



Étude par Résonance Magnétique Nucléaire de nouveaux états quantiques induits sous champ magnétique : condensation de Bose-Einstein dans le composé DTN

Rémi Blinder

► To cite this version:

Rémi Blinder. Étude par Résonance Magnétique Nucléaire de nouveaux états quantiques induits sous champ magnétique : condensation de Bose-Einstein dans le composé DTN. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAY030 . tel-01235600

HAL Id: tel-01235600

<https://theses.hal.science/tel-01235600>

Submitted on 30 Nov 2015

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 GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Rémi BLINDER

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**

Étude par Résonance Magnétique Nucléaire de nouveaux états quantiques induits sous champ magnétique : condensation de Bose-Einstein dans le composé DTN

Thèse soutenue publiquement le **19 octobre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Fabrice Bert

Professeur, LPS, CNRS-Université Paris Sud, Orsay (France) - Rapporteur

M. Claude Berthier

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

M. Sylvain Capponi

Professeur, LPT, CNRS-Univ. Paul Sabatier, Toulouse (France) - Rapporteur

M. Pietro Carretta

Professeur, Université de Pavia (Italie) – Membre

M. Mladen Horvatić

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

M. Olivier Isnard

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



Table des matières

Remerciements	5
Conventions	7
Introduction	9
1 Introduction aux systèmes étudiés	11
1.1 Systèmes étudiés : les isolants magnétiques fortement unidimensionnels	11
1.2 Introduction à la ‘chaîne de spins 1’ DTN	14
1.3 Analogie entre DTN et l’‘échelle de spin’ BPCB	17
1.4 Description de DTN, BPCB par le Hamiltonien XXZ , avec couplages tridimensionnels	19
1.4.1 Modèle XXZ pour DTN et BPCB (avec couplages 3D)	19
1.4.2 Validité du modèle XXZ dans DTN pour les études présentées	25
1.5 Modèles de ‘gaz sur réseau’, description de l’ordre antiferromagnétique à longue distance dans DTN comme une phase ‘BEC’ de bosons de coeur dur	26
1.5.1 Les transformations du Hamiltonien de spin	26
1.5.2 Lien avec les quantités statiques observées par RMN dans DTN	28
1.6 Nouvelles phases induites par le désordre ?	30
2 Description de l’expérience RMN pour les systèmes étudiés	33
2.1 Equations de Bloch. Repère tournant. Relaxation T_1, T_2, T_2^*	34
2.2 Déplacement en fréquence (ou "shift") RMN	38
2.3 Spectre RMN. Principe et méthode d’acquisition.	41
2.4 Forme de raie et champ démagnétisant	42
2.5 Description théorique du temps de relaxation T_1 dans les systèmes étudiés	45
2.6 Techniques expérimentales	47
3 Etude des spectres RMN dans le régime saturé $H > H_{c2}$	51
3.1 Indexation des sites RMN	52
3.2 Couplages des noyaux de RMN, partie magnétique	53
3.3 Description du moment magnétique des ions Ni^{2+}	55
3.4 Etude des spectres du proton	55
3.5 Etude des spectres de l’azote	58

4 Etude des spectres RMN dans la phase ordonnée AF	69
4.1 Description du moment magnétique des ions Ni^{2+}	70
4.2 Séparation des raies en 4 et ordre antiferromagnétique.	72
4.3 Description du spectre RMN de l'azote	73
4.4 Expression des séparations des raies dues à l'ordre AF	77
4.5 Description des couplages RMN de l'azote	78
4.6 Ajustements des raies RMN de l'azote	79
4.7 Etude du spectre des protons	84
4.8 Conclusion	88
5 Etude de la relaxation T_1	89
5.1 Introduction	90
5.2 Etude du T_1 autour du régime critique quantique $H \sim H_{c2}$ dans DTN et $H \sim H_{c1}$ dans BPCB	91
5.2.1 Régime gappé	94
5.2.2 Régime liquide de Tomonaga-Luttinger	95
5.2.3 Régime critique quantique	96
5.3 Etude du T_1 dans la phase AF	98
6 Etude du composé $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$	101
6.1 Description des spectres	102
6.2 Description du T_1 dans les systèmes désordonnés	105
6.3 Etude du T_1 pour $10 \text{ T} < H < 17 \text{ T}$ à haute température $T > 1.4 \text{ K}$	108
6.4 Conclusion	112
7 Conclusion et perspectives	113
Annexes	117
A Hamiltonien de spin 1 et modèle de l'aimantation	117
B Résumé des couplages des noyaux RMN dans DTN	121
C Annexe sur les mesures de dépendance en rotation des spectres	124
C.1 Similitude des raies de H(3) et H(4) dans la dépendance en rotation des spectres du proton - section 3.4.	124
C.2 Ajustement de la dépendance en rotation des spectres de l'azote - section 3.5	126
D Expression générale des séparations dues à l'ordre AF	129
E Proposition pour la vérification expérimentale de l'hypothèse 2 relative à la structure magnétique en phase AF	132
F Annexe sur le composé DTN dopé	136
G Vérification de la description en champ moyen Hartree-Fock- Popov à la transition BEC	137
Bibliographie	141

Résumé / Abstract	146
--------------------------	------------

Remerciements

Je suis bien sûr reconnaissant envers mon laboratoire d'accueil et l'équipe RMN de ce laboratoire pour m'avoir procuré l'environnement stable ayant permis à ma thèse de s'achever dans de bonnes conditions et permettant -encore au moment où j'écris ces lignes- à ma santé d'être en voie d'amélioration.

Ce travail de thèse fut l'occasion de rencontrer de nombreuses personnes. Je voudrais remercier tout d'abord Sutirtha Mukhopadhyay et Mihael Grbić, pour leur contribution essentielle aux expériences sur le système DTN et à ma formation à la technique RMN. Nous avons aussi bénéficié du soutien logistique d'Armando Paduan-Filho, qui a procuré tous nos échantillons "à la demande", et ce fut un plaisir de rencontrer les théoriciens que leur penchant soit numérique ou analytique : Sylvain Capponi (rapporteur de cette thèse), Nicolas Lafflorencie, Maxime Dupont pour le LPT Toulouse, ainsi que Thierry Giamarchi de l'université de Genève, et Frédéric Mila de l'EPFL à Lausanne.

Cette thèse fut aussi l'occasion d'interagir avec d'autres post-docs de passage : Minki, avec qui nous avons eu des discussions intéressantes (sur le système DIMPY), et qui a pris en charge la réparation du cryostat à dilution; et plus récemment avec Edwin, post-doc qui a repris les expériences sur le composé DTN dopé, et dont la présence pendant la dernière année de ma thèse n'a été que bénéfique - je lui souhaite toute la réussite dans ses nouveaux projets au LPS.

Je remercie bien sûr les différents membres permanents de l'équipe RMN, qui se sont toujours montrés disponibles pour répondre à diverses questions : Claude Berthier, pour l'attention portée au bon déroulement de mon travail de thèse, mais aussi Hadrien Mayaffre (pour le programme Labview), Steffen Krämer, Marc-Henri Julien. Ce dernier pour m'avoir aussi procuré du matériel de montagne, et cela (bonus par rapport au "Vieux Campeur ") prêt compris. Je suis également reconnaissant à notre collaborateur Martin Klanjšek co-auteur d'une publication.

Je remercie tous ceux qui ont veillé à ma situation administrative, en particulier au moment où j'ai repris le travail : l'équipe gestion du laboratoire, en particulier Elisabeth Rochat, Amélie Pic, Alexandra Gasparini, ainsi que le service du personnel de l'université Joseph Fourier. Je remercie Sébastien Buisson et Thomas Dolmazon, du service informatique, pour leur disponibilité et leur efficacité.

Je veux citer également plusieurs personnes du laboratoire avec qui j'ai pu interagir dans le cadre des journées d'ouverture au public type «Fête de la Science» : Clément, Xavier, Jean-Louis, François, Aline, Benjamin, David, Luc, Robert.

À titre plus personnel, je dois citer tous ceux dont la présence à mes côtés a rendu plus agréable la deuxième partie de ma thèse. Il y a les thésards des "Doctoriales" Fabien, Joséphine, Anne, Samir, Mouna et Sébastien. Il y a mes

compagnons "colocataires"... du laboratoire, en-dehors des créneaux horaires habituels, c'est-à-dire le soir, surtout : je pense en particulier à Przemysław et à Younes. En ce qui me concerne, le "travail isolé" ne l'a jamais vraiment été grâce à eux. Il y a aussi ceux qui au détour d'une discussion ont fait les frais de mes lacunes en histoire et en géographie, puis ont parfois tenté de les compenser : Julien Jousset, -l'attention n'est pas maximale à 10h30, mais c'était bien essayé- et Laurent, l'agent de sécurité, quand le temps le permettait avant sa première ronde de nuit -là pas de doute, j'étais bien réveillé. Je remercie d'autres "collègues" que j'ai eu le plaisir de connaître au laboratoire et en-dehors, Tara, Julien Marpaud, Daniel, Isabelle. Je leur souhaite réussite dans leurs projets futurs, puissions-nous avoir l'occasion de nous croiser à nouveau (et ce même si je leur laisse d'emblée la tâche d'anticiper un créneau horaire).

Je remercie bien sûr mes parents et ma famille, pour leur soutien constant sans lequel ce travail n'aurait sans doute pas vu le jour. Je remercie enfin Mladen Horvatić, pour avoir supervisé cette longue thèse. Un 'RMNiste' connaît la difficulté de passer d'un "noyau" (ou thésard) à un autre, et de trouver, une fois le noyau choisi, la séquence d'"excitation" et de "refocalisation" qui optimise les résultats de l'expérience (ou de la thèse)... En ce qui me concerne je suis témoin direct du fait que je n'ai pas excessivement "chauffé", et donc que l'expérience s'est bien déroulée.

Conventions

Notations.

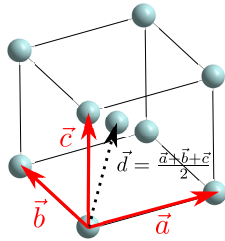
Pour un vecteur $\vec{v}$, on note la norme $|\vec{v}|$ ou bien v .

$\vec{S}$	Spin d'origine électronique
$\vec{I}$	Spin nucléaire
$\mu_B = e \hbar/2m_e$	Magnéton de Bohr (e est la charge de l'électron et m_e sa masse)
g ou $[g]$	facteur de Landé. Pour un électron, $g = 2$. La notation $[g]$ est utilisée pour décrire un système anisotrope, $[g]$ est un tenseur.
$\vec{M} = -[g]\mu_B\vec{S}$	Aimantation associée à $\vec{S}$
ω, f	Pulsation, fréquence ($\omega = 2\pi f$).

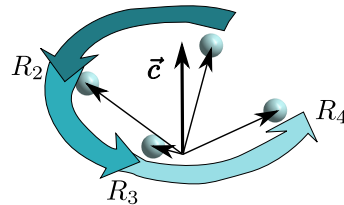
Constantes physiques. *Constante de Boltzmann* : nous posons $k_B = 1$. Ainsi nous pourrions écrire la relation $E = k_B T$ également sous la forme ' $E = T$ '. *Perméabilité magnétique du vide* : nous posons $\mu_0 = 1$. Ainsi nous pourrions écrire la relation $B = \mu_0 H$ également sous la forme ' $B = H$ '.

