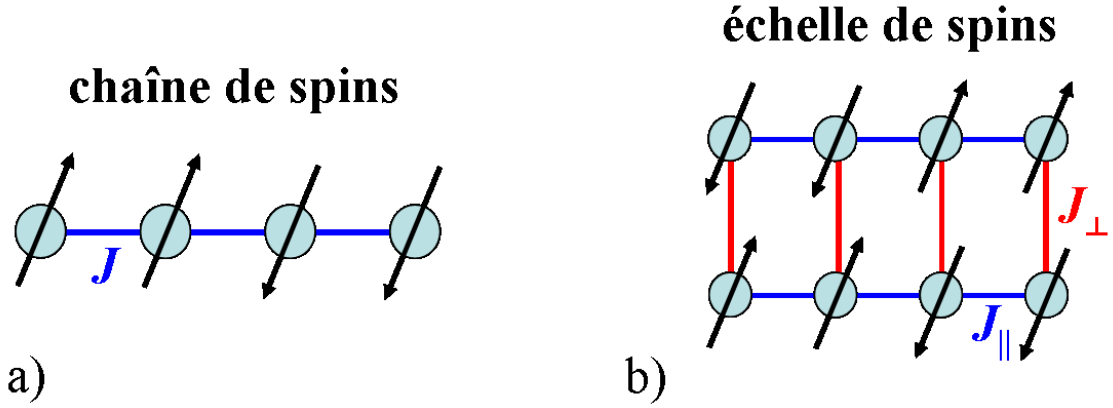


Figure 1.1: Exemple de systèmes de spins quantiques unidimensionnels électroniques : a) Chaîne de spins où le couplage dominant J entre deux spins voisins est le long de la chaîne. b) Echelle de spins formée par deux chaînes de spins couplées.

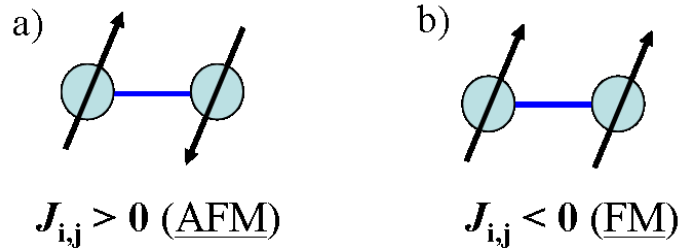


Figure 1.2: a) Configuration de spins antiferromagnétique avec $J_{ij} > 0$. b) Configuration de spins ferromagnétique avec $J_{ij} < 0$.

1.1.2 L'interaction de superéchange

Dans un isolant, l'interaction d'échange décroît exponentiellement avec la distance entre les spins localisés car elle dépend du recouvrement des orbitales. On peut donc se limiter à des interactions uniquement entre les spins premiers voisins. Dans un composé isolant magnétique l'interaction est due à un mécanisme dit de **superéchange** [1], proposé pour la première fois par Kramers [2]. Le superéchange est défini comme l'interaction d'échange indirecte entre les deux cations magnétiques les plus proches à travers l'anion intermédiaire non-magnétique (à la différence de l'échange direct). En prenant comme exemple le cas des oxydes de cuivre [3], ce mécanisme est basé sur le recouvrement entre les fonctions d'onde $3d$ de l'ion magnétique Cu^{2+} et la fonction d'onde $2p$ de l'ion non-magnétique intermédiaire O^{2-} (figure 1.3a). La conséquence de cette hybridation est que les électrons des orbitales d et p ne sont plus localisés sur l'ion. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les deux cations Cu^{2+} dépend fortement de l'orientation respective des

spins des deux électrons d .

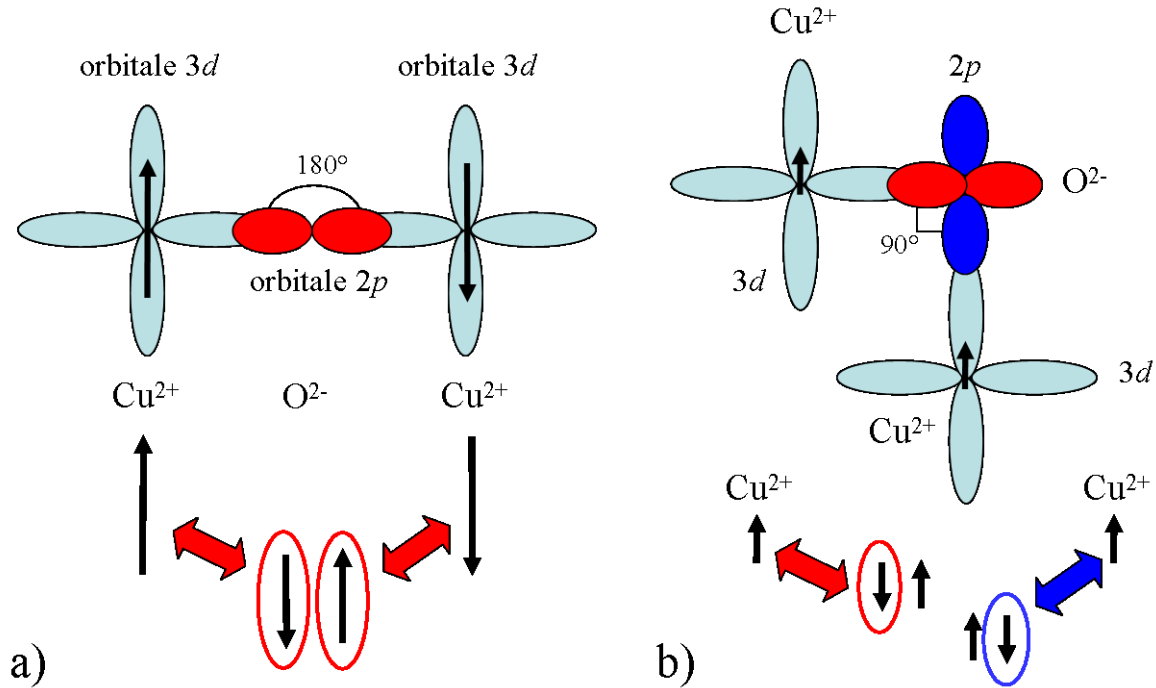


Figure 1.3: Mécanisme de superéchange entre les orbitales $3d$ de Cu^{2+} à moitié pleine [3]. a) L'orbitale $2p$ de l'anion non-magnétique O^{2-} orienté le long de l'axe $\text{Cu}-\text{Cu}$ s'hybride avec les orbitales $3d$ des cations magnétiques Cu^{2+} . Tous les deux électrons de O^{2-} peuvent se délocaliser sur chacun des deux cations Cu^{2+} . Cette configuration d'énergie minimale donne le recouvrement maximale des orbitales et donc un fort couplage antiferromagnétique. b) Les deux cations Cu^{2+} connectés avec l'anion O^{2-} forment un angle de 90° . La délocalisation d'un seul électron p se vérifie pour les deux orbitales $2p$ orthogonales entre eux. L'impossibilité de se superposer implique, par la première règle de Hund, un couplage ferromagnétique assez faible.

Les règles de Goodenough-Kanamori

A travers les règles semi-empiriques de **Goodenough-Kanamori** [4], [5], [6], [7], [8], [9] il est possible de prévoir le signe des interactions de superéchange sur la base de la géométrie du réseau (i.e. l'angle de liaison $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ pour les oxydes de cuivre) et suivant le niveau de remplissage électronique des orbitales des cations qui se recouvrent. Les règles de Goodenough-Kanamori établissent, sur la base du principe d'exclusion de Pauli, que l'interaction de superéchange est antiferromagnétique si les orbitales des cations superposant sont moitié remplies, mais il est ferromagnétique si le couplage se fait entre

une orbitale pleine (ou demi pleine) et une orbitale à moitié pleine (ou vide). Si les orbitales sont orthogonales entre eux alors il n'y a pas de recouvrement et le couplage est ferromagnétique d'après la première règle de Hund qui stipule que, pour les ions libres, le plus bas niveau en énergie est celui qui maximise la valeur totale de spin. La figure 1.3 montre deux géométries de réseau différentes suivant l'angle de liaison Cu-O-Cu qui couple les orbitales des cations Cu^{2+} à moitié pleine : $\angle \text{Cu-O-Cu} = 180^\circ$ avec un couplage antiferromagnétique fort de l'ordre de 1500-2000 K [10] (figure 1.3a) et $\angle \text{Cu-O-Cu} = 90^\circ$ avec un couplage ferromagnétique faible de l'ordre de -100 K [10] (figure 1.3b). Nous allons nous intéresser à un système où le couplage est antiferromagnétique et de faible valeur $J \sim 10$ K, comparable avec l'énergie de Zeeman des spins dans un champ magnétique accessible, de l'ordre de 10 T. Dans les systèmes basés sur la liaison Cu-O-Cu, ceci correspond à des angles $\angle \text{Cu-O-Cu}$ à proximité de 90° .

1.1.3 Nouveaux états fondamentaux

Les systèmes de spins quantiques sont caractérisés par une basse valeur de spin (comme par exemple les ions du cuivre Cu^{2+} qui possèdent un spin $S = 1/2$), un couplage antiferromagnétique (le superéchange Cu-O-Cu) et une basse dimensionnalité ($J_{3D} \ll J_{ij}$). Dans les systèmes de spin quantiques les phases classiques du magnétisme comme le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme de Néel peuvent être déstabilisées par les fortes fluctuations quantiques qui dominent près de $T = 0$ K. On considère l'exemple simple de l'interaction antiferromagnétique entre deux spins $S = 1/2$. Dans les systèmes classiques l'état fondamental est l'état antiferromagnétique de Néel, tandis que dans les systèmes quantiques l'état fondamental est le mélange quantique des deux "états de Néel", i.e. l'état singulet. Tandis que dans les deux cas l'aimantation totale est zéro, la différence fondamentale se voit très facilement dans la polarisation de chacun des deux spins de dimère : elle est forte dans le cas classique et zéro pour un singulet quantique. Notons que la valeur de la polarisation locale est accessible par la RMN.

C'est surtout la basse dimensionnalité ($d < 3$) qui peut induire des fortes fluctuations quantiques à $T = 0$ K et donc de nouveaux états fondamentaux.

1.1.4 L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM)

Le couplage spin-orbite peut induire un nouveau couplage d'échange entre deux spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$, l'interaction de **Dzyaloshinskii-Moriya** (DM) [11], [12] :

$$\mathcal{H}_{i,j}^D = \vec{D}_{i,j} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j. \quad (1.2)$$

A la différence de l'Hamiltonien de Heisenberg (équation 1.1) le terme Dzyaloshinskii-Moriya est anisotrope (à cause de la présence de produits vectoriels) et antisymétrique. La présence de ces termes a comme effet, dans les composés isolants qui s'ordonnent

antiferromagnétiquement, de briser la colinéarité des spins en générant un faible ferromagnétisme. L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (1.2) existe seulement s'il n'y a pas de centre d'inversion entre les deux sites, comme nous allons le démontrer par absurde [3] dans la suite.

D'après les propriétés du produit vectoriel on peut écrire :

$$\mathcal{H}_{i,j}^D = -\mathcal{H}_{j,i}^D. \quad (1.3)$$

On suppose qu'il existe un centre d'inversion entre les deux sites où les deux spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ sont localisés. Les deux sites deviennent alors équivalents et par symétrie d'inversion :

$$\mathcal{H}_{j,i}^D = \mathcal{H}_{i,j}^D, \quad (1.4)$$

ce qui entraîne que :

$$\mathcal{H}_{i,j}^D = -\mathcal{H}_{i,j}^D \implies \mathcal{H}_{i,j}^D = 0 \quad (1.5)$$

Vu que les spins ne sont pas nuls la condition (1.5) est satisfaite si $\vec{D}_{i,j} = 0$. On peut alors conclure que la présence d'un centre d'inversion entre deux sites équivalents empêche l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya.

1.2 Les dimères de spin quantiques

Le cas le plus simple d'interaction entre deux spins électroniques est le dimère de spins qui sont couplés antiferromagnétiquement par le couplage d'échange $J_\perp$ (figure 1.4).

1.2.1 Les dimères de spin isolés

La figure 1.4a montre le schéma de l'énergie et de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe pour le modèle des dimères de spin $S = 1/2$ isolés et couplés de façon antiferromagnétique par $J_\perp > 0$. A champ nul l'état fondamental correspond au singulet et l'état excité aux états triplet dégénérés. Le couplage $J_\perp$ correspond au gap de spin à $H_{\text{ext}} = 0$. L'application d'un champ magnétique externe $H_{\text{ext}} \neq 0$ lève la dégénérescence des triplets par couplage Zeeman et ferme le gap au champ critique H_c quand le niveau le plus bas en énergie des triplets est dégénéré avec le singulet. Pour $H_{\text{ext}} \geq H_c$ les triplets sont occupés et l'aimantation bascule dans la saturation M_{sat} .

1.2.2 Les dimères de spin en interaction

La figure 1.4b montre le schéma de l'énergie et de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe pour le modèle des dimères de spin $S = 1/2$ en interaction faible (où le

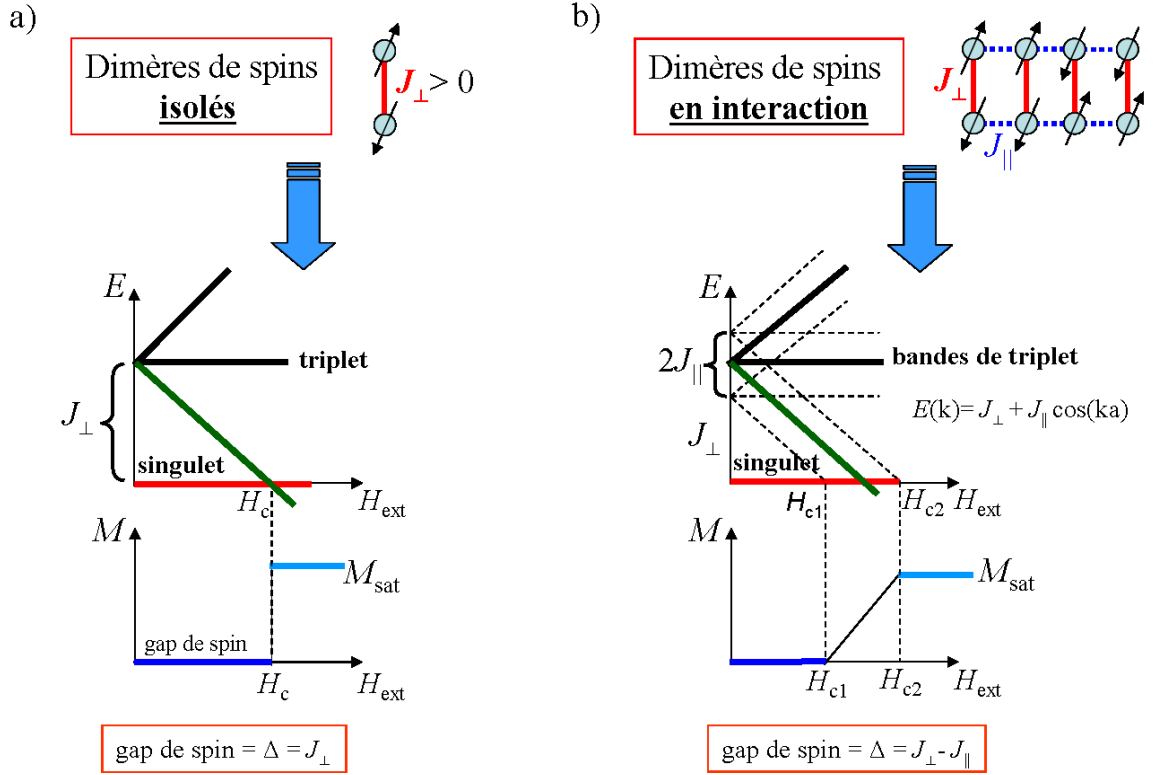


Figure 1.4: L'énergie et l'aimantation en fonction du champ magnétique externe : a) Les dimères de spin $S = 1/2$ isolés et couplés de façon antiferromagnétique ($J_{\perp} > 0$). b) Les dimères de spins $S = 1/2$ en interaction faible ($J_{\perp} \gg J_{\parallel}$).

couplage dominant est sur les barreaux $J_{\perp} \gg J_{\parallel}$). L'effet de cette interaction faible entre les dimères est d'élargir les états triplet en bandes de triplet. De manière analogue au cas précédent, la bande des triplets avec le niveau le plus bas en énergie est dégénéré avec le singulet entre deux champs critiques : H_{c1} où les états triplet commencent à être occupés et H_{c2} qui correspond au remplissage complet. Pour $H_{c1} < H_{\text{ext}} < H_{c2}$ l'aimantation augmente progressivement à partir de H_{c1} jusqu'à la saturation à H_{c2} .

1.3 La frustration

Pour expliquer le concept de la **frustration** on considère, comme exemple, le réseau triangulaire de spins montré dans la figure 1.5. Les deux spins de dimère, qui sont couplés entre eux par l'interaction antiferromagnétique dominante ($J_2 > J_1$), interagissent de façon symétrique avec le spin de monomère par le même couplage J_1 . Le spin sur le monomère est donc frustré car il n'arrive pas à minimiser l'énergie en s'orientant de

façon antiferromagnétique simultanément avec les deux spins du dimère. Cette frustration géométrique est basée sur la compétition des couplages antiferromagnétiques qui induit le mécanisme de découplage entre le dimère et le monomère.

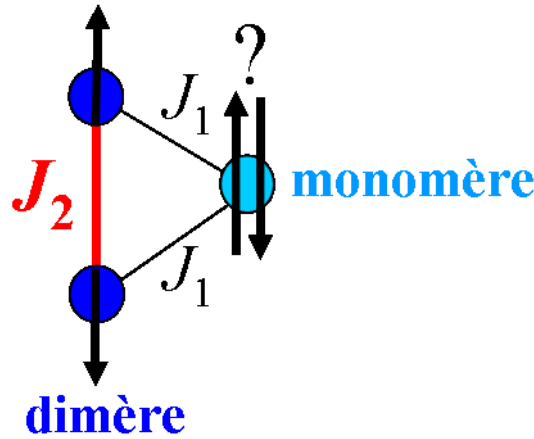


Figure 1.5: La frustration dans un réseau triangulaire de dimères et monomères de spins. Les deux spins de dimère sont couplés par l'interaction antiferromagnétique dominante ($J_2 > J_1$). Le spin de monomère est couplé avec les deux spins de dimère par le même couplage J_1 . Le spin sur le monomère est donc frustré car il n'arrive pas à minimiser l'énergie en s'orientant de façon antiferromagnétique simultanément avec les deux spins du dimère.

1.4 Le plateau d'aimantation

Le composé de l'azurite est modélisé comme une chaîne unidimensionnelle de spins localisés sur un réseau à forme de losange (figure 1.6). A cause de la géométrie triangulaire de sa maille élémentaire l'azurite est un bon candidat pour être un composé frustré. Les couplages d'échange entre le spin du monomère et chacun des deux spins de dimère sont similaires ($J_1 \approx J_3$) et à cause du couplage dominant J_2 les deux spins de dimère forment un état singulet, découplé des monomères, et magnétiquement inerte jusqu'au très fort champ H_{dim} . En regardant le schéma de l'aimantation en fonction du champ externe (figure 1.7) on observe que la montée initiale d'aimantation n'est due qu'à la polarisation des spins de monomère jusqu'à leur saturation à H_{mon} . Entre les deux champs critiques H_{mon} et H_{dim} l'aimantation ne varie pas malgré l'application d'un champ externe. Cette zone est dite **plateau d'aimantation**. Dans le cas de l'azurite on parle du plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation, car ce n'est qu'un des trois sites de cuivre dans la maille élémentaire, le spin de monomère, qui est complètement polarisé par le champ externe. Pour $H_{\text{ext}} > H_{\text{dim}}$ le champ externe arrive à casser les états singulet des spins de dimère

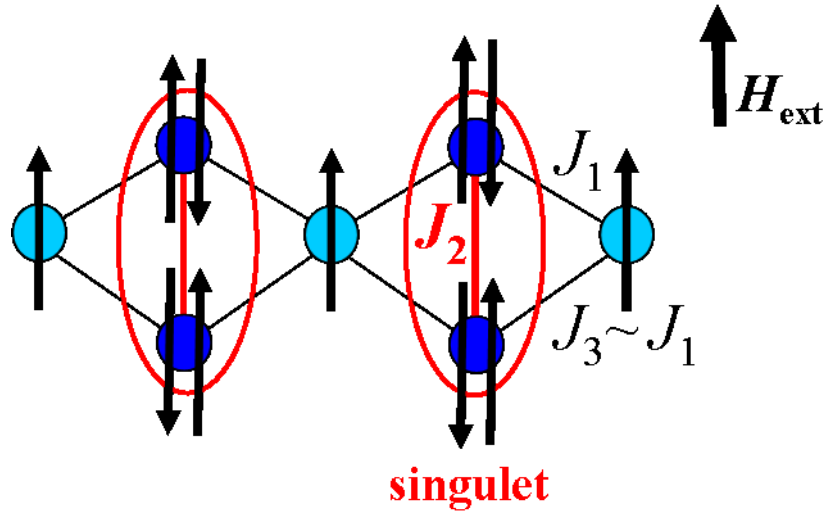


Figure 1.6: Une chaîne unidimensionnelle de spins formant un losange comme dans le composé isolant de l'azurite. A cause du couplage dominant J_2 et la symétrie approximative des couplages $J_1 \approx J_3$ l'azurite est un bon candidat pour être un composé frustré. Les deux spins de dimère forment un état singulet découplé du spin de monomère, qui peut alors être facilement polarisé par un champ magnétique externe.

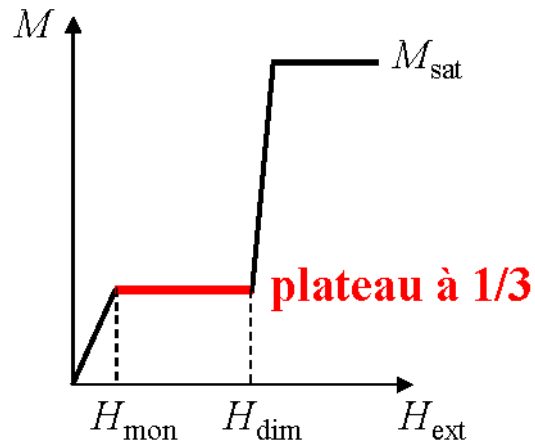


Figure 1.7 : Le plateau d'aimantation à $1/3$ pour $H_{\text{mon}} < H_{\text{ext}} < H_{\text{dim}}$.

et commence à les polariser; l'aimantation augmente de nouveau jusqu'à la saturation totale M_{sat} .

1.4.1 Les plateaux d'aimantation : une classification

Dans ce paragraphe nous discutons les conditions et les critères pour la formation d'un plateau d'aimantation à $T = 0$. Nous allons montrer, avec des exemples, que l'apparition d'un plateau peut avoir une origine soit quantique soit classique.

Le critère d'Oshikawa

En généralisant le théorème de Lieb-Shultz-Mattis (LSM) [13] aussi pour $H_{\text{ext}} \neq 0$, Oshikawa, Yamanaka et Affleck [14] ont démontré que la condition nécessaire pour la formation d'un plateau est le critère d'Oshikawa :

$$n(S - m_{\text{site}}) \in Z, \quad (1.6)$$

où n est le nombre de spin par maille de la structure magnétique, S est la valeur de spin, m_{site} est l'aimantation moyenne par site et Z est l'ensemble des entiers. Ce critère implique alors que M/M_{sat} est une fraction (des entiers). Nombreuses études théoriques [15], [16], [17] ont confirmé que tous les plateaux dans des systèmes unidimensionnels satisfont à cette condition. A la différence du théorème LSM, valable que pour les systèmes unidimensionnels, Oshikawa [18] a développé une approche différente pour démontrer que le critère d'Oshikawa est satisfait aussi pour $d > 1$.

Plateau quasi-classique

A $T = 0$ une configuration de spins classiques peut être à l'origine de la formation d'un plateau d'aimantation. Par exemple, Kubo et Momoi [19] ont montré théoriquement l'existence des plateaux d'aimantation dans un réseau triangulaire à $M/M_{\text{sat}}=1/3$ qui a comme état fondamental une configuration de spin uud (up-up-down) (figure 1.8a) et $M/M_{\text{sat}}=1/2$ pour une configuration uuud (up-up-up-down).

Lhuillier et Misguich [20] ont démontré que si un système de spins classiques possède un plateau d'aimantation alors tous les spins sont nécessairement colinéaires avec le champ magnétique externe. Cela limite les configurations possibles dans la maille élémentaire aux états $u^{n-p}d^p$ avec $n-p$ spins up orientés parallèlement au champ et p spins down orientés anti-parallèlement. Par conséquent, l'aimantation totale par site doit être $M/M_{\text{sat}} = 1 - 2p/n$ où n est le nombre de spins par maille et p un nombre entier. Cette condition est vérifiée pour le plateau à $1/3$ quasi-classique uud pour $n = 3$ et $p = 1$.

Plateau quantique

Contrairement à la configuration classique, un plateau quantique est caractérisé soit par la présence d'un état singulet de spins dans l'état fondamental, soit par une stabilisation par des fluctuations quantiques.

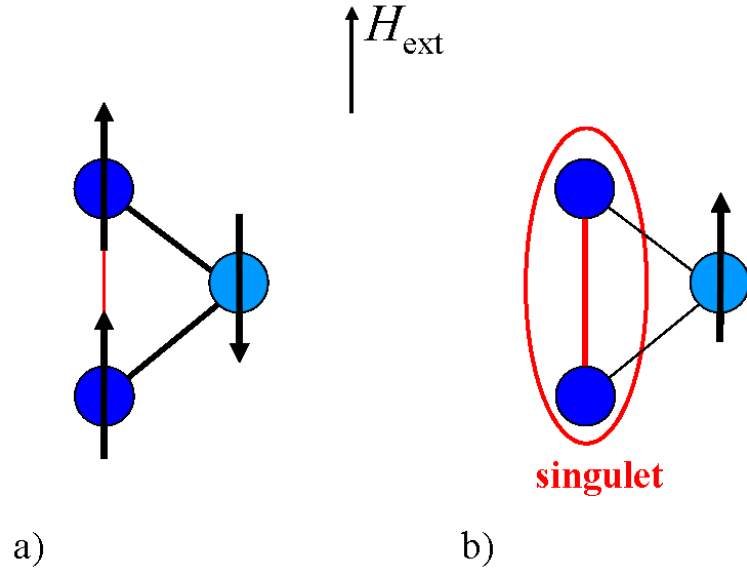


Figure 1.8: Réseau triangulaire de spins électroniques à l'origine du plateau d'aimantation à $1/3$: a) Configuration quasi-classique up-up-down caractérisée par l'arrangement des spins colinéaire au champ externe. b) Configuration quantique 0-0-up caractérisée par l'état singulet des spins de dimère et la polarisation complète du spin de monomère.

Réseau triangulaire de dimères et monomères de spin en interaction frustrée

La figure 1.8b montre, par exemple, la configuration quantique 0-0-up qui est à l'origine du plateau d'aimantation à $1/3$ dans un réseau triangulaire de spins. Comme déjà discuté auparavant, les deux spins de dimère forment un état singulet, tandis que le monomère de spin est complètement polarisé par le champ magnétique externe.

Réseau de dimères de spin en interaction frustrée

La figure 1.9 montre le cas de la frustration dans un réseau 1D de dimères de spins (figure 1.10a). Cette frustration a pour conséquence le découplage entre les dimères, ce qui peut induire le dédoublement de la maille élémentaire.

Dans la figure 1.10a, l'application d'un champ externe a comme effet de produire l'alternance des singulets et triplets dans la maille dédoublée ; ici deux-quart de spins sont complètement polarisés par le champ, ce qui est à l'origine d'un plateau à $1/2$ de l'aimantation à saturation (figure 1.10b). Le mécanisme de formation du plateau est basé sur la brisure de la symétrie de translation. L'énergie cinétique des triplets est fortement réduite par frustration et une cristallisation de Wigner [21] des triplets peut s'établir. Le composé 2D $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, de type Shastry-Sutherland [22], est le seul exemple présentant des plateaux [23], [24] basé sur le mécanisme de cristallisation de Wigner. La superstructure

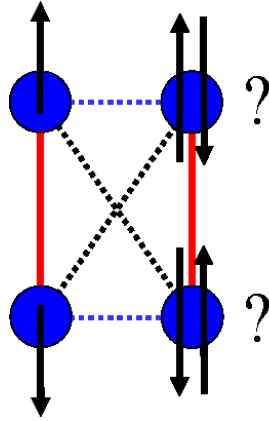


Figure 1.9 : Dimères de spin en interaction frustrée.

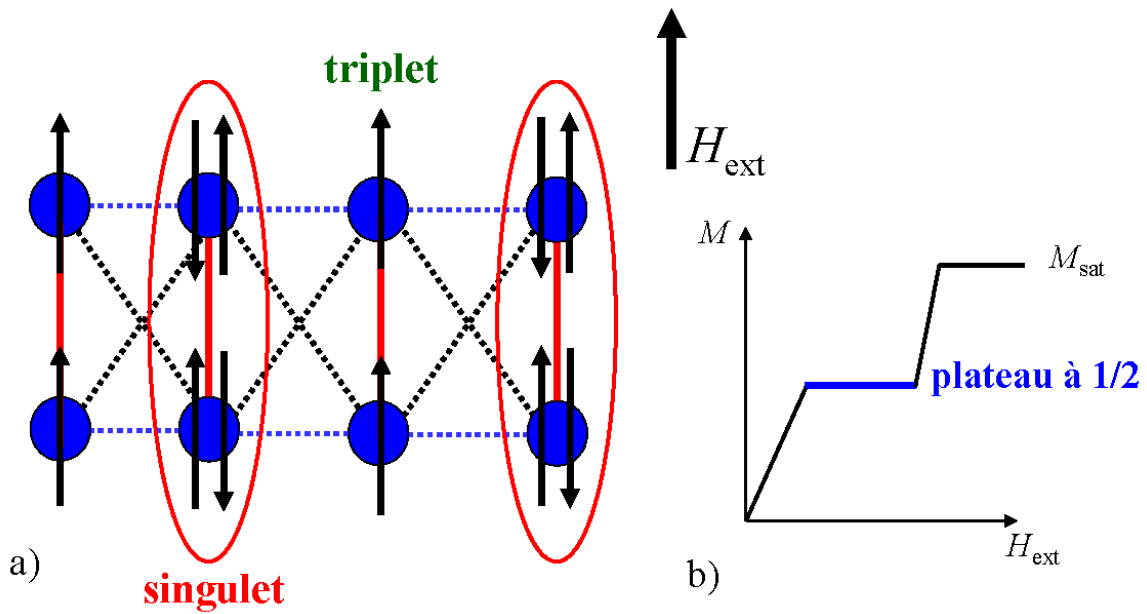


Figure 1.10: a) Le découplage par frustration entre les dimères peut induire sous champ magnétique une configuration de spins basée sur l'alternance des singulets et triplets dans la maille dédoublée. b) Ceci peut être l'origine d'un plateau à 1/2 de l'aimantation à saturation.

magnétique du plateau à $M/M_{\text{sat}} = 1/8$ dans ce composé a été déterminée par la RMN [25].

Chapitre 2

L'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$: une chaîne de spins frustrés “en diamant”

Nous commençons la présentation de l'azurite par le modèle représentatif le plus simple, basé sur la structure de l'azurite. L'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, est un composé qui peut être modélisé comme une chaîne quasi-unidimensionnelle frustrée en diamant de spins électroniques ($S=1/2$) [26], [27], [28], [29], [30] portés par les ions de cuivre Cu^{2+} (figure 2.1). Les spins interagissent par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H}_{\text{Heis}} = \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (2.1)$$

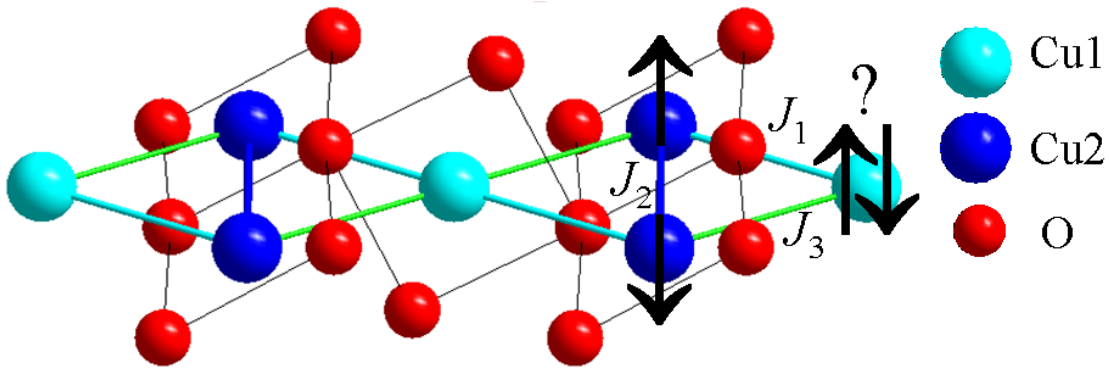


Figure 2.1 : L'azurite : une chaîne de spins frustrés “en diamant”.

La structure “en diamant” est dite déformée ($J_1 \neq J_3$) et frustrée à cause de l'impossibilité

pour toute paire de spins adjacents de minimiser l'énergie en s'orientant simultanément de façon antiferromagnétique.

Comme illustré dans la figure 2.1 les spins de monomère Cu1 sont couplés avec chaque spin du dimère Cu2 par J_1 et J_3 , tandis que J_2 est l'interaction d'échange (dominante $J_2 > J_1, J_3$) entre les spins des deux sites de dimère Cu2.

2.1 Le plateau d'aimantation à 1/3 : observation expérimentale

Une première information macroscopique sur le comportement d'un système sous champ magnétique peut être obtenue par des mesures d'**aimantation**.

Kikuchi et al. [31], [32] ont effectué des mesures d'aimantation sur l'azurite en utilisant les champs magnétiques pulsés jusqu'à $H_{\text{ext}} = 40$ T et à très basse température au dessous de $T = 4.2$ K. La courbe d'aimantation expérimentale (en unités de magneton de Bohr μ_B et par site de cuivre Cu^{2+}) a été déterminée pour deux différentes orientations du champ magnétique : $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ (figure 2.2) et $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$ où b est l'axe cristallographique de la chaîne.

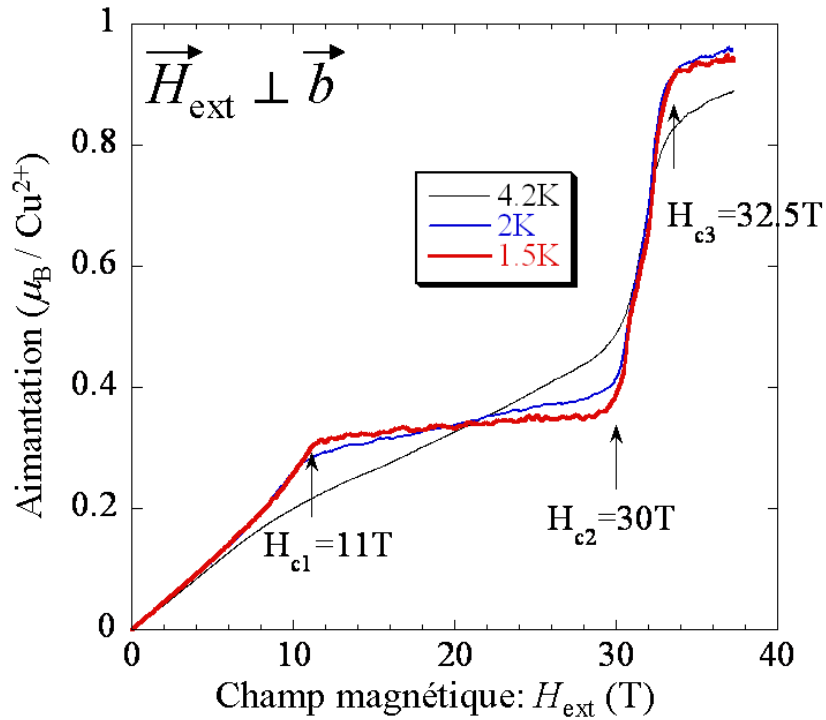


Figure 2.2: Courbe d'aimantation expérimentale de l'azurite pour un champ magnétique externe perpendiculaire à b [31].

Pour les deux cas on a clairement l'apparition d'un plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation. Cette zone où l'aimantation est constante avec le champ magnétique appliqué s'étend entre $H_{c1} = 11$ T et $H_{c2} = 30$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ et entre $H_{c1} = 16$ T et $H_{c2} = 26$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$. Il s'agit de la toute première confirmation expérimentale d'un plateau à 1/3 dans une chaîne de spins en diamant déformée prédite théoriquement [27], [28]. La condition nécessaire pour l'observation d'un plateau est en accord avec le critère d'Oshikawa [14] qui est satisfait si $n(S - m_{\text{site}}) = \text{entier}$ où n est le nombre de spin par maille de la structure magnétique, S est la valeur de spin et m_{site} est l'aimantation moyenne par site en unités de $g\mu_B$. La condition pour le plateau à 1/3 correspond à $S = 1/2$, $m_{\text{site}} = 1/6$ et $n = 3$. L'aimantation à saturation est attendue pour $H_{\text{ext}} = 34$ T [31] quand tous les trois spins de cuivre dans la maille élémentaire (le monomère Cu1 et les deux sites de dimère Cu2) sont complètement polarisés, i.e. chaque spin de cuivre porte $g\mu_B S = 1\mu_B$ (en supposant $g = 2$).

2.2 Le plateau d'aimantation à 1/3 : modèle théorique

La structure microscopique du plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation d'une chaîne déformée en diamant de spins frustrés ($S = 1/2$) a été étudiée théoriquement, entre autres [26], [27], [28], par Okamoto et al. [29], [30]. Ils ont proposé deux différents types de configuration de spin possibles qui peuvent expliquer la formation du plateau à 1/3 : une configuration "quasi-classique" dans laquelle les trois spins de cuivre sont polarisés (plateau-up,up,down) ou alors une configuration "quantique" (plateau-0,0,up) basée sur la présence d'un singulet. Par conséquent les polarisations locales de spins seront différentes pour les deux types de plateau.

2.2.1 Plateau "quasi-classique" de type (uud)

La figure 2.3 montre la configuration possible de spins dans la maille élémentaire pour un plateau de type (uud) [30].

La fonction approximative d'état de spin pour le plateau de type "quasi-classique" est [30] :

$$\Psi_{\text{uud}} = \frac{1}{\sqrt{6}}[|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - 2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle]. \quad (2.2)$$

Il s'agit d'un plateau "quasi-classique" car le troisième terme classique $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ a le coefficient dominant par rapport aux premiers deux termes couplés en singulet. Les valeurs moyennes de (2.2) pour chaque spin sont :

$$g\mu_B[\langle S_Z \rangle]_{\text{uud}} = \left[\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3} \right), -\frac{1}{3} \right] \mu_B, \quad (2.3)$$

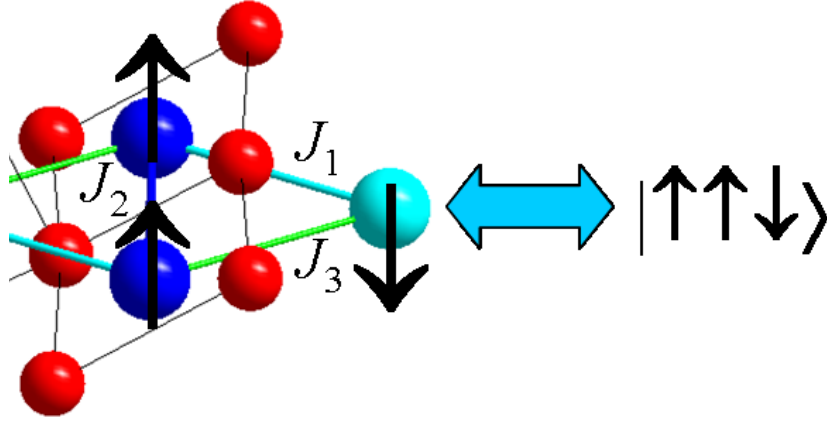


Figure 2.3 : Plateau “quasi-classique” de type (uud).

$$g\mu_B[\langle S_Z^{\text{Cu1}} \rangle]_{\text{uud}} = -\frac{1}{3}\mu_B, \quad (2.4)$$

$$g\mu_B[\langle S_Z^{\text{Cu2}} \rangle]_{\text{uud}} = \frac{2}{3}\mu_B. \quad (2.5)$$

Dans cette configuration, favorisée par J_1 et J_3 comme couplages dominants, tous les trois spins sont fortement polarisés.

2.2.2 Plateau “quantique” de type (00u)

Quand $J_2 \gg J_1, J_3$ on s'attend à un plateau “quantique”.

La figure 2.4 montre la configuration possible de spins dans la maille élémentaire pour un plateau de type (00u).

La fonction d'onde approximative pour le plateau de type “quantique” est [30] :

$$\Psi_{00u} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle], \quad (2.6)$$

avec ses valeurs moyennes pour chaque spin :

$$g\mu_B[\langle S_Z \rangle]_{00u} = [(0, 0), 1] \mu_B, \quad (2.7)$$

$$g\mu_B[\langle S_Z^{\text{Cu1}} \rangle]_{00u} = \mu_B, \quad (2.8)$$

$$g\mu_B[\langle S_Z^{\text{Cu2}} \rangle]_{00u} = 0. \quad (2.9)$$

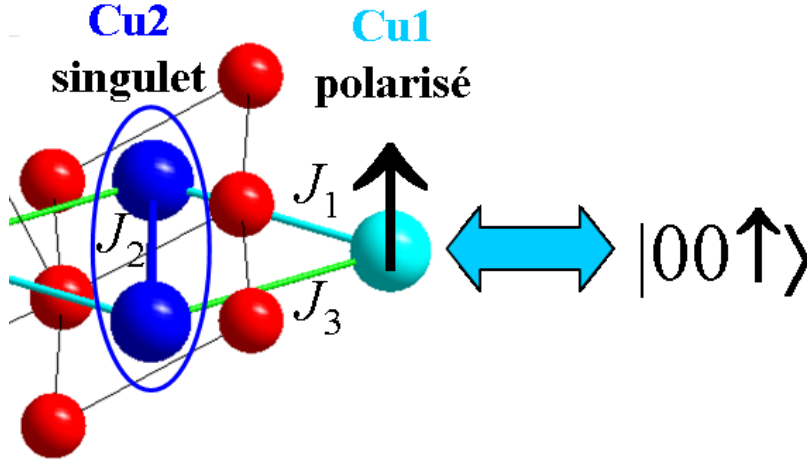


Figure 2.4 : Plateau “quantique” de type (00u)

On a une valeur moyenne nulle pour les deux spins de dimère Cu2 qui forment un singulet, tandis que le monomère de spin Cu1 est complètement polarisé par le champ magnétique. Dans ce plateau de type (00u) le couplage dominant est J_2 .

Notons que la polarisation locale de spin est très différente dans le cas du plateau de type quasi-classique et de type quantique. La détermination de la polarisation locale de spin, accessible par la RMN, permet ainsi de distinguer ces deux types de plateaux. Une telle détermination de la polarisation locale des dimères de spin dans le plateau à $1/3$ est présentée dans le chapitre 4 de cette thèse.

2.3 La structure cristallographique

La structure cristallographique de l’azurite a été déterminée pour la première fois en 1958 par Gattow et Zemann [33] et affinée en utilisant la diffraction de neutrons [34] et la diffraction par rayons X [35] à la température ambiante. La détermination la plus récente de la structure cristalline a été effectuée par diffraction de neutrons à $T = 200$ mK [36]. La figure 2.5 montre la représentation schématique de la structure cristalline dans le plan b - c obtenue avec le programme “Diamond” en rentrant les paramètres cristallins déterminés avec un affinement de structure nucléaire par diffraction neutronique à $T = 10$ K et longueur d’onde $\lambda \approx 1.17$ Å [37]. Chacune de deux chaînes représentées est formée par les sites de cuivre arrangés “en diamant” le long de l’axe cristallographique b . Chaque chaîne contient deux sites de cuivre cristallographiquement différents : les monomères notés Cu1 et les dimères notés Cu2. Les deux chaînes sont équivalentes, i.e. une chaîne est générée à partir de celle qui est à côté (translatée d’une demi-période de c) par le plan miroir a - c . La distance la plus courte entre les cuivres correspond à la distance entre les deux sites

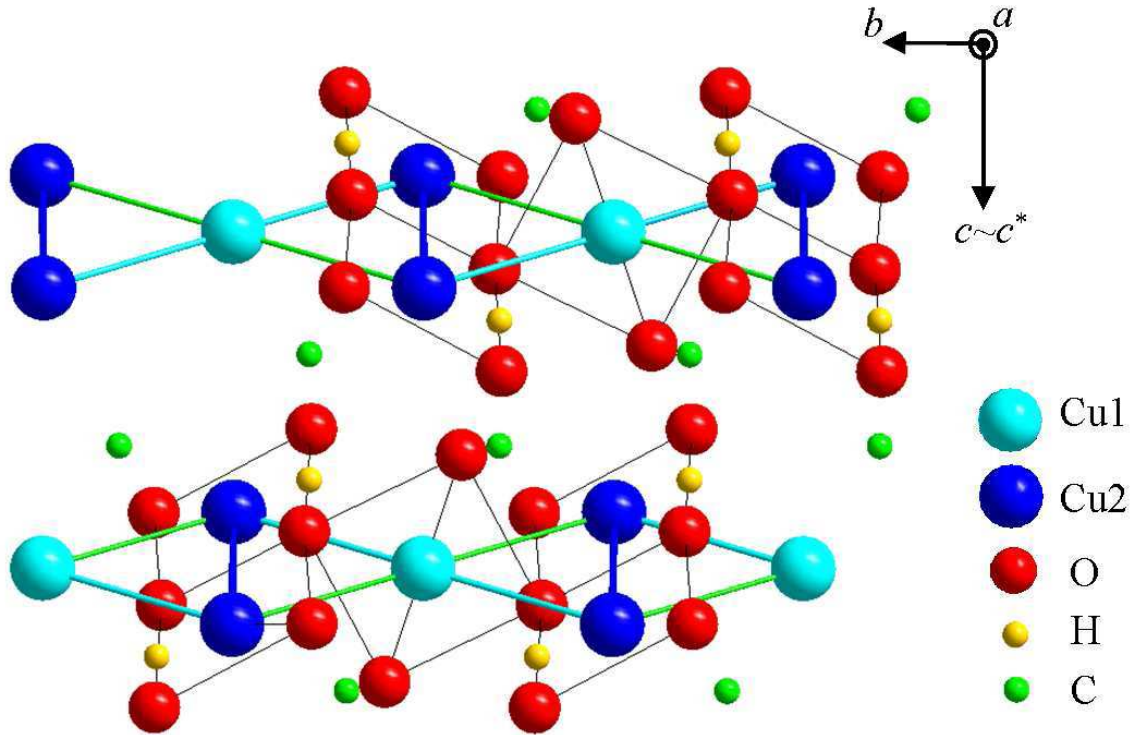


Figure 2.5 : Structure cristallographique de l'azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ dans le plan b - c .

de chaque dimère ($d_{\text{Cu2}-\text{Cu2}} \simeq 3 \text{ \AA}$). Chaque site de cuivre, que ce soit Cu1 ou Cu2, est entouré par quatre oxygènes formants approximativement un carré. A noter que le plan des oxygènes qui contient les deux sites de dimère Cu2 est un peu déformé, tandis que les oxygènes autour du Cu1 forment un plan parfait.

2.3.1 Le système cristallin

L'azurite est un composé dont le système cristallin est monoclinique avec comme constantes de réseau à $T = 10 \text{ K}$: $a = 5.011 \text{ \AA}$, $b = 5.848 \text{ \AA}$, $c = 10.345 \text{ \AA}$ [37]. On peut noter que l'axe cristallographique c est environ 2 fois plus long par rapport aux autres axes a et b . Dans le système réticulaire monoclinique le réseau de Bravais du cristal est décrit par des vecteurs de longueur différente qui forment un prisme. Seul deux paires de vecteurs sont orthogonales (a - b et b - c) tandis que la troisième a - c ne l'est pas en faisant un angle supérieur à 90° : $\beta = 92.43^\circ$ [37]. c^* est défini comme l'axe qui est perpendiculaire au plan a - b . Dans la suite on va supposer, en première approximation, que $92.43^\circ \approx 90^\circ$ et que donc $c^* \approx c$.

2.4 Les éléments de symétrie dans le contexte de la RMN

Au niveau de la RMN il est très important de connaître et de déterminer les éléments de symétrie dans la structure cristalline afin de faire des prévisions sur le nombre de raies dans un spectre RMN. La structure cristallographique de l'azurite possède $P21/c$ comme groupe d'espace et $2/m$ comme groupe ponctuel [33], [35]. Par conséquent, chaque site possède quatre positions équivalentes obtenues par les éléments de symétrie suivants : 1) identité 2) plan miroir $a-c$ + translation $b/2$ 3) inversion 4) inversion du plan miroir $a-c$ + translation $b/2$. Les positions de Wickoff pour le site de dimère Cu2, les quatre oxygènes non équivalents, le carbone et le proton correspondants sont [38] en notation 4e : 1) (x, y, z) 2) $(\bar{x}, y+1/2, \bar{z}+1/2)$ 3) $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 4) $(x, \bar{y}+1/2, z+1/2)$. Le site de monomère Cu1 a multiplicité double (en notation de Wickoff 2a) avec comme positions : 1) $(0, 0, 0)$ 2) $(0, 1/2, 1/2)$.

2.4.1 La symétrie du plan miroir $a-c$

Les deux chaînes de figure 2.5 sont équivalentes (obtenues l'une de l'autre par le plan miroir $a-c$), mais orientées différemment. Ceci a des implications pour ce qui concerne l'application d'un champ magnétique externe et son orientation par rapport à la structure cristallographique. Par exemple si le champ magnétique appliqué est contenu dans le plan miroir $a-c$ les deux chaînes deviennent identiques et la RMN n'arrive pas à les distinguer. Comme conséquence les raies de résonance du spectre RMN correspondant se superposent.

2.4.2 La symétrie d'inversion

On a une symétrie d'inversion sur les sites de monomère Cu1 et sur le centre de dimères Cu2 comme nous allons le démontrer.

Le centre de dimères Cu2 est aussi un centre d'inversion

En sachant que le monomère Cu1 pris comme origine est un centre d'inversion, alors un site de dimère Cu2 à la position $\vec{x}$ correspond à celui à $-\vec{x}$. Avec une translation de b on retrouve l'autre site de dimère (figure 2.6).

En résumé on a la correspondance entre les deux sites à :

$$\vec{x} \longleftrightarrow -\vec{x} + b = -(\vec{x} - b/2) + b/2. \quad (2.10)$$

Par soustraction de $b/2$ la correspondance est entre :

$$\vec{x} - b/2 \longleftrightarrow -(\vec{x} - b/2), \quad (2.11)$$

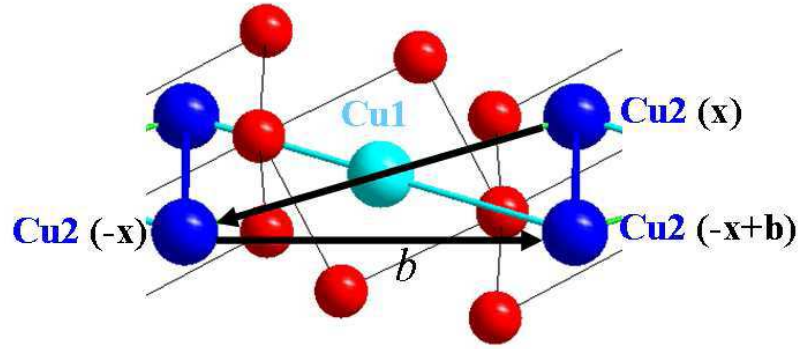


Figure 2.6: Le centre de dimères Cu2 et le site de monomère Cu1 sont des centres d'inversion.

et on a donc démontré que $b/2$ est aussi un centre d'inversion, car l'argument est valable pour tous les sites cristallins.

Cette position est le centre de dimère :

$$m = \frac{(-\vec{x} + b) + \vec{x}}{2} = b/2, \quad (2.12)$$

qui est donc ce centre d'inversion. La conséquence que le centre de dimères est un centre d'inversion est que la RMN ne peut pas distinguer les deux sites de chaque dimère. C'est dû à l'invariance par inversion de l'Hamiltonien total RMN, comme nous allons voir dans la suite. L'existence du centre d'inversion au centre de dimères semble être évidente ; par contre cela entraîne des conséquences très importantes pour la physique du système. Kikuchi et al. [31] ont introduit erronément l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [11] sur le couplage des dimères afin d'expliquer la forte anisotropie de la largeur du plateau à $1/3$. Cependant la présence d'un centre d'inversion sur le centre de dimères empêche ce terme (paragraphe 1.1.4). Une distorsion possible du réseau cristallin à très basse température pourrait briser la symétrie par inversion, mais les mesures récentes de neutrons [36] n'ont pas relevé des changements importants des paramètres de réseau. De même, nos mesures RMN n'ont pas montré un dédoublement éventuel de la raie correspondant aux deux sites de dimère non équivalents. En conclusion il est possible d'avoir des termes DM [39] seul sur les couplages d'échange J_1 et J_3 . Il reste encore à comprendre théoriquement si l'anisotropie du plateau observée peut être expliquée par ces termes DM sur J_1 et J_3 .

2.5 L'azurite : les autres techniques expérimentales

Dans cette dernière décennie les propriétés magnétiques et thermodynamiques du composé de l'azurite ont suscités beaucoup d'intérêt. Beaucoup d'effort ont été menés par les

théoriciens et expérimentateurs afin de répondre à de nombreuses questions soulevées à propos de sa description microscopique et de son comportement sous champ magnétique. Dans ce paragraphe nous essayons de donner un cadre le plus complet possible des mesures expérimentales effectuées sur l'azurite afin d'interpréter ses propriétés physiques. Nous allons montrer les résultats sur l'azurite obtenus par d'autres techniques expérimentales que la RMN. L'interprétation et l'analyse des résultats de ces mesures à travers des méthodes théoriques seront examinés.

2.5.1 L'aimantation en fonction du champ magnétique $M(H)$

Kikuchi et al. [31] ont effectué des mesures d'aimantation sur l'azurite en utilisant les champs magnétiques pulsés jusqu'à $H_{\text{ext}} = 40$ T et à très basse température au dessous de $T = 4.2$ K. La courbe d'aimantation expérimentale (en unités de magneton de Bohr μ_B et par site de cuivre Cu^{2+}) a été déterminée pour deux orientations différentes du champ magnétique : $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ et $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$ (figure 2.7) où b est l'axe cristallographique de la chaîne. Pour les deux cas on a clairement l'apparition d'un plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation. Cette zone où l'aimantation est constante avec le champ magnétique appliqué s'étend entre $H_{c1} = 11$ T et $H_{c2} = 30$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ et entre $H_{c1} = 16$ T et $H_{c2} = 26$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$. La structure magnétique de ce plateau à $1/3$ sera obtenue par nos mesures RMN et une bonne partie de cette thèse sera consacrée à son étude et à sa détermination.

2.5.2 La susceptibilité magnétique $\chi(T)$ et la chaleur spécifique $C(T)$

Les figures 2.8 et 2.9 montrent les courbes de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ à $H_{\text{ext}} = 0.1$ T et de la chaleur spécifique $C(T)$ à $H_{\text{ext}} = 0$ T mesurées par Kikuchi et al. [31]. Deux pics arrondis sont observés à $T = 5$ K et $T = 23$ K pour $\chi(T)$ et à $T = 4$ K et $T = 18$ K pour $C(T)$. Un pic pointu apparaît aussi dans la courbe de la chaleur spécifique à $T = 1.85$ K qui correspond bien à la température de Néel $T_N = 1.86$ K déjà observée auparavant dans les mesures de susceptibilité [40] et chaleur spécifique [41] et dans les premières mesures RMN sur l'azurite [42], [43]. Cela reflète le début d'un ordre magnétique antiferromagnétique à longue portée pour $T < T_N$.

L'origine physique des deux pics arrondis

Dans ce paragraphe nous allons interpréter d'un point de vue microscopique l'apparition des deux pics arrondis observés à basse température dans les mesures macroscopiques de susceptibilité et de chaleur spécifique.

A très basse température et à champ nul, autour de $T \simeq 20$ K c'est les spins des dimères de cuivre Cu_2 , couplés par la forte interaction J_2 , qui commencent en premier à former

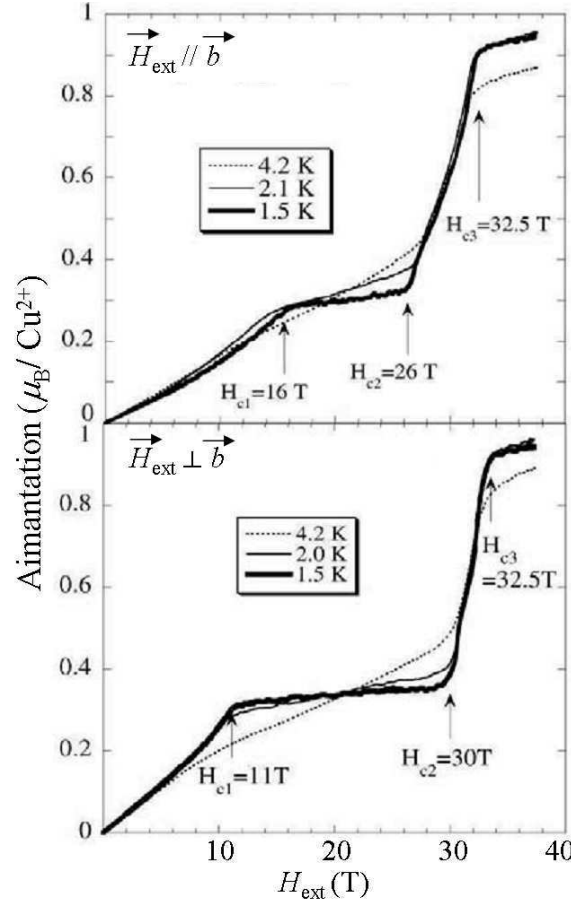


Figure 2.7: Mesures d'aimantation à $T < 4.2 \text{ K}$ pour une gamme de champs magnétiques pulsés de $H_{\text{ext}} = 0 - 40 \text{ T}$ et pour les deux orientations du champ : un champ magnétique externe parallèle et perpendiculaire à b [31].

un singulet et deviennent ainsi magnétiquement inactifs. Pour $T < 20 \text{ K}$ il y a aussi une corrélation magnétique selon l'axe de la chaîne b entre les spins de monomère Cu1 presque libres qui interagissent entre eux avec un couplage faible J_{mon} à travers J_2 . Ce processus est terminé autour de $T \simeq 5 \text{ K}$ quand un ordre de spin à courte portée commence à se développer. Pour $T < T_N$ le système instaure un ordre de spin à longue portée et les spins de monomère sont couplés entre eux de façon antiferromagnétique dans la chaîne. Sous champ magnétique, vu que les spins de dimère restent dans un état singulet, la montée initiale de l'aimantation (figure 2.7) n'est alors associée qu'à la polarisabilité des spins de monomères Cu1 . On peut aussi interpréter la présence de ces deux pics en regardant le spectre d'excitation magnétique observé par les mesures de neutrons [44]. La figure 2.11b montre qu'il y a une bande de dispersion à basse énergie correspondante aux interactions entre monomères (J_{mon}) et une autre à haute énergie associée aux interactions dimère-

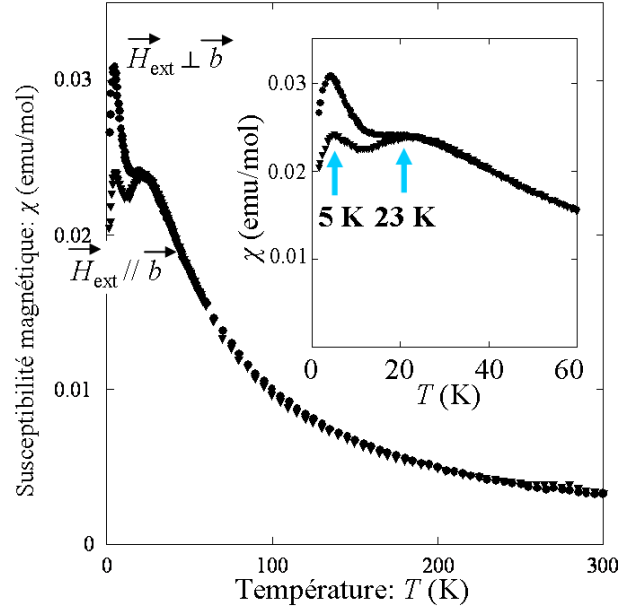


Figure 2.8: Mesure de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour un champ magnétique externe parallèle et perpendiculaire à b dans la gamme de température $T = 2 - 300$ K à $H_{\text{ext}} = 0.1$ T. Deux pics arrondis caractéristiques sont observés pour les deux courbes à $T = 5$ K et $T = 23$ K [31].

dimère (J_{dim}). Gibson et al. [45] ont effectué des mesures de résonance de spin de muon (μSR) en montrant qu'il y a une nette augmentation du signal magnétique pour $T < 3$ K ce qui correspond à peu près à la température du premier pic $T \simeq 5$ K ; on observe que le signal magnétique varie plus doucement pour $T < T_N$ ce qui indique une transition de phase magnétique du second ordre [41]. Un ordre magnétique à longue portée a été observé pour $T < 1.9$ K aussi par des mesures de résonance de spin électronique (RPE) [46] qui révèlent des modes de résonance antiferromagnétique, et par des mesures des modes acoustiques en utilisant les ondes ultrasonores [47]. Des mesures de diffraction de neutron [36] montrent aussi pour $T < 1.9$ K une forte augmentation de l'intensité des pics magnétiques de Bragg (0 k 0). De manière surprenante Rule et al. ont observé aussi un faible changement d'intensité du pic de Bragg (h 0 0) pour $T < 0.5$ K. Cela correspond à la température où une anomalie des modes acoustiques est observée dans les mesures ultrasonores [47]. L'origine de cette nouvelle phase est encore inconnue et demande plus d'investigation.

Un changement anomal de la constante élastique a été observé à $H_{\text{ext}} = 2$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ par Cong et al. [47]. Ce champ critique correspond à la transition spin-flop [3] (reorientation des spins antiferromagnétiques par rapport au champ appliqué : dans les champs forts une configuration en V (cantée) est plus favorable) observée par les me-

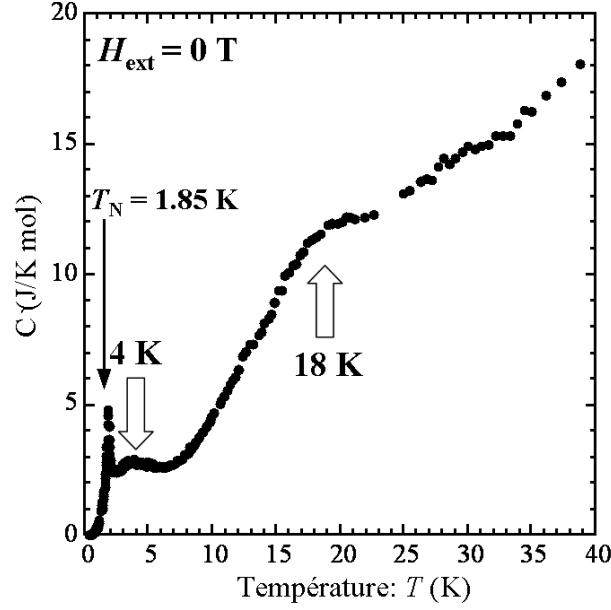


Figure 2.9: Mesure de la chaleur spécifique $C(T)$ dans la gamme de température $T = 0.33 - 40$ K à $H_{\text{ext}} = 0$ T. Deux pics arrondis caractéristiques sont observés à $T = 4$ K et $T = 18$ K. Un pic étroit est aussi observé à $T_N = 1.85$ K [31].

sures magnétothermiques [48]. La figure 2.10 montre le diagramme de phase H - T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ obtenu par plusieurs mesures du changement anomal de la constante élastique en fonction du champ magnétique (jusqu'à $H_{\text{ext}} = 12$ T) et de la température (entre $T = 80$ mK et $T = 3.6$ K) [47].

2.5.3 La diffusion inélastique de neutron (INS)

La figure 2.11 montre les résultats des mesures de diffusion inélastique de neutron (INS) [44] dans la gamme des champs magnétiques entre $H_{\text{ext}} = 0$ T et $H_{\text{ext}} = 14$ T pour $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$ et à $T = 1.5$ K.

2.5.4 La magnetostriction

La figure 2.12 montre les mesures de magnetostriction [49] selon les trois axes cristallographiques en fonction du champ magnétique externe appliqué parallèle à c dans la gamme $H_{\text{ext}} = 0 - 31$ T et à $T = 1.3$ K.

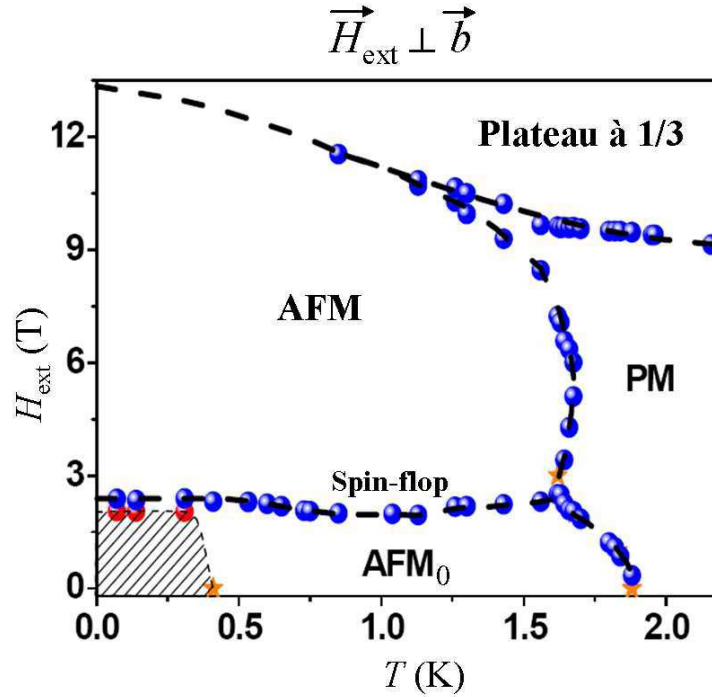


Figure 2.10: Diagramme de phase H - T pour $H_{\text{ext}} \perp b$ obtenu par plusieurs mesures du changement anormal de la constante élastique. Le diagramme met en évidence quatre régions principales bien distinguées : les deux phases antiferromagnétiques (AFM_0 et AFM) séparées par la transition spin-flop, la phase paramagnétique (PM) et le plateau à $1/3$. Une nouvelle phase qui correspond à $T < 0.5$ K et $H_{\text{ext}} < 2$ T est aussi montrée [47].

2.6 L'azurite : composé frustré ou non frustré ?

L'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, est un composé qui peut être modélisé comme une chaîne en diamant déformée de spins électroniques ($S=1/2$) portés par les ions de cuivre Cu^{2+} (figure 2.1). Les spins interagissent par l'Hamiltonien de Heisenberg (équation 2.1). Comme illustré dans la figure 2.13 les spins de monomère Cu1 sont couplés avec chaque spin du dimère Cu2 par J_1 et J_3 , tandis que J_2 est l'interaction d'échange entre les spins des deux sites de dimère Cu2. A cause de la géométrie triangulaire de la maille élémentaire, suivant le signe des couplages d'échange J_1 , J_2 et J_3 , on peut avoir une situation frustrée (si tous les couplages sont positifs et donc antiferromagnétiques) ou non frustrée (si $J_1, J_2 > 0$ et $J_3 < 0$) (figure 2.13).

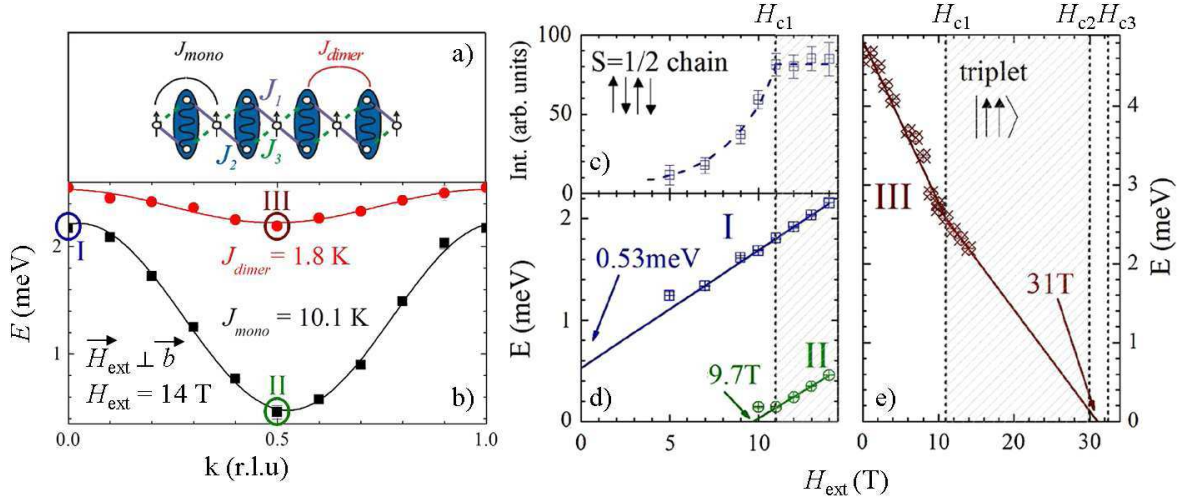


Figure 2.11: Mesures de diffusion inélastique de neutron INS [44]. a) Modèle dimère-monomère [30] dans le plateau à 1/3 : les dimères de spins couplés en singulet via le couplage dominant J_2 interagissent entre eux via J_{dim} tandis que J_{mon} est l'interaction d'échange entre les spins de monomère complètement polarisés. b) Courbe de dispersion d'énergie $E(k)$ pour deux excitations à basse (ligne noire) et haute (ligne rouge) énergie associées aux monomères et dimères respectivement pour $\mathbf{q}=(1, k, 0)$ selon l'axe de la chaîne b et à $H_{\text{ext}} = 14 \text{ T} \perp b$. c) Dépendance de l'intensité du pic de diffusion $\mathbf{q}=(1, 0, 0)$ en fonction du champ magnétique. Cela reflète le comportement de l'aimantation sous champ ; $I(H_{\text{ext}})$ diminue rapidement pour $H_{\text{ext}} < 11 \text{ T}$, tandis qu'il est constant au-dessus de H_{c1} comme attendu dans le plateau à 1/3 [31]. d) Dépendance linéaire de l'énergie du monomère pour $\mathbf{q}=(1, 0, 0)$ (I) et $\mathbf{q}=(1, 0.5, 0)$ (II). L'extrapolation de l'ajustement linéaire pour $\mathbf{q}=(1, 0, 0)$ (I) à champ nul amène, avec surprise, à un gap de spin non nul. On aurait du s'attendre à un gap nul pour un système AFM de Heisenberg de spins 1/2. e) Dépendance linéaire de l'énergie du dimère associé au triplet $|\uparrow\uparrow\rangle$ pour $\mathbf{q}=(1, 0.5, 0)$ (III). Une extrapolation à l'énergie nulle permet la détermination du champ critique $H_{c2} \sim 31 \text{ T}$ qui est près de la valeur trouvée par Kikuchi $H_{c2} \sim 30 \text{ T}$ [31]. La séparation en énergie entre le singulet et le triplet à champ nul est de 4.8 meV ($\sim 55 \text{ K}$) qui correspond au couplage magnétique dominant J_2 .

2.6.1 Controverse sur les couplages J prédits pour l'azurite

Si on sait que l'azurite peut être bien modélisée comme une chaîne en diamant déformée de spins 1/2, le signe et les valeurs des interactions d'échange en jeu fait encore débat. Certains auteurs [31], [50], [51], [52], [53] proposent que l'azurite est frustrée, tandis que selon d'autres auteurs [44], [54], [55] l'azurite est non frustrée. Dans le tableau 2.1 on a un résumé des couplages proposés dans la littérature (où chaque couplage est normalisé à J_2).

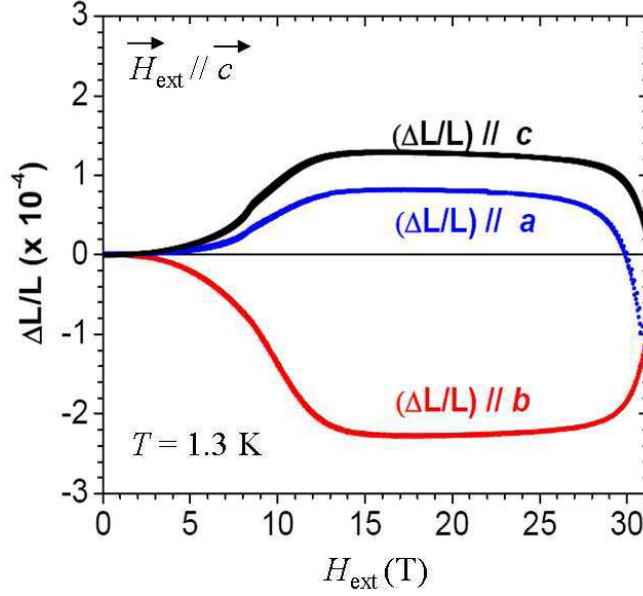


Figure 2.12: Mesures de magnétostriction $\Delta L/L$ [49] selon les trois axes cristallographiques en fonction du champ magnétique externe appliqué parallèle à c et à $T = 1.3$ K. Dans le plateau à $1/3$ le couplage magnétoelastique est plus fort ; on observe selon b une contraction due à l'arrangement ferromagnétique des monomères le long du champ et selon a et c une expansion. A la sortie du plateau le champ devient suffisamment fort (non représenté dans la figure) pour briser les couplages de dimère et les polariser complètement. Ici on observe une inversion du comportement de la magnétostriction par rapport à la situation à bas champ : expansion selon b et contraction selon a et c .

Modèle	J_2 (K)	J_1/J_2	J_3/J_2	J_{3D}/J_2	J_{mon}/J_2	J_{dim}/J_2
Kikuchi [31]	24	0.8	0.35	-	-	-
Gu and Su [55]	43.7	0.53	-0.21	-	-	-
Rule [44]	55	0.02	-0.36	-	0.18	0.03
Kang [52]	363.3	0.24	0.23	0.12	-	-
Jeschke [53]	33	0.47	0.21	-	0.14	-

Table 2.1 : Récapitulatif des paramètres d'échange où chaque couplage est normalisé à J_2 .