Description du système cristallographique dans DTN. *groupe I_4* $\rightarrow$ réseau *tétragonal centré* = 2 sous-systèmes *tétraonaux* décalés d'une demi-maille ; correspondant à un cubique centré distordu suivant l'axe $\vec{c}$, qui est l'axe de symétrie d'ordre 4.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vecteurs élémentaires, orthogonaux, de la maille tétragonale.
$(\vec{u}_a, \vec{u}_b, \vec{u}_c)$	$\vec{u}_a = \frac{\vec{a}}{a}$, $\vec{u}_b = \frac{\vec{b}}{b}$, $\vec{u}_c = \frac{\vec{c}}{c}$: vecteurs unitaires associés. On définit $\vec{d} = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$ le vecteur de la demi-diagonale liant les sites au 'coin' et au centre de la maille (voir figure).
R_j ($j = 1, 2, 3, 4$)	Rotations du groupe de symétrie autour de l'axe $\vec{c}$: R_1 : sans rotation, R_2 : 90° , R_3 : 180° , R_4 : 270°



$$\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$$



$H(i, R_j, \vec{v})$	référence les sites RMN dans DTN
$N(i, R_j, \vec{v})$	H pour les protons et N pour les azotes
	i est un indice entier définissant le site cristallographique,
	R_j : rotation du groupe de symétrie I_4 , et
	$\vec{v}$: vecteur définissant une translation appartenant au
	groupe de symétrie I_4
direction ou plan	Indices de Miller, pour indiquer les directions
(h, k, l)	dans le réseau réciproque du réseau tétragonal
	ou (de manière équivalente) les plans cristallins
	$\{h, k, l\}$ désigne l'ensemble des directions équivalentes
	à (h, k, l) du point de vue cristallographique.

Notations relatives à la RMN

(X, Y, Z)	Axes principaux d'un tenseur Gradient de Champ Électrique (GCE, utilisé dans le cas de l'azote). $\vec{u}_X, \vec{u}_Y, \vec{u}_Z$: vecteurs unitaires associés.
$A_{\alpha\beta}$	Élément d'un tenseur de couplage hyperfin.

Introduction

Le spin de l'électron, qui a été révélé comme étant le plus souvent à l'origine microscopique de comportements magnétiques macroscopiques des matériaux (ferromagnétisme, paramagnétisme...), est un objet par nature quantique. Ainsi la dénomination "états quantiques" peut sembler redondante pour les systèmes magnétiques. Celle-ci est justifiée par le fait que (de manière peut-être surprenante) les descriptions microscopiques ne nécessitent *pas toutes* que soient mises de côté les images issues de la mécanique classique. Ainsi un aimant (matériau ferromagnétique) peut-être vu comme une accumulation d'aimants microscopiques alignés, ce qui en fournit une description classique satisfaisante, mais omettant le fait que l'interaction microscopique qui produit cette alignement (et la stabilité du matériau même) sont des phénomènes dont la description nécessite le recours à la mécanique quantique.

Nous nous intéressons dans cette thèse à des *isolants magnétiques*, dans lesquels les électrons, localisés sur les sites d'un réseau cristallin, sont liés par des interactions *antiferromagnétiques* (AF) à leurs premiers voisins, ce qui donne lieu classiquement à des moments magnétiques locaux d'orientations alternées tel que dans l'antiferromagnétisme de Néel (figure 0.1). La faible valeur des spins ($S = 1/2, 1$) ainsi que la dimensionalité réduite (les couplages magnétiques dominants ont lieu entre voisins séparés suivant une ou deux directions spatiales seulement) mènent à la déstabilisation des états semi-classiques tel l'état antiferromagnétique de Néel pour donner lieu à des états nouveaux, comme les "liquides de spin"¹. De manière générale, ces systèmes sont fréquemment nommés "systèmes de spins quantiques".

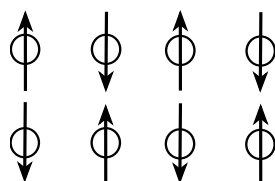


FIGURE 0.1 – Antiferromagnétisme de Néel. Sur un réseau cristallin, les spins, dus aux électrons localisés sur les différents sites du réseau, pointent dans des directions opposées, donnant lieu à une aimantation totale nulle.

Historiquement, l'intérêt pour la description *théorique* de ces systèmes est apparu très tôt, avec l'introduction du modèle d'Ising [1], du modèle d'Heisenberg

1. L'appellation "liquide de spin" est très fréquemment employée dans le contexte des systèmes magnétiques dits frustrés, mais cela ne sera pas le cas dans ce manuscrit, où elle renvoie uniquement au comportement dit "liquide de Tomonaga-Luttinger" (introduit en section 1.1) dans les systèmes étudiés.

[2], de la transformation de Jordan-Wigner [3], et de l'ansatz de Bethe pour les chaînes de spin [4], tout cela entre 1925 et 1931. Les excitations de la chaîne de spin Heisenberg ont été calculées en 1962 [5], et d'autres notions comme les excitations fractionnaires [6] (spinons), les prédictions dans le cadre de la description de liquide de Tomonaga-Luttinger [7], la conjecture de Haldane selon laquelle une chaîne Heisenberg de spins entiers (dite "chaîne de Haldane") doit présenter un gap des excitations en champ nul [8, 9], sont apparues avant tout support expérimental.

Du côté expérimental, plusieurs techniques permettent d'étudier les systèmes de spins quantiques, les plus utilisées étant : la diffusion de neutrons, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), et la technique que nous avons utilisé, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cette dernière, en tant que sonde microscopique du magnétisme (description en chapitre 2), est particulièrement adaptée pour l'observation des phases induites par le champ magnétique dans les systèmes de spins quantiques. Parmi les résultats obtenus par RMN dans ces systèmes, on peut notamment citer : la confirmation de l'existence du gap dans le composé $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ (NENP), réalisation approximative de la chaîne de Haldane [10], la détermination dans la chaîne de Haldane dopée $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$ [11] de la polarisation magnétique sur les sites proches des dopants, la détermination de la superstructure magnétique dans les "plateaux d'aimantation" du composé $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [12], réalisation du Hamiltonien de Shastry-Sutherland, et la signature du comportement de liquide de Tomonaga-Luttinger dans le composé de type 'échelle de spin' $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$ [13] (BPCB, introduit en section 1.3).

Chapitre 1

Introduction aux systèmes étudiés

1.1 Systèmes étudiés : les isolants magnétiques fortement unidimensionnels

Nous étudions des composés (monocristaux) organo-métalliques dans lesquels le spin est porté par un ion Ni^{2+} ou Cu^{2+} de spins respectifs $S = 1$ et $S = 1/2$. Les spins sont couplés par *super-échange* [14], de manière prédominante suivant *une direction spatiale*, ce qui rend les systèmes étudiés fortement *unidimensionnels* (1D). Ces couplages ont lieu typiquement entre premiers voisins cristallographiques¹. Ces couplages sont de type Heisenberg, c'est-à-dire associés à un terme dans le Hamiltonien du type :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 , \quad (1.1)$$

où $\vec{S}_1, \vec{S}_2$ sont les spins associés aux deux sites voisins. Cette expression fait comme on le voit intervenir le produit scalaire des opérateurs des spins ; il s'agit donc d'un couplage *isotrope* contrairement, par exemple, au couplage de type Ising (qui s'écrit à partir des projections des opérateurs de spin sur un axe, comme $z : J_{12} S_1^z S_2^z$). Dans notre cas ces couplages sont de plus *antiferromagnétiques* (AF), favorisant un alignement *antiparallèle* des spins, c'est à dire $J_{12} > 0$. Les couplages dominants sont associés à une énergie caractéristique J , et ont lieu suivant une direction spatiale (couplages 1D). Il existe en plus des couplages dits *tridimensionnels* (3D), suivant les directions transverses. Ceux-ci sont caractérisés par une énergie J_{3D} beaucoup plus faible :

$$J_{3D} \ll J .$$

Le système $\text{NiCl}_2\cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, dit DTN, sur lequel nos études se sont concentrées, est composé de chaînes de spins $S = 1$ portés par des ions Ni^{2+} (section 1.2), couplés par un terme identique à l'équation (1.1), mais il existe de plus un terme local d'anisotropie 'easy-plane' qui vient rompre le caractère isotrope du Hamiltonien. L'autre système que nous évoquons dans ce manuscrit, $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$,

1. Le couplage par super-échange suppose un recouvrement de fonctions d'ondes et donc décroît rapidement avec la distance.

dit BPCB (section 1.3), possède une géométrie d'"échelle" formée par les dimères de spin $1/2$ (2 ions Cu^{2+})¹.

Nous nous concentrons maintenant sur ces deux systèmes. Malgré des descriptions microscopiques *en principe* différentes (chaîne de spins 1 ou échelle de dimère de spins $1/2$), les descriptions à basse énergie (donc à basse température) sont similaires ; c'est pourquoi ils doivent notamment présenter à basse température des phases *induites sous champ magnétique* de descriptions très semblables, représentées sur le diagramme de phase en figure 1.1 (température T en fonction du champ magnétique H).

Comme on voit, un gap des excitations (dont on note l'énergie E_{g0}) est présent en champ nul. L'application d'un champ magnétique ferme le gap au champ critique H_{c1} ; puis le gap se réouvre au second champ critique H_{c2} . Pour une énergie thermique ($k_B T$) grande devant E_{g0}, J, J_{3D} , la description est triviale car seules comptent cette énergie thermique et l'énergie Zeeman ($g\mu_B H$, où g est le facteur de Landé propre à chaque composé et μ_B le magnéton de Bohr) : le système est paramagnétique pour $g\mu_B H \ll k_B T$ et "saturé" pour $g\mu_B H \gg k_B T$.

Notre étude porte sur des températures plus basses, auxquelles le système montre un comportement unidimensionnel, puis tridimensionnel. Les régions du diagramme de phase que nous avons étudié particulièrement sont :

1. la région d'ordre AF à basse température ($T < T_c, T_c^{\max} \sim J_{3D}/k_B$) pour $H_{c1} < H < H_{c2}$ (zone grise sur figure 1.1). Cette région est caractérisée par l'apparition d'un ordre antiferromagnétique à longue distance, de type XY², dans laquelle il existe une composante AF transverse (perpendiculaire au champ appliqué). Nous appellerons cette région "phase AF" ou "phase BEC", en rapport avec la description fréquente de condensation de Bose-Einstein³, qui exploite la correspondance (détaillée en section 1.5.1) des opérateurs de spin avec des opérateurs de bosons [16–18]. Les points du diagramme localisés à $H = H_{c1}, H_{c2}$ et $T = 0$ sont alors des "Points Critiques Quantiques" ou QCP⁴, associés à la phase BEC induite sous champ⁵.
2. les régions de 'régime critique quantique', soit les zones blanches, en forme de "V", centrées sur H_{c1} ou H_{c2} en figure 1.1 (nous dirons aussi simplement "régions critiques"). Dans ces régions il est possible d'étudier notamment le recouvrement entre un régime critique "3D" à basse température ($T \sim J_{3D}/k_B$) et un régime critique "1D" à plus haute température ($T \sim J/k_B$).