La courbe d'aimantation (figure 2.7) a été ajustée par Kikuchi [31] par une prédiction à $T = 0$ K par un modèle de chaîne en diamant déformée en utilisant la méthode DMRG (Density Matrix Renormalization Group). La DMRG est une technique variationnelle numérique pour étudier la physique à basse énergie des systèmes quantiques à N corps inventée par S.R. White in 1992 [56], [57], [58]. Cette méthode est utile ici

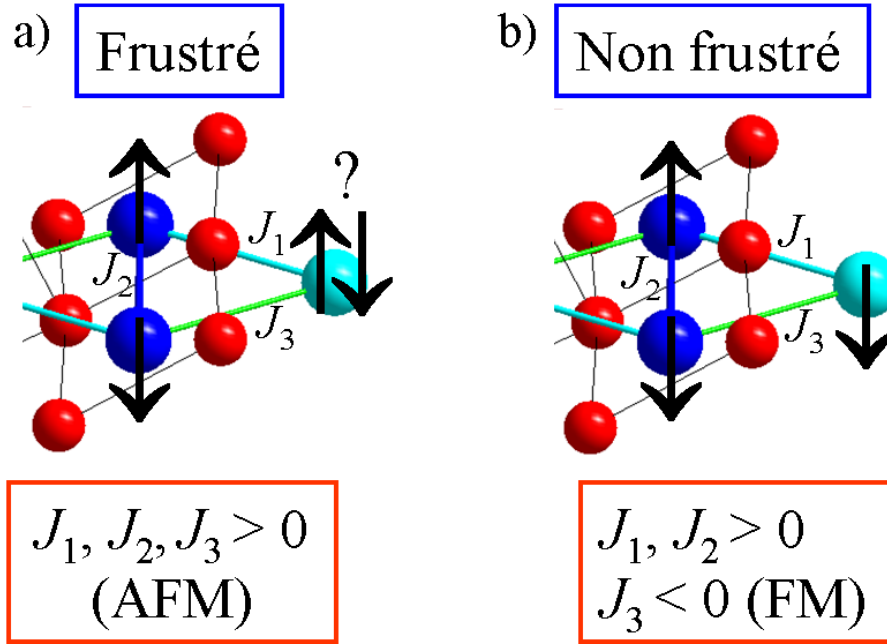


Figure 2.13: a) L'azurite est frustrée car tous les couplages sont antiferromagnétiques (AFM) J_1, J_2 et $J_3 > 0$. b) L'azurite est non frustrée à cause du couplage ferromagnétique (FM) $J_3 < 0$.

pour obtenir l'état fondamental des chaînes quantiques unidimensionnelles de spins dans le modèle de Heisenberg à $T = 0$. La meilleure description de $M(H)$ est obtenue pour $J_1 : J_2/J_1 : J_3/J_1 = 1 : 1.25 : 0.45$. Par contre, l'ajustement de $\chi(T)$ avec ces paramètres ne peut pas reproduire le comportement à basse température avec les deux pics observés. La courbe $\chi(T)$ a été ajustée avec succès en utilisant la TMRG (Transfer Matrix Renormalization Group) par Gu et Su [54] avec un ensemble de paramètres différent avec J_3 ferromagnétique et anisotrope $J_1 : J_2/J_1 : J_3/J_1 = 1 : 1.9 : -0.3$ avec $J_{3x}/J_{3z} = J_{3y}/J_{3z} = 1.7$. Seul la TMRG peut être utilisée ici car la DMRG n'est valable qu'à $T = 0$, alors que la TMRG, basée sur la DMRG, permet aussi d'étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes quantiques 1D de spins à $T \neq 0$ [59], [60], [61]. Cependant les paramètres de Gu et Su n'ajustent pas bien la courbe d'aimantation $M(H)$ comme montré par Kikuchi en faisant d'autres calculs de DMRG et de diagonalisation exacte (ED) [50]. Rule et al. [44] ont proposé le même scénario non-frustré que Gu et Su ; d'après les résultats de diffraction par rayons X [35] les orbitales magnétiques des ions de cuivre possèdent un caractère dominant d_{z^2} [62] ce qui pourrait causer un échange ferromagnétique. A travers le calcul de perturbation et sur la base d'un modèle d'une chaîne de monomères de spin couplés FM et complètement polarisés dans la phase de plateau, Rule et al. ont déterminé l'ensemble de paramètres d'échange avec $J_3 = -20$ K ferromagnétique et l'ajout des

couplages directs entre monomères J_{mon} et entre dimères J_{dim} (figure 2.11a). Cependant la présence d'un échange FM notamment $J_3 < 0$ est exclue simplement sur la base de considérations géométriques dans la structure cristalline [31], [52]. En effet les distances des deux sites de dimère Cu2A et Cu2B avec le monomère Cu1 sont pratiquement les mêmes, $d_{\text{Cu2A-Cu1}} \simeq 3.27 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Cu2B-Cu1}} \simeq 3.30 \text{ \AA}$. Même si la différence des distances est très petite, de l'ordre de 1%, cela peut produire une différence significative au niveau de recouvrement des fonctions d'onde orbitales (qui décroissent de façon exponentielle) et donc générer une asymétrie non négligeable des couplages J_1 et J_3 . Par contre, les deux angles sont plus grands que 90° et presque identiques, $\angle \text{Cu2A-O-Cu1} \simeq 113.0^\circ$ et $\angle \text{Cu2B-O-Cu1} \simeq 113.3^\circ$ [37]. Il est donc plus probable que tous les deux couplages J_1 et J_3 soient antiferromagnétiques AFM et isotropes selon les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (si on ne considère que les orbitales magnétiques de cuivre $d_{x^2-y^2}$). Il semble alors naturel de considérer $d_{x^2-y^2}$ comme l'orbitale la plus remplie. Il est d'ailleurs possible que Belokoneva et al. [35] se soient trompés en indiquant cette orbitale comme le moins peuplé. Le caractère 3D de l'azurite a été suggéré pour la première fois par Kang [52]. Le couplage entre-chaînes J_{3D} peut être non négligeable à cause de la courte distance entre un des 4 oxygènes autour de Cu1 d'une chaîne et un des 4 oxygènes autour de Cu2 de la chaîne adjacente. A travers des calculs *ab initio* DFT (Density Functional Theory) [63], [64] de la structure électronique, Kang et al. [52] ont obtenu un ensemble des couplages antiferromagnétiques (tableau 2.1) en introduisant un nouveau couplage 3D monomère-dimère $J_{3D}/J_2 = 0.12$. Une approche similaire a été suivie par H. Jeschke et al. [53]. Ils ont utilisé les méthodes de calcul DFT de la structure électronique pour déterminer le modèle approprié. En utilisant la méthode de FPLO (Full Potential Local Orbital) [65] et le functional GGA+U (Generalised Gradient Approximation) [66] et en tenant compte aussi des couplages entre-chaînes, 9 couplages d'échange ont été déterminés. Comme attendu, c'est J_2 le couplage qui est dominant et $J_1 \cong J_3$; les valeurs des couplages entre-chaînes sont de l'ordre de quelques K et donc ils ne sont pas complètement négligeables. Cela apparemment semble être en contraste avec l'absence de dispersion perpendiculaire à l'axe b de la chaîne [44], mais ne l'est pas d'après la théorie perturbative si on ne considère que les excitations à basse énergie. Les valeurs de couplage entre-chaînes sont petites et contribuent seulement au deuxième et troisième ordre de perturbation. En utilisant alors un modèle *effectif* 1D, mais qui incorpore l'effet des interactions 3D, H. Jeschke et al. [53] ont alors déterminé les 4 couplages dans une chaîne : $J_1, J_2, J_3, J_{\text{mon}}$. Les figures 2.14a et 2.14b montrent qu'il y a un très bon accord entre la courbe théorique calculée avec cet ensemble de paramètres 1D et la courbe expérimentale de $M(H)$ et $\chi(T)$ en reproduisant correctement le plateau à $1/3$ de l'aimantation *et* le double pic de la susceptibilité.

2.6.2 L'origine physique de l'anisotropie magnétique

Les deux courbes d'aimantation de figure 2.7 ont été aussi bien ajustées [39] en utilisant la méthode DMRG et la diagonalisation exacte numérique avec les mêmes couplages AFM de

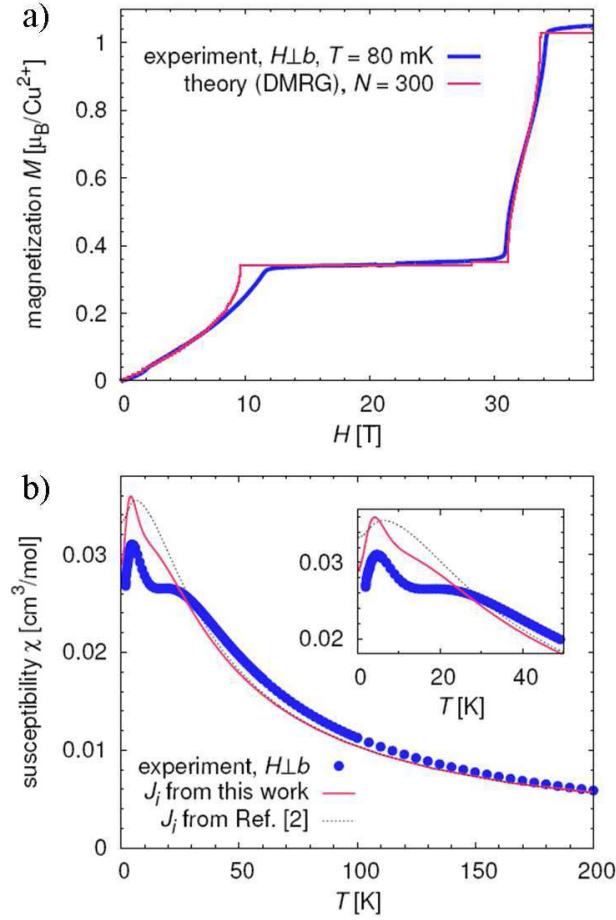


Figure 2.14: Comparaison entre la courbe théorique (ligne rouge) calculée avec l'ensemble de paramètres de H. Jeschke et al. [53] et la courbe expérimentale (ligne bleu) de a) $M(H)$ et b) $\chi(T)$.

Kikuchi [31], mais en considérant les interactions de Dzyaloshinskii-Moriya (DM). Cependant l'anisotropie du plateau semble être plus forte que celle obtenue par l'introduction des termes DM (même trop forts). On peut conclure que l'origine microscopique de cette forte anisotropie magnétique n'est pas encore bien expliquée et qu'elle reste encore sous étude.

2.7 L'azurite : composé 1D ou 3D ?

Comme on a vu précédemment, Kang et al. [52] ont proposé à travers leur modèle théorique que le couplage entre les chaînes n'est pas négligeable. Le caractère 3D pro-

posé est en accord avec l'observation d'un ordre magnétique à $T \leq 1.9$ K. En effet par le théorème de Mermin-Wagner [67] un réseau infini de dimension $d < 3$ de spins localisés ne peut pas avoir un ordre à longue portée à $T \neq 0$ K (par contre un ordre peut exister à $T = 0$ K au moins pour $d = 2$) à cause des fluctuations quantiques. Cependant un scénario 3D est en contraste avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons qui montrent l'absence de dispersion perpendiculaire à la direction de la chaîne [44]. Il semble que les valeurs des couplages 3D, de l'ordre de quelques K, ainsi que leur géométrie font que la dispersion perpendiculaire à b est en dessous du seuil d'observation par neutrons. Le système est ainsi bien représenté par un Hamiltonien effectif 1D.

Chapitre 3

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Ce chapitre introduit les notions de base de la Résonance Magnétique Nucléaire. Les exemples donnés au cours de ce chapitre proviennent des mesures prises sur le composé étudié dans cette thèse, l'azurite.

Textes utilisés sur la RMN

Le texte (plus orienté vers la chimie) avec lequel je me suis familiarisé avec la RMN est [68]. Les textes de référence pour la RMN que j'ai utilisé sont les livres [69], [70] et le cours de l'école doctorale à l'UJF [71]. Le texte plus orienté vers la physique du solide et, en particulier vers les systèmes de spins localisés est [72]. Pour ce qui concerne l'approche plus expérimentale à la technique RMN j'ai consulté [73].

La **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** est une technique très adaptée et puissante pour “sonder” au niveau local les propriétés électroniques et magnétiques de la matière. Avant de rentrer dans les détails de la technique expérimentale utilisée, il peut être utile d'expliquer la signification des trois termes qui définissent l'acronyme RMN (NMR en anglais : Nuclear Magnetic Resonance).

Nucléaire (Nuclear)

C'est au noyau pris dans son état fondamental et en particulier à son spin nucléaire $\vec{I}_N$ que la RMN s'intéresse. Seul les noyaux avec un spin total non nul sont sensibles et détectés par la RMN. Les noyaux avec spin supérieur à 1/2 ($I > 1/2$) possèdent aussi un moment quadrupolaire électrique qui peut interagir avec un gradient de champ électrique présent sur ce même noyau.

Les noyaux actifs dans l'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Comme exemple on peut citer les noyaux suivants : le proton ^1H ($I=1/2$), le carbone ^{13}C (avec une abondance naturelle de $\sim 1.1\%$) ($I=1/2$), l'oxygène ^{17}O (0.04%) ($I=5/2$) et les isotopes de cuivre ^{63}Cu (69.17%) et ^{65}Cu (30.83%) ($I=3/2$). Le ^{12}C (98.9%) et ^{16}O (99.96%) possèdent un spin nucléaire total nul et par conséquent ils ne sont pas observés par la RMN.

Magnétique (Magnetic)

Chaque spin nucléaire $\vec{I}_N$ porte un moment magnétique proportionnel au spin :

$$\vec{\mu}_N = \hbar \gamma_N \vec{I}_N, \quad (3.1)$$

où γ_N est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau et $\hbar$ est la constante de Planck.

L'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique externe selon l'axe z est donné par l'Hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{H}_{\text{ext}} = -\hbar \gamma_N H_{\text{ext}} I_z. \quad (3.2)$$

Ses valeurs propres donnent les niveaux d'énergie :

$$E_z = -\hbar \gamma_N H_{\text{ext}} m_z, \quad (3.3)$$

où m_z peut avoir $(2I+1)$ valeurs possibles entre $-I$ et I . La différence entre deux niveaux d'énergie adjacents définit la fréquence de Larmor :

$$\nu_L = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma_N H_{\text{ext}}}{2\pi}. \quad (3.4)$$

Le champ magnétique externe lève la dégénérescence en $(2I+1)$ sous-niveaux d'énergie équidistants. Par exemple, pour $^{63,65}\text{Cu}$ ($I=3/2$) il y a 4 niveaux d'énergie sous champ. Tout spin nucléaire soumis à un champ magnétique externe va effectuer une précession autour de l'axe du champ magnétique à la fréquence de Larmor. On considère, comme exemple, l'isotope de cuivre ^{65}Cu ($^{65}\gamma_N = 12.089 \text{ MHz/T}$); l'application d'un champ magnétique externe de $H_{\text{ext}} = 10 \text{ T}$ a pour effet de faire tourner son spin nucléaire autour du champ à la fréquence de Larmor $\nu_L = 120.89 \text{ MHz}$.

A l'équilibre thermodynamique l'aimantation macroscopique nucléaire le long de la direction du champ est [3] :

$$(M_0)_z = \frac{N}{T} \frac{(\hbar \gamma_N)^2}{3k_B} I(I+1) H_{\text{ext}}, \quad (3.5)$$

où N est le nombre de spins nucléaires, T la température, k_B la constante de Boltzmann. Cette relation constitue la loi de Curie pour une aimantation d'origine nucléaire et il n'est valable que dans la limite à bas champ et haut température :

$$\hbar\gamma_N H_{\text{ext}} \ll k_B T \implies x_{\text{RMN}} = \frac{\hbar\gamma_N H_{\text{ext}}}{k_B T} \ll 1. \quad (3.6)$$

Energies Zeeman RMN

Le tableau montre les énergies Zeeman caractéristiques des expériences RMN que nous avons effectué pour le cuivre à 15 T et 1.5 K et pour le proton à 34 T et 0.6 K.

Energies Zeeman RMN				
Champ et température	MHz	μeV	mK	x_{RMN}
$H_{\text{ext}} = 15 \text{ T}, T = 1.5 \text{ K}$ (^{65}Cu)	181	0.7	8.7	0.006
$H_{\text{ext}} = 34 \text{ T}, T = 0.6 \text{ K}$ (^1H)	1448	6	0.07	0.12

Table 3.1 : Energies Zeeman RMN.

Malgré l'accès expérimentale à très haut champ magnétique, très haute fréquence et très basse température ces rapports satisfont largement la limite imposée par (3.6) ; l'aimantation nucléaire (3.5) est alors toujours linéaire en H_{ext}/T . Ceci est assuré par la petitesse du moment nucléaire. Notons que le moment du spin électronique est ~ 1000 fois plus grand et les mêmes conditions correspondent à la limite opposée pour le spin électronique $x_{\text{el.}} \gg 1$.

Energies Zeeman du spin électronique

Si nous appliquons la formule (3.6) au spin électronique ($S = 1/2$ et $g = 2$), dans les mêmes conditions nous trouvons :

Energies Zeeman électronique				
Champ et température	GHz	meV	K	$x_{\text{el.}}$
$H_{\text{ext}} = 15 \text{ T}, T = 1.5 \text{ K}$	210	0.9	10	6.6
$H_{\text{ext}} = 34 \text{ T}, T = 0.6 \text{ K}$	476	2	23	38

Table 3.2 : Energies Zeeman électronique.

Dans la limite à haut champ et basse température $x_{\text{el.}} \geq 1$. Quand l'énergie Zeeman devient comparable avec l'énergie thermique, la courbe d'aimantation ne suit plus un comportement linéaire en champ et commence à saturer. La courbe d'aimantation est

décrite, pour un système quantique de spins électroniques, par la fonction de Brillouin [74], [75] qui est une fonction de $x_{\text{el.}}$ avec S comme paramètre. Si $S = 1/2$ l'aimantation est simplement [3] :

$$(M_0)_z = M_{\text{sat}} \tanh x_{\text{el.}} \quad (3.7)$$

Pour les valeurs de $x_{\text{el.}}$ données dans le tableau 3.2 l'aimantation a atteint la saturation avec tous les spins électroniques complètement alignés avec la direction de champ.

Résonance (Resonance)

Par simplicité on considère un spin nucléaire $I=1/2$ et ses deux sous-niveaux Zeeman d'énergie. Selon la statistique de Boltzmann le niveau d'énergie le plus bas est légèrement plus peuplé en spins que celui le plus élevé ($N_\alpha > N_\beta$). Une transition associée à un changement de spin peut entraîner une modification des populations (typiquement égalisation $N_\alpha = N_\beta$ où inversion $N_\beta > N_\alpha$) si le système est irradié par une onde électromagnétique à la fréquence ν_1 qui satisfait la condition de résonance :

$$\nu_1 = \nu_L = \frac{\gamma_N H_{\text{ext}}}{2\pi}. \quad (3.8)$$

En correspondance de cette fréquence les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher à travers un processus de relaxation. La RMN consiste, en général, à détecter et extraire des informations d'un signal relié à la dynamique du système de spins nucléaires [69], [70], [71]. Dans la RMN nous utilisons les noyaux comme une sonde pour observer le magnétisme *électronique*, sans le perturber (voir les deux tableaux des énergies Zeeman caractéristiques 3.1 et 3.2). Par exemple, un des buts principaux de cette thèse est de déterminer indirectement la polarisation de spin électronique à l'état fondamental.

RMN *vs.* RPE

La résonance de spin électronique RPE (ESR en anglais : Electron Spin Resonance) est aussi une sonde du magnétisme. Son principe est analogue à celui de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), mais à la différence de la RMN, ce sont les spins des électrons qui sont excités et non les spins des noyaux atomiques. La RPE peut alors perturber le système électronique à l'état fondamental ; c'est pour cela que l'interprétation des résultats de la RPE est souvent plus compliquée/moins directe que celle de la RMN.

3.1 Le signal RMN

3.1.1 La précession libre (FID : free induction decay)

Dans ce paragraphe on voit comment un signal RMN est produit. Si on met un échantillon dans un champ magnétique externe selon l'axe z à l'équilibre thermodynamique son aimantation macroscopique n'est que longitudinale, i.e. alignée selon l'axe z . Mais si l'échantillon est placé dans une bobine RMN d'axe perpendiculaire à l'axe z et aux extrémités de laquelle on applique une tension oscillante alors le système va être mis hors d'équilibre. L'application d'un champ magnétique radiofréquence $H_{\text{rf}} = H_1 \cos(\omega_1 t)$ oscillant à la fréquence de travail $\nu_1 = \omega_1/2\pi$ dans la bobine a comme effet de tourner l'aimantation d'un angle $\theta(t_{\text{pulse}}) = \gamma_N H_1 t_{\text{pulse}} = \omega_1 t_{\text{pulse}}$ autour de l'axe x . Une impulsion radiofréquence telle que $\theta = \pi/2$ fait donc basculer le vecteur aimantation de l'axe z à l'axe y . Après un temps t_{pulse} , qui correspond à la durée de l'impulsion, M_y devient égale à l'aimantation longitudinale au temps initial $M_z(0)$. Le vecteur aimantation transversale continue à tourner autour de l'axe z dans le plan x - y produisant ainsi le champ magnétique oscillant et la tension correspondante aux bornes de la bobine RMN. Ceci constitue le signal RMN qu'on appelle la précession libre. Le signal est observable à cause de la cohérence de phase de toutes les contributions de tous les noyaux. Il décroît en temps au fur et à mesure que cette cohérence se perd.

3.1.2 Le temps de relaxation spin-spin T_2 : système homogène

C'est le temps caractéristique de décroissance temporelle du signal RMN après l'impulsion $\pi/2$ pour un système idéal, en absence de toute inhomogénéité du champ magnétique et de l'échantillon. Il s'agit d'un processus qui conserve l'énergie. L'amplitude de l'aimantation décroît, par exemple, exponentiellement dans le temps selon :

$$M_+(t) = M_0 \exp(-i\omega t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (3.9)$$

Ici nous avons utilisé la notation complexe qui se décompose en deux composantes M_x et M_y enregistrées par la détection dite en "quadrature" :

$$M_x(t) = M_0 \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (3.10)$$

$$M_y(t) = -M_0 \sin(\omega t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (3.11)$$

T_2 est le temps qui caractérise la contribution homogène, i.e. les interactions spin-spin nucléaires qui ont pour effet de détruire la cohérence entre eux.

3.1.3 Le temps de corrélation T_2^* : système inhomogène

Dans le système réel, la décroissance de $M_+(t)$ est typiquement dominée par les inhomogénéités du champ magnétique local. Ceci correspond au temps T_2^* . T_2^* caractérise la durée typique du signal et par conséquent $\Delta\nu = 1/T_2^*$ représente la largeur spectrale, i.e. la largeur en fréquence de la raie.

3.2 Principaux observables par RMN

3.2.1 Le spectre RMN

Pour l'interprétation du signal RMN on utilise la transformée de Fourier qui permet la conversion du signal défini dans le domaine du temps en une fonction spectrale (spectre RMN) définie dans le domaine de fréquence :

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} M_+(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.12)$$

Le spectre est donc une raie à la fréquence de résonance, élargie à cause du T_2^* .

3.2.2 Séquence d'écho de spins

La décroissance du signal RMN juste après l'impulsion $\pi/2$ peut être trop rapide (T_2^* très court) pour la mesurer directement. En effet il existe un temps, dit *temps mort* du spectromètre pendant lequel le signal RMN est indétectable. C'est le temps pendant lequel le signal RMN très faible, de l'ordre de $1 \mu\text{V}$, est masqué par le fort signal résiduel d'impulsion ($\sim 1 \text{ kV}$) qui continue à exister à cause des oscillations électriques et mécaniques de la bobine RMN (*ringing*). Afin de contourner ce problème du temps mort on utilise la séquence de lecture standard dite **écho de spins** :

$$\pi/2 - \tau - \pi - \tau - M(2\tau). \quad (3.13)$$

Dans cette séquence, la contribution inhomogène à la précession libre est refocalisée par l'application d'une deuxième impulsion d'angle $\theta = \pi$; l'aimantation transversale est complètement refocalisée au bout d'un temps τ après l'impulsion π et on retrouve typiquement :

$$M_+(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (3.14)$$

Pour $t = 2\tau$ le signal RMN a perdu son intensité initiale M_0 à cause de l'atténuation liée à la contribution homogène de T_2 , ce qui reflète les interactions spin-spin nucléaires. En fonction de ces interactions, la décroissance de l'intensité de l'écho peut être exponentielle,

gaussienne, avec une dépendance intermédiaire, ou beaucoup plus complexe, par exemple modulée par des oscillations.

3.2.3 T_1 temps de relaxation spin-réseau

C'est le temps de retour à l'équilibre thermodynamique. Il s'agit d'un processus caractérisé par l'échange d'énergie entre les spins nucléaires et le réseau (électrons, phonons...). Grâce à une première impulsion on prépare le système dans un état d'aimantation hors équilibre $M_z(0^+)$ et ensuite on observe l'évolution temporelle de l'aimantation longitudinale jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur d'équilibre thermique M_0 . Ce retour à l'équilibre est exponentiel, et notamment mono-exponentiel pour le cas le plus simple de $I=1/2$:

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0^+) - M_0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right). \quad (3.15)$$

Quand $I \geq 1$ il y a plusieurs niveaux d'énergie et donc plus qu'une transition (3 transitions pour le noyau de cuivre $I = 3/2$ par exemple). La loi de relaxation (3.15) devient alors pour le cas général une fonction multi-exponentielle et notamment, pour $I = 3/2$, une somme de trois exponentielles (voir [76], [77] pour la RMN et [78] [79] pour la résonance quadrupolaire nucléaire RQN).

Une mesure RMN de T_1

Grâce à une première impulsion on prépare le système dans un état d'aimantation hors équilibre et ensuite on attend un temps t_{var} après lequel on applique la séquence de lecture classique d'écho (équation 3.13) pour connaître l'aimantation à ce moment. La séquence complète est alors :

$$1^{\text{ère}} \text{ impulsion} - t_{\text{var}} - \pi/2 - \tau - \pi - \tau - M(2\tau). \quad (3.16)$$

Selon le type d'excitation ("1^{ère} impulsion") la valeur initiale du signal est différente. Si la première impulsion de préparation est π on a la technique de l'**inversion** ($M_z(0^+) = -M_0$). Si la première impulsion de préparation est $\pi/2$ on a la technique de la **saturation** ($M_z(0^+) = 0$). Souvent une seule impulsion n'est pas suffisante pour annuler complètement l'aimantation longitudinale. Dans ce cas typiquement on applique une série (un "peigne") de plusieurs impulsions $\pi/2$ séparées par le temps ($\sim 3T_2^*$) permettant la décohérence complète de l'aimantation transversale. Un ajustement exponentiel de la courbe de relaxation (équation 3.15) permet la détermination de T_1 .

L'inversion dans l'azurite

Comme exemple de mesure de T_1 dans l'azurite on a considéré la RMN du proton effectuée à $T = 271$ K et à $H_{\text{ext}} = 15$ T à la fréquence de travail $\nu_0 = 637.8$ MHz (figure 3.1). On

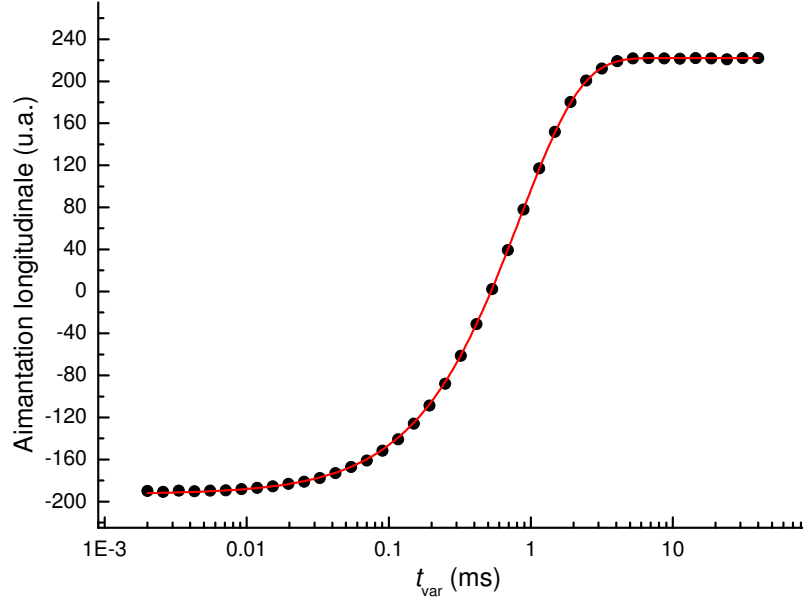


Figure 3.1: Mesure RMN de T_1 pour le proton effectuée à $T = 271$ K et à $H_{\text{ext}} = 15$ T à la fréquence de travail $\nu_0 = 637.8$ MHz. La technique de l'inversion a été utilisée. L'aimantation longitudinale représentée en fonction de t_{var} (sur l'échelle logarithmique) est ajustée avec une courbe exponentielle. Les valeurs de l'ajustement permettent d'obtenir directement la valeur du temps de relaxation spin-réseau : $T_1 = 0.83$ ms.

a choisi une liste de t_{var} (équidistants sur l'échelle logarithmique) qui varie de $2 \mu\text{s}$ à 40 ms. Les durées des impulsions sont $t_\pi = 3 \mu\text{s}$ et $t_{\pi/2} = 1.5 \mu\text{s}$. L'ajustement exponentiel de la courbe permet d'obtenir T_1 :

$$T_1 = 0.83 \text{ ms.} \quad (3.17)$$

Comme on voit dans la figure 3.1, l'inversion de l'aimantation longitudinale n'est pas complète : $M_z(0^+) \approx -192 < M_z(\infty) \approx 222$. Cela est dû au fait que l'angle de l'impulsion n'a pas été exactement $\pi/2$.

3.2.4 Une mesure RMN de T_2

Si on fait varier le temps τ séparant les deux impulsions de la séquence d'écho de spin $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - M(2\tau)$ le signal enregistré va suivre la courbe de relaxation spin-spin donnée par (3.14). En reportant l'aimantation transversale en fonction de 2τ on obtient une courbe décroissante dont la constante de temps caractéristique est T_2 .

Une mesure RMN de T_2 dans l'azurite

Comme exemple de mesure de T_2 dans l'azurite on considère la RMN du cuivre effectuée à $T = 1.5$ K et à $H_{\text{ext}} = 15$ T à la fréquence de travail $\nu_0 = 195.5$ MHz. La figure 3.2 montre le tracé de l'aimantation transversale en échelle logarithmique en fonction de 2τ , (τ étant la séparation entre deux impulsions), et son ajustement avec la fonction décroissante exponentielle donnée par (3.14). La pente de la droite B obtenue par l'ajustement linéaire

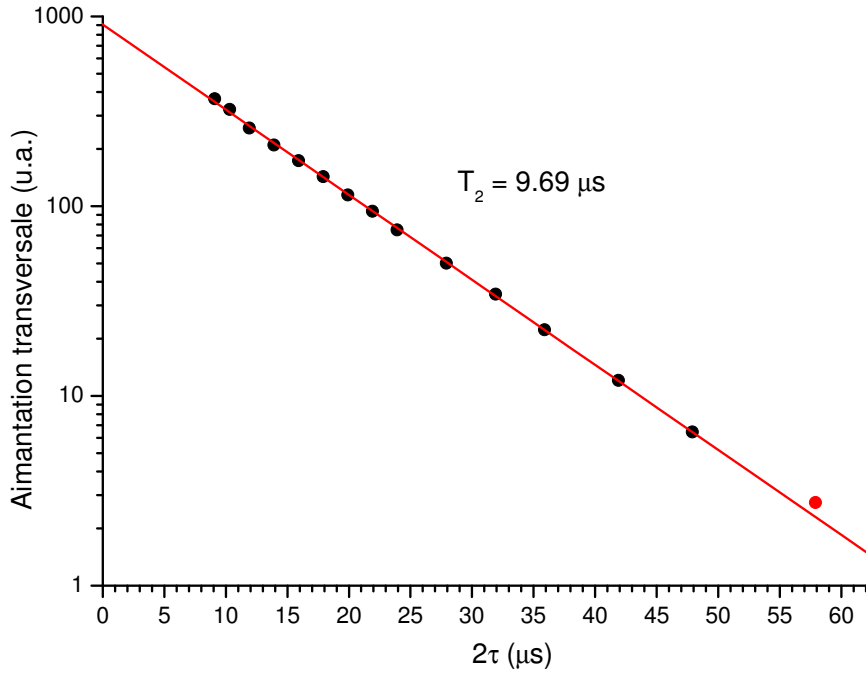


Figure 3.2: Mesure RMN de T_2 pour le cuivre effectuée à $T = 1.5$ K et $H_{\text{ext}} = 15$ T à la fréquence de travail $\nu_0 = 195.5$ MHz. L'aimantation transversale dans l'échelle logarithmique représentée en fonction de 2τ est ajustée avec une droite. La pente de l'ajustement linéaire permet d'obtenir la valeur du temps de relaxation spin-spin : $T_2 = 9.69 \mu\text{s}$.

permet d'extraire la valeur de T_2 :

$$T_2 = \frac{\log e}{|B|} = 9.69 \mu\text{s}. \quad (3.18)$$

3.2.5 Les balayages en fréquence et en champ magnétique

Souvent, en RMN du solide, l'application d'une impulsion à une seule fréquence de travail ne permet pas d'exciter entièrement la largeur en fréquence du spectre étudié et, par conséquent, de déterminer la forme de la raie complète. Vu que la largeur de la bande d'excitation autour de la fréquence de travail est inversement proportionnelle à la durée de l'impulsion (phénoménologiquement on trouve $\Delta\nu_{1/2} \simeq \frac{0.6}{t_{\text{pulse}}}$) on pourrait penser d'augmenter $\Delta\nu_{1/2}$ indéfiniment simplement en diminuant t_{pulse} . Cependant, raccourcir t_{pulse} demande une augmentation de la puissance d'excitation pour conserver la condition de $\pi/2$ ou π . Cette augmentation est limitée par les décharges électriques qui apparaissent dans la sonde RMN quand la tension aux bornes de la bobine RMN devient trop élevée. Pour couvrir une plage de fréquence plus large une méthode standard consiste à effectuer plusieurs enregistrements pour différentes fréquences de travail équidistantes à champ magnétique fixé (**balayage en fréquence**) ou alors pour différents champs magnétiques à fréquence fixée (**balayage en champ magnétique**). Dans les deux cas, le choix de la largeur des pas en fréquence (champ) dépend de la largeur d'excitation. Pour s'assurer que la somme des transformées de Fourier des impulsions appliquées soit constante et sans oscillations, la largeur de pas en fréquence (champ) doit être $\Delta\nu < 0.5\Delta\nu_{1/2}$ ($\gamma_N \Delta H_{\text{ext}} < 0.5\Delta\nu_{1/2}$).

Les spectres RMN en fréquence et en champ ne peuvent pas être comparés directement. Dans un balayage en champ magnétique le système peut changer avec le champ et les effets du couplage quadrupolaire (voir le paragraphe 3.3.2) ne sont pas linéaires avec le champ. Nous verrons dans le paragraphe 4.2 que pour l'interprétation physique du spectre RMN en champ il peut être nécessaire de convertir un balayage en champ vers un balayage en fréquence.

Le balayage en fréquence pour une mesure RMN du Cu dans l'azurite

La figure 3.3 montre un spectre RMN complet de Cu dans l'azurite obtenu de $\nu_{\text{start}} = 151$ MHz à $\nu_{\text{end}} = 173$ MHz en faisant varier la fréquence pour un champ magnétique appliqué fixé à $H_{\text{ext}} = 15$ T et à la température $T = 1.5$ K. L'interprétation et l'analyse de ce spectre sera effectuée dans le paragraphe 4.1.4. Le balayage en fréquence a été effectué avec des pas de $\Delta\nu = 0.5$ MHz ce qui fait la moitié de la largeur d'excitation $\Delta\nu_{1/2} = 1$ MHz correspondante aux impulsions $t_{\pi/2} = 0.6 \mu\text{s}$. Le spectre total est le résultat de la somme des transformées de Fourier des échos pris à différentes fréquences d'excitation équidistantes. L'avantage de cette technique est qu'on ne change pas le champ magnétique appliqué, mais par contre il faut toujours faire l'accord et l'adaptation de la sonde à chaque fréquence de travail. Cette procédure n'est pas automatisée et demande une présence constante pendant l'expérience.

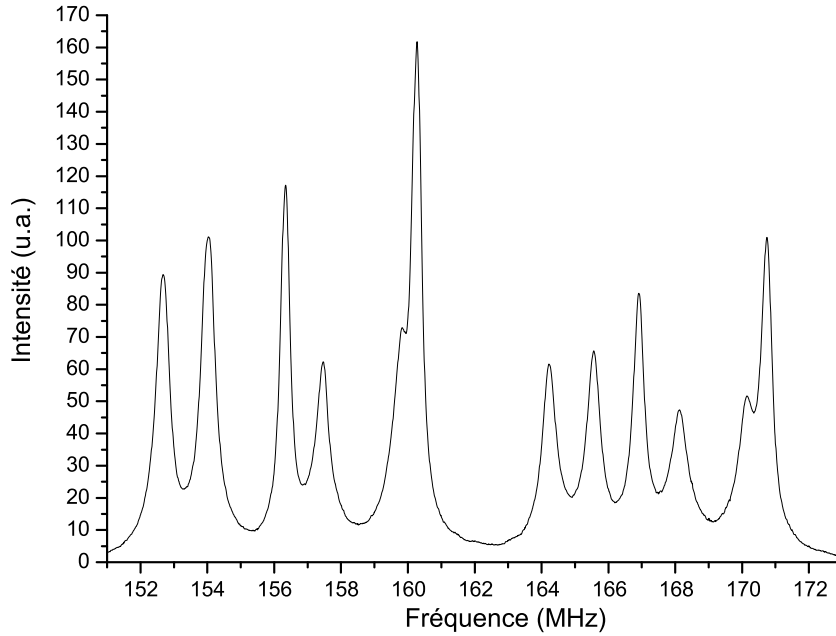


Figure 3.3: Spectre RMN du cuivre obtenu en balayant la fréquence pour un champ magnétique externe fixé $H_{\text{ext}} = 15$ T et à la température $T = 1.5$ K.

Le balayage en champ magnétique pour une mesure RMN du Cu dans l'azurite

La figure 3.4 montre le balayage en champ magnétique de Cu dans l'azurite en faisant varier le champ magnétique appliqué à la fréquence de travail fixée $\nu_0 = 193.4$ MHz et $T = 1.4$ K. La gamme de champ s'étend de $H_{\text{start}} = 16.45$ T à $H_{\text{end}} = 19.1$ T avec des pas de $\Delta H_{\text{ext}} = 0.02$ T. L'interprétation et l'analyse de ce spectre sera effectuée dans le paragraphe 4.2.2. L'avantage de cette technique est que la procédure est complètement automatique, permettant les mesures 24h/24h.

3.3 L'Hamiltonien nucléaire de spin total $\mathcal{H}_{\text{tot}}$

Dans une expérience RMN l'énergie totale d'interaction des noyaux avec leur environnement s'écrit de façon générale :

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{Z}} + \mathcal{H}_{\text{hyp}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \dots \quad (3.19)$$

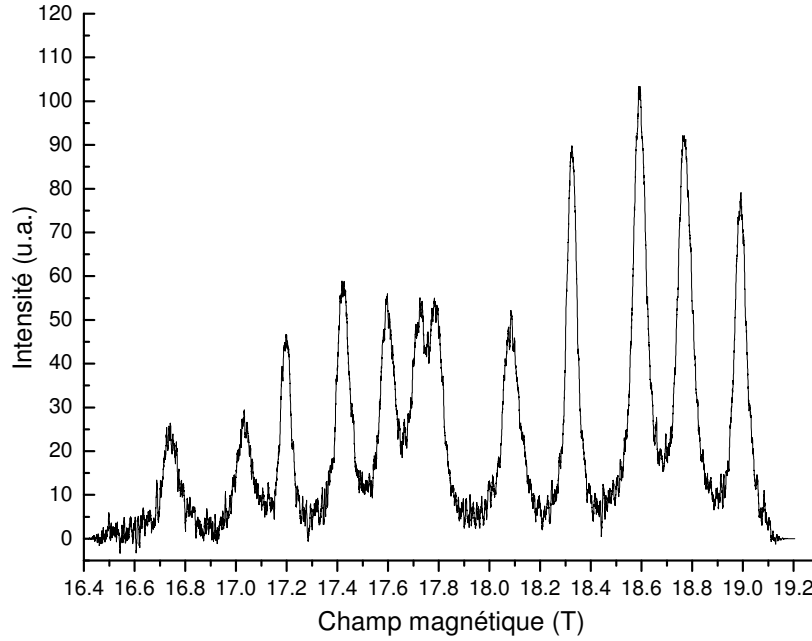


Figure 3.4: Spectre RMN du cuivre obtenu en balayant le champ magnétique (entre $H_{\text{start}} = 16.45$ T et $H_{\text{end}} = 19.1$ T) pour une fréquence de travail fixée $\nu_0 = 193.4$ MHz et à la température $T = 1.4$ K.

Le premier terme $\mathcal{H}_Z$ représente l'Hamiltonien Zeeman (équation 3.2) tandis que le deuxième et le troisième terme représentent le couplage magnétique hyperfin $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$ et le couplage électrique quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$. La détermination de ces deux couplages permet d'obtenir des renseignements sur l'environnement local du noyau. $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$ et $\mathcal{H}_Q$ seront traités en détail dans les paragraphes suivants.

3.3.1 Le couplage magnétique hyperfin $\mathcal{H}_{\text{hyp}}$

Sous l'application d'un champ magnétique, un noyau, porteur d'un moment magnétique ($\vec{\mu}_N = \hbar\gamma_N \vec{I}_N$), est sensible aussi à un champ magnétique additionnel (dit champ hyperfin $\vec{H}_{\text{hyp}}$) créé par les électrons présents dans son environnement. Ceci constitue une sonde privilégiée pour déterminer l'arrangement électronique dans un cristal. Le champ magnétique local auquel le noyau est soumis devient (figure 3.5a) :

$$\vec{H}_{\text{loc}} = \vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_{\text{hyp}}. \quad (3.20)$$

L'interaction hyperfine magnétique entre les spins nucléaires et les électrons environnants

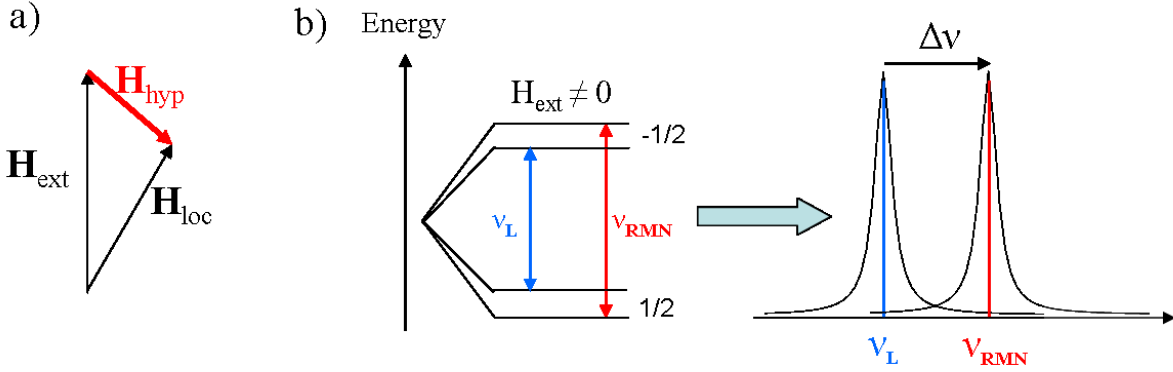


Figure 3.5: a) Représentation vectorielle du champ magnétique local vu par le noyau. b) La séparation des niveaux d'énergie pour un spin $I = 1/2$ implique le déplacement hyperfin magnétique de la raie de résonance dans un spectre RMN.

est donnée par l'Hamiltonien hyperfin :

$$\mathcal{H}_{\text{hyp}} = -\hbar\gamma_{\text{N}}\vec{I}_{\text{N}} \cdot \vec{H}_{\text{hyp}}. \quad (3.21)$$

En absence du couplage quadrupolaire et si $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel z$ l'Hamiltonien nucléaire de spin local (équation 3.19) peut se réécrire :

$$\mathcal{H}_{\text{loc}} = \mathcal{H}_{\text{Z}} + \mathcal{H}_{\text{hyp}} = -\hbar\gamma_{\text{N}}\vec{I}_{\text{N}} \cdot \vec{H}_{\text{loc}}, \quad (3.22)$$

avec les nouveaux niveaux d'énergie nucléaire déplacés par le champ additionnel H_{hyp} :

$$E_z = -\hbar\gamma_{\text{N}}H_{\text{loc}}m_z. \quad (3.23)$$

La nouvelle fréquence de résonance est alors :

$$\nu_{\text{RMN}} = \frac{\gamma_{\text{N}}H_{\text{loc}}}{2\pi} = \frac{\gamma_{\text{N}}}{2\pi}(1 + K_{zz})H_{\text{ext}}, \quad (3.24)$$

où $K_{zz} = [H_{\text{hyp}}]_{zz}/H_{\text{ext}}$ est la composante selon z du tenseur de déplacement magnétique hyperfin. La détermination de cette nouvelle fréquence de résonance ν_{RMN} dans un spectre RMN (figure 3.5b) donne donc directement le champ magnétique local à la position du noyau choisi (si $\mathcal{H}_{\text{Q}} = 0$).

En toute généralité l'Hamiltonien nucléaire de spin local (équation 3.22) peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{loc}} = -\hbar\gamma_{\text{N}}\vec{I}_{\text{N}}(1 + \vec{K})\vec{H}_{\text{ext}}. \quad (3.25)$$

Cette notation est adaptée au régime paramagnétique où le champ local induit est proportionnel au champ magnétique appliqué.

Normalement le tenseur de déplacement magnétique hyperfin $\vec{K}$ est anisotrope, i.e. il dépend de la direction du champ magnétique appliqué par rapport à la symétrie locale du noyau étudié. Dans les systèmes auxquels on s'est intéressé, notamment les systèmes avec les spins des électrons localisés, le champ hyperfin a une dépendance linéaire avec la polarisation des spins électroniques les plus proches :

$$\vec{H}_{\text{hyp}} = \sum_i -\vec{A}_i \cdot \vec{S}_i, \quad (3.26)$$

où $\vec{A}$ est le tenseur de couplage hyperfin. A la rigueur, ce tenseur contient aussi un terme dipolaire qui sera négligé dans la suite, étant très petit pour la RMN du cuivre.

3.3.2 Le couplage électrique quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$

Il s'agit d'une interaction entre le moment quadrupolaire électrique du noyau et le gradient de champ électrique local créé par la distribution des charges électriques présentes autour de ce noyau. L'existence du moment quadrupolaire implique que le spin nucléaire considéré soit $I > 1/2$ et la présence d'un gradient de champ électrique exclut tous les systèmes isotropes comme les liquides, ou les solides dans lesquels la symétrie locale du noyau est cubique. Les isotopes de cuivre $^{63,65}\text{Cu}$ de l'azurite satisfont ces conditions car ils possèdent un spin supérieur à $1/2$ ($I = 3/2$) et leur réseau cristallin est monoclinique.

Les paragraphes suivants donnent les notions théoriques de l'interaction quadrupolaire dans le cas général et dans le cas spécifique du cuivre.

Cas général

L'énergie d'interaction entre les charges du noyau, lui-même formé de nucléons (neutron $q = 0$ et proton $q = e$) et les autres charges dans le cristal peut s'écrire comme :

$$E = \int_V \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.27)$$

où $V(\vec{r})$ est le potentiel électrique créé par ces charges. En développant le $V(\vec{r})$ en série de Taylor autour de l'origine (centre de masse des nucléons) :

$$E = V(0) \int_V \rho_N(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{\partial V}{\partial x_\alpha}(0) \int_V x_\alpha \rho_N(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{\partial^2 V}{2\partial x_\alpha \partial x_\beta}(0) \int_V x_\alpha x_\beta \rho_N(\vec{r}) d^3\vec{r} + \dots \quad (3.28)$$

Le premier terme correspond simplement à l'interaction coulombienne entre la charge Z du noyau et les charges environnantes. Le deuxième terme correspond à l'interaction entre le moment dipolaire du noyau et le champ électrique : ce terme est nul, car le moment dipolaire du noyau est nul dans son état fondamental. Le troisième terme est celui qui nous

intéresse. Seul ce terme du second ordre aura un effet sur les niveaux d'énergie nucléaires et il correspond à l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique EFG créé par les électrons.

L'équation de Laplace évaluée au centre du noyau permet d'écrire $\sum V_{\alpha\alpha} = 0$ où $V_{\alpha\alpha} = \partial^2 V / \partial x_\alpha \partial x_\alpha$. Si on se place dans le repère des axes principaux notés X, Y, Z (tels que $V_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha \neq \beta$) du tenseur du gradient de champ électrique EFG, l'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{YY} - V_{XX})(I_X^2 + I_Y^2)]. \quad (3.29)$$

En choisissant $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$ et en définissant le paramètre d'asymétrie par $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ avec $0 < \eta < 1$ et la fréquence quadrupolaire par $\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h}$ on a finalement :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{6} [3I_Z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)]. \quad (3.30)$$

Cas particulier pour le cuivre ($I = 3/2$)

Dans ce paragraphe on va montrer que dans la limite des forts champs magnétiques ($\mathcal{H}_Q/\mathcal{H}_Z \ll 1$) un calcul de perturbation au premier ordre permet de calculer les corrections énergétiques de $\mathcal{H}_Z$ pour un spin nucléaire $I = 3/2$ comme c'est dans le cas du cuivre. Cet effet est schématisé dans la figure 3.6. Dans ce diagramme l'Hamiltonien

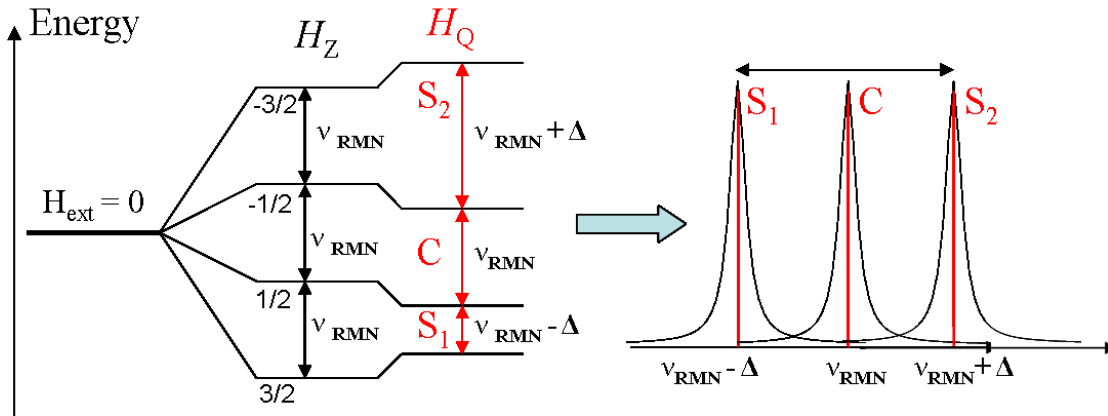


Figure 3.6: Séparation des niveaux d'énergie pour un spin $I = 3/2$ en présence d'une perturbation quadrupolaire. Le spectre RMN contient 3 raies de résonance : la raie centrale qui n'est pas modifiée (dans le premier ordre de perturbation) et les raies satellites sont séparées de façon symétrique si $\eta = 0$.

Zeeman sépare les niveaux d'énergie en 4 sous-niveaux équidistants dont il résulterait

une seule fréquence de résonance ν_{RMN} . Le couplage quadrupolaire additionnel brise cette équidistance et les corrections énergétiques au premier ordre sont données par [70] :

$$E_m^{(1)} = \frac{h\nu_Q}{4}(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos 2\phi)[m_Z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)], \quad (3.31)$$

où θ est l'angle entre l'axe de symétrie axiale du gradient de champ électrique Z et la direction du champ appliqué H_{ext} . Les isotopes de cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu possèdent tous les deux un spin nucléaire ($I = 3/2$), mais un moment quadrupolaire différent ($^{63}Q \neq ^{65}Q$) ce qui entraîne deux valeurs différentes pour le paramètre ν_Q :

$$^{63,65}\nu_Q = e^2q^{63,65}Q/2h. \quad (3.32)$$

Il apparaît donc $2I = 2 \times 3/2 = 3$ fréquences de transition associées à $(2I + 1) = 2 \times 3/2 + 1 = 4$ niveaux d'énergie :

$$\nu_{m-(m-1)}^{(1)} = \nu_{\text{RMN}} - \frac{\nu_Q}{2}\left(\frac{1}{2} + m\right)(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos 2\phi). \quad (3.33)$$

La transition $(1/2, -1/2)$ correspondante à la fréquence de la raie centrale n'est pas modifiée au premier ordre. Si $\eta = 0$ les 2 raies satellites sont séparées de façon symétrique par rapport à la raie centrale :

$$\nu_{\text{RMN}} \rightarrow \nu_{\text{RMN}} \pm \Delta, \quad (3.34)$$

$$\Delta = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\nu_Q. \quad (3.35)$$

L'élargissement des raies séparées par le couplage quadrupolaire peut être dû à la distribution de la fréquence quadrupolaire (ν_Q) qui est liée aux inhomogénéités du cristal. Aussi, la mosaïcité des cristaux va élargir les raies par la distribution des angles (θ).

Le cas de l'azurite : ν_Q assez grand

Comme nous allons voir dans la suite, la fréquence quadrupolaire de l'azurite pour le cuivre est assez grande ($^{63}\nu_Q \approx 36.5$ MHz) ce qui fait que même au second ordre de perturbation la détermination de la fréquence de résonance n'est pas suffisamment précise. Si par exemple on considère un champ magnétique externe de $H_{\text{ext}} = 15$ T avec $\nu_{\text{RMN}} \approx 200$ MHz on a pour les corrections du premier ordre

$$\frac{\nu_Q}{\nu_{\text{RMN}}} \approx 0.18 = 18\%, \quad (3.36)$$

et pour les corrections du second ordre

$$\frac{\nu_Q^2}{\nu_{\text{RMN}}^2} \approx 0.03 = 3\%. \quad (3.37)$$

On peut alors conclure que la correction aux ordres supérieurs est encore significative, de l'ordre de plusieurs par mille, et il sera nécessaire effectuer le calcul numérique exacte, comme nous allons l'expliquer dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Etude RMN du cuivre dans le plateau d'aimantation à 1/3

Pour accéder expérimentalement à la structure microscopique du plateau d'aimantation à 1/3 on a effectué des mesures RMN du cuivre. L'objectif principal des mesures a été de déterminer la polarisation locale des spins dans ce plateau.

4.1 RMN du cuivre à $H_{\text{ext}} = 15$ T : mesures en rotation

Des mesures RMN du cuivre ont été effectuées à champ magnétique externe fixé $H_{\text{ext}} = 15$ T et à très basse température $T = 1.5$ K. Plusieurs spectres RMN complets de $^{63,65}\text{Cu}$ ont été enregistrés en fonction de différentes orientations du champ magnétique appliqué entre $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$ et $\vec{H}_{\text{ext}} \perp b$. Plus précisément, à cause de la forte anisotropie du plateau [31] il n'a pas été possible d'enregistrer le spectre complet pour $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel b$ où $H_{\text{crit}}(\parallel b, 1.5 \text{ K}) = 13$ T pour cette orientation est trop près (selon les mesures de magnetostriction [80]). En effet le système s'approche de la phase antiferromagnétique ($T < T_N(H_{\text{ext}} = 0) = 1.86$ K). Comme conséquence des fluctuations correspondantes à la proximité de la transition, à fréquences de travail plus basses on a observé une forte perte du signal RMN à cause des fortes fluctuations de spin. Seul la raie RMN avec la fréquence de résonance la plus élevée a été enregistrée.

4.1.1 Orientation du crystal

L'échantillon d'azurite qui a été utilisé pendant toutes les expériences RMN est un monocristal dont la direction de l'axe cristallographique a été déterminée par diffraction aux rayons X. L'échantillon apparaît comme un petit cylindre avec $l = 4$ mm comme lon-

gueur et $d = 1.2$ mm comme diamètre. La figure 4.1 montre l'échantillon placé dans la bobine RMN dont l'axe relié à l'axe du cylindre correspond approximativement à l'axe cristallographique a .

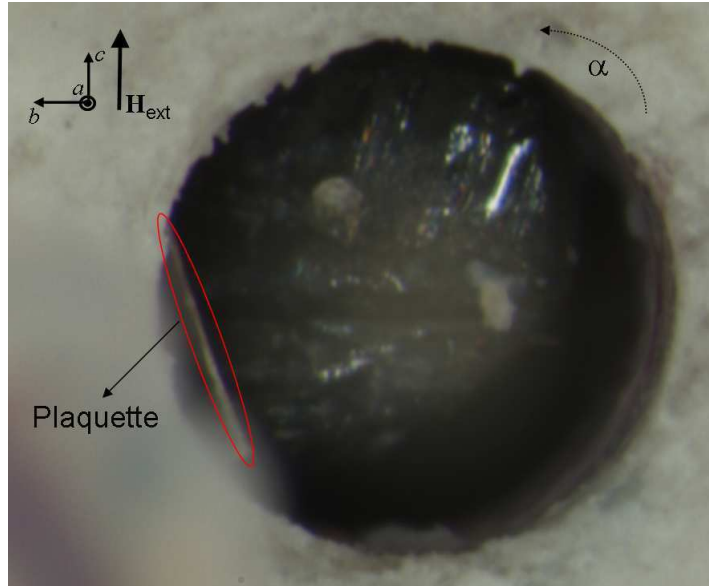


Figure 4.1: L'échantillon de l'azurite dans la bobine RMN dans la position symétrique où le champ magnétique externe est contenu dans le plan miroir a - c . On observe la plaquette de MICA collée sur une facette du cristal et utilisée comme référence de l'orientation.

Afin d'avoir une orientation de référence une plaquette de MICA a été collée sur une facette plate de l'échantillon attribuée au plan défini dans l'espace réciproque par (011). Il sera donc possible d'effectuer des rotations (angle α) de l'échantillon approximativement autour de l'axe a selon l'orientation de champ voulue. Dans la description "théorique" des résultats, pour α nous avons pris exactement l'angle de rotation autour de l'axe a entre la direction du champ magnétique externe et l'axe cristallin b dans le plan b - c . Dans la figure 4.1 l'échantillon est positionné de façon que la direction du champ magnétique externe soit approximativement parallèle à l'axe c . Théoriquement cette orientation $\alpha = 90^\circ$ devrait correspondre à la position symétrique de l'échantillon quand le champ magnétique externe est contenu dans le plan miroir a - c .

4.1.2 Le spectre RMN du cuivre

La connaissance de la structure cristallographique avec ses éléments de symétrie et la nature des interactions noyau-électron sont importants afin de pouvoir prédire à combien de raies de résonance on devrait s'attendre dans un spectre RMN du cuivre dans l'azurite. En général un spectre RMN de $^{63,65}\text{Cu}$ d'un monocristal consiste en 6 raies RMN (3 raies

séparées par le couplage quadrupolaire pour chacun des 2 isotopes) pour chaque site de cuivre non-équivalent (i.e. différent d'un point de vue cristallographique). Dans la structure cristallographique de l'azurite on reconnaît 2 sites de cuivre non-équivalents (le monomère Cu1 et le dimère Cu2) dans la maille élémentaire. En outre il y a deux chaînes équivalentes, mais orientées différemment par rapport à la direction du champ magnétique appliqué ce qui permet leur distinction par la RMN. En résumé le nombre total de raies théoriquement attendues dans le spectre RMN du cuivre de l'azurite est donc $3 \times 2 \times 2 \times 2 = 24$. Nous allons voir, dans la suite, qu'expérimentalement le spectre RMN observé aura au maximum 12 raies de résonance.

Différents spectres RMN de $^{63,65}\text{Cu}$ à $H_{\text{ext}} = 15 \text{ T}$ et à $T = 1.5 \text{ K}$ ont été obtenus expérimentalement en fonction de l'orientation du cristal par rapport à la direction du champ magnétique externe. Avec un goniomètre il a été possible de tourner l'échantillon dans la bobine approximativement autour de l'axe cristallin a ; l'angle α entre la direction du champ magnétique externe et l'axe cristallin b définit son orientation dans le plan b - c . Nous avons enregistré une dizaine de spectres RMN du cuivre complets entre $\alpha = 22.5^\circ$ (où $\vec{H}_{\text{ext}}$ est proche de b) et $\alpha = 90^\circ$ (où $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$); dans chaque spectre on n'a observé que 12 raies RMN maximum (ce qui correspond à un des deux sites de cuivre) et non 24 comme attendu théoriquement. La raison pour laquelle les spectres RMN du cuivre contiennent seulement la moitié de raies sera expliquée dans la suite.

4.1.3 Traitement des données RMN du cuivre

Ce paragraphe explique comment les spectres RMN du cuivre sont traités et analysés à travers une procédure qui permet de modéliser ("ajuster") avec succès les positions de toutes les raies de résonance.

L'Hamiltonien total de spin nucléaire

L'Hamiltonien total de spin nucléaire de l'azurite est la somme de deux termes (paragraphe 3.3) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tot}} &= \mathcal{H}_{\text{loc}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} \\ &= -\hbar\gamma_{\text{N}} \vec{I}_{\text{N}} \cdot \vec{H}_{\text{loc}} + \frac{\hbar\nu_{\text{Q}}}{6} [3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)]. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Le premier terme de l'Hamiltonien représente le couplage Zeeman du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique local tandis que le deuxième terme quadrupolaire représente l'interaction quadrupolaire du moment quadrupolaire du noyau avec le gradient du champ électrique local.

Les deux matrices de l'Hamiltonien total

Le cuivre possède deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu avec chacun un spin $I = 3/2$ qui va générer $2I + 1 = 4$ niveaux d'énergie. La représentation sous forme matricielle de l'Hamiltonien total (équation 4.1) peut s'écrire alors comme somme de deux matrices 4×4 : la matrice correspondante au couplage Zeeman $\mathcal{H}_{\text{loc}}$ et celle correspondante au couplage quadrupolaire $\mathcal{H}_{\text{Q}}$ comme nous allons expliciter dans la suite.

La matrice magnétique

L'Hamiltonien magnétique $\mathcal{H}_{\text{loc}}$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{loc}} = -\hbar\gamma_{\text{N}} \vec{I}_{\text{N}} \cdot \vec{H}_{\text{loc}} = -\hbar\gamma_{\text{N}}(I_X H_X + I_Y H_Y + I_Z H_Z). \quad (4.2)$$

Les termes non diagonaux de I_X et I_Y sont :

$$\begin{aligned} \langle m | I_X | m+1 \rangle &= \langle m+1 | I_X | m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}, \\ \langle m | I_Y | m+1 \rangle &= -\langle m+1 | I_Y | m \rangle = -\frac{i}{2} \sqrt{I(I+1) - m(m-1)}. \end{aligned}$$

Les termes diagonaux de I_Z sont :

$$\langle m | I_Z | m \rangle = m.$$

La matrice quadrupolaire

L'Hamiltonien quadrupolaire $\mathcal{H}_{\text{Q}}$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{Q}} = \frac{h\nu_{\text{Q}}}{6} [3I_Z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)]. \quad (4.3)$$

Les termes diagonaux de $\mathcal{H}_{\text{Q}}$ sont :

$$\langle m | \mathcal{H}_{\text{Q}} | m \rangle = \frac{h\nu_{\text{Q}}}{6} [3m^2 - I(I+1)].$$

Vu que $\mathcal{H}_{\text{Q}}$ est réel elle est aussi symétrique avec comme termes non diagonaux (où $a = I(I+1)$) :

$$\begin{aligned} \langle m | \mathcal{H}_{\text{Q}} | m-1 \rangle &= \langle m-1 | \mathcal{H}_{\text{Q}} | m \rangle = 0, \\ \langle m | \mathcal{H}_{\text{Q}} | m-2 \rangle &= \langle m-2 | \mathcal{H}_{\text{Q}} | m \rangle = \frac{h\nu_{\text{Q}}}{6} \frac{\eta}{2} \sqrt{a - m(m-1)} \sqrt{a - (m-1)(m-2)}. \end{aligned}$$

Les paramètres en jeu

L'Hamiltonien total (équation 4.1) est défini par 5 paramètres :

- la fréquence quadrupolaire ν_Q ,
- le paramètre d'asymétrie $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$,
- le champ local $\vec{H}_{\text{loc}}$ et sa direction $(\theta_{\text{EFG}}, \phi_{\text{EFG}})$ par rapport aux axes principaux (X, Y, Z) du tenseur du gradient de champ électrique EFG (figure 4.2) [69].

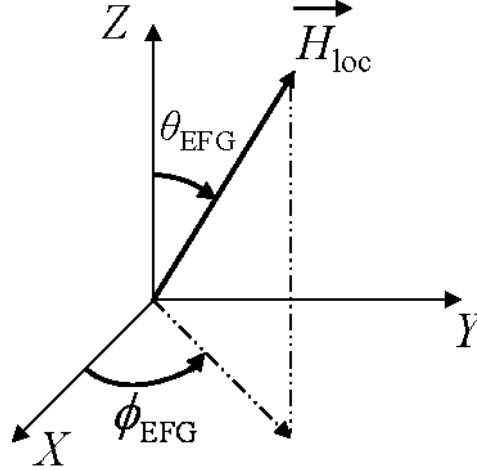


Figure 4.2: Le champ local H_{loc} et sa direction $(\theta_{\text{EFG}}, \phi_{\text{EFG}})$ par rapport aux axes principaux (X, Y, Z) du tenseur du gradient de champ électrique EFG dans un système de coordonnées sphériques.

Le vecteur champ local $\vec{H}_{\text{loc}}$ a comme composantes dans le système de coordonnées sphériques du tenseur de gradient de champ électrique EFG :

$$\begin{cases} H_X = H_{\text{loc}} \sin \theta_{\text{EFG}} \cos \phi_{\text{EFG}} \\ H_Y = H_{\text{loc}} \sin \theta_{\text{EFG}} \sin \phi_{\text{EFG}} \\ H_Z = H_{\text{loc}} \cos \theta_{\text{EFG}}. \end{cases} \quad (4.4)$$

En résumant le bilan pour chaque chaîne on voit que les deux isotopes de cuivre génèrent $2 \times 3 = 6$ fréquences RMN observées. En sachant aussi que les rapports $^{63}\gamma/^{65}\gamma = 0.9335$ et $^{63}\nu_Q/^{65}\nu_Q = 1.0805$ sont connus précisément, on a, pour chaque chaîne, 5 paramètres à ajuster sur 6 fréquences expérimentales. Comme on a vu précédemment, les deux chaînes sont équivalentes, mais orientées différemment selon le champ magnétique appliqué. Par conséquent, le système local pour les deux chaînes entraîne 2 ensembles de 5 paramètres : $(H_{\text{loc}}^1, \theta_{\text{EFG}}^1, \phi_{\text{EFG}}^1, \nu_Q, \eta)$ pour une chaîne, $(H_{\text{loc}}^2, \theta_{\text{EFG}}^2, \phi_{\text{EFG}}^2, \nu_Q, \eta)$ pour la deuxième chaîne. H_{loc}^1 est a priori différent de H_{loc}^2 à cause de l'anisotropie du couplage hyperfin : $H_{\text{loc}} \propto A(\theta_{\text{EFG}}) < \vec{S} >$. On note aussi que ν_Q et η sont des paramètres communs aux

deux chaînes car ils sont indépendants de l'orientation du champ magnétique externe. Au total, nous avons 8 paramètres pour 12 raies RMN observables.

La methode d'ajustement

L'optimisation de l'ajustement de chaque spectre, i.e. la minimisation de la différence entre les fréquences expérimentales et les fréquences de l'ajustement a été obtenue grâce à la diagonalisation de la matrice totale intégrée dans la routine d'ajustement non-linéaire de "MatLab". En verité il s'agit d'une procédure pas toujours fiable. En effet cette méthode d'ajustement se base sur la recherche du minimum local ; par conséquent si un des paramètres d'entrée (pris comme estimation de départ) n'est pas suffisamment proche de ce minimum, l'ajustement peut diverger et donner des valeurs non stables.

Les valeurs propres de l'Hamiltonien total pour le cuivre

Le calcul des valeurs propres de l'Hamiltonien total permet de déterminer les 4 niveaux d'énergie et les 3 fréquences de transition correspondantes pour chaque isotope de cuivre et pour chaque chaîne. En total, le programme de diagonalisation va produire 12 fréquences d'ajustement (6 fréquences pour chacune des deux chaînes) dont la valeur est en très bon accord avec les fréquences expérimentales d'un spectre RMN ($\sqrt{\Sigma[\sigma^2]} = \sqrt{\Sigma[(\nu_{\text{fit}} - \nu_{\text{exp}})^2]} < 30$ kHz). La figure 4.3a montre un exemple de spectre RMN du cuivre. Les lignes verticales dénotent les valeurs de fréquences obtenues avec l'ajustement et les différentes couleurs des lignes correspondent aux deux isotopes et deux chaînes. La figure 4.3b montre la courbe des fréquences de transition en fonction de l'orientation du cristal caractérisé par l'angle de rotation α autour de l'axe a défini approximativement comme l'angle entre la direction du champ magnétique appliqué et l'axe b . Les croix correspondent aux fréquences expérimentales tandis que les symboles en sont les valeurs ajustées. Expérimentalement on trouve que l'orientation symétrique du cristal où les deux chaînes deviennent identiques correspond à l'angle de rotation $\alpha = 87^\circ$ (ligne verticale de figure 4.3b) très proche de $\alpha = 90^\circ$ prévu théoriquement quand le champ magnétique externe est contenu dans le plan a - c . Le spectre RMN qui en résulte ne contient que 6 raies RMN.

4.1.4 Analyse des spectres RMN du cuivre

Les spectres de Cu pour $\alpha = \pm 45^\circ$

Les spectres RMN du cuivre pour $\alpha = +45^\circ$ et $\alpha = -45^\circ$ ont été les premiers spectres à être ajustés. La figure 4.4 montre comme exemple le spectre pour $\alpha = +45^\circ$ et son ajustement correspondant à une chaîne pour laquelle les raies sont particulièrement étroites. Comme conséquence de la petite valeur de la largeur à mi-hauteur de ces raies RMN,

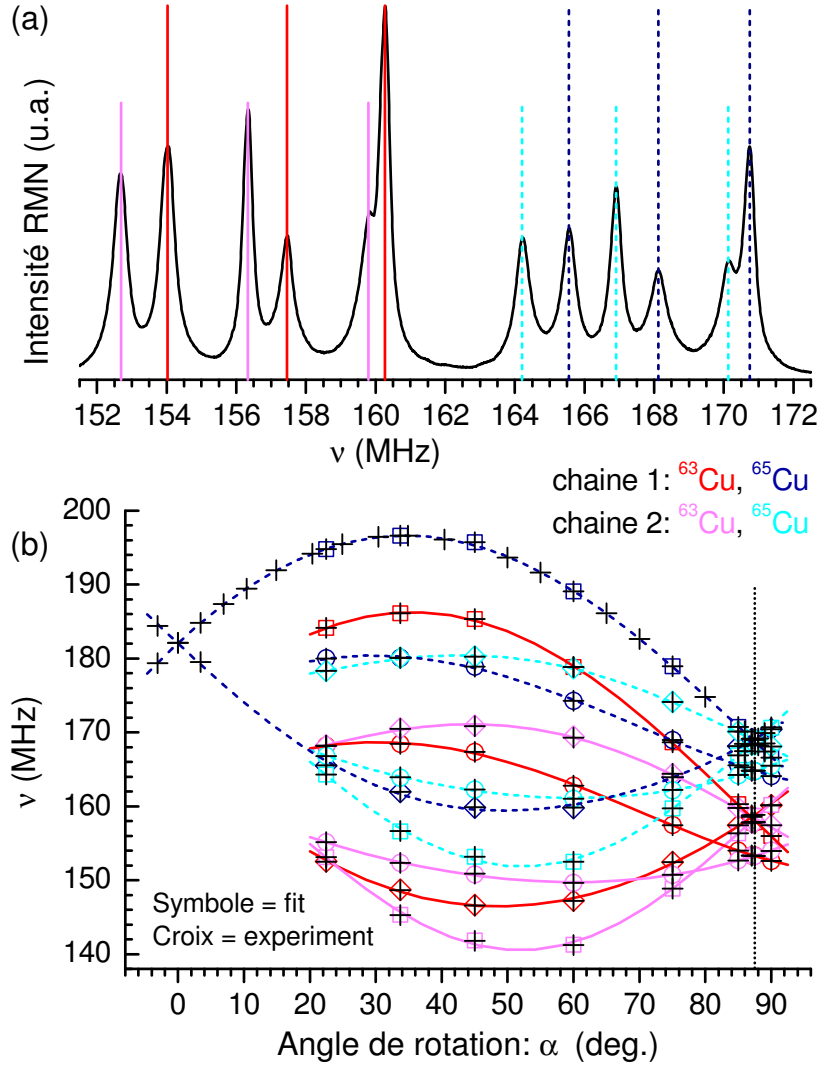


Figure 4.3: a) Spectre RMN du cuivre pour $\alpha = 85^\circ$ et l'ajustement correspondant (lignes verticales) comme expliqué dans le texte. b) Dépendance angulaire des fréquences de transition observées (croix) pour différents spectres RMN entre $\alpha = 22.5^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$ et les ajustements correspondants (symboles). La ligne verticale pour $\alpha = 87^\circ$ dénote l'orientation symétrique à laquelle le spectre RMN correspondant ne contient que 6 raies RMN.

l'ajustement a été particulièrement précis ($\sqrt{\Sigma[\sigma^2]} \simeq 25 \text{ kHz}$) avec comme paramètres obtenus $(H_{\text{loc}})_{+45^\circ} \simeq 14.7 \text{ T}$, $(\theta_{\text{EFG}})_{+45^\circ} \simeq 90^\circ$, $(\phi_{\text{EFG}})_{+45^\circ} \simeq 78^\circ$, $(\nu_{\text{Q}})_{+45^\circ} = 36.1664 \text{ MHz}$ et $(\eta)_{+45^\circ} = 0.082$. Comme nous avons vu dans le paragraphe 3.3.2 la dépendance

de la position de la raie satellite est sinusoïdale (équation 3.35) en fonction de θ_{EFG} , avec $\theta_{\text{EFG}} \simeq 90^\circ$ comme valeur extrême. Une distribution de l'angle θ à proximité de 90° , générée par la mosaïcité du cristal, va alors correspondre à une variation en fréquence très petite. Ceci rends les raies RMN plus étroites et leur ajustement plus précis par rapport à une autre orientation.

Vu que ν_Q et η ne dépendent pas de l'orientation du champ magnétique appliqué on peut les considérer comme paramètres communs pour tous les autres spectres. Les paramètres communs ν_Q et η ont été obtenus comme la valeur moyenne entre les valeurs des ajustements $[(\nu_Q)_{+45^\circ} = 36.1664 \text{ MHz}, (\eta)_{+45^\circ} = 0.082]$ et $[(\nu_Q)_{-45^\circ} = 36.7677 \text{ MHz}, (\eta)_{-45^\circ} = 0.088]$:

$$\nu_Q = 36.467 \text{ MHz}, \quad (4.5)$$

$$\eta = 0.085. \quad (4.6)$$

A partir de cette détermination très précise, ces paramètres communs à tous les ajustements ont été considérés comme “fixes”.

Le nombre de paramètres se réduit donc à 6 paramètres libres à ajuster ($H_{\text{loc}}^1, \theta_{\text{EFG}}^1, \phi_{\text{EFG}}^1$ et $H_{\text{loc}}^2, \theta_{\text{EFG}}^2, \phi_{\text{EFG}}^2$) et 2 paramètres fixes (ν_Q et η) pour 12 positions de raies RMN de chaque spectre. Tous les spectres ont été ajustés avec succès avec cette combinaison de paramètres. A différence de H_{loc} et $\theta_{\text{EFG}}, \phi_{\text{EFG}}$ (i.e. l'angle contenu dans le plan $X-Y$ du tenseur EFG) n'était pas un paramètre très stable a cause de la faible valeur de l'asymétrie ($\eta = 0.085$ ce qui entraine $V_{XX} \simeq V_{YY}$).

A priori la fréquence quadrupolaire pouvait être obtenue à champ nul par des mesures RQN du cuivre. Il y a deux raisons principales pour lesquelles nous avons choisi la technique de la RMN. 1) Par RQN le paramètre d'asymétrie n'est pas facile à déterminer. 2) D'après les mesures de magnétostriction (figure 3.11) [49] il y a un changement significatif des paramètres de réseau dans le plateau à 1/3 par rapport à la situation à champ nul, ce qui peut induire une différence entre les deux fréquences quadrupolaires correspondantes.

Identification du site de cuivre : Cu1 ou Cu2 ?

Dans ce paragraphe on explique la procédure qui permet d'identifier lequel des deux sites de cuivre est observé (Cu1 ou Cu2).