La zone rouge sur la figure 1.1 est couramment décrite par la théorie 1D "liquide de Tomonaga-Luttinger" (ou TLL⁶ [20, 21]) qui correspond à la limite basse énergie de la description dite simplement "liquide de Luttinger". Cette théorie prévoit une décroissance *algébrique* des fonctions de corrélations, en fonction de la

1. On parle donc pour ce type de système d'"échelle de spin".
2. Désigne un ordre magnétique qui brise la symétrie *axiale* d'axe Z d'un Hamiltonien possédant cette symétrie (par apparition d'une composante dans le plan XY).
3. "BEC" correspondant à la dénomination en anglais, pour "Bose-Einstein Condensate".
4. Là encore, on utilise l'acronyme anglais : "Quantum Critical Point".
5. On remarque que le caractère fortement unidimensionnel du système n'est pas absolument nécessaire pour que soit mise à l'épreuve la description BEC : seule compte la présence de couplages 3D. Par exemple, des études ont également été menées dans des systèmes essentiellement *bidimensionnels* [19].
6. "Tomonaga-Luttinger Liquid"

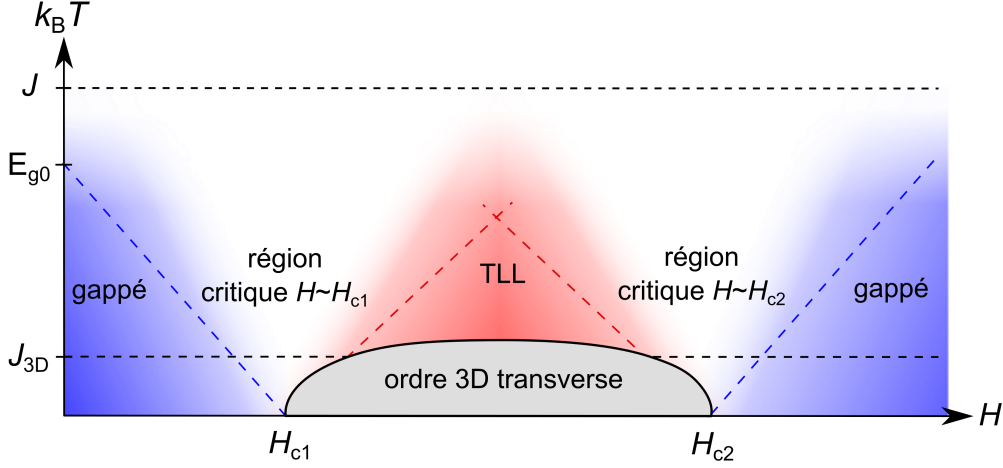


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase typique des systèmes étudiés en fonction de la température T et du champ magnétique H . Les paramètres J , J_{3D} sont des énergies de couplage apparaissant dans la description du système par le Hamiltonien XXZ comme décrit en section 1.4, J étant lié aux couplages 1D, J_{3D} aux couplages 3D (typiquement $J \gg J_{3D}$). Un gap E_{g0} est présent en champ nul. L'application d'un champ magnétique induit : à basse température ($T < T_c, T_c^{\max} \sim J_{3D}/k_B$) un ordre tridimensionnel par fermeture du gap au champ critique H_{c1} , disparaissant par réouverture du gap au deuxième champ critique H_{c2} ; à plus haute température un régime non-gappé unidimensionnel de type liquide de Tomonaga-Luttinger (TLL, en rouge). Les "limites" du régime gappé, définies approximativement, correspondent (lignes en tirets bleus) à $k_B T = E_g$ où E_g est l'énergie du gap; elles ont pour pente $\pm g\mu_B$, où g est le facteur de Landé propre à chaque système et μ_B le magnéton de Bohr (voir section 1.4). Les "limites" du régime TLL (lignes en tirets rouge) ont pour pente $\pm 0.76g\mu_B$ [15]. Dans les régions "critiques" (zones blanches), on s'attend à ce qu'aucune des descriptions données précédemment ne s'applique.

variable construite à partir des coordonnées d'espace et de temps $r = \sqrt{x^2 + (ut)^2}$. En effet, pour une grande valeur de r , les fonctions de corrélations s'écrivent :

$$\langle S^z(x, t) S^z(0, 0) \rangle = m^2 + C_1 \frac{1}{r^2} + C_2 \cos(\pi(1 - 2m)x) \left(\frac{1}{r} \right)^{2K} \quad \text{et} \quad (1.2)$$

$$\langle S^+(x, t) S^-(0, 0) \rangle = C_3 \cos(2\pi mx) \left(\frac{1}{r} \right)^{2K + \frac{1}{2K}} + C_4 \cos(\pi x) \left(\frac{1}{r} \right)^{\frac{1}{2K}}, \quad (1.3)$$

pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe z , où u est la vitesse des quasiparticules, K , l'exposant du liquide de Luttinger, caractérise les interactions (répulsives pour $K < 1$, attractives pour $K > 1$), m est l'aimantation induite par le champ magnétique dans le cadre du Hamiltonien XXZ (décrit en section 1.4) et $C_i, i = 1..4$ sont des constantes [21], pouvant être calculées exactement pour un système dont la description microscopique est maîtrisée ([22], "appendix B"). Le régime TLL n'a pas fait l'objet d'une étude expérimentale poussée de notre part. Pour cela nous renvoyons à des études [13, 22] (incluant des études par RMN) sur le composé $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$, dit BPCB. Nous introduisons le composé BPCB en section 1.3, mais nous l'évoquons seulement pour une comparaison du comportement critique avec le composé sur lequel nos études se sont concentrées, dit DTN (introduit en section 1.2). On peut aussi citer une étude plus récente par RMN

[23] sur le composé $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$, dit DIMPY, qui explore sa région TLL dans un autre régime d'interaction entre quasiparticules (attractif).

1.2 Introduction à la ‘chaîne de spins 1’ DTN

Le système dichlorotetrakis(thiourée)nickel(II) (DTN), $NiCl_2 \cdot 4SC(NH_2)_2$ cristallise dans le groupe d'espace I_4 , correspondant à un réseau tétragonal centré possédant un axe de symétrie d'ordre 4, que nous notons $\vec{c}$, les deux autres axes sont équivalents entre eux et notés $\vec{a}, \vec{b}$ (figure 1.3). Ce réseau correspond à deux *sous-systèmes* tétragonaux décalés d'une demi-maille. On note $\vec{d}$ le vecteur de la demi-diagonale ($\vec{d} = \frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}$). On remarque qu'il n'existe pas de *centre d'inversion* dans ce système, les quatre groupements thiourée $SC(NH_2)_2$ formant une structure ‘en parapluie’ autour de l'ion nickel (figure 1.3).

Le système est constitué de chaînes de spins $S = 1$ portés par les ions Ni^{2+} , dirigées suivant l'axe cristallographique $\vec{c}$, sujettes à un couplage faible suivant les autres directions du cristal $\vec{a}, \vec{b}$ (figure 1.3).

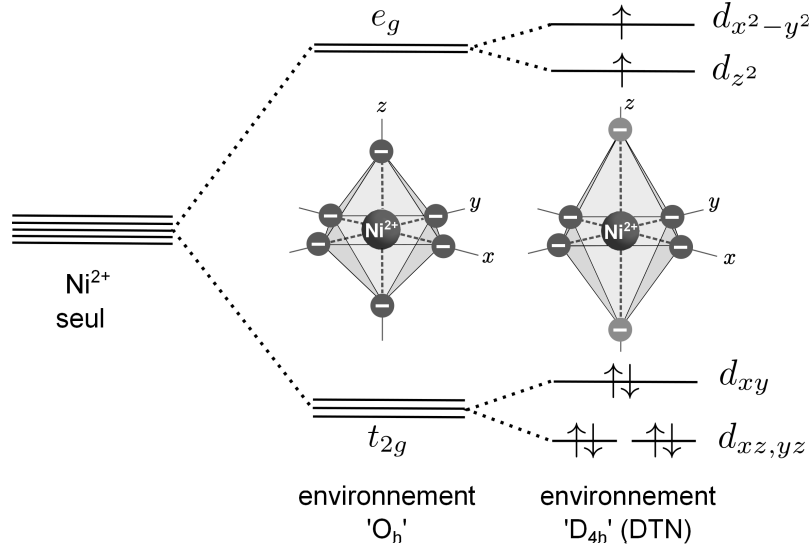


FIGURE 1.2 – Séparation en énergie des orbitales et remplissage de celles-ci pour un ion Ni^{2+} dans un champ cristallin tel que dans DTN (à droite). Cet environnement est caractérisé par la symétrie D_{4h} qui correspond à une distorsion suivant l'axe $\vec{c}$ (axe z) de l'environnement octaédrique (de symétrie O_h) liée à la différence de nature des ligands (Cl^- dans la direction z , S^{2-} suivant les directions x, y). Pour les 8 électrons, la règle de Hund s'applique malgré la séparation en énergie des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, menant à un spin total $S = 1$. Cette image simple ne rend pas compte d'un certain nombre d'effets pouvant être présents, notamment la délocalisation du spin sur les sites voisins.

Un spin localisé en $\vec{r}$, en plus d'être couplé au champ magnétique $\vec{H}_0$ via le terme Zeeman $([g]\mu_B \vec{S}_{\vec{r}} \cdot \vec{H}_0)$ ¹ est lié à ses *premiers voisins* suivant les directions principales du cristal $\vec{v} = \vec{a}, \vec{b}$ ou $\vec{c}$ par des couplages *antiferromagnétiques* de type Heisenberg (termes $J_{\vec{v}} \vec{S}_{\vec{r}} \cdot \vec{S}_{\vec{r}+\vec{v}}$). Il existe par ailleurs une anisotropie de type ‘easy-plane’ (terme local $DS_{\vec{r}}^2$). On considère usuellement que le système est, du point de vue magnétique, constitué de deux sous-systèmes tétragonaux

1. Nous avons simplement écrit $-\vec{M} \cdot \vec{H}_0$, avec $\vec{M} = -[g]\mu_B \vec{S}$.

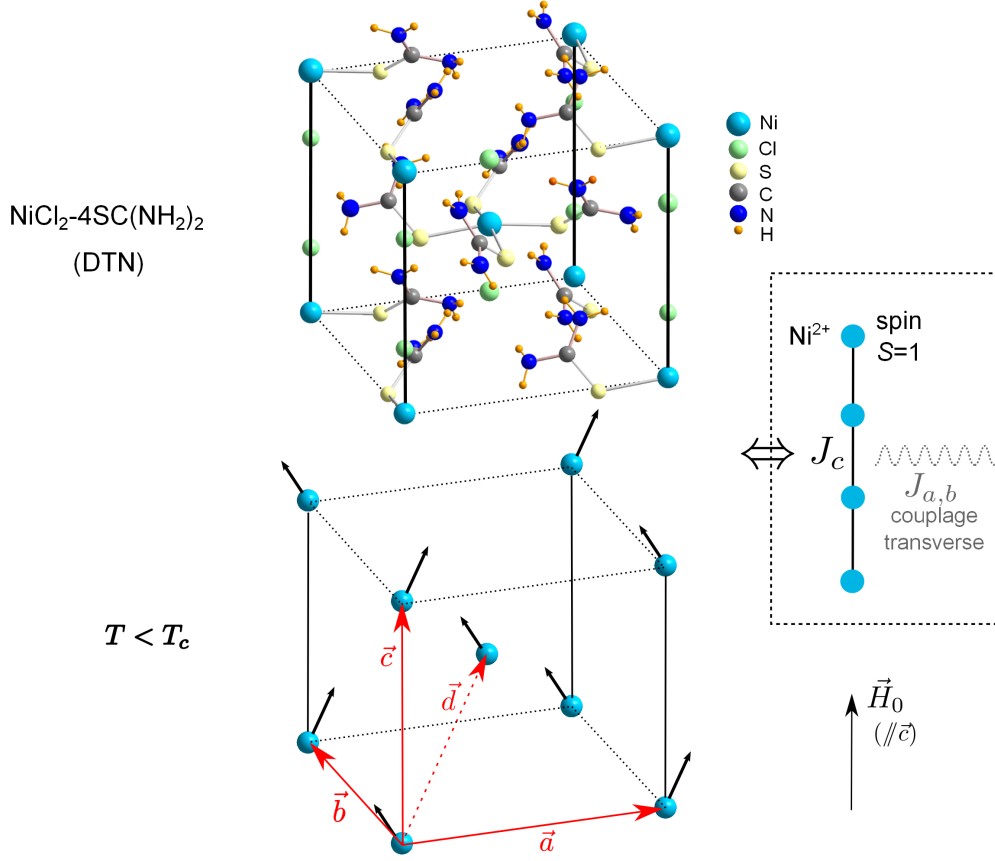


FIGURE 1.3 – Structure de DTN cristallographique (d’après [24]) et hypothèse de structure magnétique dans la situation canonique où le champ $\vec{H}_0$ est appliqué parallèlement à $\vec{c}$ en phase ordonnée AF : il y a apparition d’une composante transverse antiferromagnétique (paramètre d’ordre dans la description BEC) dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$. On a représenté à droite les termes J (couplages magnétiques Heisenberg). Le nombre de voisins pour chaque site est donc $z = 2$ pour la direction $\vec{c}$ et $z = 4$ pour les directions restantes $\vec{a}, \vec{b}$. On note qu’aucun centre d’inversion n’existe dans le système.