θ_{EFG} vs θ_{theory} en fonction de α

La méthode suivie se base sur la comparaison entre la symétrie du tenseur du gradient de champ électrique (caractérisée par θ_{EFG}) et la symétrie locale des deux sites de cuivre (caractérisée par θ_{theory}). θ_{EFG} est un des trois paramètres expérimentaux déterminés par la méthode d'ajustement comme expliqué précédemment. θ_{EFG} est défini dans le système

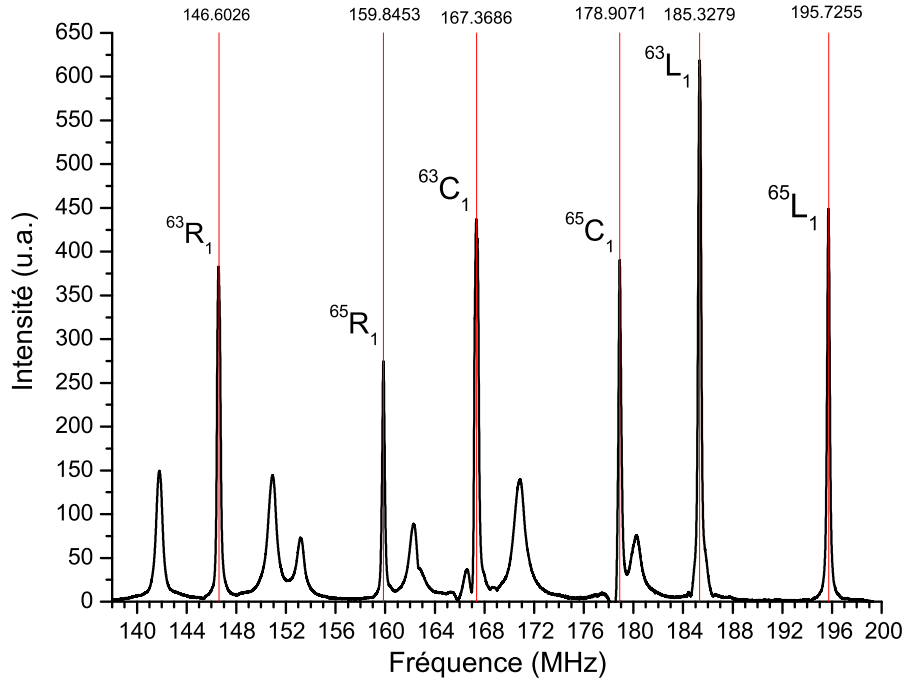


Figure 4.4: Spectre RMN du cuivre pour $\alpha = +45^\circ$ et l'ajustement correspondant (lignes verticales rouges) pour une chaîne.

de tenseur du gradient de champ électrique comme l'angle entre $\vec{H}_{\text{loc}}$ et Z (où Z est l'axe principal où le gradient de champ électrique est maximum). La différence d'orientation des deux chaînes implique deux valeurs différentes de θ_{EFG} (θ_{EFG}^1 pour la première chaîne et θ_{EFG}^2 pour la deuxième chaîne). L'ion Cu^{2+} en configuration $3d^9$ correspond à un trou dans une orbitale $3d_{x^2-y^2}$ qui pointe vers les 4 oxygènes entourants Cu1 ou Cu2 et qui génère un tenseur EFG de symétrie axiale avec Z comme axe principal où EFG est maximum. La valeur "théorique" de θ_{theory} est donc calculée à partir de la structure cristallographique en faisant quelques approximations sur les valeurs estimées de H_{loc} et Z . Notamment on suppose que l'axe de rotation est exactement l'axe cristallographique a , que $\vec{H}_{\text{loc}}$ est parallèle à $\vec{H}_{\text{ext}}$, et Z est défini comme la normale aux plans (approximatifs pour le site Cu2) des 4 oxygènes. $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu1}}$ et $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}$ sont définis comme les angles entre la direction du champ magnétique appliqué et le vecteur normal aux plans des oxygènes contenant le monomère Cu1 et le dimère Cu2 respectivement. Dans la figure 4.5 la dépendance de θ_{EFG} (symboles), $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu1}}$ (ligne continue cyan) et $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}$ (ligne continue bleu) est représentée en fonction de l'angle de rotation α pour les deux chaînes. Une comparaison visuelle entre les

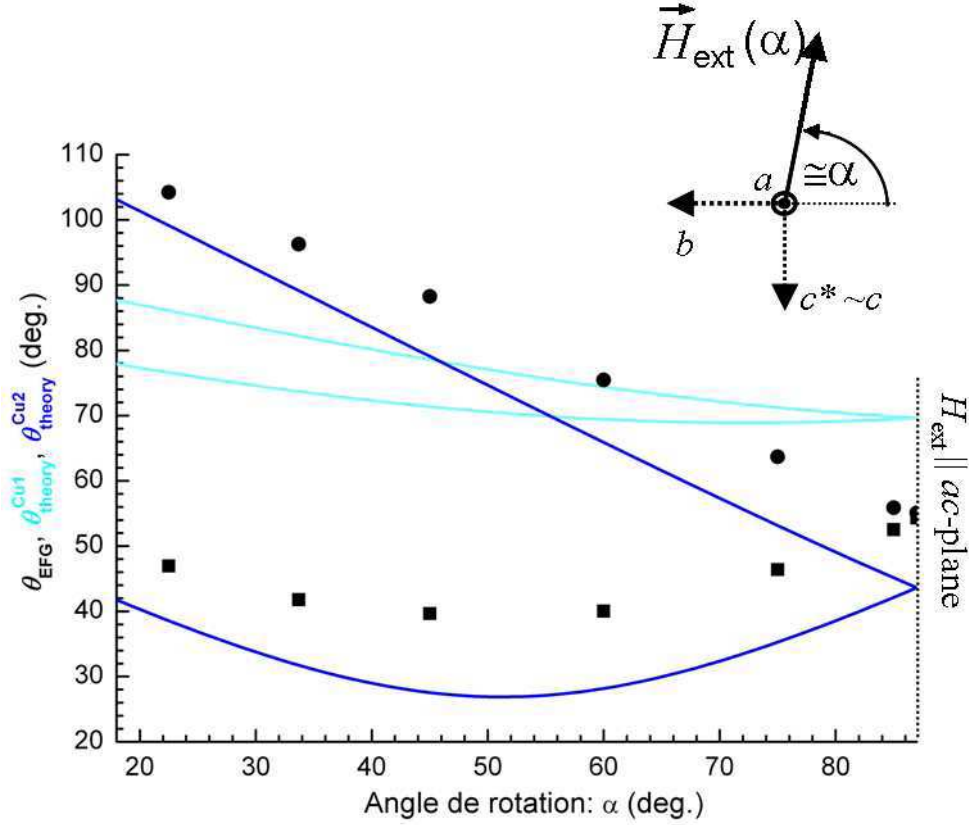


Figure 4.5: θ_{EFG} (symboles) vs $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu1}}$ (ligne cyan) et $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}$ (ligne bleu) en fonction de l'angle de rotation α . θ_{EFG} , i.e. l'angle entre H_{loc} et l'axe principal Z , est comparé avec les angles théoriques $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu1}}$ et $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}$ définis comme les angles entre la direction de H_{ext} et le vecteur normal aux plans des oxygènes contenant Cu1 et Cu2 respectivement. Le meilleur accord de $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}$ avec θ_{EFG} nous fait conclure que le signal RMN observé dans tous les spectres ne provient que du site de dimère Cu2.

valeurs expérimentales $\theta_{\text{EFG}}(\alpha)$ et leur estimation théorique $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu1,Cu2}}(\alpha)$ nous fait conclure que seul le comportement de $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}(\alpha)$ est en bon accord avec $\theta_{\text{EFG}}(\alpha)$. Le signal RMN observé dans un spectre de cuivre correspond donc au dimère Cu2 et non au monomère Cu1. Le site de monomère Cu1 n'a pas été observé à cause des fortes fluctuations de spin électroniques ce qui entraîne que T_2 est plus court que le temps mort du spectromètre et rends le signal RMN correspondant inobservable.

La raison pour laquelle il existe un offset entre $\theta_{\text{theory}}^{\text{Cu2}}(\alpha)$ et $\theta_{\text{EFG}}(\alpha)$ peut être due au fait que la rotation du cristal n'a pas été faite exactement autour de l'axe a et due aux autres approximations ci-dessus. Notons en particulier que pour la définition de l'axe principale Z du EFG on n'a considéré que la contribution dominante de l'orbitale $3d$ sur site. Nous

avons alors négligé la contribution des charges des ions environnants lointaines.

4.1.5 Détermination de la polarisation de spin de cuivre

Ce paragraphe explique comment obtenir l'information principale donnée par les ajustements : la polarisation locale du spin de dimère Cu₂.

La partie de spin du champ hyperfin magnétique

Le champ hyperfin total $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ est obtenu simplement comme la différence entre le champ local H_{loc} (avec des valeurs qui varient entre $H_{\text{loc}}(\alpha = 0^\circ) \approx 14.7 \text{ T}$ et $H_{\text{loc}}(\alpha = 90^\circ) \approx 13.74 \text{ T}$) déterminé par l'ajustement et le champ magnétique externe $H_{\text{ext}} = 15 \text{ T}$:

$$\begin{aligned} H_{\text{loc}} - H_{\text{ext}} &= H_{\text{hyp}}^{\text{tot}} = H_{\text{hyp}}^{\text{spin}} + H_{\text{hyp}}^{\text{orb}} \\ &= H_{\text{hyp}}^{\text{spin}} + K_{\text{orb}} H_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

où $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$ est la contribution orbitale au champ hyperfin et les valeurs typiques pour $K_{\text{orb}} = H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}/H_{\text{ext}}$ sont : $K_{\text{orb}}^Z \approx 1.3\%$ et $K_{\text{orb}}^\perp \approx 0.3\%$ [81].

La partie de spin du champ hyperfin induit par la polarisation locale de spin $\langle \vec{S} \rangle$ à travers le tenseur de couplage hyperfin $\vec{A}$ peut s'écrire alors :

$$\vec{H}_{\text{hyp}}^{\text{spin}} = \vec{H}_{\text{loc}} - (1 + \vec{K}_{\text{orb}}) \vec{H}_{\text{ext}} = \vec{A} g \mu_B \langle \vec{S} \rangle. \quad (4.8)$$

Dépendance rotationnelle du champ hyperfin

La figure 4.6 montre le graphe du champ hyperfin total $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ de la raie satellite RMN ⁶⁵Cu de fréquence de résonance la plus élevée avec son ajustement sinusoïdal (ligne rouge) en fonction de l'angle d'ajustement θ_{EFG} (échelle supérieure). Comme on peut voir dans la figure 4.5, θ_{EFG} est pratiquement une fonction linéaire de α dans la plage $20^\circ < \alpha < 90^\circ$; cette dépendance est utilisée pour définir l'échelle horizontale supérieure de la figure 4.6. La formule numérique de la contribution orbitale au champ hyperfin, $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$, en fonction de l'angle d'ajustement θ_{EFG} et du champ magnétique externe appliqué est :

$$H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}(\theta_{\text{EFG}}, H_{\text{ext}}) = (0.3 + \cos^2 \theta_{\text{EFG}}) \frac{H_{\text{ext}}}{100}. \quad (4.9)$$

Cette estimation de $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$, basée sur les valeurs typiques de K_{orb} [81] pour le spin de cuivre et pour $H_{\text{ext}} = 15 \text{ T}$, est représentée en fonction de θ_{EFG} dans la même figure 4.6 (ligne bleu en tirets).

A partir des valeurs expérimentales on voit clairement que le champ hyperfin local total est négatif et fortement anisotrope ($H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}(\theta_{\text{EFG}} = 52^\circ) \approx -1.3 \text{ T}$ et $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}(\theta_{\text{EFG}} = 108^\circ) \approx -0.18 \text{ T}$).

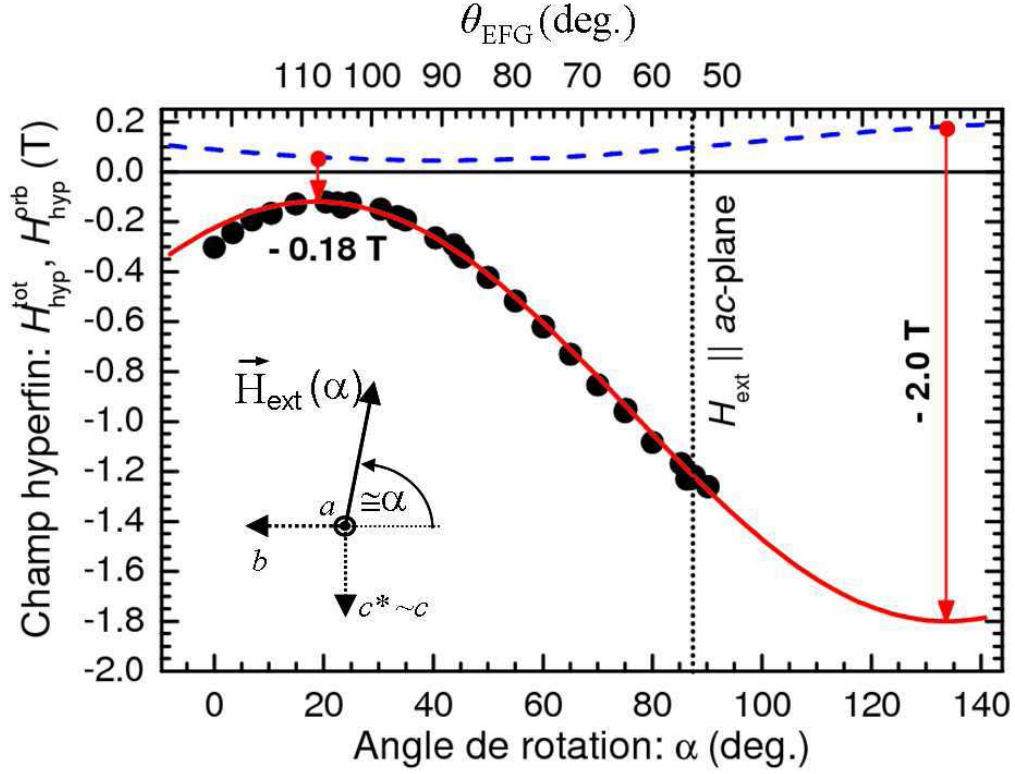


Figure 4.6: Tracé du champ hyperfin total $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ (cercles noirs) et une estimation du champ hyperfin orbital $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$ (ligne bleu en tirets) en fonction de α et θ_{EFG} pour la raie satellite RMN ^{65}Cu avec la fréquence de résonance la plus élevée pour $H_{\text{ext}} = 15$ T. Les valeurs représentées du $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ en fonction de θ_{EFG} sont ajustées avec une courbe sinusoïdale (ligne rouge). Les flèches rouges verticales indiquent les valeurs extrémales de $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}} = H_{\text{hyp}}^{\text{tot}} - H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$: $H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}}(\theta_{\text{EFG}} = 18^\circ) \approx -2.0$ T et $H_{\text{hyp,min}}^{\text{spin}}(\theta_{\text{EFG}} = 108^\circ) \approx -0.18$ T. La ligne verticale en tirets pour $\alpha = 87^\circ$ dénote l'orientation symétrique à laquelle le champ magnétique externe est contenu dans le plan a - c . Les échelles horizontales supérieures et inférieures n'ont pas les mêmes unités.

La polarisation locale de spin du dimère Cu₂

Comme on a démontré dans le paragraphe précédent chaque spectre RMN du cuivre correspond au signal provenant du dimère Cu₂. Par conséquent la polarisation locale de spin déterminée directement par les ajustements correspondra au dimère de spin :

$$[\langle \vec{S} \rangle]_{\text{Cu}_2} = \frac{\vec{H}_{\text{hyp}}^{\text{spin}}}{g\mu_B A}. \quad (4.10)$$

Normalement les valeurs typiques de $\overleftrightarrow{A}$ pour un spin de cuivre sont assez grandes, d'une valeur typique de $A_Z \approx -20 \text{ T}/\mu_B$ avec une forte anisotropie de l'ordre de $A_Z/A_{\perp} \sim 10$ [81].

Le tenseur du shift hyperfin magnétique MHS

Théorie

Si la symétrie locale était tétragonale alors les axes principaux des tenseurs EFG et du shift hyperfin magnétique MHS devraient être parallèles et perpendiculaires aux plans des 4 oxygènes voisins. Dans ce cas-là on devrait s'attendre à $|H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}|$ maximum pour $\theta_{\text{EFG}} = 0^\circ$ (i.e. $\vec{H}_{\text{loc}} \parallel Z$) et $|H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}|$ minimum pour $\theta_{\text{EFG}} = 90^\circ$ (i.e. $\vec{H}_{\text{loc}}$ dans le plan $X - Y$). Dans les résultats expérimentaux on voit que ceci n'est valable qu'approximativement.

Experimental

Dans la figure 4.6 si on ajuste la dépendance ($H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ vs $\alpha, \theta_{\text{EFG}}$) avec une sinusoïde, la courbe expérimentale ajustée apparaît déplacée de 18° par rapport à la courbe théorique attendue. On observe que $|H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}|$ est maximum pour $\theta_{\text{EFG}} = 18^\circ$ et $|H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}|$ est minimum pour $\theta_{\text{EFG}} = 108^\circ$. On peut facilement déduire les valeurs extrémales de $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ comme différence entre $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$ et $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$ (fleches rouges de figure 4.6) :

$$H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}}(\theta_{\text{EFG}} = 18^\circ) \approx -2.0 \text{ T}, \quad (4.11)$$

et

$$H_{\text{hyp,min}}^{\text{spin}}(\theta_{\text{EFG}} = 108^\circ) \approx -0.18 \text{ T}. \quad (4.12)$$

On peut estimer que l'erreur sur cette détermination est inférieure à 10%.

Le rapport entre ces deux valeurs donne une forte anisotropie :

$$\frac{H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}}}{H_{\text{hyp,min}}^{\text{spin}}} \approx 11, \quad (4.13)$$

qui est comparable et typique pour le spin de cuivre dans la configuration $d_{X^2-Y^2}$: $A_Z/A_{\perp} \sim 10$ [81].

Détermination expérimentale de $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}}$ et $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}}$

Dans ce paragraphe nous allons estimer les valeurs expérimentales de la polarisation locale de spin du dimère $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}}$ et du monomère $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}}$ dans le plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation.

La polarisation locale de spin du dimère $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}}$

On suppose que l'axe principal Z du tenseur MHS correspond à la valeur maximale du $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ estimée à partir de nos expériences :

$$H_{\text{hyp},Z}^{\text{spin}} = H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}}(\theta_{\text{EFG}} = 18^\circ) \approx -2.0 \text{ T}. \quad (4.14)$$

Cette valeur correspond environ au 10% de la polarisation de spin d'une orbitale typique $d_{X^2-Y^2}$ de Cu^{2+} : $A_Z \approx -20 \text{ T}/\mu_B$ [81].

Dans le plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation on peut alors estimer la polarisation locale de spin pour chaque site de dimère Cu2 (figure 4.7) :

$$g\mu_B \langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}} \approx 0.1 \mu_B. \quad (4.15)$$

La polarisation locale de spin du monomère $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}}$

Comme nous avons vu auparavant, le signal RMN provenant du site de monomère Cu1 n'a pas été observé. Pour la recherche de Cu1 nous avons effectué des mesures RMN du cuivre à très basse température (jusqu'à $T = 60 \text{ mK}$) et au centre du plateau où le gap de spin devrait être maximal pour minimiser les fluctuations de spin. Nous avons alors effectué plusieurs balayages en champ magnétique entre 23 et 26 T pour différentes fréquences de travail jusqu'à 54 MHz afin de couvrir toutes les valeurs du champ local hyperfin jusqu'à 21 T (en supposant que pour le Cu1 complètement saturé on a $A_Z \approx -20 \text{ T}/\mu_B$ avec $A_Z/A_\perp \sim 10$ [81]). Malgré beaucoup d'efforts aucun signal RMN provenant du monomère Cu1 n'a été observé.

La polarisation locale de spin du monomère $\langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}}$ a été donc déterminée indirectement. Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, les deux sites de chaque dimère possèdent chacun une polarisation $g\mu_B \langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}} \approx 0.1 \mu_B$. Vu qu'il s'agit d'un plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation la polarisation totale dans la maille élémentaire (figure 4.7) doit être $3\mu_B/3 = \mu_B$. Alors on peut déduire de façon indirecte que la polarisation locale de spin du monomère Cu1 est :

$$g\mu_B \langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}} \approx \mu_B - 2 \cdot 0.1 \mu_B \approx 0.8 \mu_B. \quad (4.16)$$

En sachant que la polarisation de spin sur Cu1 est 8 fois plus grande que sur Cu2 on peut faire une première estimation grossière du rapport correspondant des valeurs de T_2 par :

$$\frac{(1/T_2)_{\text{Cu1}}}{(1/T_2)_{\text{Cu2}}} = 8^2. \quad (4.17)$$

Pour le dimère Cu2 les valeurs de $(T_2)_{\text{Cu2}}$ déterminées en fonction de l'orientation varient entre $(T_2)_{\text{Cu2}}(\alpha = 0^\circ) \approx 4 \mu\text{s}$ et $(T_2)_{\text{Cu2}}(\alpha = 90^\circ) \approx 100 \mu\text{s}$. Le rapport 4.17 donnerait alors pour le monomère Cu1 : $(T_2)_{\text{Cu1}}(\alpha = 0^\circ) \approx 0.1 \mu\text{s}$ et $(T_2)_{\text{Cu1}}(\alpha = 90^\circ) \approx 1.6 \mu\text{s}$. Ces

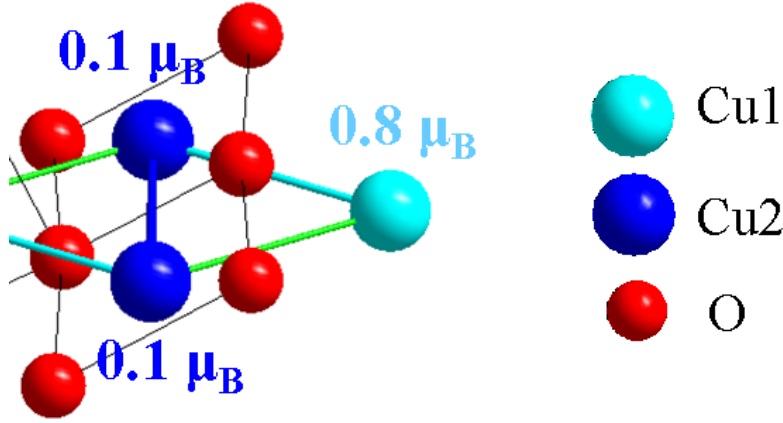


Figure 4.7: Détermination RMN expérimentale de la configuration de spin de la maille élémentaire dans le plateau à $1/3$: les deux spins de dimère Cu2 possèdent une polarisation locale de $g\mu_B < S_Z >_{\text{Cu2}} \approx 0.1 \mu_B$ tandis que la polarisation locale de spin de monomère Cu1 a été déterminée de façon indirecte ($g\mu_B < S_Z >_{\text{Cu1}} \approx 0.8 \mu_B$).

valeurs très courts de T_2 sont bien au-dessous du temps mort du spectromètre ($\sim 2 \mu\text{s}$) ce qui donne une explication raisonnable de l'absence du signal RMN du monomère Cu1 pour n'importe quelle orientation.

4.1.6 Le couplage hyperfin transféré

Dans les paragraphes précédents nous n'avons considéré que le couplage hyperfin **sur-site** entre le spin électronique porté par le dimère de cuivre Cu2 et son spin nucléaire. A priori on aurait pu tenir compte aussi du couplage hyperfin **transféré** (basé sur le mécanisme de superposition des fonctions d'onde) entre le spin de dimère Cu2 et le spin de monomère Cu1 voisin.

A cause de la forte polarisation du monomère de spin ($g\mu_B < S_Z >_{\text{Cu1}} \approx 0.8 \mu_B$), le couplage hyperfin sur-site très grand d'une orbitale s ($A_{\text{hyp},s}^{\text{on-site}} \approx 200 \text{ T}/\mu_B$) pourrait, en théorie, donner un champ hyperfin **transféré** significatif sur le dimère Cu2 :

$$[H_{\text{hyp},s}^{\text{transf}}]_{\text{Cu2}} = A_{\text{hyp},s}^{\text{on-site}} [< S_Z >_{\text{Cu1}}]_s, \quad (4.18)$$

qu'on peut écrire à travers le couplage hyperfin transféré depuis le monomère de spin voisin Cu1 :

$$[H_{\text{hyp},s}^{\text{transf}}]_{\text{Cu2}} = A_{\text{hyp}}^{\text{transf}} < S_Z >_{\text{Cu1}} = A_{\text{hyp},s}^{\text{on-site}} f_{\text{transf}} < S_Z >_{\text{Cu1}}. \quad (4.19)$$

Ce champ est **positif** et **isotrope** (à cause de l'orbitale sphérique s), en évidente contradiction avec les valeurs observées expérimentalement par RMN (équations 4.11 - 4.13).

En autres termes, expérimentalement nous concluons que le recouvrement des fonctions d'ondes de l'orbitale s sur le dimère Cu2 avec l'orbitale d sur le monomère Cu1 est négligeable ($f_{\text{transf}} \ll 1\%$). Le champ hyperfin **négatif** ($H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}} \approx -2\text{ T}$) et très **anisotrope** ($H_{\text{hyp,max}}^{\text{spin}}/H_{\text{hyp,min}}^{\text{spin}} \approx 11$) déterminé expérimentalement implique nécessairement que la polarisation du dimère de spin Cu2 est due à l'orbitale d sur ce site.

4.1.7 La configuration de spin du plateau à 1/3

Description théorique approximative

La fonction d'onde approximative proposée pour le plateau à 1/3 d'une chaîne en diamant peut être généralisée comme un mélange arbitraire de trois états "single-spin-flip" :

$$\Psi_{1/3}(\mp, \beta) = \frac{\cos \beta}{\sqrt{2}} [|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle \mp |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle] - \sin \beta |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle. \quad (4.20)$$

La polarisation de spin **locale** pour les trois cuivres est alors déterminée par ses valeurs moyennes :

$$g\mu_B [\langle S_Z \rangle_{\text{Cu2A}}, \langle S_Z \rangle_{\text{Cu2B}}, \langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}}]_{1/3} = [\sin^2 \beta, \sin^2 \beta, \cos^2 \beta - \sin^2 \beta] \mu_B, \quad (4.21)$$

avec la polarisation de spin égale pour les deux spins de dimère Cu2 et, comme attendu dans le plateau à 1/3, la polarisation de spin **totale** de

$$g\mu_B [\langle S_Z \rangle_{\text{tot}}]_{1/3} = g\mu_B (\langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}} + 2 \langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}}) = \mu_B. \quad (4.22)$$

Dans cette notation on retrouve les fonctions d'onde prédites théoriquement par Okamoto et al. [30] dans le plateau d'aimantation à 1/3 (paragraphes 2.2.1 et 2.2.2).

Le plateau "quantique" de type (00u) correspond à $\beta = 0$:

$$\Psi_{1/3}(-, \beta = 0) = \Psi_{00u} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle]. \quad (4.23)$$

Il s'agit de l'état pur de singulet (00u) qui est obtenu seulement si la chaîne en diamant n'est pas déformée, i.e. pour les couplages symétriques $J_1 = J_3$.

Le plateau "quasi-classique" de type (uud) correspond à $\beta = \arccos(1/\sqrt{3})$:

$$\Psi_{1/3}(+, \beta = \arccos(1/\sqrt{3})) = \Psi_{\text{uud}} = \frac{1}{\sqrt{6}} [|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - 2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle]. \quad (4.24)$$

Une valeur non nulle de β implique nécessairement un mélange de triplet et par conséquent une polarisation non nulle des spins de dimère correspondante à une asymétrie des couplages $J_1 \neq J_3$. Pour chaque valeur des couplages J_1, J_2, J_3 la minimisation de l'énergie de l'équation 2.1 par rapport à β , en utilisant la fonction d'onde générale $\Psi_{1/3}(\mp, \beta)$, permet

d'obtenir une estimation de la configuration de spin, distinguée selon la valeur optimisée du paramètre β et par la valeur du signe $\mp$, correspondant à la symétrie de la fonction d'onde.

Cette description simplifiée nous permet de voir, par exemple, que $\beta = 0$ correspond nécessairement au cas symétrique $J_1 = J_3$, et qu'une différence $J_1 \neq J_3$ entraîne $\beta \neq 0$, et, par conséquence, une (faible) polarisation des spins de dimère.

Comme montré dans la figure 2.12, les mesures de magnétostriction [49] ne montrent pas une variation significative du couplage magnéto-élastique selon les trois axes cristallographiques dans le plateau à $1/3$. Par conséquent on s'attend que les valeurs des couplages J_i , ainsi que leur asymétrie $J_3 - J_1$, doivent alors restées inchangées sur toute la région du plateau.

La configuration de spin du plateau à $1/3$: détermination expérimentale

La valeur de la polarisation locale de spin observée correspond à :

$$\sin^2 \beta \approx 0.1, \quad (4.25)$$

et la fonction d'onde correspondante est :

$$\Psi_{1/3}^{\text{obs}} \approx \frac{1}{\sqrt{10}} \left[\frac{3}{\sqrt{2}} [| \downarrow \uparrow \uparrow \rangle \mp | \uparrow \downarrow \uparrow \rangle] - | \uparrow \uparrow \downarrow \rangle \right], \quad (4.26)$$

avec les polarisations locales de spin

$$g\mu_B \langle S_Z \rangle_{1/3}^{\text{obs}} \approx [(0.1, 0.1), 0.8] \mu_B. \quad (4.27)$$

La polarisation observée sur les sites de dimère implique un mélange de triplet $| \uparrow \uparrow \downarrow \rangle$ significatif et cela correspond à une asymétrie importante des couplages $J_1 \neq J_3$ dans le modèle d'une chaîne en diamant. Il est aussi possible que cela correspond à d'autres sources d'anisotropie dans l'azurite, en dehors du modèle canonique.

La configuration de spin du plateau à $1/3$: nouvel état quantique

En conclusion, par RMN du cuivre nous avons réussi à déterminer expérimentalement la polarisation locale de spin électronique dans le plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation :

$$g\mu_B \langle S_Z \rangle_{\text{Cu1}} \approx 0.8 \mu_B, \quad (4.28)$$

et

$$g\mu_B \langle S_Z \rangle_{\text{Cu2}} \approx 0.1 \mu_B. \quad (4.29)$$

Le dimère Cu₂ des deux spins qui sont plus fortement couplés est approximativement dans l'état singulet, tandis que le troisième site (le monomère Cu₁) est presque complètement polarisé. Cela confirme que la configuration électronique du plateau à 1/3 est un nouvel état quantique qui n'a pas d'équivalent classique. Ces résultats, assez remarquables, ont été publiés dans la revue Physical Review Letters [82].

4.2 RMN du cuivre entre $H_{\text{ext}} = 17 \text{ T}$ et $H_{\text{ext}} = 28 \text{ T}$: mesures en fonction du champ magnétique

L'objectif de ce paragraphe est de tester si effectivement l'aimantation ne varie pas avec le champ magnétique externe comme on devrait s'attendre dans le plateau à 1/3 de l'aimantation à saturation. Pour ces mesures nous avons choisi l'orientation de l'échantillon $\vec{H} \parallel c$, i.e. $\vec{H} \perp b$ où le champ hyperfin, observé auparavant par rotation de l'échantillon autour de l'axe a , est maximal. La détection des éventuelles variations de $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ est alors plus précise. De plus, la largeur du plateau à 1/3 est pour cette orientation la plus longue entre $H_{c1} = 11 \text{ T}$ et $H_{c2} = 30 \text{ T}$ [31]. Afin d'atteindre des valeurs de champ magnétique si élevées on s'est servi d'un aimant résistif qui est capable d'arriver jusqu'à $H_{\text{ext}} = 34 \text{ T}$. Les expériences RMN du cuivre ont été effectuées à haut champ magnétique entre $H_{\text{ext}} = 17 \text{ T}$ et $H_{\text{ext}} = 28 \text{ T}$ et à température constante ($T = 1.4 \text{ K}$). Cette gamme des valeurs est suffisamment large pour couvrir le 60% du plateau ; elle est limitée par des instabilités du champ résistif à plus bas champ et par la perte du signal du cuivre (à cause des fortes fluctuations électroniques) à proximité de la limite supérieure du plateau.

4.2.1 Le choix du balayage en champ magnétique

Vu le peu de temps à disposition (45 h) pour effectuer toutes les mesures RMN à très haut champ magnétique, la technique RMN utilisée a été celle du balayage en champ magnétique. Le choix du balayage du champ est justifié du fait que le phénomène étudié, i.e. l'aimantation, ne devrait pas ou peu dépendre du champ appliqué. Cette technique a été plus simple à mettre en oeuvre et plus rapide vu qu'on travaille à fréquence fixe, et le changement et la stabilisation du champ résistif sont très rapides. Plusieurs spectres RMN du cuivre (figure 4.8) ont été enregistrés en balayant le champ magnétique entre $H_{\text{ext}} = 17 \text{ T}$ et $H_{\text{ext}} = 28 \text{ T}$. Tandis que l'enregistrement des spectres RMN dans ces mesures est bien plus facile par balayage en champ par rapport au balayage en fréquence, la procédure d'analyse des spectres est plus compliquée et moins immédiate, comme nous allons expliquer dans les paragraphes suivants.

4.2.2 Spectres RMN du cuivre en fonction du champ magnétique

La fréquence de travail en fonction du champ magnétique externe

Afin de couvrir toute la gamme de champs magnétiques de $H_{\text{ext}} = 17$ à $H_{\text{ext}} = 28 \text{ T}$ plusieurs balayages en champ magnétique ont été effectués pour 4 fréquences de travail différentes ($\nu = 193.4, 226.3, 259.6$ et 293 MHz). Chacun des 4 spectres RMN a été ajusté avec le programme “Lorentzian multi-peaks” du logiciel “Origin” afin de déterminer précisément les valeurs du champ magnétique correspondantes aux pics de résonance (figure 4.8). Les valeurs de champ obtenues ont été représentées pour les 4 fréquences de travail (figure 4.9). Pour $\nu = 259.6$ et 193.4 MHz on retrouve les 12 raies de résonance comme attendu dans le plateau. Ceci indique que la direction de H_{ext} n’est pas parfaitement parallèle à l’axe c , autrement on n’aurait observé que 6 raies. Pour $\nu = 226.3 \text{ MHz}$ (11 pics) et $\nu = 293 \text{ MHz}$ (10 pics) on observe moins de 12 raies ce qui vient simplement du fait que quelques raies sont superposées. La figure 4.8 montre un exemple de balayage en champ avec l’ajustement lorentzien des raies.

La fréquence réduite en fonction du champ magnétique externe

Les croix du graphique dans la figure 4.10 correspondent aux valeurs représentées de la fréquence de travail ν réduite par $\langle \gamma \rangle H_{\text{ext}}$ en fonction du champ magnétique externe, avec $\langle \gamma \rangle = (\gamma^{63} + \gamma^{65})/2 = 11.687 \text{ MHz/T}$. Une dépendance de ce type permet de visualiser avec plus de précision la dépendance en champ de chaque raie RMN. Le choix de représenter la fréquence réduite en fonction du champ magnétique nous a permis de séparer les 12 droites en deux groupes correspondants aux 2 isotopes de cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu suivant le signe de la pente. Comme on voit dans la figure 4.10, le groupe de 6 droites avec la pente positive correspond à l’isotope ^{65}Cu pour les 2 chaînes. De même, les 6 droites avec la pente négative se réfèrent à l’isotope ^{63}Cu toujours pour les 2 chaînes. Pour chacune des 12 raies RMN les 4 valeurs de résonance expérimentales ont été interpolées par des ajustements linéaires. Afin d’identifier chaque raie, i.e. de donner la juste attribution de l’isotope et de la transition, on a appliqué la même routine d’ajustement non-linéaire de MatLab comme il a été expliqué dans le paragraphe 4.1.4. On a choisi 3 valeurs particulières de champ magnétique externe : $H_{\text{ext}} = 19 \text{ T}$, $H_{\text{ext}} = 22.5 \text{ T}$, $H_{\text{ext}} = 26 \text{ T}$. En correspondance de chacun de ces trois champs magnétiques externes les fréquences obtenues par l’ajustement linéaire ont été utilisées dans le programme d’ajustement de MatLab. Le résultat de l’ajustement a produit les 12 valeurs de fréquence (symboles de figure 4.10) qui sont en très bon accord avec les valeurs interpolées. On peut aussi noter que les deux droites correspondantes aux raies satellites ou centrales du même type et du même isotope sont parallèles pour les deux chaînes (flèches noires de figure 4.10). La raison de ce parallélisme vient du fait qu’on est proche de la position symétrique et donc le couplage hyperfin est presque le même pour les deux chaînes $A_1 \simeq A_2$:

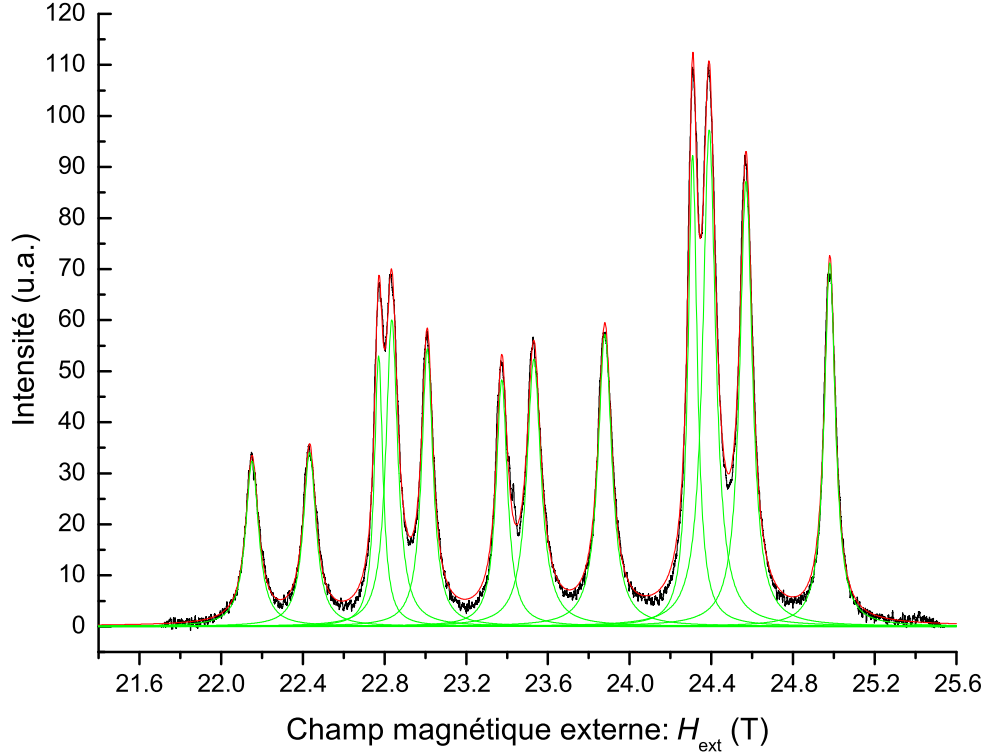


Figure 4.8: Spectre RMN du cuivre obtenu en balayant le champ magnétique (entre $H_{\text{start}} = 21.72$ T et $H_{\text{end}} = 25.50$ T avec des pas de $\Delta H_{\text{ext}} = 0.02$ T) à la fréquence fixe $\nu = 259.6$ MHz et à $T = 1.4$ K. L'échantillon a été orienté avec c presque parallèle à H_{ext} . Les 12 raies de résonance ont été ajustées avec des lorentziennes.

$$\begin{cases} |H_{\text{hyp}}^1| \propto A_1 \langle S \rangle \\ |H_{\text{hyp}}^2| \propto A_2 \langle S \rangle \end{cases} \quad (4.30)$$

Par conséquent, $|H_{\text{hyp}}^1|$ et $|H_{\text{hyp}}^2|$ changent avec le champ externe H_{ext} proportionnellement.