indépendants, le Hamiltonien total (des spins électroniques) s’écrivant :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_{\vec{r}} [g] \mu_B \vec{S}_{\vec{r}} \cdot \vec{H}_0 + D S_{\vec{r}}^z{}^2}_{\hat{\mathcal{H}}_{loc}} + \underbrace{\sum_{\vec{r}} J_c \vec{S}_{\vec{r}} \cdot \vec{S}_{\vec{r}+\vec{c}}}_{\hat{\mathcal{H}}_{1D}} + \underbrace{\sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{v}=\vec{a},\vec{b}} J_{\vec{v}} \vec{S}_{\vec{r}} \cdot \vec{S}_{\vec{r}+\vec{v}}}_{\hat{\mathcal{H}}_{3D}}, \quad (1.4)$$

où les différentes sommes sur $\vec{r}$ parcourent les sites du réseau tétragonal centré. Il est très important de noter que malgré le terme d’anisotropie, du fait que les termes de couplage Heisenberg sont *isotropes*, le Hamiltonien possède une *symétrie axiale d’axe z* (axe cristallographique $\vec{c}$), à la condition que le champ magnétique $\vec{H}_0$ soit appliqué suivant cet axe. On peut aussi dire, dans ce cas, de manière équivalente, que le Hamiltonien conserve la projection du spin total sur l’axe z : $S^z = \sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}}^z$. Cette propriété, qui provient de la symétrie tétragonale du cristal, est cruciale pour faire l’analogie entre l’ordre antiferromagnétique qui apparaît dans DTN et la condensation de Bose-Einstein [16, 25]. Enfin, dans la description BEC, la composante AF transverse (dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$) correspond au *paramètre d’ordre* (voir section 1.5.2).

Le diagramme de phase $H - T$ mesuré par différentes techniques expérimentales [26] est représenté en figure 1.4. La RMN permet également de déterminer la transition $T_c(H)$ par des mesures de taux de relaxation transverse $1/T_2$ (nous discutons dans l'annexe G de cette détermination par RMN près de H_{c2} , et comparons les prédictions d'un modèle de champ moyen à différentes mesures RMN). DTN possède $T_c^{\max} = 1.2$ K *et est ainsi approprié pour étudier la phase d'ordre AF* (notre réfrigérateur à dilution permet $T_{\min} \sim 40$ mK $\sim T_{c,\max}/30$). Les valeurs des champs critiques déterminées par les techniques expérimentales sont $H_{c1} = 2.05 - 2.15$ T ([27]) et $H_{c2} = 12.2$ T ([28]) - 12.6 T ([29]). Ces valeurs montrent que *les études peuvent avoir lieu dans une gamme de champs expérimentalement accessibles* (nos aimants supraconducteurs permettent $H < 17$ T).

Comme on voit, les valeurs des champs critiques ‘varient’ d’une référence à l’autre. Pour l’expliquer, on peut évoquer les problèmes de calibration du champ ou de positionnement de l’échantillon à la position calibrée. Plus spécifiquement pour DTN, de forts couplages magnéto-élastiques ont été mis en évidence par des mesures de magnétostriction [26], ou par ultrasons [30] (ces deux techniques sont sensibles à la transition vers la phase BEC, et permettent en conséquence de mesurer le diagramme de phase). Du fait de ces couplages, la pression appliquée pour maintenir l’échantillon sur son support peut aussi affecter les champs critiques [27].

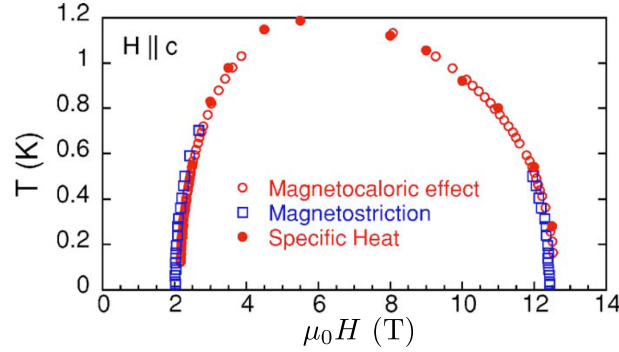


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase $H - T$ de DTN [26]. montrant la dépendance de la température $T_c(H)$ de transition vers la phase d’ordre AF, déterminée par différentes techniques expérimentales : effet magnéto-calorique (cercles rouges vides), magnétostriction (carrés bleus) et chaleur spécifique (cercles rouges pleins).

Les paramètres du Hamiltonien sont pour le tenseur $[g]$, $g_c = g_{\parallel} = 2.26$, $g_{a,b} = g_{\perp} = 2.34$ (obtenus par mesure de susceptibilité magnétique en champ nul [31] et par spectroscopie RPE [32]) ; et pour les termes énergétiques les valeurs obtenues en ne retenant que les observables à haut champ, soit : $D/k_B = 8.9$ K, $J_{a,b}/k_B = 0.18$ K, $J_c/k_B = 2.2$ K (obtenues dans [32] à partir du spectre RPE et de la valeur du champ critique $H_{c2} = 12.6$ T déterminée par susceptibilité magnétique [25], par effet magnéto-calorique et chaleur spécifique [29]).

Des mesures plus récentes par diffusion inélastique de neutrons [33] ont permis la détermination d’un terme additionnel d’interaction entre les sous-systèmes tétraogonaux (entre les ‘coins’ et le centre de la maille tétraogonale) de type Heisenberg :

$$J_f \vec{S} \cdot \vec{S}', \quad (1.5)$$

où $\vec{S}, \vec{S}'$ sont les spins respectivement portés par un nickel au ‘coin’ et au centre (le nombre de voisins est donc $z = 8$), $J_f/k_B = 0.08$ K [33]. On note qu’une telle interaction ne brise pas la symétrie axiale du Hamiltonien donné par l’expression (1.4), et donc ne doit pas perturber la description BEC.

Ce terme additionnel n’était pas pris en compte dans la grande majorité des études précédentes, mais sa présence n’explique qu’en partie les différences observées entre les différentes déterminations des paramètres du Hamiltonien données dans la littérature. Notamment, les paramètres que nous utilisons, bien qu’ils correspondent à la situation "haut champ" correspondant en effet à nos études RMN (réalisées à $H > 8$ T), restent en principe "imparfaits" car ajustant une valeur du champ critique $H_{c2} = 12.6$ T différente de celle que nous mesurons $H_{c2} = 12.3$ T. Comme on l’a noté, cette différence peut-être attribuée aux conditions expérimentales et aux couplages magnéto-élastiques. Malgré cela, les variations des paramètres du Hamiltonien dans la littérature sont suffisamment faibles ($< 5\%$, pour les paramètres déterminés près de H_{c2}) pour ne pas affecter significativement les prédictions théoriques que nous comparerons à nos résultats expérimentaux.

Nous décrivons dans la section suivante un système de type ‘échelle de spin’ (BPCB) pour discuter ensuite d’une description que l’on peut appliquer aux deux systèmes (DTN et BPCB) utilisant le Hamiltonien effectif de spin 1/2 dit XXZ , qui vise à décrire le comportement à basse température (1D, puis 3D).

1.3 Analogie entre DTN et l'‘échelle de spin’ BPCB

Il existe une analogie, comme nous allons le décrire en section 1.4, entre DTN et certains systèmes de type ‘échelles de spin’. Ce systèmes sont nommés ainsi en référence à la géométrie décrite par les couplages AF montrée sur la figure 1.5. Nous donnons un exemple d’un tel système en introduisant le composé bis(piperidine)tetrabromocuprate(II) (BPCB), $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2$. Celui-ci cristallise dans le groupe d’espace $P2_1/c$. Les spins 1/2 sont portés par les ions Cu^{2+} (figure 1.5); ceux-ci sont joints par les ‘barreaux’ de l’échelle et constituent des "dimères" associés à un couplage fort ($J_\perp$) de type Heisenberg; ces dimères, accumulés suivant l’axe $\vec{a}$, sont liés par un couplage de même type moins important (suivant les ‘montants’ de l’échelle, terme $J_\parallel$). Enfin, il existe un faible couplage ‘inter-échelles’ J' , de type Heisenberg également : l’étude de la structure suggère que chaque spin est liée à $z = 4$ spins des échelles voisines.

Le Hamiltonien s’écrit :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} = & \underbrace{\sum_{\text{échelles}} \sum_i [g] \mu_B (\vec{S}_{i,1} + \vec{S}_{i,2}) \cdot \vec{H}_0 + J_\perp \vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i,2}}_{\hat{\mathcal{H}}_{loc}} \\
& + \underbrace{\sum_{\text{échelles}} \sum_i J_\parallel (\vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i+1,1} + \vec{S}_{i,2} \cdot \vec{S}_{i+1,2})}_{\hat{\mathcal{H}}_{1D}} \\
& + \underbrace{\sum_{\text{voisins 3D}} J' \vec{S} \cdot \vec{S}'}_{\hat{\mathcal{H}}_{3D}}, \tag{1.6}
\end{aligned}$$

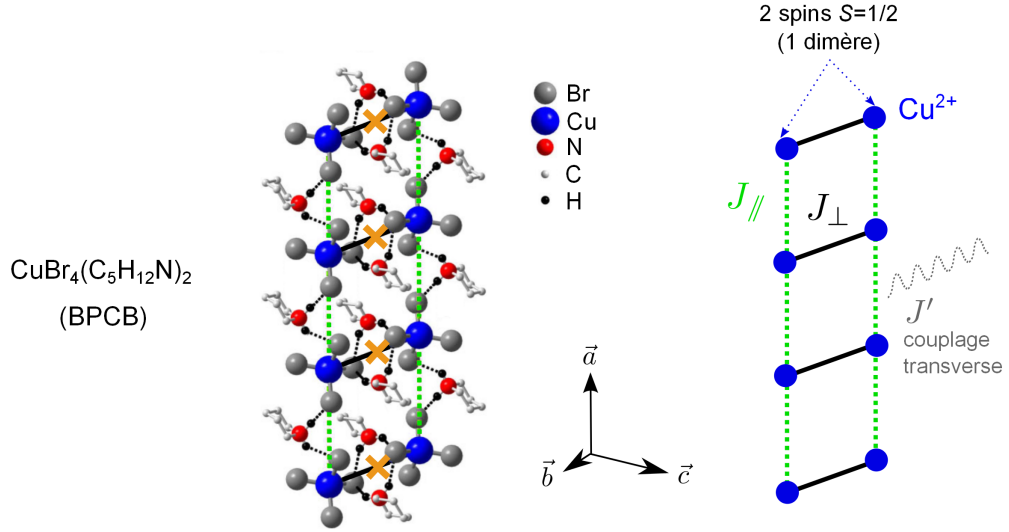


FIGURE 1.5 – Structure de l’échelle de spin $\text{CuBr}_4(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_2\text{BPCB}$ [34] et représentation des couplages magnétiques Heisenberg J (à droite). Les 10 hydrogènes liés aux atomes de carbone ne sont pas représentés. En plus de l’échelle représentée, une autre échelle obtenue par une symétrie de glissement par rapport à celle-ci doit être rajoutée pour reconstituer la totalité de la maille élémentaire. Les croix (orange) situées au milieu des barreaux sur l’échelle de gauche indiquent la présence d’un centre d’inversion, qui interdit la présence d’un couplage Dzyaloshinsky-Moriya, antisymétrique (de type $\vec{S} \times \vec{S}'$), sur les dimères. Les constantes de couplage Heisenberg sont notées $J_{\perp}$ (couplage dominant, suivant les barreaux), $J_{\parallel}$ (couplage plus faible suivant les montants); et il existe enfin un terme J' liant les différentes échelles entre elles (l’étude de la structure suggère que chaque spin est lié à $z = 4$ spins des échelles voisines).

où, pour une échelle donnée, l’indice i parcourt les dimères, et chaque dimère est associé à deux spins $1/2$ (un sur chaque barreau) $\vec{S}_{i,1}$ et $\vec{S}_{i,2}$.

Les valeurs des paramètres sont : $J_{\perp}/k_B = 12.9$ K, $J_{\parallel}/k_B = 3.6$ K, $J'/k_B = 0.02$ K [13]. Le diagramme de phase $H - T$ mesuré par RMN [13] est donné en figure 1.6. BPCB est une échelle possédant un couplage fort suivant les barreaux ($J_{\perp} > J_{\parallel}$), fortement unidimensionnelle ($J'/J_{\parallel} \ll 1$). Ce caractère fortement 1D a un ‘prix’ : on a une très faible température maximale de transition vers la phase d’ordre AF : $T_c^{\text{max}} = 0.11$ K, car en effet ¹ $T_c^{\text{max}} \sim J'/k_B$. Les champs critiques sont $H_{c1} = 6.7$ T et $H_{c2} = 13.9$ T [13]. En raison de la faible valeur de T_c^{max} , BPCB est moins approprié que DTN pour l’étude en détail de la phase d’ordre AF.

Là encore, il est important de noter que, du fait que les termes de couplage Heisenberg sont *isotropes*, le Hamiltonien que nous avons écrit possède une symétrie axiale autour de l’axe du champ magnétique appliqué $\vec{H}_0$; ou de manière équivalente *conserve la projection du spin total sur l’axe défini par $\vec{H}_0$* , indépendamment de la direction de celui-ci.

1. Comme détaillé en section 1.4, la quantité importante pour caractériser les couplages 3D (et donc T_c) est en fait $J_{3D} = zJ'$ où $z = 4$ (nombre de voisins, voir texte). On trouve alors $J_{3D}/k_B = 0.08$ K, ce qui est plus proche de la température critique maximale.

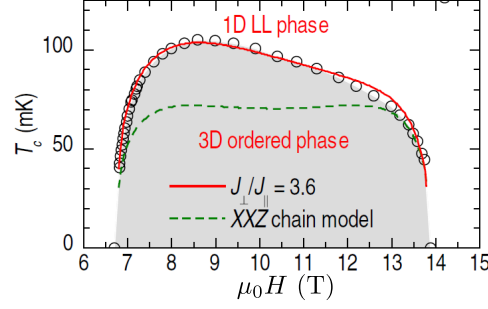


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase $H - T$ de BPCB montrant (cercles) la dépendance de la température $T_c(H)$ de transition vers la phase d'ordre AF ("3D ordered phase"), déterminée par RMN. La courbe en tirets verts correspond à la prédiction des paramètres TLL u et K issue du modèle de chaîne XXZ ("XXZ chain model", décrit en section 1.4) ; la courbe en trait rouge continu correspond à la prédiction utilisant le Hamiltonien complet de BPCB avec $J_{\perp}/J_{\parallel} = 3.6$ [13]. Cette dernière ajuste bien les points expérimentaux.

1.4 Description de DTN, BPCB par le Hamiltonien XXZ , avec couplages tridimensionnels

Nous présentons ici une description usuelle pouvant décrire les systèmes DTN et BPCB de manière commune par un Hamiltonien *effectif*, de type XXZ . Le Hamiltonien XXZ est habituellement utilisé pour modéliser des systèmes purement unidimensionnels (c'est-à-dire ne présentant que les Hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$ et $\hat{\mathcal{H}}_{1D}$). Il a été d'importance historique dans l'établissement de techniques de résolution exactes pour ces systèmes [20, 35]. Dans notre cas, nous rajoutons dans la description les couplages 3D (associés au terme $\hat{\mathcal{H}}_{3D}$), devant être inclus pour la description des phénomènes liés à cette dimensionalité (comme l'existence du BEC). De plus, bien que pour les systèmes que nous étudions la description XXZ (1D ou 3D) [21, 36, 37] soit *en principe* une description approximative¹, elle a l'avantage d'être naturellement bonne pour décrire DTN dans la région du diagramme de phase que l'on a étudié (haut champ), comme on le verra en section 1.4.2. Un autre point remarquable est que le Hamiltonien XXZ garde la propriété de symétrie axiale des Hamiltoniens originaux, et permet donc d'aboutir à une description simplifiée de la phase BEC dans DTN (cette description, donnée en section 1.5, doit cependant être renormalisée si l'on veut décrire le système à bas champ, près de H_{c1} [38]).

1.4.1 Modèle XXZ pour DTN et BPCB (avec couplages 3D)

Les termes énergétiques dominants dans les Hamiltoniens donnés dans les sections 1.2 et 1.3 provenant du Hamiltonien local $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$, nous choisissons de parler des états propres de $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$ dont les énergies sont représentées sur la figure 1.7. Considérons d'abord les états propres de $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$, en *champ nul* $H = 0$:

1. En effet elle consiste à réduire l'espace de Hilbert en excluant certains états du système, et à mettre en correspondance les états restants avec les états d'un système composé de chaînes de spins 1/2.

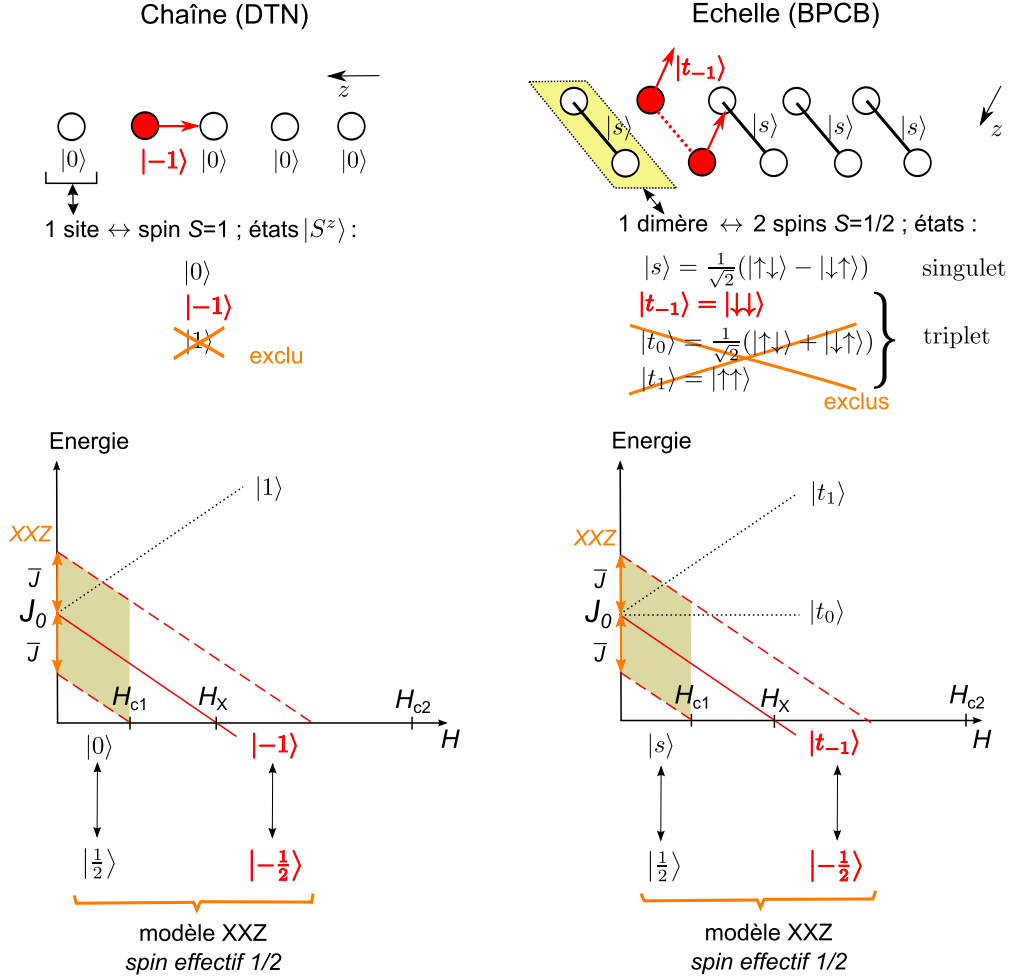


FIGURE 1.7 – Mise en correspondance des états locaux des Hamiltoniens DTN et BPCB (liés respectivement à un nickel et à un dimère) aux états locaux de la description XXZ (spin $1/2$). Nous avons représenté les termes énergétiques dominants, liés au Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$ (voir texte). L'opération consiste à exclure l'état local/les états locaux de haute énergie (lignes pointillées) pour ne garder que deux états à basse énergie que l'on associe alors aux états du spin $1/2$. La zone colorée correspond à une *bande* d'excitations manifestant la délocalisation de l'excitation de spin induite par $\hat{\mathcal{H}}_{1D}$. Le terme tridimensionnel $\hat{\mathcal{H}}_{3D}$ induit de manière similaire une délocalisation, mais faible.

- Dans DTN, ces états sont les états propres du spin 1 soumis au terme d'anisotropie DS^{z2} avec $D > 0$: ce terme a pour effet de lever la dégénérescence entre l'état $S^z = 0$ (que l'on note aussi $|0\rangle$) et les états $S^z = \pm 1$ (que l'on note aussi $|\pm 1\rangle$). Ces états $|\pm 1\rangle$ sont alors à l'énergie D relativement au fondamental.
- Dans BPCB, $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$ sépare, du fait du terme d'interaction antiferromagnétique $J_1 > 0$ l'état *singulet* $|s\rangle$ des états *triplets*, que l'on note $|t_{-1}\rangle$, $|t_0\rangle$, $|t_1\rangle$ où l'indice donne la valeur de S^z . Ces états triplets sont alors à l'énergie J_1 relativement au fondamental.

L'application d'un champ magnétique (devant être parallèle à l'axe $\vec{c}$ dans le cas de DTN) introduit pour DTN (pour BPCB) une séparation sur les états excités

suivant leur valeur de S^z par effet Zeeman. Une approximation consiste à exclure l'état de haute énergie $|1\rangle$ (BPCB : les états de haute énergie $|t_0\rangle, |t_1\rangle$) de sorte que l'on restreint la description à deux états locaux seulement : $|0\rangle, |-1\rangle$ (BPCB : $|s\rangle, |t_{-1}\rangle$).