4.2.3 Détermination précise du champ hyperfin

Dans ce paragraphe nous allons donner les formules qui permettent de déterminer le champ hyperfin précisément, compte tenu des effets non négligeables de son anisotropie. Normalement dans la RMN habituelle le champ hyperfin de spin est très petit par rapport

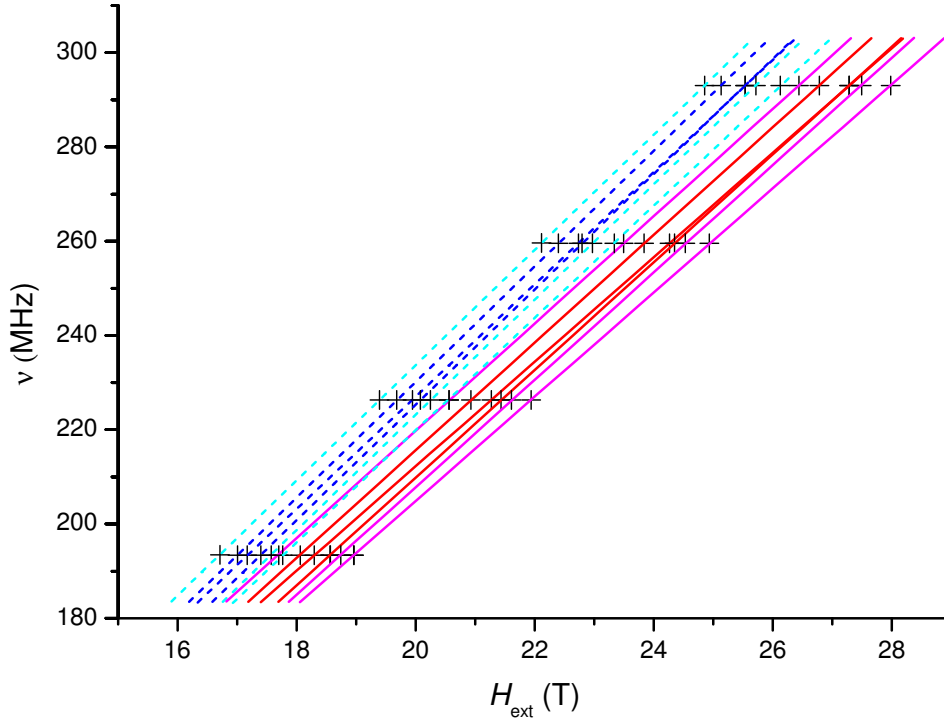


Figure 4.9: Les valeurs de pic (croix) de champ magnétique obtenues avec les ajustements lorentziens sont représentées pour 4 fréquences de travail ($\nu = 193.4, 226.3, 259.6$ et 293 MHz) de façon à couvrir la gamme de champ magnétique entre $H_{\text{ext}} = 17$ et $H_{\text{ext}} = 28 \text{ T}$. Chaque groupe des 4 fréquences représentées est interpolé par 12 ajustements linéaires qui correspondent aux 12 raies RMN.

au champ magnétique externe ($H_{\text{hyp}}^{\text{spin}} \ll H_{\text{ext}}$); par conséquent il est raisonnable de considérer que la direction du champ local est très proche de celle du champ externe.

Dans l'azurite, cependant, la valeur *et* l'anisotropie du champ hyperfin sont très grandes et ne peuvent pas être négligées, comme on a vu dans le paragraphe 4.1.5. La représentation schématique de figure 4.11 montre (de façon exagérée) que le champ local $\vec{H}_{\text{loc}}$ et le champ magnétique externe $\vec{H}_{\text{ext}}$ ne sont pas forcément parallèles.

On définit alors ψ_{EFG} comme l'angle entre l'axe principal Z et le champ magnétique appliqué $\vec{H}_{\text{ext}}$ tandis que θ_{EFG} est l'angle entre l'axe principal Z et le champ local de l'ajustement $\vec{H}_{\text{loc}}$. En notation vectorielle on écrit la partie de spin du champ hyperfin :

$$\vec{H}_{\text{hyp}}^{\text{spin}} = \vec{H}_{\text{loc}} - (\vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_{\text{hyp}}^{\text{orb}}), \quad (4.31)$$

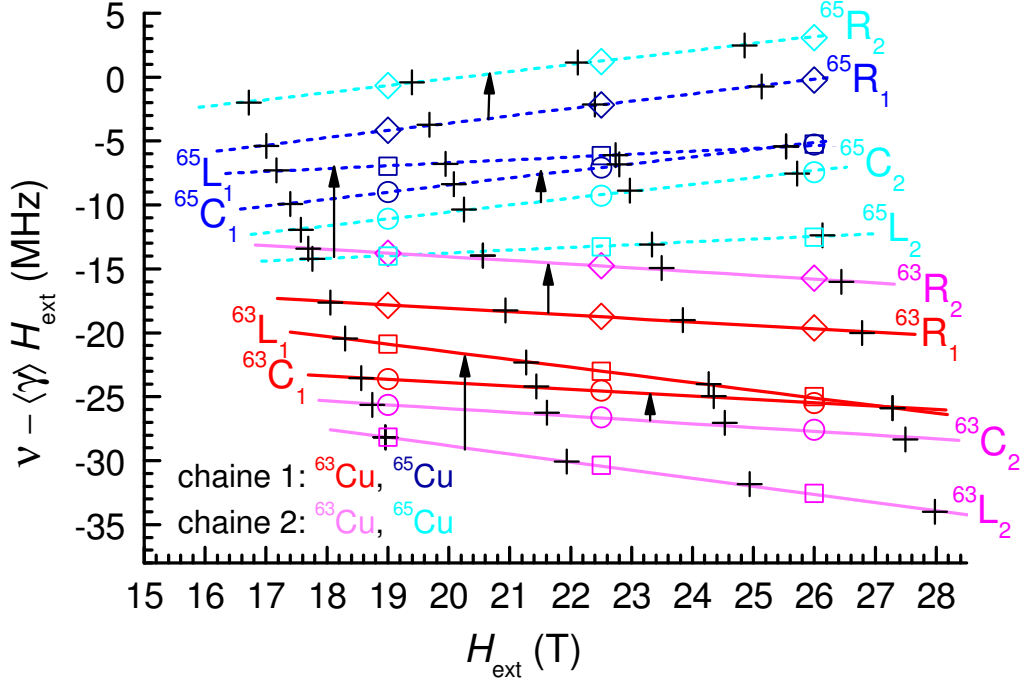


Figure 4.10: Même dépendance du champ magnétique externe que la figure 4.9, mais avec sur l'ordonnée la fréquence réduite $\nu - \langle \gamma \rangle H_{\text{ext}}$ avec $\langle \gamma \rangle = (\gamma^{63} + \gamma^{65})/2 = 11.687$ MHz/T. Les points expérimentaux (croix) sont interpolés par des ajustements linéaires. Une dépendance de ce type permet clairement de séparer les deux isotopes de cuivre en deux groupes de droites distinguées par le signe différent de la pente m (^{65}Cu avec $m > 0$ et ^{63}Cu avec $m < 0$). Les symboles pour $H_{\text{ext}} = 19$ T, $H_{\text{ext}} = 22.5$ T et $H_{\text{ext}} = 26$ T représentent les résultat des ajustements de “Mat-Lab” comme expliqué dans le texte. A noter que les paires de droites séparées par une flèche noire sont parallèles et correspondent à la même raie de résonance, mais pour les deux chaînes.

où la dépendance de la contribution orbitale du champ hyperfin (pour K_{orb}^Z et $K_{\text{orb}}^\perp$ relativement petits) en fonction de ψ_{EFG} est :

$$\begin{aligned} H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}(\psi_{\text{EFG}}) &= K_{\text{orb}}(\psi_{\text{EFG}})H_{\text{ext}} \\ &= (K_{\text{orb}}^Z \cos^2 \psi_{\text{EFG}} + K_{\text{orb}}^\perp \sin^2 \psi_{\text{EFG}})H_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

où θ_{EFG} et ψ_{EFG} sont liés entre eux par la relation :

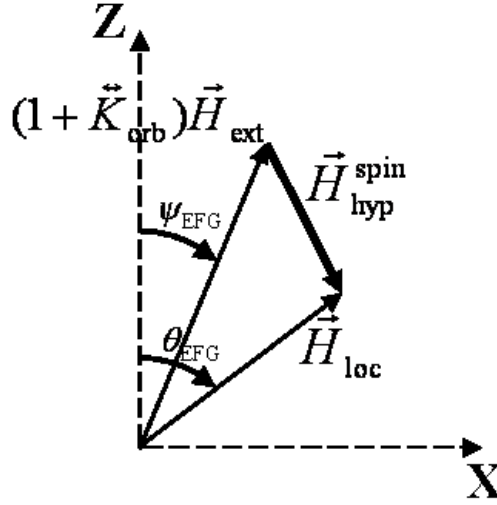


Figure 4.11: Représentation vectorielle de $(1 + K_{\text{orb}})H_{\text{ext}}$ et H_{loc} dans le plan $X - Z$. La différence entre θ_{EFG} et ψ_{EFG} dépend du degré d'anisotropie du champ hyperfin total $H_{\text{hyp}}^{\text{tot}}$.

$$\psi_{\text{EFG}} = \arctan \left[\left(\frac{H_{\text{ext}} + H_{\text{hyp}}^{\text{orb}} + H_{\text{hyp},Z}^{\text{spin}}}{H_{\text{ext}} + H_{\text{hyp}}^{\text{orb}} + H_{\text{hyp},\perp}^{\text{spin}}} \right) \tan \theta_{\text{EFG}} \right]. \quad (4.33)$$

Dans le paragraphe suivant nous allons appliquer ces formules pour déterminer la partie de spin du champ hyperfin $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ pour les trois valeurs du champ magnétique externe entre $H_{\text{ext}} = 19 \text{ T}$ et $H_{\text{ext}} = 26 \text{ T}$.

4.2.4 Le champ hyperfin total est indépendant du champ magnétique externe

Les ajustements effectués pour les valeurs du champ externe de $H_{\text{ext}} = 19, 22.5, 26 \text{ T}$ nous ont permis d'identifier chaque raie et de déterminer les valeurs expérimentales du champ local H_{loc} et de l'angle θ_{EFG} . A cause de l'impossibilité de séparer les effets du couplage quadrupolaire et du déplacement hyperfin dans les spectres RMN, la valeur du champ local peut être déterminée seulement à partir de l'ajustement complet RMN. Le tableau 4.1 montre l'ensemble des valeurs des paramètres d'ajustement pour les deux chaînes et pour les 3 champs magnétiques externes pour lesquels on a effectué l'ajustement.

La variation en pourcentage de la partie de spin du champ hyperfin total entre $H_{\text{ext}} = 19 \text{ T}$ et $H_{\text{ext}} = 26 \text{ T}$ (i.e. $\Delta|H_{\text{ext}}| = 37\%$) est alors pour la première chaîne :

$$\Delta|H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_1 = |H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_{26 \text{ T}}^1 - |H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_{19 \text{ T}}^1 \approx 0.7\%, \quad (4.34)$$

chaîne	H_{ext} (T)	H_{loc} (T)	θ_{EFG} (deg.)	ψ_{EFG} (deg.)	$H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$ (T)	$H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ (T)
chaîne 1	19	17.7517	52.4842	49.6367	0.1369	-1.3852
chaîne 1	22.5	21.2744	51.8062	49.4168	0.1630	-1.3886
chaîne 1	26	24.7939	51.1966	49.1370	0.1896	-1.3957
chaîne 2	19	17.5960	46.7537	43.8414	0.1561	-1.5601
chaîne 2	22.5	21.1118	45.8020	43.3662	0.1867	-1.5749
chaîne 2	26	24.6252	45.3996	43.3066	0.2160	-1.5908

Table 4.1: Récapitulatif des paramètres obtenus de l'ajustement RMN complet à $H_{\text{ext}} = 19, 22.5, 26$ T pour les deux chaînes.

et pour la deuxième chaîne

$$\Delta |H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_2 = |H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_{26\text{T}}^2 - |H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|_{19\text{T}}^2 \approx 1.9\%, \quad (4.35)$$

où $|H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}|$ est la valeur absolue de $H_{\text{hyp}}^{\text{spin}}$ obtenue comme la différence entre le champ local H_{loc} déterminé par l'ajustement RMN complet et le champ magnétique externe H_{ext} (corrigé par l'estimation de la contribution orbitale $H_{\text{hyp}}^{\text{orb}}$ donnée en fonction de ψ_{EFG} par (4.32)).

Cette variation est pratiquement négligeable et on peut donc conclure que dans le plateau à 1/3 l'aimantation des sites de dimère Cu2 est effectivement strictement indépendante du champ magnétique externe.

Chapitre 5

Etude RMN du proton : sortie du plateau à 1/3 et transition vers la polarisation complète

L'intérêt principal de cette expérience a été d'étudier la structure microscopique de la configuration de spin de l'azurite entre la fin du plateau à 1/3 et la polarisation complète de spin qu'on atteint à $H_{\text{ext}} = 34$ T [31]. En particulier dans les paragraphes suivants nous allons voir si les mesures RMN mettent en évidence la présence possible du plateau à 2/3 de l'aimantation à saturation prédit théoriquement [30], [39], [83] juste avant la saturation complète. A partir de $H_{\text{ext}} = 29$ T, i.e. à proximité de la limite supérieure du plateau à 1/3, le signal RMN provenant du cuivre commence à devenir inobservable à cause des fortes fluctuations électroniques de spin (T_2 très court). C'est pour cette raison que le noyau choisi comme sonde RMN pour explorer cette zone au-delà du plateau a été le proton. Plusieurs spectres RMN du proton ont été enregistrés à $T = 0.6$ K et $T = 1.2$ K, pour une gamme des champs magnétiques externes entre $H_{\text{ext}} = 30$ T et $H_{\text{ext}} = 34$ T et pour l'orientation fixée $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$.

5.1 Préparation technique aux expériences RMN à haut champ magnétique

Toutes les expériences RMN du proton à haut champ magnétique ont été effectuées dans l'aimant résistif avec un diamètre étroit $d=34$ mm permettant d'atteindre des champs magnétiques jusqu'à $H_{\text{ext}} = 34$ T (ce qui correspond à une fréquence RMN de $\nu \approx 1.45$ GHz pour les protons où $^1\gamma = 42.5774$ MHz/T) et très basse température jusqu'à $T = 0.6$ K, dans un réfrigérateur à ^3He .

Avant de commencer les mesures RMN du proton sur l'échantillon, on a effectué deux

operations préliminaires : le **positionnement de l'échantillon** et la **calibration** du champ magnétique.

5.1.1 Positionnement de l'échantillon

Afin d'avoir le champ magnétique externe le plus homogène possible on a effectué le “centrage du champ”, i.e. le positionnement de l'échantillon pour lequel le champ magnétique local a la valeur maximale. Un échantillon d'aluminium (figure 5.1) a été utilisé comme référence pour les mesures du champ en fonction de la position verticale de la sonde dans le cryostat à ^3He .

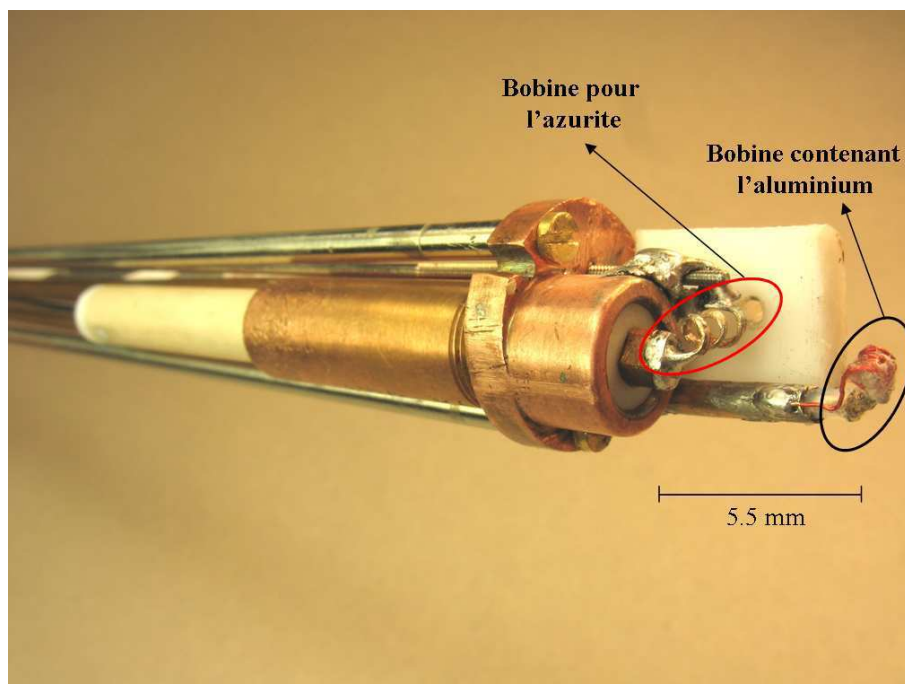


Figure 5.1: La sonde utilisée pour l'expérience RMN du proton à haut champ magnétique dans l'aimant résistif. Les deux bobines contenant les échantillons d'aluminium et de l'azurite sont séparées d'une distance ~ 5.5 mm (sonde réalisée par Steffen Krämer-LNCMI).

Dans ce but on a déterminé les fréquences de résonance de l'aluminium métallique ($^{27}\gamma_{\text{eff}} = 11.1122$ MHz/T) à partir des signaux FID pour différentes positions verticales de la sonde et pour un champ magnétique externe fixé de $H_{\text{ext}} = 28$ T. Le tracé de ν_0 en fonction de la position verticale z_0 est montré dans la figure 5.2.

L'ajustement parabolique des points correspondants aux fréquences les plus élevées nous dit que la fréquence maximale correspond à la position verticale de $z_0 = 165.5$ mm. En sachant que la position de l'échantillon de l'azurite est ~ 5.5 mm plus en haut par rapport

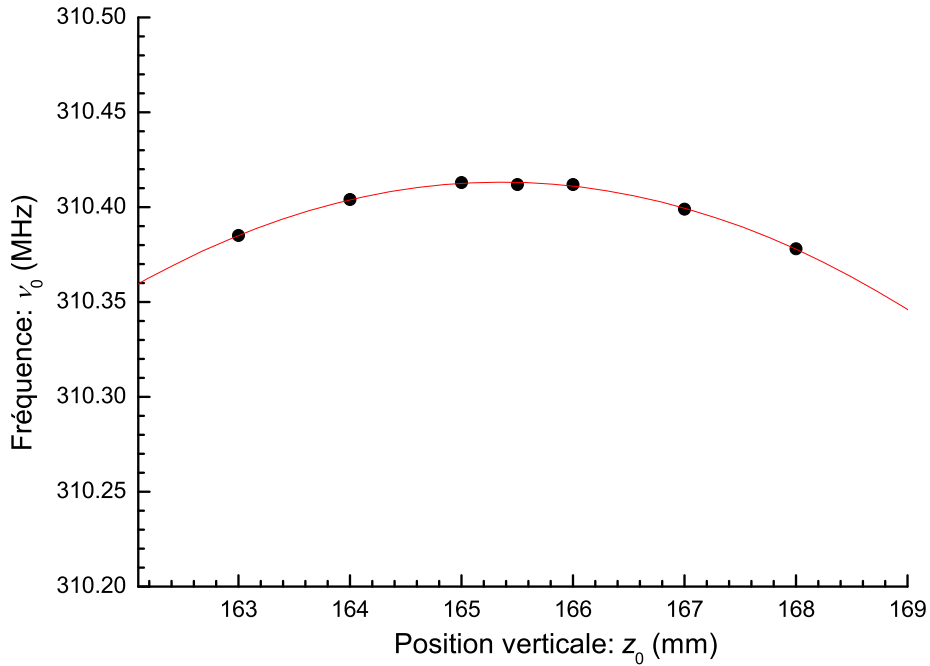


Figure 5.2: Centrage du champ. Dépendance de la fréquence de résonance de l'aluminium en fonction de la position verticale de la sonde. A partir de son ajustement parabolique on trouve que la fréquence maximale (i.e. le champ maximal qui est au centre de l'aimant) est $\nu_{0,\max} \approx 310.4$ MHz et correspond à la position verticale $z_0 = 165.5$ mm.

à l'échantillon d'aluminium (figure 5.1), il suffit de baisser la sonde jusqu'à $z_0 = 160$ mm pour optimiser la position de l'échantillon.

5.1.2 Calibration du champ magnétique

Afin de tester la stabilité du champ magnétique dans le temps et de calibrer la valeur exacte de ce champ par rapport à la consigne on a effectué plusieurs mesures de calibration pendant toute la durée des expériences. Pour cela, des mesures FID d'aluminium ont été effectuées pour obtenir le champ exact avec la "précision RMN". Dans la figure 5.3 on peut voir le graphe de la différence (relative) entre le champ réel déterminé par la RMN H_{real} et la consigne du champ H_{set} en fonction de H_{set} . Dans le graphique on peut observer aussi la dépendance de cette valeur pour différentes séries de calibration et différentes dates. A partir des données de la calibration du champ pris dans la même journée et au même champ ($H_{\text{set}} = 31.60$ T) on observe que l'effet de la dérive lente du champ peut atteindre

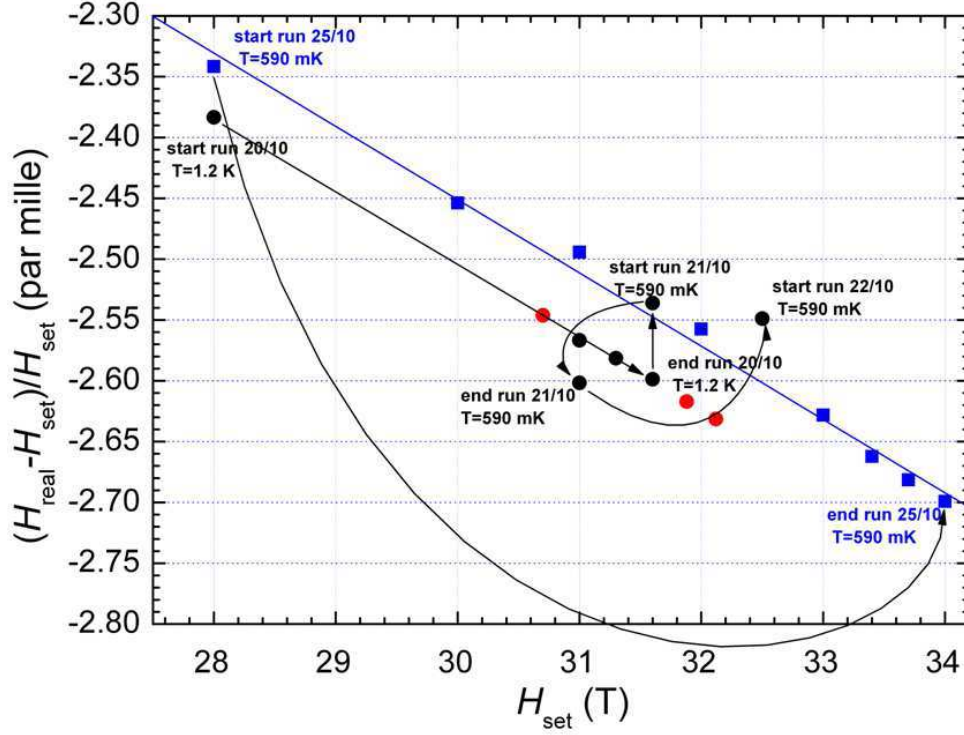


Figure 5.3: Evolution temporelle de la calibration du champ en utilisant un échantillon d'aluminium en fonction de la consigne du champ. Les flèches indiquent le début et la fin de chaque série de calibration. L'ajustement linéaire des points bleus est utilisé pour la détermination du champ réel.

des variations de l'ordre de 60 ppm. A partir des données de la calibration du champ pris au même champ et pour différents jours on peut conclure que la reproductibilité est de ~ 50 ppm. Dans la suite la valeur du champ nominal H_{set} est corrigée pour obtenir le champ réel H_{real} en utilisant l'interpolation linéaire de $\Delta H/H_{\text{set}}$ (ligne bleue de figure 5.3, mesures à la température $T = 0.6$ K) donnée par :

$$\frac{\Delta H}{H_{\text{set}}} = \frac{H_{\text{real}} - H_{\text{set}}}{H_{\text{set}}} = (-0.6441 - 0.06023 \frac{H_{\text{set}}}{[\text{T}]}) 10^{-6}. \quad (5.1)$$

5.2 Mesures de T_1 à la fin du plateau à 1/3 à 0.6 K

Pour vérifier qu'effectivement la fermeture du gap a lieu à proximité de la fin du plateau à 1/3 plusieurs mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 ont été effectuées entre $H_{\text{ext}} = 29.4$ et $H_{\text{ext}} = 31.4$ T. La figure 5.4 montre la dépendance de T_1^{-1} sur l'échelle logarithmique en fonction du champ magnétique réel H_{real} .

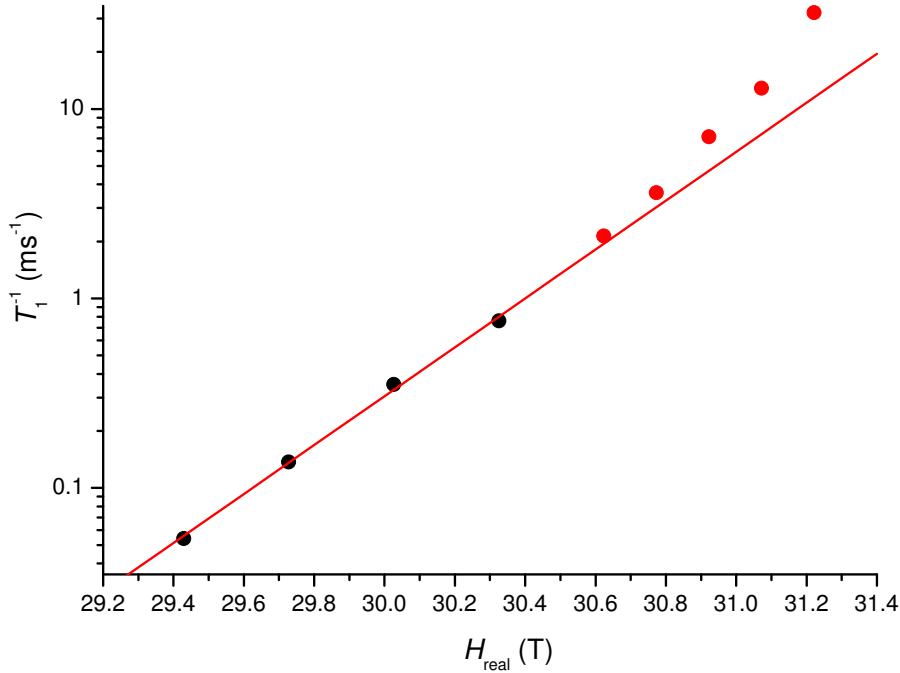


Figure 5.4: Dépendance de T_1^{-1} sur l'échelle logarithmique et son ajustement linéaire en fonction du champ magnétique réel à proximité de la limite supérieure du plateau à $1/3$. Les points rouges ne sont pas considérés dans l'ajustement car ils correspondent aux valeurs à proximité immédiate de la transition.

Dans la phase du plateau la détermination de T_1 permet d'obtenir une information indirecte sur les fluctuations de spin électronique et d'estimer le gap d'excitation Δ , i.e. la différence entre les énergies de l'état excité le plus bas et de l'état fondamental. En s'approchant à la limite supérieure du plateau à $1/3$ le gap d'énergie d'excitation diminue linéairement avec le champ. T_1^{-1} est alors proportionnel à :

$$T_1^{-1} \propto \exp \left[-\frac{\Delta}{k_B T} \right] = \exp \left[-\frac{g_{\text{eff}} \mu_B (H_{c2} - H_{\text{real}})}{k_B T} \right]. \quad (5.2)$$

L'ajustement linéaire de la figure 5.4 permet de déterminer l'énergie d'activation qui correspond à $g_{\text{eff}} = 2.61$. D'après les résultats RPE obtenus par Ohta et al. [84] [85], la valeur mesurée de g à la fermeture du gap pour l'orientation $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$ est $g \sim 2.02$. Pour comprendre cette différence notons que, comme on peut voir dans la figure 5.4, pour des valeurs du champ magnétique au-dessus de $H_{\text{real}} = 30.4$ T les valeurs de $\log(T_1^{-1})$ commencent à dévier du comportement linéaire (points rouges). Cet effet est attribué

aux fluctuations de spin dû au comportement critique autour de la limite supérieure du plateau à 1/3. Le même phénomène est probablement à l'origine de la différence entre g_{eff} déterminé par l'interpolation de nos valeurs RMN de T_1 dans un petit intervalle de champs (~ 1 T) très près de la transition et g déterminé par la RPE dans une plage des champs beaucoup plus large.

5.3 Spectres RMN du proton à $T = 0.6$ K entre $H_{\text{ext}} = 31$ T et $H_{\text{ext}} = 34$ T

La figure 5.5 montre dans le même graphique plusieurs spectres RMN du proton enregistrés directement en balayant la fréquence à $T = 0.6$ K et dans la gamme de champ nominal entre $H_{\text{set}} = 31$ T et $H_{\text{set}} = 34$ T. L'ensemble des spectres de figure 5.5 nous permet d'identifier plus précisément la limite supérieure du plateau à 1/3. En effet on peut voir clairement que dans les spectres au-dessus de $H_{\text{set}} = 31.45$ T la raie RMN correspondante à un site du proton se sépare en quatre raies pour $H_{\text{set}} = 31.45 - 31.60$ T. A partir de $H_{\text{set}} = 31.88$ T nous n'observons que deux raies. Dans les spectres du proton entre $H_{\text{set}} = 31.6$ T et $H_{\text{set}} = 33.4$ T de la figure 5.5 la perte d'intensité observée dans la raie de droite n'est pas due à une raison de type physique, mais provient de problèmes de sensibilité du spectromètre; en effet pour ces fréquences très élevées la réponse en fréquence du système de mesure n'est plus plate. Pour contourner à ce problème il est nécessaire de faire une correction de ces spectres, comme nous allons l'expliquer dans le paragraphe suivant.

5.3.1 Procédure pour la correction des spectres RMN

Dans ce paragraphe on explique comment les spectres RMN de figure 5.5 ont été corrigés. Pour chacune des 5 valeurs de champ externe (soulignés dans la figure 5.5) on a enregistré l'intensité de la raie de gauche $I_{\text{exp}}(\nu_{\text{low}})$ et de la raie de droite $I_{\text{exp}}(\nu_{\text{high}})$ du spectre en utilisant la même fréquence prise comme référence (et donc la même sensibilité) et en changeant le champ magnétique externe. Avec cette procédure de calibration on obtient alors le rapport réel d'intensité des deux raies r_{real} . Les 5 valeurs de r_{real} sont représentées en fonction du champ nominal H_{set} dans la figure 5.6.

L'interpolation et l'extrapolation de r_{real} grâce à un ajustement parabolique permet de corriger tous les autres spectres et de donner le juste rapport d'intensité des deux raies. La dépendance en fréquence de l'intensité réelle I_{real} est alors obtenue par correction de l'intensité observée expérimentalement I_{exp} . Nous avons pris une correction linéaire sur l'échelle logarithmique, i.e. la dépendance linéaire est dans l'exposant :

$$I_{\text{real}}(\nu) = I_{\text{exp}}(\nu) \left(\frac{r_{\text{real}}}{r_{\text{exp}}} \right)^{\frac{\nu - \nu_{\text{low}}}{\nu_{\text{high}} - \nu_{\text{low}}}}, \quad (5.3)$$

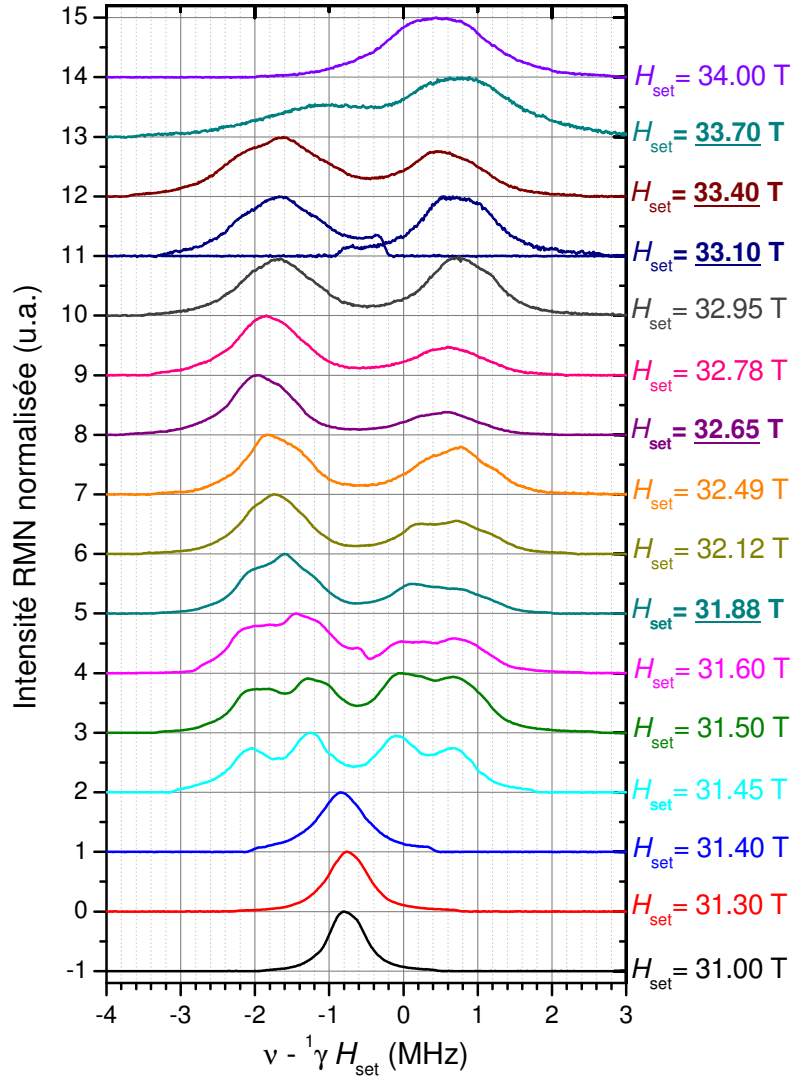


Figure 5.5: Les spectres RMN du proton non corrigés à $T = 0.6$ K dans la gamme de champ nominal entre $H_{\text{set}} = 31$ T et $H_{\text{set}} = 34$ T. Les valeurs soulignées correspondent aux champs magnétiques pour lesquels on a effectué le rapport réel d'intensité des deux raies (figure 5.6).

avec

$$r_{\text{exp}} = \frac{I_{\text{exp}}(\nu_{\text{high}})}{I_{\text{exp}}(\nu_{\text{low}})}, r_{\text{real}} = \frac{I_{\text{calibr}}^{\text{high}}}{I_{\text{calibr}}^{\text{low}}}, \quad (5.4)$$

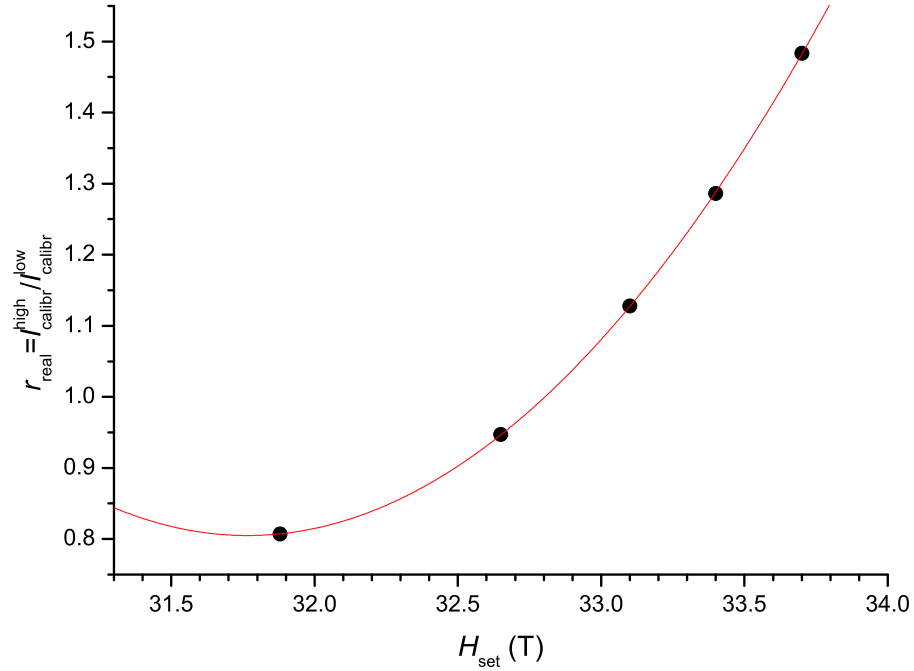


Figure 5.6: Tracé du rapport réel d'intensité r_{real} pour les 5 valeurs du champ souligné de la figure 5.5 en fonction du champ nominal H_{set} . Un ajustement parabolique permet de corriger r_{real} pour tous les autres spectres.

où ν_{low} et ν_{high} sont les fréquences des deux raies RMN la plus basse et la plus haute. On peut facilement vérifier que les corrections (5.3) et (5.4) respectent la calibration :

$$\begin{cases} I_{\text{real}}(\nu_{\text{low}}) = I_{\text{exp}}(\nu_{\text{low}}) \\ I_{\text{real}}(\nu_{\text{high}}) = I_{\text{exp}}(\nu_{\text{low}}) \frac{I_{\text{calibr}}^{\text{high}}}{I_{\text{calibr}}^{\text{low}}} \end{cases} \quad (5.5)$$

L'ensemble des spectres RMN du proton corrigés est montré dans la figure 5.7.

5.3.2 Optimisation du signal RMN du proton

Pour éviter la présence de protons parasites (hors échantillon) dans le signal RMN du proton nous avons utilisé une sonde RMN spéciale qui ne contient pas de protons, ayant les parties non-métalliques en téflon (PTFE). Pour fixer l'échantillon dans la bobine nous avons utilisé une graisse fluorée sans protons. On peut remarquer qu'il y a toujours la possibilité de dépôt des protons de l'humidité ambiante dans le téflon, ou des résidus des

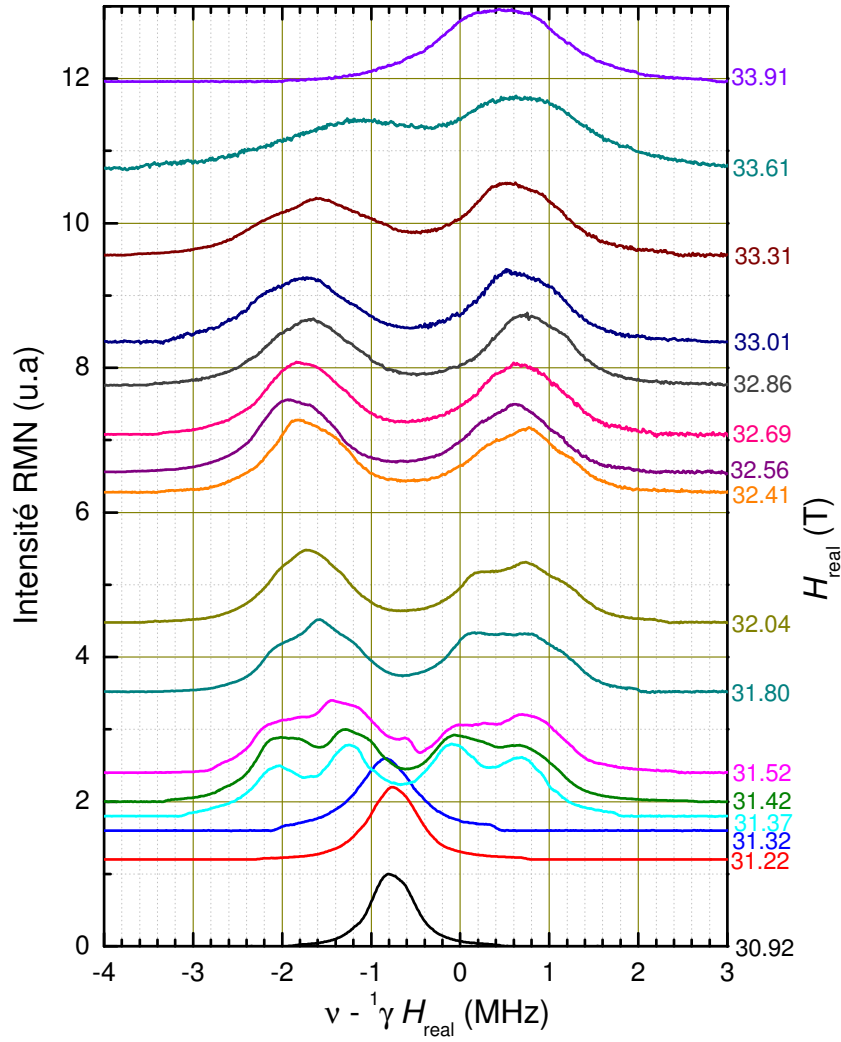


Figure 5.7: Les spectres RMN du proton corrigés (voir texte) à $T = 0.6$ K. L'axe vertical est proportionnel au champ magnétique externe. 4 unités de l'échelle verticale de gauche correspondent à 1 Tesla de l'échelle de droite.

substances organiques. Heureusement, il s'agit des isolants ayant typiquement à très basse température le temps T_1 très long. Le signal correspondant reste alors saturé (i.e. annulé) par la première impulsion RMN et inobservable dans la suite.