La correspondance avec le modèle XXZ se fait en associant ces états à ceux d'un spin $1/2$ fictif, $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ (figure 1.7), pour décrire ensuite le système *complet* par un Hamiltonien qui correspond au Hamiltonien XXZ [20, 35] avec terme de couplage 3D :

$$\hat{\mathcal{H}}_{XXZ} = \underbrace{\sum_{\text{chaînes}} \sum_i g\mu_B h_{eff} S_i^z}_{\hat{\mathcal{H}}_{loc}} + \underbrace{\sum_{\text{chaînes}} \sum_i J(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \Delta S_i^z S_{i+1}^z)}_{\hat{\mathcal{H}}_{1D}} + \hat{\mathcal{H}}_{3D}, \quad (1.7)$$

avec $\Delta = 1/2$. On remarque que le terme Zeeman $g\mu_B h_{eff} S_i^z$ fait désormais intervenir un champ *effectif* dans le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{XXZ}$, différent du champ *réel* H . Avec les expressions de H_{c1}, H_{c2} que nous établirons ensuite :

$$h_{eff} = H - (J_0 + \frac{J}{2})/g\mu_B = H - \frac{H_{c1} + H_{c2}}{2}. \quad (1.8)$$

Pour l'interprétation physique du paramètre Δ , il est important de remarquer que l'on peut décomposer la seconde partie du Hamiltonien en un terme 'cinétique' pouvant être écrit au moyen des opérateurs habituels $S^\pm = S^x \pm iS^y$ et un terme de type 'Ising'¹ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{1D} = \sum_{\text{chaînes}} \sum_i \underbrace{J(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)}_{\hat{h}_{cin,i}} + \underbrace{J\Delta S_i^z S_{i+1}^z}_{\hat{h}_{Ising,i}}. \quad (1.9)$$

La réécriture en fonction des opérateurs $S^\pm$ donne :

$$\hat{h}_{cin,i} = J(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) = \frac{J}{2}(S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+). \quad (1.10)$$

Ce terme a pour effet d'«échanger» des spins présents sur des sites voisins ('spin-flip')². Il traduit la délocalisation des excitations du système.

Nous décrivons le couplage tridimensionnel $\hat{\mathcal{H}}_{3D}$ par un couplage des sites d'une chaîne donnée à z sites sur z autres chaînes voisines suivant les directions transverses. La non-localité des excitations possède alors un caractère 3D, plus ou moins marqué suivant le régime ($k_B T < J_{3D}$, $k_B T \sim J_{3D}$ ou $k_B T \gg J_{3D}$) du fait du Hamiltonien :

$$\hat{\mathcal{H}}_{3D} = \sum_{\substack{\langle \vec{r}, \vec{r}' \rangle \\ \text{voisins 3D}}} \frac{2J_{3D}}{z} (S_{\vec{r}}^x S_{\vec{r}'}^x + S_{\vec{r}}^y S_{\vec{r}'}^y + \frac{1}{2} S_{\vec{r}}^z S_{\vec{r}'}^z). \quad (1.11)$$

1. En effet, dans la limite $\Delta \rightarrow \infty$, le Hamiltonien XXZ de l'équation (1.7) devient le Hamiltonien d'une chaîne d'Ising

2. Supposons un état donné de la chaîne où les spins i et $i+1$ sont alternés : $|\dots\uparrow\downarrow\dots\rangle$. Le terme échangeant simplement ces spins ('spin-flip') possède une amplitude due au Hamiltonien $\hat{h}_{cin,i}$:

$\langle \dots\downarrow\uparrow\dots | \hat{\mathcal{H}}_{XXZ} | \dots\uparrow\downarrow\dots \rangle = \langle \dots\downarrow\uparrow\dots | \hat{h}_{cin,i} | \dots\uparrow\downarrow\dots \rangle = \frac{J}{2}$

Cette amplitude est non-nulle, traduisant le fait que le 'spin-flip' est autorisé.

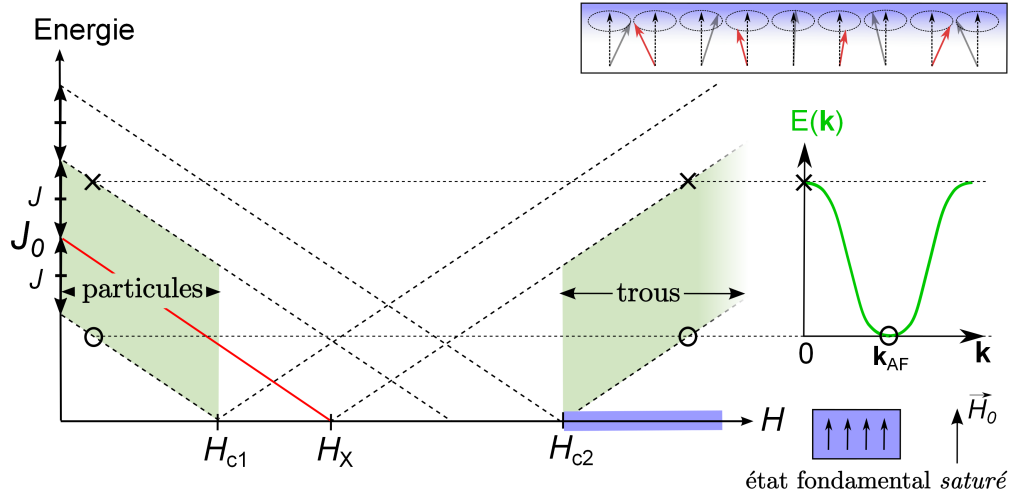


FIGURE 1.8 – Représentation des excitations de spin 1 du modèle XXZ à $T = 0$ dans les régimes gappés $H < H_{c1}$ et $H > H_{c2}$, en l’absence de couplages tridimensionnels. Le passage d’un régime à l’autre revient à effectuer sur le système une opération de symétrie ‘particule-trou’ : $S^z \leftrightarrow -S^z$ (voir texte). Les excitations sont appelées ‘ondes de spin’ ou magnons. Pour $H > H_{c2}$, la chaîne XXZ atteint une saturation de l’aimantation. En haut à droite, nous donnons une représentation naïve de l’excitation de magnons proches du point antiferromagnétique $k \sim k_{AF}$, processus au cours duquel une composante transverse apparaît sur les sites magnétiques, précessant à $\omega = E(k)/\hbar$, ce qui rejoint l’image classique de l’‘onde de spin’.

modèle XXZ	DTN	BPCB
J_0	D 8.9 K	$J_{\perp}$ 12.9 K
J	$2J_c$ 4.4 K	$J_{\parallel}$ 3.6 K
J_{3D}	$zJ_{a,b}$; $z = 4$ 0.72 K	zJ' ; $z = 4$ 0.08 K
$\bar{J} = J + J_{3D}$	5.12 K	3.68 K

Tableau 1.1 – Correspondance des termes de couplage du modèle XXZ aux termes de couplage définis dans les systèmes DTN (d’après [32]) et BPCB (d’après [13]).

modèle XXZ (spin 1/2)	DTN (spin 1)	BPCB (dimère)
S^-	$\frac{1}{\sqrt{2}}S^-$	$ t_{-1}\rangle\langle s $
S^+	$\frac{1}{\sqrt{2}}S^+$	$ s\rangle\langle t_{-1} $
S^z	$S^z + 1/2$	

Tableau 1.2 – Correspondance des opérateurs de spin 1/2 du modèle XXZ aux opérateurs locaux des systèmes DTN et BPCB.

Il est convenable de discuter de l'état du système à $T = 0$ en fonction de H en négligeant le terme $\hat{\mathcal{H}}_{3D}$. Cela revient à proposer une description pour les régimes gappés¹ et le régime TLL indiqués en figure 1.1. Nous définissons $\bar{J} = \frac{1}{2} \sum_{\text{dir. } \vec{u}} J_{\vec{u}}$. Dans le cas 1D, nous avons simplement $\bar{J} = J$. Pour $J_0 > |\bar{J}|$, le fondamental au champ *réel* nul $H = 0$ est un état totalement polarisé de la chaîne XXZ , que nous notons $|\dots \uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$, bien qu'il s'agisse dans les systèmes *réels* d'un état sans polarisation magnétique. Cet état présente alors un *gap* $E_{g0} = J_0 - \bar{J}$. L'effet du terme *cinétique* est de créer, jusque $H = H_{c1} = (J_0 - \bar{J})/g\mu_B = E_{g0}/g\mu_B$ une *bande d'excitations* gappées (zone colorée sur la figure 1.7) portant un spin 1 (définies par $|\delta S^z| = 1$ par rapport au fondamental). La relation de dispersion correspondante présente, dans notre cas de couplage antiferromagnétique, $\bar{J} > 0$, un minimum au vecteur d'onde *antiferromagnétique* de la chaîne $k_{AF} = \pi$ et un maximum au vecteur $k = 0$ ².

Dès que H dépasse H_{c1} , nous entrons dans le régime TLL. La polarisation S^z de l'état fondamental varie³ jusque atteindre une nouvelle saturation à $H_{c2} = (J_0 + 2\bar{J})/g\mu_B$. Une image physique de ce processus passe par une transformation courante qui sera détaillée en section 1.5 (transformation de Jordan-Wigner) qui permet de faire l'analogie entre le Hamiltonien XXZ et un Hamiltonien de *fermions sans spin*, le champ magnétique jouant le rôle du *potentiel chimique*. Dans cette description, nous 'remplissons' progressivement la bande d'excitations quand H augmente. En absence du terme d'Ising dans le Hamiltonien, la saturation (remplissage complet) serait atteinte au champ $H_{c2}^{\Delta=0} = (J_0 + \bar{J})/g\mu_B$. Cependant, le terme d'Ising qui favorise les orientations antiparallèles des spins 1/2 - dans l'image des fermions, c'est un terme de répulsion - doit être 'vaincu', ce qui repousse H_{c2} à plus haute valeur, $H_{c2} = (J_0 + 2\bar{J})/g\mu_B$ [21, 36, 37].

Pour $H > H_{c2}$, le fondamental de la chaîne XXZ est un état polarisé $|\dots \downarrow\downarrow\downarrow \dots\rangle$. Il est important de remarquer que les excitations de spin 1 peuvent se déduire des excitations obtenues à $H < H_{c1}$ par une symétrie $S^z \leftrightarrow -S^z$ sur les spins 1/2 du modèle XXZ (figure 1.8), que l'on peut aussi nommer symétrie 'particule-trou' (en référence au modèle des fermions). Ces excitations sont appelées, 'ondes de spin' ou magnons⁴ [39, 40].

Les valeurs du gap en champ nul E_{g0} ou des champs critiques H_{c1} , H_{c2} déterminées en prenant en compte le Hamiltonien tridimensionnel $\hat{\mathcal{H}}_{3D}$, s'obtiennent en incluant la contribution de J_{3D} au demi-élargissement de la bande⁵ : $\bar{J} = J + J_{3D}$. Le tableau 1.1 donne la correspondance des termes de couplage apparaissant dans le modèle XXZ aux termes de couplage définis dans les systèmes originaux.

1. Nous décrivons chaque régime gappé à travers le cas 1D, en effet, les descriptions 1D et 3D de ces régimes sont très semblables.

2. On ne le démontrera pas, mais les excitations de spin 1 de la chaîne s'écrivent comme un somme sur des états pour lesquels un spin est localement inversé si l'on compare à l'état fondamental : $|\delta S^z = -1, k\rangle = \sum_i e^{ikr_i} |\dots \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$. La relation de dispersion correspondante est : $E(k) = J_0 - g\mu_B H + J \cos k$.

3. dans DTN, BPCB, le système commence simplement à se polariser.

4. Nous utiliserons ces appellations dans le cadre de la chaîne XXZ comme dans le cadre des systèmes réels que nous modélisons. On remarque que, pour les systèmes DTN et BPCB, dans le cas $H < H_{c1}$, la symétrie 'particule-trou' permet de décrire des ondes de spins/magnons comme à $H > H_{c2}$ mais dans un milieu sans aucune polarisation magnétique, ce qui ne reflète pas l'image *classique* de l'onde de spin.

5. Nous donnons la valeur sans donner la démonstration.

Le tableau 1.2 donne une correspondance possible des opérateurs de spin 1/2 du modèle XXZ aux opérateurs locaux originaux propres à chaque système. Nous avons conservé la définition des axes de sorte qu'est maintenu le fait que le Hamiltonien conserve la projection du spin total sur l'axe z , S^z (c'est à dire, qu'il existe une symétrie axiale d'axe z). La démonstration de la correspondance des opérateurs n'est pas donnée ici.

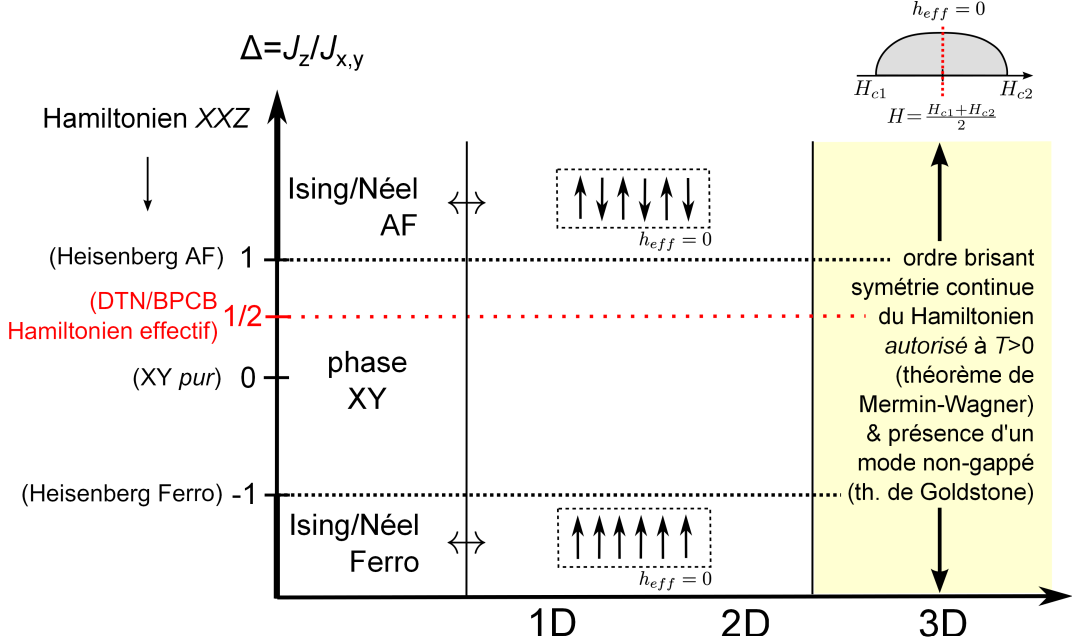


FIGURE 1.9 – "Diagramme de phase" du Hamiltonien XXZ tel que défini dans l'équation (1.7) en fonction de la dimensionalité du système et de la valeur du paramètre Δ , en champ effectif nul, $h_{eff} = 0$ (ce qui correspond pour DTN et BPCB à un champ *réel* H situé entre la prédiction des deux champs critiques, voir figure en haut à droite), en supposant $J_{x,y} > 0$ (noté J dans le texte). Le Hamiltonien de DTN et BPCB a été rapporté au Hamiltonien XXZ pour $\Delta = 1/2$. Pour le cas 1D et $\Delta > 1$ (Ising/Néel AF) nous avons représenté l'ordre présent à $h_{eff} = 0$. Pour les cas 2D/3D, nous supposons que le couplage entre les chaînes est non-frustré. Le cas $\Delta < 0$ peut-être identifié à un Hamiltonien de spins 1/2 de type ferromagnétique après une transformation sur les opérateurs de spin (du type $S_i^{x,y} \leftarrow (-1)^i S_i^{x,y}$) de sorte que dans ce cas les observables du système (comme les moments magnétiques locaux) ne peuvent pas être extrait directement. Le théorème de Mermin-Wagner exclut dans les cas 1D et 2D tout ordre à longue distance à $T > 0$ brisant la symétrie *continue* du Hamiltonien : symétrie axiale d'axe z (ou symétrie rotationnelle *complète* dans les cas particuliers $\Delta = \pm 1$). Un tel ordre est donc *possible* seulement dans le cas 3D, le théorème de Goldstone prédit alors la présence d'un mode à énergie nulle (ou non-gappé).

Comme $\Delta = 1/2$, nous sommes dans le régime dit XY (figure 1.9). Nous insistons sur le fait que cette valeur ne correspond pas à une interaction Heisenberg pour la chaîne XXZ (atteinte pour $\Delta = 1$). La figure 1.9 résume, pour information, les différents régimes et les ordres à longue distance *possibles* pour $T > 0$ en fonction de Δ et de la dimensionalité du système, sur la base du *théorème de Mermin-Wagner* [41]. Ce théorème exclut dans des systèmes 1D et 2D un tel

ordre dès qu'il brise la symétrie *continue* du Hamiltonien¹.

Dans notre cas (pour DTN et BPCB), donc, un ordre à $T > 0$ brisant la symétrie *axiale* d'axe z par l'apparition d'une composante *transverse* comme représentée en figure 1.3 n'est possible que dans le cas tridimensionnel, atteint en pratique à basse température $k_B T < J_{3D}$: cela explique la disparition de la phase AF aux hautes températures ($T \gg J_{3D}$) sur le diagramme de phase en figure 1.1.

Enfin, on note que le théorème de Goldstone prédit pour ce type de phase la présence d'un mode² à énergie nulle (ou non-gappé) associé aux fluctuations à longue distance du paramètre d'ordre (soit de la composante transverse). Dans les systèmes que nous étudions, la relation de dispersion de ce mode doit être de plus linéaire à basse énergie [17, 42]. Des mesures par diffusion de neutrons compatibles avec cette description ont été faites dans le système TlCuCl_3 [43, 44].

1.4.2 Validité du modèle XXZ dans DTN pour les études présentées

Nous discutons ici de la validité de notre modèle XXZ décrit en section 1.4.1 pour décrire les régions du diagramme de phase $H-T$ (figure 1.1) que nous avons étudié dans DTN :

1. régime gappé $H > H_{c2}$ (étude du T_1 en section 5.2).
2. zone critique $H \sim H_{c2}$ (étude du T_1 en section 5.2 également, en comparaison à la zone critique $H \sim H_{c1}$ de BPCB) .
3. phase ordonnée AF (étude des spectres en chapitre 4 et du T_1 en section 5.3).

Pour la région (1), nous verrons en section 5.2 que la dépendance $T_1(T)$ du proton observée à $H = 17$ T, qui se trouve principalement dans cette région, est effectivement très bien décrite par la prédiction issue du modèle XXZ . On pouvait s'y attendre par un raisonnement énergétique, en considérant l'énergie de l'unique état exclu $|1\rangle$ par rapport au fondamental, voir figure 1.7. *La situation est favorable à la description XXZ à haut champ*, comme on le voit sur la figure 1.7, car l'écart entre l'énergie de l'état $|S^z = 1\rangle$ et l'état de plus basse énergie augmente avec le champ. Il est clair, à l'inverse, qu'il faut se méfier de la description XXZ à bas champ et en particulier à $H = 0$, champ auquel les états $|S^z = -1\rangle$ et $|S^z = 1\rangle$ sont indiscernables (les directions z et $-z$ étant équivalentes) et donc pour lequel rien n'autorise d'exclure l'état $|S^z = 1\rangle$. Cela explique l'asymétrie de la dépendance $T_c(H)$ associée à la phase AF observée en figure 1.4.

Pour les régions (2) et (3), nous menons un raisonnement quantitatif qui vise à montrer que l'on peut s'attendre pour DTN à des résultats corrects par la description XXZ . Nos études par RMN dans les régions (2) et (3) ont été effectuées pour $H > 8$ T (soit effectivement dans la région 'haut champ' du diagramme de phase) et à $T < 4$ K. Nous avons $H > 8$ T $> H_X \simeq 5.9$ T donc l'écart d'énergie recherché entre l'état $|S^z = 1\rangle$ et le fondamental est (figure 1.7) : $E_1 - E_{-1} = 2g\mu_B H$. Il faut comparer cette énergie aux autres énergies caractéristiques du système :

1. Nous ne posons pas ici la question de l'état à $T = 0$, c'est à dire de l'état fondamental du système, qui peut être ordonné à longue distance dans des systèmes 1D et 2D, mais instable à $T > 0$ [35].

2. appelé mode de Nambu-Goldstone.

$k_B T, \bar{J}$. Nous avons d'après le tableau 1.1 $\bar{J} = 5.12$ K donc $T < 4$ K $< \bar{J}/k_B$, et il suffit de ne retenir que $\bar{J}$ comme énergie caractéristique. On calcule donc pour $H > 8$ T le ratio : $\bar{J}/2g\mu_B H < 0.21 \sim 1/5$. Cela est un ratio convenable, d'autant que très peu de mesures ont été faites proches de 8 T.

BPCB montre d'importantes différences avec la description XXZ [13, 22] comme on peut voir sur le diagramme de phase en figure 1.6. Cet écart est dû au fait qu'il est nécessaire, pour réaliser la description XXZ , d'exclure les *deux* états triplets $|t_0\rangle$ et $|t_1\rangle$ contre *un seul* état pour DTN. De plus, l'état $|t_0\rangle$, étant d'énergie indépendante du champ, vient perturber la description y compris à haut champ.

1.5 Modèles de ‘gaz sur réseau’, description de l’ordre antiferromagnétique à longue distance dans DTN comme une phase ‘BEC’ de bosons de coeur dur

Il existe plusieurs transformations permettant de faire l'analogie entre Hamiltoniens de systèmes de spins quantiques et Hamiltoniens de particules sur un réseau, en mettant en relation les opérateurs de spin S^+, S^- avec les opérateurs créations et annihilation de particules $a^\dagger, a$ [45–47]. Nous présentons ici deux transformations *partant du Hamiltonien XXZ décrit dans la section précédente*, et permettant d'aboutir à des images simples en terme de gaz de particules sur réseau.

1.5.1 Les transformations du Hamiltonien de spin

A. Cas 1D ; Transformation de Jordan-Wigner.

Cette première transformation justifie l'analogie que nous avons introduit brièvement entre le modèle XXZ et *fermions sans spin, dans le cas unidimensionnel*. Nous définissons, à partir des opérateurs liés à une chaîne 1D décrite par le modèle XXZ , des opérateurs locaux de fermions *sans spin* $c_i^\dagger, c_i$. Cela se fait par la transformation dite de Jordan-Wigner [3, 20, 47] :

$$\begin{aligned} S_i^+ &= \left(e^{-i\pi \sum_{j=-\infty}^{i-1} c_j^\dagger c_j} \right) c_i, \\ S_i^z &= 1/2 - c_i^\dagger c_i. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le terme de phase non-local, contenant $\sum_{j=-\infty}^{i-1} c_j^\dagger c_j$, permet d'assurer les règles de commutation des fermions : $\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ et $\{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0$. Le caractère fermionique assure naturellement (principe d'exclusion de Pauli) la contrainte selon laquelle l'occupation d'un site $n_i = c_i^\dagger c_i$ ne peut être que 0 (site vide) ou 1 (site occupé) ; en correspondance avec les seuls états possibles du spin 1/2 sur le site i : $S_i^z = 1/2$ ou $S_i^z = -1/2$. Le Hamiltonien unidimensionnel, constitué des termes composant $\hat{\mathcal{H}}_{loc} + \hat{\mathcal{H}}_{1D}$ dans l'équation (1.7) se réécrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \underbrace{-(g\mu_B H - J_0)n_i}_{\hat{h}_{loc}} + \underbrace{\frac{J}{2}(c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1})}_{\hat{h}_{cin}} + \underbrace{J\Delta n_i n_{i+1}}_{\hat{h}_{Ising}}. \quad (1.13)$$