5.4 Recherche d'un mini-plateau hypothétique à 2/3

En regardant l'ensemble des spectres de figure 5.7 on s'aperçoit que le spectre à $H_{\text{real}} = 32.69$ T semble avoir la forme de la raie la plus régulière par rapport aux autres. A cause de cette forme apparemment commensurable on peut soupçonner la présence d'un mini-plateau à 2/3 en correspondance de ce champ. (Une discussion sur l'existence éventuelle de ce plateau prédit théoriquement sera le sujet du chapitre suivant). Pour valider quantitativement notre observation on a effectué un ajustement avec 2 gaussiennes sur tous les spectres dans la gamme de champ autour du principal candidat pour le plateau à 2/3. Malheureusement, l'ajustement gaussien pour ce champ n'a pas été plus précis que les autres, ce qui nous fait dire que cette analyse n'a pas donné une preuve expérimentale de l'existence du plateau à 2/3. Alors nous avons essayé de vérifier si l'existence de telle phase peut être vue par des mesures de T_1 et T_2 (en fonction du champ). Malheureusement, les mesures de T_1 ne sont pas possibles, tandis que les résultats des mesures de T_2 ne donnent pas des indications sur l'existence possible de ce plateau à 2/3, comme nous allons montrer dans la suite.

5.4.1 Impossibilité de faire des mesures de T_1 au-dessus du plateau à 1/3

Ce paragraphe explique la raison physique pour laquelle il n'a pas été possible d'effectuer des mesures de T_1 au-delà du plateau à 1/3. On suppose de faire des mesures de T_1 avec la technique de l'**inversion** (paragraphe 3.2.3). Les spectres RMN du proton sont enregistrés en utilisant la séquence à impulsions donnée par :

$$\pi - t_{\text{var}} - \pi/2 - \tau - \pi/2 - \tau - M(2\tau), \quad (5.6)$$

où τ est l'intervalle de temps entre les deux impulsions de lecture. On peut alors distinguer deux cas différents selon la largeur de la fréquence d'excitation $\Delta\nu_{\text{exc}}$ par rapport à la largeur à mi-hauteur FWHM d'un spectre RMN.

$$\Delta\nu_{\text{exc}} \geq \text{FWHM}$$

Ceci est la situation normale où la première impulsion d'inversion agit sur le spectre complet. Dans ce cas-là, l'inversion de population de spins se fait de manière égale sur toute la bande d'excitation. L'inversion d'aimantation est la plus grande possible et après cette impulsion π on a $M_z = -M_0$.

$$\Delta\nu_{\text{exc}} < \text{FWHM}$$

La largeur de la fréquence d'excitation est petite (dans notre cas $\Delta\nu_{\text{exc}} \approx 150$ kHz = $0.6/t_{\pi/2}$ où $t_{\pi/2} = 4$ μ s est la durée de l'impulsion) par rapport à la largeur à mi-hauteur de

la raie du proton (FWHM ~ 1 MHz). L'application de l'impulsion π génère une inversion des populations (i.e. une aimantation longitudinale négative), mais seulement pour $\Delta\nu_{\text{exc}}$ autour de la fréquence d'excitation. Par conséquent, juste après l'impulsion π , la forme du spectre RMN est modifiée et un trou de largeur $\sim \Delta\nu_{\text{exc}}$ et profondeur $\sim (-M_0)$ est créé. Le système n'a pas le temps de relaxer et retourner à la valeur d'équilibre $M_z = M_0$ parce qu'un autre phénomène physique se passe : la **diffusion de spin**, i.e. le transfert de l'aimantation dans le système de spin, mais sans échange d'énergie. On prend par exemple deux protons couplés ayant un spin antiparallèle ; le flip-flop, i.e. l'inversion simultanée de tous les deux spins, est énergétiquement favorisée et permet de redistribuer l'excès d'énergie entre tous les spins couplés. Par exemple un proton avec polarisation de spin positive transfère son aimantation au proton voisin avec polarisation négative. L'effet total de ce transfert d'aimantation est que le trou créé par l'impulsion π est complètement rempli sur l'échelle de temps de T_2 typiquement bien plus petit que T_1 ; le transfert de population de spins a lieu finalement sur tout le spectre, mais il est moins efficace. C'est seulement quand le trou est rempli que le système commence à relaxer et à retourner à l'équilibre. Dans ce cas-là, l'aimantation longitudinale initiale est positive et près de la valeur d'équilibre, par exemple de l'ordre de $0.9M_0$ si la largeur d'excitation était 10 fois plus petite que la largeur du spectre. L'aimantation longitudinale en fonction de t_{var} est par exemple :

$$M_z(t_{\text{var}}) = M_0 \left[1 - 0.1 \exp \left(-\frac{t_{\text{var}}}{T_1} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Il est intéressant de remarquer que T_1 a la même valeur que dans le cas sans diffusion de spin ; cependant, la variation du signal est différente car il s'étend pour $\sim 0.1M_0$ et non pour $\sim 2M_0$. Par conséquent, nous avons perdu un ordre de grandeur dans la précision avec laquelle la relaxation expérimentale est enregistrée, et elle devient typiquement inexploitable. En conclusion, au-dessus du plateau à 1/3 les mesures de T_1 ne sont pas faisables car les spectres enregistrés pour les champs magnétiques ($H_{\text{ext}} > H_{c2}(0.6 \text{ K}) = 31.35 \text{ T}$) possèdent une très grande largeur à mi-hauteur.

5.4.2 Mesures de T_2 autour de $H_{\text{real}} = 32.69 \text{ T}$

Afin d'avoir des indications possibles de la présence d'un plateau à 2/3 on a effectué aussi des mesures du temps de relaxation spin-spin T_2 dans la gamme de champs magnétiques entre $H_{\text{real}} = 32.04 \text{ T}$ et $H_{\text{real}} = 32.86 \text{ T}$. Les valeurs de T_2 ont été obtenues à partir d'une mesure standard d'écho excitée par la séquence :

$$\pi/2 - \tau - \pi - \tau - M(2\tau). \quad (5.8)$$

Ces mesures de T_2 ont été effectuées sur les deux raies du spectre du proton et pour trois champs magnétiques différents ($H_{\text{real}} = 32.04, 32.69, 32.86 \text{ T}$) où l'apparition d'un plateau

à 2/3 est possible. La figure 5.8 montre la dépendance de l'aimantation expérimentale transversale normalisée en échelle logarithmique.

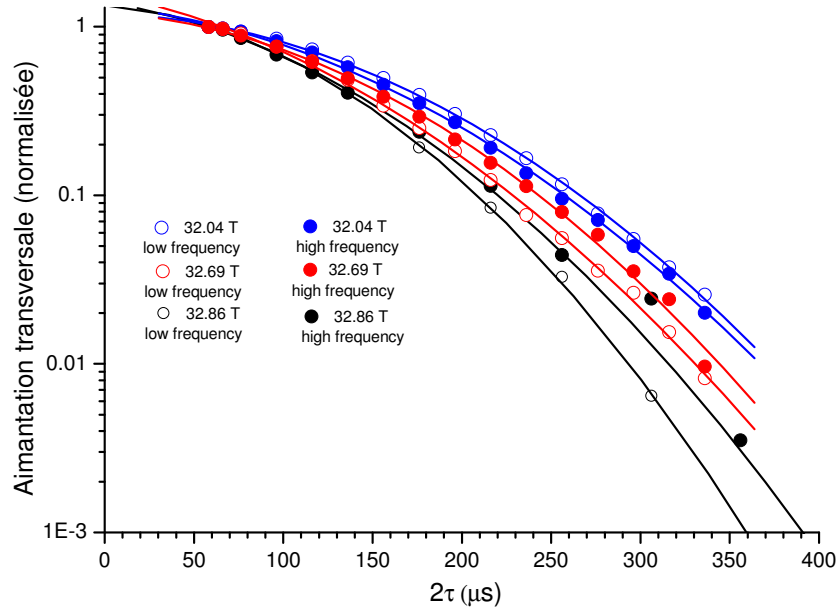


Figure 5.8: Tracé et ajustement parabolique de l'aimantation transversale normalisée en échelle logarithmique en fonction de l'intervalle du temps entre deux impulsions pour $H_{\text{real}} = 32.04, 32.69, 32.86$ T et pour les deux raies avec la fréquence la plus basse et la plus haute.

De la figure 5.8 on peut observer que pour les deux pics la relaxation de l'aimantation transversale est gaussienne :

$$M_+(2\tau) \propto \exp \left[-\frac{(2\tau/T_2)^2}{2} \right]. \quad (5.9)$$

Le tracé de T_2 en fonction du champ magnétique pour les deux raies est montré dans la figure 5.9 ; on peut conclure que, à cause des grandes barres d'erreur sur T_2 et les petites variations du T_2 , cette quantité ne peut pas être utilisée pour caractériser un plateau à 2/3 hypothétique. Comme nous allons le démontrer dans le chapitre suivant, ce plateau n'existe pas.

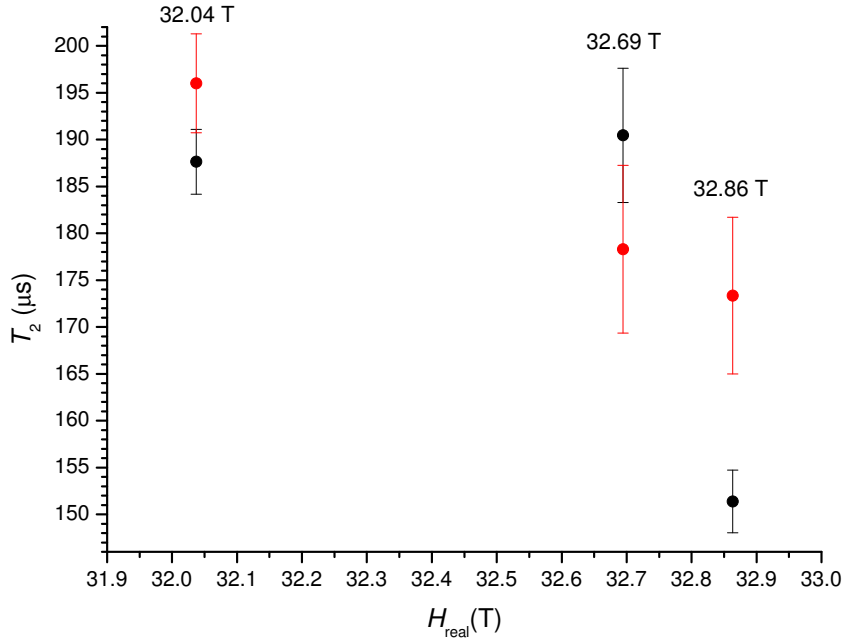


Figure 5.9: Dépendance de T_2 avec ses barres d'erreur en fonction du champ magnétique. Les points rouges correspondent aux mesures de T_2 sur la raie du proton avec la fréquence la plus basse, tandis que les points noirs correspondent aux mesures de T_2 sur la raie du proton avec la fréquence la plus haute.

5.5 Spectres RMN du proton à $T = 1.2$ K entre $H_{\text{real}} = 30.62$ T et $H_{\text{real}} = 31.52$ T

Une première série de mesures a été effectuée à $T = 1.2$ K. La figure 5.10 montre quatre spectres RMN du proton pour quatre différents champs magnétiques externes fixes ($H_{\text{real}} = 30.62, 30.92, 31.22, 31.52$ T) en fonction de la fréquence réduite $\nu - \gamma H_{\text{real}}$. On voit que le système est encore dans le plateau à $1/3$ avec seulement une raie RMN correspondante à un site de proton observé (étant $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$). Les spectres dans la figure 5.10 ont été normalisés à leur intensité maximale.

5.5.1 Estimation du champ critique $H_{c2}(1.2 \text{ K})$

Vu que nous n'avons pas enregistré les spectres RMN au delà du plateau à $1/3$, le champ critique à $T = 1.2$ K peut être déterminé seulement de façon indirecte. Pour cela, on a

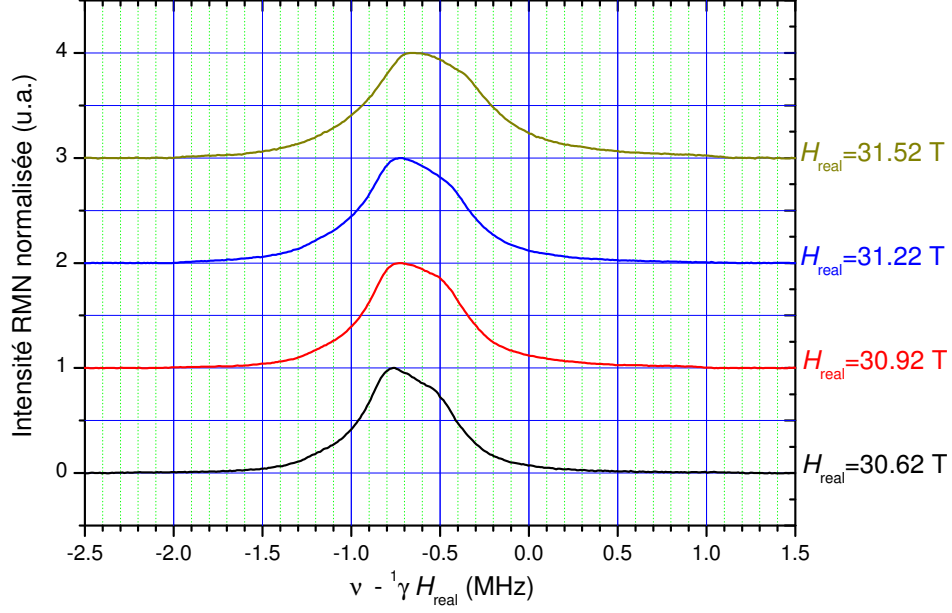


Figure 5.10: Les spectres RMN du proton à $T = 1.2$ K. On note que la largeur à mi-hauteur augmente avec le champ externe.

comparé les largeurs de la raie des spectres à $T = 1.2$ K et $T = 0.6$ K juste avant la fin du plateau. La largeur de la raie pour le spectre à $T = 1.2$ K et $H_{\text{real}} = 31.52$ T :

$$\text{FWHM}(1.2 \text{ K}, 31.52 \text{ T}) \simeq 0.78 \text{ MHz}, \quad (5.10)$$

est comparable avec la moyenne des deux spectres à $T = 0.6$ K :

$$\frac{\text{FWHM}(0.6 \text{ K}, 31.22 \text{ T}) + \text{FWHM}(0.6 \text{ K}, 31.32 \text{ T})}{2} \simeq 0.80 \text{ MHz}. \quad (5.11)$$

En supposant que cette valeur de largeur de la raie correspond au champ magnétique $H_{\text{real}} = 31.27$ qui est $\simeq 0.08$ T plus bas que la valeur critique $H_{c2}(0.6 \text{ K}) = 31.35$ T on peut estimer, par comparaison, la valeur du champ critique à $T = 1.2$ K :

$$H_{c2}(1.2 \text{ K}) = 31.60 \text{ T}. \quad (5.12)$$

Cette procédure suppose que la température critique maximale de la phase ordonnée est supérieure à $T = 1.2$ K. Il est aussi possible que $(T_c)_{\text{max}} < 1.2$ K et qu'à $T = 1.2$ K on soit au-dessus de la phase. Les spectres enregistrés ne permettent pas de trancher cette

question. En tout cas, l'élargissement du spectre de proton enregistré à $T = 1.2$ K quand on s'approche à 31.6 T, nous permet de conclure que $H_{c2}(0.6 \text{ K}) < H_{c2}(1.2 \text{ K})$.

Chapitre 6

Séparation de la raie RMN du proton au-dessus du plateau à $1/3$ à $T = 0.6$ K : plateau à $2/3$?

L'objectif principal de ce chapitre est d'interpréter le spectre RMN du proton observé au-dessus du plateau à $1/3$ à $T = 0.6$ K entre $H_{\text{real}} = 31.37$ T et $H_{\text{real}} = 33.61$ T afin d'obtenir la structure magnétique microscopique correspondante. Nous allons aussi confirmer ou infirmer l'existence éventuelle d'un plateau à $2/3$ prédit théoriquement.

6.1 Dédoublément symétrique de la raie RMN : ordre incommensurable ou antiferromagnétique ?

Comme nous avons vu dans les figures 5.5 et 5.7, à la fin du plateau à $1/3$ il n'y a qu'une seule raie de résonance RMN pour $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$; cela veut dire que chaque proton voit le même champ local. Au-dessus du plateau à $1/3$ pour $H_{\text{real}} > 31.35$ T on observe une séparation assez symétrique de la raie RMN du proton. Pour 31.37 T $< H_{\text{real}} < 31.52$ T la raie RMN se sépare en quatre raies, tandis que pour 31.80 T $< H_{\text{real}} < 33.61$ T on observe un dédoublement de la raie. Comme nous allons voir dans la suite, notre modèle ne tiendra compte que de deux raies RMN. Cette séparation est nécessairement basée sur la brisure spontanée de la symétrie de translation. Cela signifie qu'il y a au moins deux types de protons qui voient des champs locaux opposés produits par les spins électroniques de dimère Cu2 (les spins de monomère Cu1 étant presque polarisés). A priori, soit une configuration de spins incommensurable (IC) longitudinale, soit un ordre antiferromagnétique (AF) transverse peuvent causer cette séparation de raies RMN.

Voici en résumé les points qui seront développés en détails dans les paragraphes suivants afin d'établir quelle configuration de spin (IC ou AF) est responsable du dédoublement

de la raie RMN.

- (1) D'après la théorie [83] seul une configuration de spin de type longitudinale incommensurable (IC) peut entraîner l'existence d'un plateau à 2/3.
- (2) L'analyse des spectres RMN à travers la comparaison des ajustements $IC \longleftrightarrow AF$, qui est en faveur de l'ajustement AF, ainsi que le dédoublement très symétrique de la forme des raies RMN, nous laissent supposer que cela correspond à une configuration de spins transversale alternée (AF) plutôt qu'à une configuration de spins incommensurable (IC) longitudinale.
- (3) L'hypothèse de l'ordre AF peut être vérifiée quantitativement à travers le calcul du champ dipolaire qui est à l'origine du "splitting". Par cette description quantitative nous confirmons l'absence du plateau à 2/3.

6.1.1 Etude théorique : plateau à 2/3 ?

Une étude théorique [30], [39], [83] d'une chaîne déformée en diamant de spins frustrés a été effectuée afin de voir dans quelles conditions particulières on peut s'attendre à l'apparition d'un plateau à 2/3. La montée d'aimantation à partir du plateau à 1/3 induite par l'augmentation d'un champ magnétique correspond à un régime non-gappé qui, dans la description unidimensionnelle, peut être décrit comme un liquide de Tomonaga-Luttinger [86]. Il est caractérisé par la décroissance en loi de puissance des deux fonctions de corrélation qui déterminent l'ordre de spin à longue distance.

- La fonction de corrélation de spin **transverse antiferromagnétique** (AF) dans le plan perpendiculaire au champ externe :

$$\langle S_0^\perp S_r^\perp \rangle \approx (-1)^r r^{-\eta_\perp}. \quad (6.1)$$

- La fonction de corrélation de spin **longitudinale incommensurable** (IC) selon l'axe du champ externe :

$$\langle S_0^\parallel S_r^\parallel \rangle - m^2 \approx \cos(2k_F r) r^{-\eta_\parallel}, \quad (6.2)$$

où $m = \sum S_z / L$ (avec L le nombre de mailles élémentaires) est l'aimantation macroscopique, $k_F = \pi m$ est le moment de Fermi, et les deux exposants sont liés par la relation universelle $\eta_\perp \eta_\parallel = 1$.

C'est la portée des corrélations, i.e. le paramètre η , qui détermine lequel des deux ordres est dominant. La condition pour un ordre AF $\eta_\perp < \eta_\parallel$ est la plus commune ; cependant pour des conditions particulières, en présence d'interactions entre-chaînes frustrées et pour quelques paramètres particuliers, on peut avoir l'inversion de η : $\eta_\perp > \eta_\parallel$ [39], [83]. Un ordre IC peut alors s'instaurer avec l'apparition d'un plateau au point commensurable à 2/3 de l'aimantation à saturation. Le premier ensemble de paramètres proposé par [31] pour l'azurite n'est pas dans la gamme de l'inversion de η , ce qui exclut apparemment

l'apparition du plateau à $2/3$. Par contre, l'incertitude sur les valeurs des couplages J_i proposées par différents auteurs (comme nous avons vu dans le paragraphe 2.6.1) laisse ouverte la possibilité d'existence d'un tel plateau. Une première preuve expérimentale de l'absence du plateau à $2/3$ est donnée, dans la suite, par la comparaison des spectres RMN entre le plateau à $1/3$ et la saturation.

6.1.2 Comparaison des spectres avec des ajustements IC et AF

Afin de vérifier de façon qualitative lequel des deux ordres (IC et AF) est à l'origine de la séparation de la raie RMN du proton on a effectué une analyse des spectres en les ajustant avec des modèles simples. Deux spectres RMN représentatifs ont été analysés avec un ajustement IC et AF : le premier spectre enregistré au champ magnétique juste au-dessus du plateau à $1/3$ à $H_{\text{real}} = 31.37$ T et le spectre à $H_{\text{real}} = 32.69$ T où la région de plateau à $2/3$ est attendue (figure 6.1).

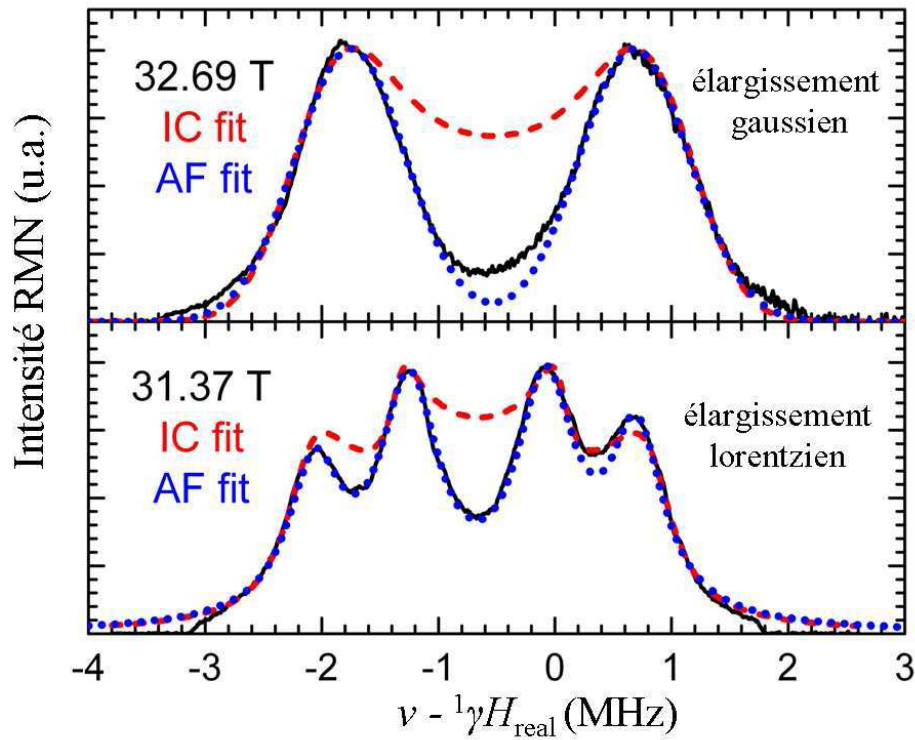


Figure 6.1: En comparant les ajustements IC (ligne rouge en tirets) et AF (ligne bleu en tirets) sur les spectres à $H_{\text{real}} = 31.37$ T et $H_{\text{real}} = 32.69$ T, comme expliqué dans le texte, on peut conclure que les spectres correspondent plutôt à une structure AF.

L'ajustement antiferromagnétique AF a été obtenu simplement en ajustant les deux spectres avec 4 lorentziennes (pour $H_{\text{real}} = 31.37$ T) ou 2 gaussiennes (pour $H_{\text{real}} = 32.69$ T). L'ajustement incommensurable (IC) (ligne rouge en tirets) a été fait à travers la convolution de la densité d'états $D(\nu')$ correspondante à une modulation 1D sinusoïdale avec une courbe gaussienne (pour $H_{\text{real}} = 32.69$ T) ou lorentzienne (pour $H_{\text{real}} = 31.37$ T) :

$$D(\nu' = \nu - \gamma H_{\text{real}}) \propto \frac{1}{\sqrt{[(\nu' - \nu'_1)(\nu'_2 - \nu')]}}, \quad (6.3)$$

où ν'_1 et ν'_2 sont les fréquences extrêmes de la modulation.

La comparaison visuelle des deux modèles indique clairement que la forme de la raie RMN est mieux ajustée avec un ajustement AF plutôt qu'avec un ajustement IC. Cette analyse qualitative des spectres RMN semble confirmer la présence d'un ordre antiferromagnétique AF sur les dimères de spins, ce qui exclut l'apparition d'un plateau à 2/3.

6.1.3 Séparation des raies RMN : analyse spectrale quantitative

En observant les spectres RMN du proton à $T = 0.6$ K de figure 5.7 on voit qu'à partir de $H_{c2}(0.6 \text{ K}) = 31.35$ T chaque spectre RMN du proton se sépare en quatre raies (à $H_{\text{real}} = 31.37, 31.42, 31.52$ T) et deux raies (à $31.80 \text{ T} < H_{\text{real}} < 33.61$ T) bien distinctes. Leur fréquences de résonance la plus haute ν_{high} et la plus basse ν_{low} sont calculées avec un ajustement gaussien. Le premier moment $(M_1)_{\text{tot}}$ des spectres représenté dans la figure 6.2 (symboles rouges) en fonction du champ externe est calculé dans la gamme de fréquences $-4.5 \text{ MHz} < \nu' = \nu - \gamma H_{\text{real}} < 3 \text{ MHz}$ (qui couvre la totalité des spectres de façon symétrique) pour tous les spectres enregistrés entre la fin du plateau à 1/3 et la saturation :

$$M_1 = \frac{1}{M_0} \int_{-4.5}^3 \nu' I(\nu') d\nu', \quad (6.4)$$

où :

$$M_0 = \int_{-4.5}^3 I(\nu') d\nu'. \quad (6.5)$$

La figure 6.2 montre aussi le tracé de $\nu_{\text{high}} - (M_1)_{\text{tot}}$ et $\nu_{\text{low}} - (M_1)_{\text{tot}}$ (symboles noirs) et leur ajustement parabolique centré sur la valeur moyenne du champ ($H_{\text{real}} \approx 32.58$ T) correspondante à la valeur maximale de splitting ($\Delta\nu_{\text{split}}^{\text{obs,max}} \approx 1.2$ MHz). A noter que pour les premiers 3 spectres à 4 raies pour $\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}}$ nous avons pris la valeur moyenne entre $(\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}})_{\text{right}}$ pour la raie de droite et $(\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}})_{\text{left}}$ pour la raie de gauche (triangles blancs).

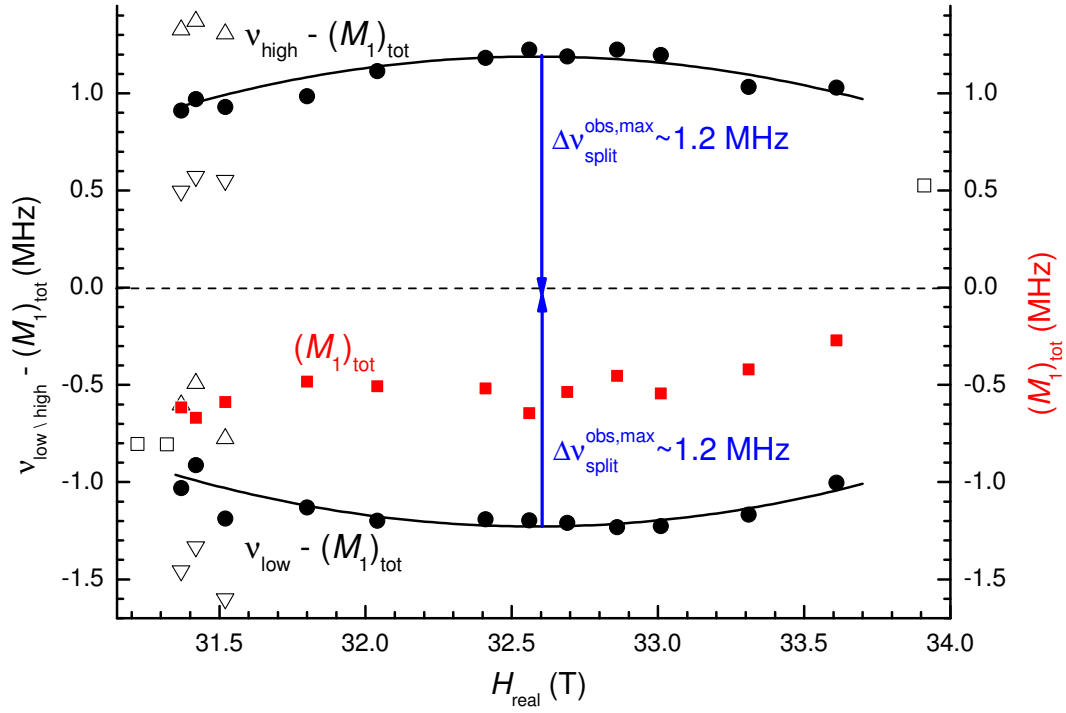


Figure 6.2: Position des raies dans le spectre RMN : tracé de $\nu_{\text{high}} - (M_1)_{\text{tot}}$ et $\nu_{\text{low}} - (M_1)_{\text{tot}}$ (cercles noirs) et $(M_1)_{\text{tot}}$ (carrés rouges dans la phase intermédiaire, carrés blancs dans le plateau à 1/3 et à la saturation à $H_{\text{real}} = 33.91$ T) en fonction du champ magnétique externe. L'ajustement parabolique de $\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}}$ est centré sur la valeur $H_{\text{real}} \approx 32.58$ T correspondante à la valeur maximale de splitting ($\Delta\nu_{\text{split}}^{\text{obs,max}} \sim 1.2$ MHz). Pour les premiers 3 spectres à 4 raies, $\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}}$ est représenté comme la valeur moyenne entre $(\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}})_{\text{right}}$ pour la raie de droite et $(\nu_{\text{low/high}} - (M_1)_{\text{tot}})_{\text{left}}$ pour la raie de gauche (triangles blancs).

On peut donc conclure que le dédoublement de la raie par rapport au premier moment de chaque spectre se passe de façon parfaitement symétrique de chaque côté ; nous allons voir que l'origine physique de ce dédoublement est un ordre AF vu par l'interaction dipolaire électron-noyau. Dans la suite, afin de confirmer cette hypothèse, nous allons vérifier que la séparation de la raie prédite théoriquement par le calcul du champ dipolaire correspond à sa valeur observée expérimentalement.

6.2 Séparation des raies RMN du proton : interprétation

Avant d'expliquer comment le champ dipolaire produit sur le site de proton peut entraîner la séparation de la raie RMN observée, nous allons donner quelques rappels généraux sur l'interaction dipolaire électron-noyau [69].

6.2.1 Champ dipolaire électron-noyau : cas général

De façon générale le champ magnétique dipolaire créé par les spins des électrons au niveau du noyau de l'atome considéré à une distance $\vec{r}$ est donné dans le système SI par :

$$\vec{H}_{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B \left[\frac{3 \left(\vec{r} \cdot \vec{S} \right) \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right], \quad (6.6)$$

où $\vec{r}$ est le vecteur distance entre le spin nucléaire et le spin électronique, $\vec{S}$ est la polarisation de spin électronique, μ_B est le magneton de Bohr et μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

Seul la composante du champ dipolaire parallèle au champ externe est détectée par la RMN :

$$H_{\text{dip}}^{\parallel} = \vec{H}_{\text{dip}} \cdot \frac{\vec{H}_{\text{ext}}}{H_{\text{ext}}} = \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B \left[\frac{3 \left(\vec{r} \cdot \vec{S} \right) \left(\vec{r} \cdot \frac{\vec{H}_{\text{ext}}}{H_{\text{ext}}} \right)}{r^5} - \frac{\left(\vec{S} \cdot \frac{\vec{H}_{\text{ext}}}{H_{\text{ext}}} \right)}{r^3} \right]. \quad (6.7)$$

Cette formule entraîne que l'interaction dipolaire est fortement dépendante de la géométrie de la maille cristallographique (la distance r et les angles entre le vecteur $\vec{r}$ avec la direction du champ externe $\vec{H}_{\text{ext}}$ et le vecteur de spin $\vec{S}$).

6.2.2 Interaction dipolaire électron-noyau : prédiction pour l'azurite

Dans ce paragraphe nous allons voir que l'origine dipolaire du dédoublement symétrique de la raie RMN du proton dans l'azurite n'est due qu'à la composante transversale alternée de la polarisation de spin des dimères. Dans le calcul du champ dipolaire nous n'allons considérer que la contribution transverse des spins de dimère Cu2, vu que les spins de monomère Cu1 sont pratiquement presque totalement polarisés selon l'axe Z ($g\mu_B < S_Z >_{\text{Cu1}} \approx 0.8\mu_B$) déjà à la fin du plateau à 1/3 ; par conséquent, leur composante transversale est négligeable.

La polarisation de spin des dimères Cu₂ à partir de $H_{c2} = 31.35$ T

Dans ce paragraphe nous allons déterminer le vecteur de polarisation de spin des dimères théoriquement attendu à la transition au-dessus du plateau à $1/3$. En première approximation nous allons considérer les dimères de spin isolés (paragraphe 1.2.1), i.e. qui n'interagissent pas entre eux.

En absence du champ magnétique externe, pour chaque dimère les deux spins ($S = 1/2$) de cuivre sont couplés par l'interaction d'échange antiferromagnétique J_2 (figure 6.3).

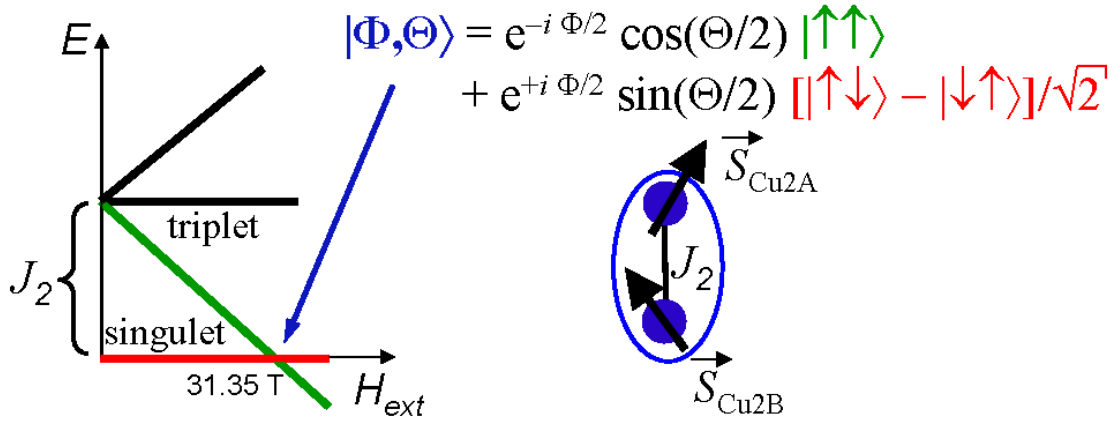


Figure 6.3: Energies des états de chaque dimère de cuivre isolé et couplé par l'interaction d'échange antiferromagnétique J_2 en fonction du champ magnétique externe. On note que $H_{\text{ext}} = 31.35$ T correspond à la fermeture du gap et la fonction d'onde du dimère de spin peut être décrite par le mélange d'état de singulet et du triplet à plus basse énergie.

Pour $H_{\text{ext}} = 0$, J_2 est défini comme la différence en énergie entre l'état fondamental singulet ($S_{\text{tot}} = 0$, $S_z = 0$) et le premier état excité dégénéré qui correspond aux triplets ($S_{\text{tot}} = 1$, $S_z = -1, 0, +1$). L'application d'un champ externe lève la dégénérescence des triplets et l'état triplet à plus basse énergie commence à diminuer jusqu'à la fermeture du gap, i.e. à la limite supérieure du plateau à $1/3$ où $H_{c2} = 31.35$ T. A partir de cette valeur critique du champ, la fonction d'onde pour chaque spin électronique est un mélange des états de singulet et triplet (figure 6.3) [87] :

$$|\Phi, \Theta\rangle = \exp\left(i\frac{\Phi}{2}\right) \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] + \exp\left(-i\frac{\Phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) |\uparrow\uparrow\rangle. \quad (6.8)$$

En calculant les valeurs moyennes de (6.8) on obtient les vecteurs de polarisation de spin $\vec{S}_{\text{Cu2A(B)}}$ pour les deux sites de chaque dimère (figure 6.3) :

$$\vec{S}_{\text{Cu2A}}(\Phi, \Theta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{2}} \cos \Phi \sin \Theta \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \Phi \sin \Theta \\ \frac{1}{4}(1 + \cos \Theta) \end{pmatrix}, \vec{S}_{\text{Cu2B}}(\Phi, \Theta) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2\sqrt{2}} \cos \Phi \sin \Theta \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}} \sin \Phi \sin \Theta \\ \frac{1}{4}(1 + \cos \Theta) \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

L'angle θ entre $\vec{S}_{\text{Cu2A(B)}}$ et sa composante longitudinale $\vec{S}_{\text{Cu2A(B)}}^z$ est donné par $\tan \theta = \sqrt{2} \tan(\Theta/2)$, et Φ est l'angle que la composante transverse de la polarisation $\vec{S}_{\text{Cu2A(B)}}^\perp$ forme dans le plan perpendiculaire.

La polarisation transverse alternée des dimères de spin Cu2

Dans l'expérience le champ magnétique a été appliqué approximativement selon l'axe c . Dans nos simulations nous avons pris que cela est valable exactement. La polarisation transverse est, dans ce cas, dans le plan a^*-b vu que le système cristallin de l'azurite est monoclinique et le plan $a-b$ n'est pas exactement orthogonal à l'axe c . C'est pour cela que le calcul du champ dipolaire a été fait en construisant ad hoc un système orthonormé a^*bc où $a^* \approx a$ et $a^*a = 2.43^\circ$.

Pour avoir la polarisation transverse alternée ("staggered" en anglais) qui génère un champ dipolaire correspondant à la séparation maximale observée de la raie, la condition $\Theta/2 = 45^\circ$ doit être satisfaite. La composante transverse de la polarisation de spin définie en fonction de l'angle Φ dans le plan a^*-b est pour les deux sites de dimères Cu2A et Cu2B :

$$\vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp(\Phi) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \Phi \\ \sin \Phi \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{S}_{\text{Cu2B}}^\perp(\Phi) = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \Phi \\ \sin \Phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

Le champ dipolaire produit par $\vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp$ et $\vec{S}_{\text{Cu2B}}^\perp$ sur le proton

Le champ magnétique dipolaire le long de l'axe c au site nucléaire du proton est la somme des champs dipolaires générés par les polarisations transverses alternées $\vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp$ et $\vec{S}_{\text{Cu2B}}^\perp = -\vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp$ (en sachant que $\vec{S}_\perp \cdot \vec{H}_{\text{ext}} = 0$, dans l'équation 6.7 seul le premier terme est non nul) :

$$H_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}} = \frac{2\mu_0}{4\pi} \mu_B \left[\frac{3(\vec{r}_A \cdot \vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp)(\vec{r}_A \cdot \frac{\vec{H}_{\text{ext}}}{H_{\text{ext}}})}{r_A^5} - \frac{3(\vec{r}_B \cdot \vec{S}_{\text{Cu2A}}^\perp)(\vec{r}_B \cdot \frac{\vec{H}_{\text{ext}}}{H_{\text{ext}}})}{r_B^5} \right], \quad (6.11)$$

qui devient en fréquence :

$$\nu_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}} = \gamma H_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}}. \quad (6.12)$$

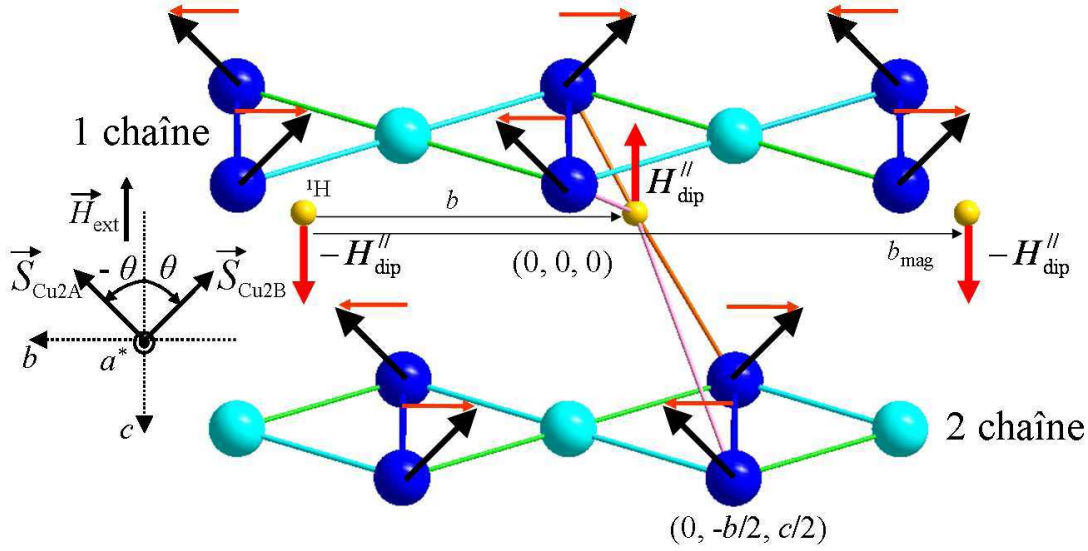


Figure 6.4: La structure cristalline des deux chaînes dans le plan b - c [37]. La figure montre que les deux vecteurs de polarisation de spin de chaque dimère sont inclinés d'un angle θ et $-\theta$ par rapport à l'axe c en générant ainsi une composante transverse alternée ("staggered" en anglais) dans le plan perpendiculaire a^* - b comme expliqué dans le texte. Chaque chaîne contient deux sous-réseaux de dimères de spin orientés de façon antiparallèle ; si on ne regarde que les composantes transverses de spin ($\perp c$), et que la projection longitudinale ($\parallel c$) de leur champ dipolaire, on obtient deux champs dipolaires de signe opposé $H_{\text{dip}}^{\parallel}$ et $-H_{\text{dip}}^{\parallel}$ sur les deux sites de proton translatés d'une période b le long de la chaîne.

La fréquence dipolaire $\nu_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}}$: quelques valeurs numériques

Dans ce paragraphe nous allons voir que seul la contribution au champ dipolaire total qui provient des premiers voisins par rapport aux dimères de référence est importante.

En regardant la figure 6.4 on prend comme origine le centre du dimère pour la première chaîne $[\text{Cu2A}, \text{Cu2B}]_1 = (0, 0, 0)$, tandis que le dimère de référence pour la deuxième chaîne est obtenu en se déplaçant de $-b/2$ et $+c/2$ $[\text{Cu2A}, \text{Cu2B}]_2 = (0, -b/2, c/2)$. La distance du proton ^1H , auquel on calcule le champ dipolaire, avec les deux sites de chacun des deux dimères est ($r[\text{Cu2A}-^1\text{H}]_1 \approx r[\text{Cu2B}-^1\text{H}]_1 \approx 2.53 \text{ \AA}$) et ($r[\text{Cu2A}-^1\text{H}]_2 \approx 3.46 \text{ \AA}$, $r[\text{Cu2B}-^1\text{H}]_2 \approx 5.36 \text{ \AA}$) (liaisons orange et rose) [37]. Etant donné que $\vec{S}_{\text{Cu2A}}^{\perp}$ et $\vec{S}_{\text{Cu2B}}^{\perp}$ sont opposés et r_A et r_B similaires, la contribution dipolaire de chaque dimère de spin couplé AF (équation 6.11) décroît plus fortement avec la distance ($\propto 1/r^4$) que le champ dipolaire créé par les deux spins de dimère orientés parallèlement ($\propto 1/r^3$). Le champ dipolaire créé par les polarisations de spin transverses alternées ("staggered" en anglais) de ces deux dimères premiers voisins converti en fréquence dipolaire est $[\nu_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}}]_1 \sim 1.4 \text{ MHz}$ et $[\nu_{\text{dip}}^{\text{Cu2AB}}]_2 \sim -0.4 \text{ MHz}$. La contribution des voisins plus lointains est négligeable

dans le calcul du champ dipolaire total : par exemple les fréquences dipolaires provenant du dimère de spin $(0, 2b, 0)$ et $(0, -2b, 0)$ sont de l'ordre de 0.001 MHz.

Après avoir donné quelques valeurs numériques on peut donc conclure que seule la contribution dipolaire des dimères de spin qui sont à une distance de $\pm a$, $\pm b$ et $\pm c$ (i.e. les premiers voisins) par rapport aux dimères de référence peut être considérée non négligeable.

Deux configurations antiferromagnétiques des dimères de spin Cu2 possibles : AF1 et AF2

Pour que les deux sites de proton, qui occupent des positions translatées d'une période b le long de la chaîne, puissent "voir" deux champs locaux dipolaires opposés (figure 6.4), et par conséquent une séparation en fréquence opposée, il faut qu'il y ait une brisure spontanée de la symétrie de translation. Cela se vérifie si le spin nucléaire de proton translaté interagit avec le dimère de spin électronique $(0, \pm b, 0)$ qui a les polarisations transverses alternées opposées par rapport au dimère $(0, 0, 0)$. Le long de la chaîne b deux sites de proton équivalents d'un point de vue cristallographique ne le sont plus d'un point de vue magnétique ($b_{\text{mag}} = 2b$). Pour le calcul du champ dipolaire total on a créé deux sous-réseaux de dimères de spin de directions opposées d'un sous-réseau à l'autre et avec comme paramètres de maille magnétique $(2a^*, 2b, c)$. Tandis que l'ordre antiferromagnétique est bien défini selon a^* et b , dans une chaîne à l'autre, i.e. dans la direction $\pm c/2$ il peut y avoir deux configurations antiferromagnétiques possibles. L'ordre AF1 (figures 6.4 et 6.5a) où les deux dimères de spin de référence pour les deux chaînes $(0, 0, 0)$ et $(0, -b/2, c/2)$ possèdent la même orientation. D'autre part, on peut aussi avoir un ordre AF2 dans lequel les deux dimères de spin de référence possèdent une orientation opposée (figure 6.5b). A priori toutes les deux configurations peuvent induire une séparation symétrique des raies. Dans le paragraphe suivant nous arriverons, à travers le calcul de la fréquence dipolaire totale, à identifier quel est l'ordre AF correspondant à la séparation des raies observée.

6.2.3 Discussion des résultats : l'absence du plateau à 2/3

La projection longitudinale (i.e. le long de l'axe c) du champ magnétique dipolaire total $\Delta H_{\text{dip}}^{\text{tot}}$ "vu" par chaque site nucléaire du proton est calculé comme la somme des champs dipolaires générés par les polarisations "staggered" alternées de tous les dimères de spin électroniques $\vec{S}_{\text{Cu2A}}^{\perp}$ et $\vec{S}_{\text{Cu2B}}^{\perp}$ (équation 6.11). La figure 6.6 montre la dépendance rotationnelle de la fréquence dipolaire totale $\Delta \nu_{\text{dip}}^{\text{tot}}$ en fonction de Φ pour les deux configurations AF1 (ligne rouge) et AF2 (ligne bleu). Φ est défini comme l'angle entre le vecteur de polarisation "staggered" $S_{\text{Cu2A}}^{\perp}$ et l'axe a^* dans le plan a^*-b . Par ailleurs, l'autre vecteur de polarisation "staggered" $S_{\text{Cu2B}}^{\perp}$ forme un angle $\Phi + 180^\circ$ avec l'axe a^* . Le calcul a été effectué avec le programme "Mathematica" en considérant la contribution dipolaire des

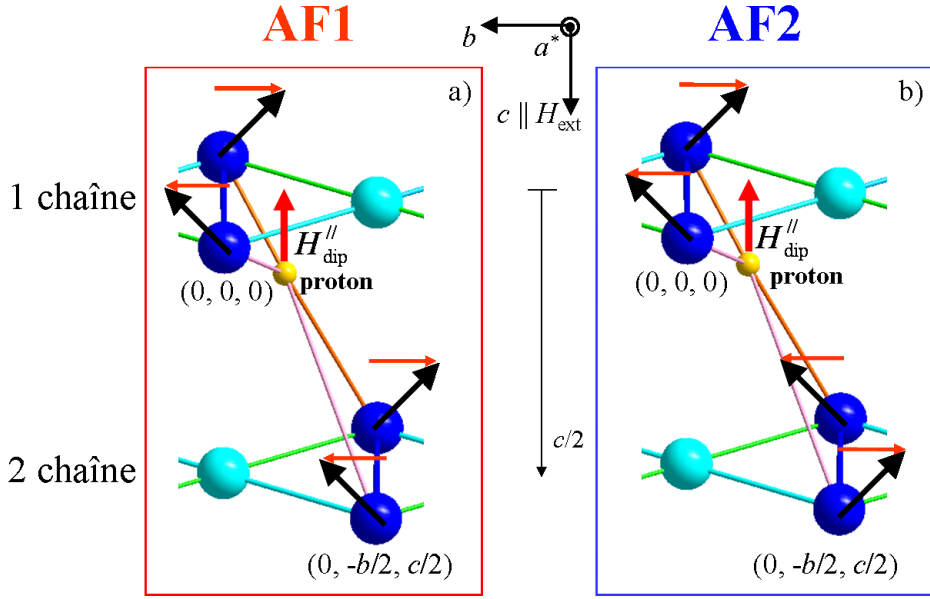


Figure 6.5: a) Configuration AF1 où les deux dimères de spin de référence $(0, 0, 0)$ et $(0, -b/2, c/2)$ pour les deux chaînes possèdent la même orientation. b) Configuration AF2 où les deux dimères de spin de référence possèdent une orientation opposée.

dimères de spin jusqu'à $(\pm 10a^*, \pm 10b, \pm 10c)$. En regardant le graphique de la figure 6.6 on voit que $\Delta\nu_{\text{dip}}^{\text{tot}} = \Delta\nu_{\text{max}}^{\text{obs}} \approx 1.2$ MHz en correspondance des angles $\Phi = 3^\circ, 50^\circ$ pour AF1 et $\Phi = 39^\circ, 97^\circ$ pour AF2. Vu que l'axe a est l'axe cristallin d'aimantation la plus facile (comme montré par les mesures d'aimantation à bas champ [31]) car notre situation correspond à $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$ alors on choisi $\Phi = 0^\circ$ de la configuration AF1 où $\Delta\nu_{\text{dip}}^{\text{tot}} \approx 1.35$ MHz. Nous notons qu'on s'attend à ce que les fluctuations quantiques réduisent notre estimation correspondante à l'ordre statique. En conclusion, nos résultats suggèrent que les polarisations de spin pour les deux sites de dimère sont orientées de façon alternée le long de l'axe a^* . Malheureusement, ces résultats ne sont pas confortés par les mesures récentes de diffraction de neutron à champ nul et à basse température qui montrent que la polarisation de spin de dimère dans la phase de Néel est plus forte selon l'axe b [36]. Tout de même, cette orientation dans la phase de Néel n'est pas directement transposable à la situation à haut champ.

Notre résultat le plus important est l'établissement de l'ordre antiferromagnétique (AF) transverse et non d'un ordre incommensurable (IC) longitudinal, qui nous fait conclure que le plateau à $2/3$ n'existe pas dans l'azurite dans la région au-dessus du plateau à $1/3$ [88]. Nos résultats sont en accord avec le modèle effectif des dimères en interaction faible (le monomère Cu1, étant saturé, est inerte) [28], [89].

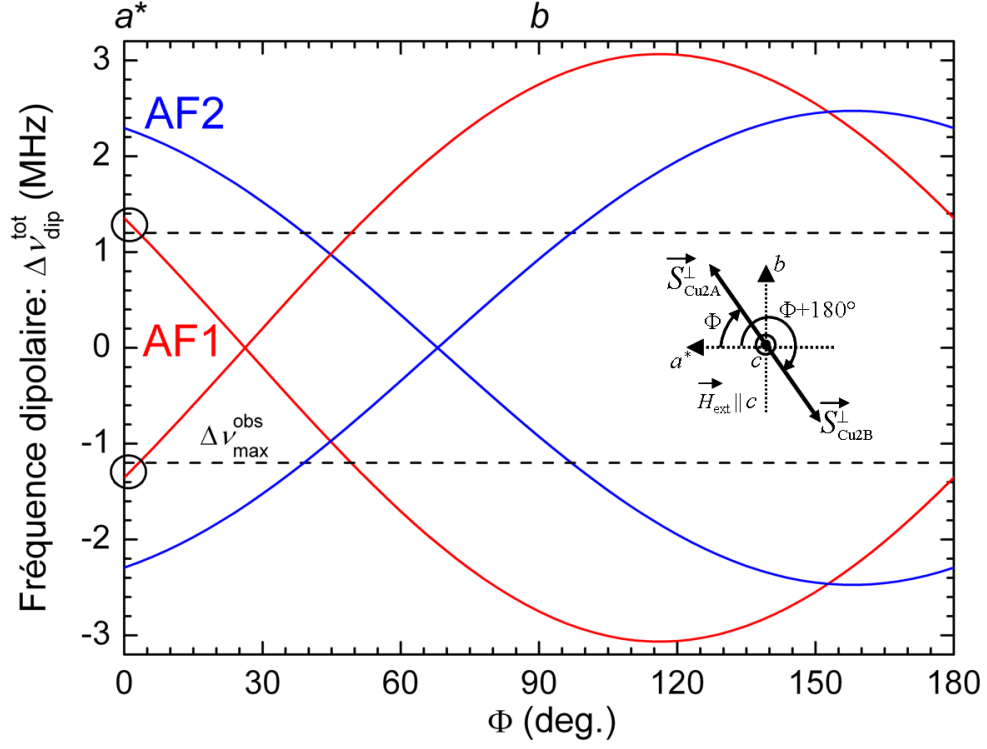


Figure 6.6: Dépendance sinusoidale de la fréquence dipolaire totale $\Delta\nu_{\text{dip}}^{\text{tot}}$ en fonction de l'angle Φ pour les deux configurations antiferromagnétiques AF1 (ligne rouge) et AF2 (ligne bleu). Φ et $\Phi + 180^\circ$ sont définis comme les angles entre les vecteurs de polarisation “staggered” $S_{\text{Cu2A}}^\perp$ et $S_{\text{Cu2B}}^\perp$ avec l'axe a^* dans le plan a^* - b . Pour la configuration AF1, $\Delta\nu_{\text{dip}}^{\text{tot}} \approx 1.35$ MHz, très proche à la valeur de séparation en fréquence observée $\Delta\nu_{\text{max}}^{\text{obs}} \approx 1.2$ MHz (ligne noire en tirets), se trouve en correspondance de a^* qui est l'axe cristallin d'aimantation la plus facile [31].

Chapitre 7

Conclusion générale

L'observation en 2004 (Kikuchi et al. [31], [32]) d'un plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation, à très basse température, dans le composé de l'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, a été le point de départ pour étudier ses propriétés magnétiques et thermodynamiques d'un point de vue théorique et expérimental. Ce composé a été proposé comme un modèle d'une chaîne quasi-unidimensionnelle, frustrée, 'de type diamant', de spins électroniques $S = 1/2$ portés par les ions de cuivre Cu^{2+} [26], [27], [28], [29], [30]. Il y a eu beaucoup de controverse [31], [50], [51], [44], [54], [55] à propos des valeurs et du signe des couplages d'échange J déterminés par des modèles différents, basés aussi sur le fait que l'azurite peut être non frustré et tri-dimensionnel (avec la présence de couplages entre-chaînes non négligeables). H. Jeschke et al. [53] ont effectué, récemment, une modélisation des courbes expérimentales de l'aimantation, susceptibilité, chaleur spécifique et courbe de dispersion de neutrons, basée sur les calculs *ab-initio* de la structure électronique (DFT) [63], [64]. Ces résultats reproduisent bien les mesures observées en ne considérant que les couplages J antiferromagnétiques et intra-chaîne. Ils ont alors montré que l'azurite peut être modélisée, à l'état de l'art, comme un composé unidimensionnel et frustré. Cependant, l'anisotropie magnétique du plateau à $1/3$ observée [31] n'est pas considérée dans ce modèle et son étude [39] demande plus d'investigations. Nos études RMN nous ont permis de déterminer deux éléments clef dans la description du composé, qui sont les structures microscopiques du plateau à $1/3$ et de la zone de transition vers la polarisation complète. Notons que cette dernière phase apparaît dans un champ magnétique très élevé (31-34 T) et sa structure magnétique est accessible uniquement par la RMN. Nous avons démontré que :

1) La configuration magnétique du plateau à $1/3$ est un nouvel état quantique qui n'a pas d'équivalent classique : le 'dimère' Cu2 des deux spins qui sont plus fortement couplés par J_2 est approximativement dans l'état singulet (avec 10% de polarisation), tandis que le troisième spin (le 'monomère' Cu1) est presque complètement polarisé (80%). La polarisation des dimères non-nulle observée démontre qu'il y a bien une dissymétrie importante des couplages (effectifs), $J_1 \neq J_3$ [82].

2) La configuration magnétique de la zone de transition depuis le plateau à $1/3$ vers la polarisation complète du système à 34 T est un ordre de Néel avec la polarisation de spin des dimères Cu2 *transverse* alternée qui est orientée dans la direction a (pour $\vec{H}_{\text{ext}} \parallel c$). Cette configuration exclut la possibilité, bien plus intéressante, de l'existence d'un éventuel plateau à $2/3$, qui est attendu quand un ordre *longitudinal* incommensurable est établi [88]. Nos résultats sont en accord avec le modèle effectif des dimères en interaction faible (le monomère Cu1, étant saturé, est inerte) [28], [89].

Liste des publications

F. Aimo, S. Krämer, M. Klanjšek, M. Horvatić, C. Berthier and H. Kikuchi
“Spin configuration in the $1/3$ magnetization plateau of azurite determined by NMR”
Phys. Rev. Lett. **102**, 127205, (2009).

F. Aimo, S. Krämer, M. Klanjšek, M. Horvatić, and C. Berthier
“Magnetic structure of azurite above $1/3$ magnetization plateau”
En préparation.

Bibliographie

- [1] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [2] Kramers, H. *Physica* **1**, 182 (1934).
- [3] Lacheisserie, E. T. D. *Magnétisme Tome 1, Fondaments*. EDP sciences, ISBN 2-86883-463-9, (2001).
- [4] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [5] Goodenough, J. B. *Phys. Rev* **100**, 564 (1955).
- [6] Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 287 (1958).
- [7] Kanamori, J. *Prog. Theoret. Phys.* **17**, 177–196, 197–222. (1957).
- [8] Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
- [9] Kanamori, J. *J. Appl. Phys. Suppl.* **31**, 145 (1960).
- [10] Rice, T. In *High Magnetic Fields, Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, Berthier, C., Lévy, L., and Martinez, G., editors. Springer, ISBN 3-540-43979-X, p. 139 (2002).
- [11] Dzyaloshinsky, I. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [12] Moriya, T. *Phys. Rev.* **91**, 120 (1960).
- [13] Lieb, E. H., Schultz, T. D., and Mattis, D. C. *Ann. Phys. (N.Y.)* **16**, 407 (1961).
- [14] Oshikawa, M., Yamanaka, M., and I.Affleck. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1984–1987 (1997).
- [15] Cabra, D., Honecker, A., and Pujol, P. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5126 (1997).
- [16] Honecker, A. *Phys. Rev. B* **59**, 6790 (1999).
- [17] Honecker, A., Mila, F., and Troyer, M. *Eur. Phys. J.* **B15**, 227 (2000).
- [18] Oshikawa, M. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3370 (2000).
- [19] Kubo, K. and Momoi, T. *Z. Phys. B : Condens. Matter* **103**, 485 (1997).
- [20] Lhuillier, C. and Misguich, G. In *High Magnetic Fields, Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, Berthier, C., Lévy, L., and Martinez, G., editors. Springer, ISBN 3-540-43979-X, p. 161 (2002).
- [21] Wigner, E. *Physical Review* **46**, 1002 (1934).

- [22] Shastry, B. and Sutherland, B. *Physica B* **108**, 1069 (1981).
- [23] Kageyama, H., Yoshimura, K., Stern, R., Mushnikov, N., Onizuka, K., Kato, M., Kosuge, K., Slichter, C. P., Goto, T., and Ueda, Y. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
- [24] Onizuka, K., Kageyama, H., Narumi, Y., Kindo, K., Ueda, Y., and Goto, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1016 (2000).
- [25] Kodama, K., Takigawa, M., Horvatić, M., Berthier, C., Kageyama, H., Ueda, Y., Miyahara, S., Becca, F., and Mila, F. *Science* **298**, 395 (2002).
- [26] Takano, K., Kubo, K., and Sakamoto, H. *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 6405 (1996).
- [27] Tonegawa, T., Okamoto, K., Hikihara, T., Takahashi, Y., and Kaburagi, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 332 (2000).
- [28] Honecker, A. and Laüchli, A. *Phys. Rev. B* **63**, 174407 (2001).
- [29] Okamoto, K., Tonegawa, T., Takahashi, Y., and Kaburagi, M. *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, 10485 (1999).
- [30] Okamoto, K., Tonegawa, T., and Kaburagi, M. *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, 5979–5995 (2003).
- [31] Kikuchi, H., Fujii, Y., Chiba, M., Mitsudo, S., Idehara, T., Tonegawa, T., Okamoto, K., Sakai, T., Kuwai, T., and Ohta, H. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005).
- [32] Kikuchi, H., Y.Fujii, Chiba, M., S.Mitsudo, Idehara, T., Tonegawa, T., Okamoto, K., T.Sakai, Kuwai, T., Kindo, K., Matsuo, A., Higemoto, W., Nishiyama, K., Horvatić, M., and Berthier, C. *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 1–10 (2005).
- [33] Gattow, G. and Zemann, J. *Acta Cryst.* **11**, 866 (1958).
- [34] Zigan, F. and Schuster, H. D. *Z. Kristallogr.* **135**, 416 (1972).
- [35] Belokoneva, E. L., Gubina, Y. K., and Forsyth, J. B. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 498–507 (2001).
- [36] Rule, K., Reehuis, M., Gibson, M., Ouladdiaf, B., Gutmann, M., Hoffmann, J.-U., Gerischer, S., Tennant, D., Süllo, S., and Lang, M. *PRB accepté* (2010).
- [37] Grenier, B. *Communication privée* (2008).
- [38] Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry*. Springer, ISBN 0-7923-6590-9, (2002).
- [39] Sakai, T., Okamoto, K., and Tonegawa, T. *J. Phys. : Conf. Ser.* **200**, 022052 (2010).
- [40] Garber, M. and Wagner, R. *Physica* **26**, 777 (1960).
- [41] Forstat, H., Taylor, G., and King, B. R. *J. Chem. Phys.* **31**, 929 (1959).
- [42] Spence, R. and Ewing, R. *Phys. Rev.* **112**, 1544–1545 (1958).
- [43] Lugt, V. D. and Poulis, N. J. *Physica* **25**, 1313 (1959).

- [44] Rule, K. C., Wolter, A. U. B., Süllow, S., Tennant, D. A., Brühl, A., Kohler, S., Wolf, B., Lang, M., and Schreuer, J. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117202 (2008).
- [45] Gibson, M., Rule, K. C., Wolter, A. U. B., Hoffmann, J.-U., Prokhnenko, O., Tennant, D. A., Gerischer, S., Kraken, M., Litterst, F. J., Süllow, S., Schreuer, J., Luetkens, H., Brühl, A., Wolf, B., and Lang, M. *Phys. Rev. B Rapid Comm.* **81**, 140406(R) (2010).
- [46] Okubo, S., Kamikawa, T., Kunimoto, T., Inagaki, Y., Ohta, H., Nojiri, H., and Kikuchi, H. *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 912 (2004).
- [47] Cong, P. T., Wolf, B., Tutsch, U., Remović-Langer, K., Schreuer, J., Süllow, S., and Lang, M. *J. Phys. : Conf. Ser.* **200**, 012226 (2010).
- [48] Love, N. D., Duncan, T. K., Bailey, P. T., and Forstat, H. *Phys. Lett.* **33A**, 290 (1970).
- [49] Wolff-Fabris, F., Francoual, S., Zapf, V., Jaime, M., Scott, B., Tozer, S., Hannahs, S., Murphy, T., and Lacerda, A. *J. Phys. : Conference Series* **150**, 042030 (2009).
- [50] Kikuchi, H., Fujii, Y., Chiba, M., Mitsudo, S., Idehara, T., Tonegawa, T., Okamoto, K., Sakai, T., Kuwai, T., and Ohta., H. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 089702 (2006).
- [51] Mikeska, H.-J. and Luckmann, C. *Phys. Rev. B* **77**, 054405 (2008).
- [52] Kang, J., Lee, C., Kremer, R., and Whangbo, M.-H. *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 392201 (2009).
- [53] Jeschke, H., I. Opahle, Kandpal, H., Valenti, R., Das, H., S.-Dasgupta, T., Janson, O., Rosner, H., Brühl, A., Wolf, B., Lang, M., Richter, J., Hu, S., Wang, X., R. Peters, Pruschke, T., and Honecker, A. *arXiv :1012.1090* (2010).
- [54] Gu, B. and Su, G. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 089701 (2006).
- [55] Gu, B. and Su, G. *Phys. Rev. B* **75**, 174437 (2007).
- [56] White, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992).
- [57] White, S. *Phys. Rev. B* **48**, 10345 (1993).
- [58] Schollwöck, U. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 259 (2005).
- [59] Bursill, R. J., Xiang, T., and Gehring, G. A. *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, L583 (1996).
- [60] Wang, X. and Xiang, T. *Phys. Rev. B* **56**, 5061 (1997).
- [61] Klümper, A., Raupach, R., and Schönfeld, F. *Phys. Rev. B* **59**, 3612 (1999).
- [62] Filippetti, A. and Fiorentini, V. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 086405 (2005).
- [63] March, N. *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. Academic Press, ISBN 0124705251, (1992).
- [64] Parr, R. and Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, ISBN 0-19-504279-4, (1989).

- [65] Koepernik, K. and Eschrig, H. *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [66] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [67] Mermin, N. D. and Wagner, H. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133–1136 (1966).
- [68] Levitt, M. *Spin dynamics (Basics of Nuclear Magnetic Resonance)*. Wiley, ISBN 0471489212, (2001).
- [69] Abragam, A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, ISBN 0-19-852014-X, (1961).
- [70] Slichter, C. *Principles of magnetic resonance*. Springer, ISBN 3-540-50157-6, (1990).
- [71] Berthier, C. and Mayaffre, H. *Principes de la Resonance Magnetique Nucleaire*. Unpublished, (2007).
- [72] Horvatić, M. and Berthier, C. In *High Magnetic Fields, Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, Berthier, C., Lévy, L., and Martinez, G., editors. Springer, ISBN 3-540-43979-X, p. 191 (2002).
- [73] Fukushima, E. and Roeder, S. *Experimental pulse NMR (a nuts and bolts approach)*. Addison-Wesley Publishing Company, ISBN 0-201-10403-2, (1981).
- [74] Darby, M. *Brit. J. Appl. Phys.* **18** (10), 1415 (1967).
- [75] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, ISBN 978-0-471-41526-8, (2004).
- [76] Andrew, E. R. and Tunstall, D. *Proc. R. Phys. Soc.* **78**, 1 (1961).
- [77] Narath, A. *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967).
- [78] Suter, A., Mali, M., Roos, J., and Brinkmann, D. *J. Phys. : Condens. Matter* **10**, 5977 (1998).
- [79] Chepin, J. and Jr, J. H. R. *Journal of Physics : Condensed Matter* **3**, 8103 (1991).
- [80] Wolff-Fabris, F., Francoual, S., Zapf, V., Scott, B., Tozer, S., and Lacerda, A. *Poster à : International Workshop on Perspectives in Highly Frustrated Magnetism, Dresden* (2010).
- [81] Fagot-Revurat, Y., Horvatić, M., Berthier, C., Boucher, J., Ségransan, P., Dhalenne, G., and Revcolevschi, A. *Phys. Rev. B* **55**, 2964–74 (1997).
- [82] Aimo, F., Krämer, S., Klanjšek, M., Horvatić, M., Berthier, C., and Kikuchi, H. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 127205 (2009).
- [83] Sakai, T., Okamoto, K., and Tonegawa, T. *J. Phys. : Conf. Ser.* **145**, 012065 (2009).
- [84] Ohta, H., Okubo, S., Kamikawa, T., Kunimoto, T., Inagaki, Y., Kikuchi, H., Saito, T., Azuma, M., and Takano, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2464–2467 (2003).
- [85] Ohta, H. *Communication privée (séminaire au LNCMI -Grenoble)* (2009).
- [86] Giamarchi, T. *Quantum Physics in One Dimension*. Oxford University Press, ISBN 0198525001, (2004).

-
- [87] Momoi, T. and Totsuka, K. *Phys. Rev. B* **62**, 15067 (2000).
 - [88] Aimo, F., Krämer, S., Klanjšek, M., Horvatić, M., and Berthier, C. *En préparation* (2010).
 - [89] Honecker, A., Hu, S., Peters, R., and Richter, J. *En préparation* (2010).

Remerciements

Je tiens tout d’abord à remercier mon directeur de thèse Mladen Horvatić qui m’a donné la possibilité de travailler dans le domaine du magnétisme et en particulier de la Résonance Magnétique Nucléaire au cours de ces trois années et demie de thèse. Je le remercie beaucoup pour sa patience et sa disponibilité à m’aider toujours et à me transmettre ses compétences et son savoir-faire pendant les expériences et au cours de l’analyse des données.

J’aimerais remercier pour leur accueil : Jean-Louis Tholence et Geert Rikken qui ont successivement dirigé le Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses et Claude Berthier, le chef de l’équipe RMN.

Je tiens à remercier Pietro Carretta et Vesna Mitrović pour avoir accepté d’être les rapporteurs de cette thèse et Olivier Isnard en qualité de président du Jury. Egaleme nt, les autres membres de la commission qui ont participé au Jury de soutenance, Steffen Krämer et Andreas Honecker que je remercie pour sa disponibilité à se déplacer jusqu’à Grenoble. J’aimerais bien remercier les collaborateurs de l’équipe RMN toujours disponibles à m’aider et avec lesquels j’ai eu des discussions intéressantes et instructives : Rémi Blinder, Mihael Grbić, Marc-Henri Julien, Martin Klanjšek, Steffen Krämer, Hadrien Mayaffre, Sutirtha Mukhopadhyay, Holger Stork, Tao Wu. En particulier, un remerciement spécial à mon collègue du bureau Steffen Krämer qui a été toujours disponible à me donner des suggestions utiles et formatives pour le bon avancement de la thèse. Je dois le remercier beaucoup pour m’avoir appris la méthode de travail expérimental en équipe. Un remerciement particulier aussi à mon “successeur”, Rémi Blinder pour sa disponibilité à lire et corriger le manuscrit ainsi que pour ses conseils utiles.

Au-dehors de l’équipe RMN j’ai eu le plaisir de connaître un autre doctorant Steffen Wiedmann qui m’a toujours incité à bien finir cette thèse. Une pensée spéciale et affectueuse à Arlei Antunes un collègue qui n’est plus avec nous. Je me souviens toujours avec plaisir de nos discussions de football.

Une dédicace particulière à mes ex-colocataires, Marion, Martin et Sophie avec lesquels j’ai passé de jolis moments en me sentant comme dans une famille.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus affectueux et sentis à Carlo et Paul des amis spéciaux qui m’ont donné toujours beaucoup de soutien en se démontrant de vrais amis. A Carlo qui m’a toujours supporté et avec lequel on a partagé beaucoup de moments

agréables je lui fais un gros “in bocca al lupo” pour sa nouvelle aventure de doctorat “dans la neige”. Je ne peux pas oublier de remercier mon ami Paul avec lequel j’ai démarré le doctorat et on s’est donné beaucoup de courage réciproque pour l’avancement de la thèse surtout dans la dernière phase d’écriture. C’est grâce à Paul que j’ai eu la chance de connaître de super amis : Amalia, Angelo, Carlo M., Davide, Erminia, Francesca, Imma, Irene, Loredana, Raffaella, Sébastien et Sheeba. Les moments passés en leur compagnie resteront entre les souvenirs les plus beaux de mon séjour à Grenoble. A eux tous je souhaiterais ici leur adresser mes forts encouragements pour bien finir leur thèse et pour leur réussite professionnelle.

Un merci affectueux à Elena avec laquelle il ne manquait jamais l’occasion de s’amuser et rigoler. Un très grand merci à qui la vie m’a changé : ma copine Carmen qui, avec sa présence constante, m’a toujours donné son soutien et la force à finir, au mieux possible, cette thèse. Sans doute, ses encouragements continus ont été très importants pour me motiver encore plus et pour la bonne réussite de ce travail. Je souhaite à toutes les deux beaucoup de succès avec la continuation des études.

Finalement, je remercie affectueusement et chaleureusement mes parents : Enzo et Isabella. Mes études se sont toujours fondées sur leur soutien.

Résumé

Nous présentons une étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de l'azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, un système de spins quantiques. Ce composé peut être modélisé comme une chaîne quasi-unidimensionnelle, frustrée, 'de type diamant', de spins électroniques $S = 1/2$ portés par les ions de cuivre Cu^{2+} . Il présente dans sa courbe de l'aimantation en fonction du champ magnétique, entre 11 et 30 T et à très basse température, un plateau à $1/3$ de l'aimantation à saturation. Nous avons effectué des mesures RMN du cuivre dans l'azurite à $T = 1.5$ K afin de déterminer sa structure magnétique microscopique. Les résultats obtenus dans le plateau démontrent que le 'dimère' des deux spins qui sont plus fortement couplés est approximativement dans l'état singulet, tandis que le troisième spin (le 'monomère') est presque complètement polarisé. Cela confirme que la configuration électronique du plateau à $1/3$ est un nouvel état quantique qui n'a pas d'équivalent classique [F. Aimo et al., Phys. Rev. Lett. 102 127205, (2009)]. Par RMN du proton à très haut champ magnétique, entre 31 et 34 T à $T = 0.6$ K, nous avons aussi étudié le passage depuis le plateau à $1/3$ vers la polarisation complète du système, afin de confirmer ou infirmer l'existence éventuelle d'un plateau à $2/3$. Ce plateau est attendu dans le cas exceptionnel où les corrélations longitudinales de spins sont dominantes et stabilisent un ordre incommensurable longitudinal. L'analyse détaillée du dédoublement très symétrique des spectres RMN nous amène à conclure que c'est un ordre antiferromagnétique transverse et non longitudinal qui est établi, ce qui est incompatible avec l'existence du plateau à $2/3$.

Mots Clés : RMN, magnétisme quantique, plateau d'aimantation, spin, frustration

Abstract

We present a Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study of azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, a quantum spin system. This compound has been recognised as a model system for a quasi-1D, frustrated, 'diamond' chain of $S = 1/2$ spins beared by Cu^{2+} ions. In the magnetisation curve as a function of magnetic field it presents, between 11 and 30 T and at very low temperatures, a plateau at $1/3$ of the saturation magnetisation. We performed Cu NMR measurements in azurite at $T = 1.5$ K in order to determine its microscopic magnetic structure. The obtained results show that the 'dimer' of two more strongly coupled spins is approximately in a singlet state while the third spin (the 'monomer') is almost fully polarised. This confirms that the electronic configuration of the $1/3$ plateau is a new quantum state without classical analogue [F. Aimo et al., Phys. Rev. Lett. 102, 127205, (2009)]. By very high magnetic field proton NMR, between 31 and 34 T and at $T = 0.6$ K, we have also studied the transition region between the $1/3$ plateau and the full polarisation of the system in order to test for the possible existence of a $2/3$ plateau. This plateau is expected in rather exceptional case when longitudinal spin correlations are dominant and stabilise an incommensurable longitudinal order. However, our analysis showed that the symmetric splitting of NMR spectra corresponds to an antiferromagnetic transverse and not longitudinal order, which is incompatible with the existence of a $2/3$ plateau.

Keywords : NMR, quantum magnetism, magnetisation plateau, spin, frustration