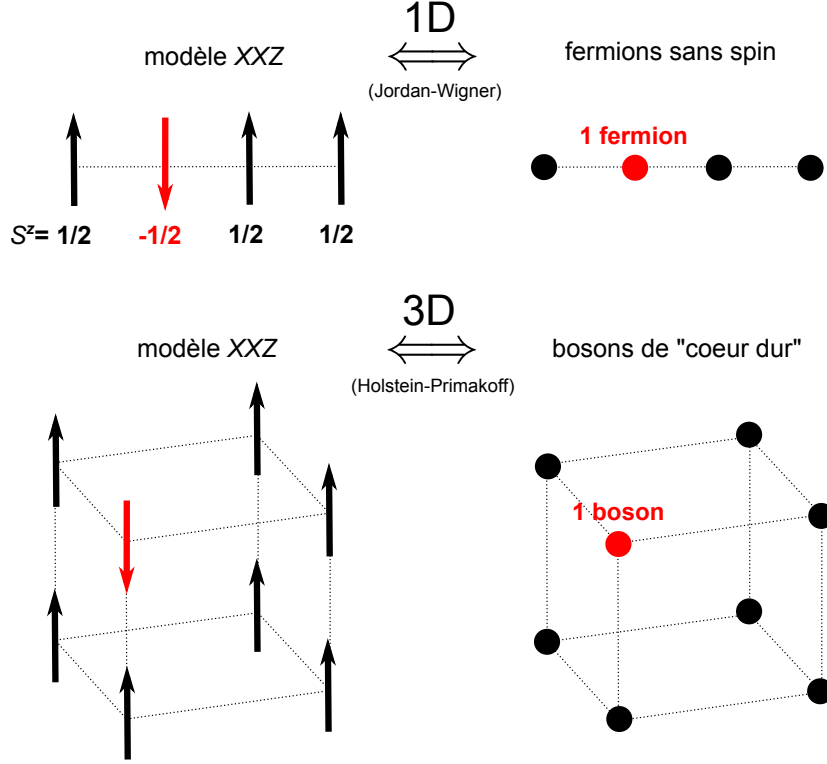


FIGURE 1.10 – Illustration des transformations possibles du Hamiltonien d’un système de spins (XXZ) en un Hamiltonien de particules sur un réseau (voir texte).

On a repris les mêmes notations que dans l’équation (1.9). On rappelle que dans notre cas $\Delta = 1/2$. Le premier terme de la somme, $\hat{h}_{loc}$, qui fait intervenir le champ réel H , peut se réécrire : $\hat{h}_{loc} = -\mu n_i$, en faisant intervenir $\mu = g\mu_B H - J_0$ qui est analogue à un potentiel chimique. Le terme $\hat{h}_{cin}$ est le terme cinétique, qui permet les ‘sauts’ de fermions d’un site à l’autre. Enfin le terme présent comme un Hamiltonien de type Ising dans la description XXZ , $\hat{h}_{Ising}$, s’interprète ici, comme on l’a déjà noté, comme un terme de répulsion entre fermions présents sur deux sites voisins. La symétrie axiale des Hamiltoniens des systèmes originaux, qui a entraîné que S^z est conservé par le Hamiltonien XXZ , se traduit ici par la *conservation du nombre total de particules*.

La deuxième transformation que nous présentons est due à Holstein et Primakoff [45] (aussi évoquée par Matsubara et Matsuda [46]). Elle fonctionne dans le cas *tridimensionnel*, en faisant l’analogie avec des *bosons de coeur dur*.

B. Cas 3D ; Transformation de Holstein-Primakoff.

Il est possible d’écrire un autre Hamiltonien de gaz sur réseau en considérant la transformation (Holstein-Primakoff) [45] :

$$\begin{aligned} S_i^+ &= (\sqrt{1 - \alpha_i^\dagger \alpha_i}) \alpha_i, \\ S_i^z &= 1/2 - \alpha_i^\dagger \alpha_i. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Les opérateurs vérifient alors les règles de commutation des *bosons* : $[\alpha_i, \alpha_j^\dagger] = \delta_{ij}$, $[\alpha_i, \alpha_j] = [\alpha_i^\dagger, \alpha_j^\dagger] = 0$. Nous définissons là encore l’occupation d’un site $n_i =$

$\alpha_i^\dagger \alpha_i$. Nous pouvons écrire le Hamiltonien suivant (nous avons négligé les termes de couplage tridimensionnels donnés par l'équation (1.11) pour la simplicité, mais ceux-ci sont bien sûr à prendre en compte et se décomposent à l'identique des couplages le long de la chaîne) :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \underbrace{-(g\mu_B H - J_0)n_i}_{\hat{h}_{loc} = -\mu n_i} + \underbrace{\frac{J}{2}(\alpha_{i+1}^\dagger \alpha_i + \alpha_i^\dagger \alpha_{i+1})}_{\hat{h}_{cin}} + \underbrace{J\Delta n_i n_{i+1}}_{\hat{h}_{Ising}} + \underbrace{U_{cd} n_i (n_i - 1)}_{\hat{h}_{coeur-dur}}. \quad (1.15)$$

Rappelons que dans notre cas $\Delta = 1/2$. Il ne s'agit que du Hamiltonien XXZ auquel a été ajouté un terme de répulsion 'sur site' $\hat{h}_{coeur-dur}$ pour assurer la contrainte d'un seul boson par site ; ce qui nécessite de plus de prendre dans le traitement théorique la limite $U_{cd} \rightarrow \infty$. Pour un système purement 1D comme celui décrit par le Hamiltonien (1.15), l'introduction de ce terme $\hat{h}_{coeur-dur}$ est source de complication théorique, c'est pourquoi, bien que les descriptions bosoniques et fermioniques soient équivalentes, on préfère en général la description fermionique. Enfin, si l'on met de côté le changement du type d'opérateur (bosons $\leftrightarrow$ fermions), les termes restants du Hamiltonien et leur interprétation comme termes cinétiques et de répulsion sont exactement analogues à ceux de l'équation (1.13).

La transformation de Holstein-Primakoff va nous permettre de donner une image simple justifiant la description de l'ordre antiferromagnétique dans DTN comme une phase BEC. Cela est rendu possible par la *symétrie axiale du Hamiltonien original* (ou conservation de S^z provenant du caractère isotrope des couplages Heisenberg, en présupposant l'alignement du champ sur l'axe $\vec{c}$) qui se traduit dans la description des bosons par la conservation du nombre de particules. On voit que grâce à la symétrie 'particule-trou' évoquée relativement au Hamiltonien XXZ en section 1.4.1, nous pouvons passer des 'particules' définies par les opérateurs $\alpha, \alpha^\dagger$ aux trous définis par $\beta, \beta^\dagger$ ¹ :

$$\begin{aligned} \beta_i &= \alpha_i^\dagger, \\ \beta_i^\dagger &= -\alpha_i. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Si l'on définit l'occupation d'un site par un trou $n'_i = \beta_i^\dagger \beta_i$, il est facile de vérifier qu'alors $n'_i = 1 - n_i$. Le Hamiltonien se réécrit comme (1.15) en remplaçant $\alpha, \alpha^\dagger, n$ par $\beta, \beta^\dagger, n'$ et le potentiel chimique μ dans le terme local $\hat{h}_{loc}$ par $\mu_t = -g\mu_B H + J_0 + 2\Delta J = 2\Delta J - \mu$.

1.5.2 Lien avec les quantités statiques observées par RMN dans DTN

Nous nous plaçons maintenant dans le cas 3D et du système DTN. Comme nous le décrirons en sections 3 et 4, la RMN peut donner accès aux composantes des moments magnétiques localisés, qui sont des quantités *statiques*. Nous allons maintenant détailler la correspondance entre ces composantes et les différentes descriptions du système, soit le modèle de bosons de coeur dur et le modèle de

1. Cela est aussi possible pour les fermions sans spin de la transformation de Jordan-Wigner, nous ne le détaillons pas ici.

chaînes XXZ couplées. La démarche est assez générale et peut être effectuée aussi pour BPCB, ou pour une quantité *dynamique* comme le temps de relaxation spin-réseau T_1 [21, 48] ; nous ne détaillons pas le cas 1D, pour lequel les quantités RMN s’expriment, dans le modèle de fermions sans spin, *de manière très semblable à ce qui est obtenu dans le modèle de bosons de coeur dur*.

Il sera utile de définir les opérateurs dans l’espace des $\vec{k}$ (vecteurs d’onde). Pour un système comptant N sites :

$$S^\alpha(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}}^\alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\alpha = z, +, -). \quad (1.17)$$

Pour les bosons :

$$\alpha_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} \alpha_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad ; \quad \alpha_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} \alpha_{\vec{r}}^\dagger e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (1.18)$$

La *densité de bosons* n est définie (pas uniquement dans la phase BEC) par l’occupation moyenne d’un site :

$$n = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle \alpha_{\vec{r}} \alpha_{\vec{r}}^\dagger \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \rangle. \quad (1.19)$$

Cette grandeur est liée à l’amplitude de la *composante homogène* M^h . En effet, si l’on écrit cette quantité dans les différentes représentations :

densité de bosons n (‘particules’)

$$\mathbf{n} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle \alpha_{\vec{r}} \alpha_{\vec{r}}^\dagger \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle \alpha_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^\dagger \rangle = \begin{cases} 1/2 - \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^z \rangle & \text{pour } XXZ \\ -\frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^z \rangle = \frac{\mathbf{M}^h}{\mathbf{g}_{\parallel} \mu_{\mathbf{B}}} & \text{pour DTN,} \end{cases}$$

où, pour rappel, z est la direction du champ magnétique ($z \parallel \vec{c}$). Il sera convenable d’utiliser la symétrie ‘particule-trou’ du Hamiltonien déjà évoquée et de compter la densité de trous $n' = 1 - n$.

densité de bosons n' (‘trous’)

$$\mathbf{n}' = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle \beta_{\vec{r}} \beta_{\vec{r}}^\dagger \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle \beta_{\vec{k}} \beta_{\vec{k}}^\dagger \rangle = \begin{cases} 1/2 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^z \rangle & \text{pour } XXZ \\ 1 + \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^z \rangle = \mathbf{1} - \frac{\mathbf{M}^h}{\mathbf{g}_{\parallel} \mu_{\mathbf{B}}} & \text{pour DTN.} \end{cases}$$

Dans la phase BEC, les bosons condensent dans l’état défini par le vecteur d’onde antiferromagnétique $\vec{k} = \vec{k}_{AF} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$. Cet état est caractérisé par un paramètre d’ordre complexe, possédant donc une amplitude et une phase :

$$\begin{aligned} \sqrt{n_c} e^{i\varphi} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \alpha_{\vec{k}_{AF}} \rangle, \\ \sqrt{n_c} e^{-i\varphi} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \alpha_{\vec{k}_{AF}}^\dagger \rangle, \end{aligned} \quad (1.20)$$

où n_c est la densité de bosons condensée. Ainsi l'état fondamental présente une accumulation macroscopique d'un nombre moyen de Nn_c particules au vecteur d'onde $\vec{k}_{AF}$, associée à une superposition cohérente d'états propres du Hamiltonien ($\langle \alpha_{\vec{k}_{AF}}^\dagger \rangle \neq 0, \langle \alpha_{\vec{k}_{AF}} \rangle \neq 0$). Cette grandeur est liée aux composantes *antiferromagnétiques* M_x^{AF}, M_y^{AF} définies en section 4.1 :

densité de bosons condensée n_c

$$\sqrt{n_c} e^{i\varphi} = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \alpha_{\vec{k}_{AF}} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^+ \rangle e^{i\vec{k}_{AF} \cdot \vec{r}} & \text{pour } XXZ \\ \frac{1}{N\sqrt{2}} \sum_{\vec{r}} \langle S_{\vec{r}}^+ \rangle e^{i\vec{k}_{AF} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{M}_x^{AF} + i\mathbf{M}_y^{AF}}{\mathbf{g}_\perp \mu_B} & \text{pour DTN,} \end{cases}$$

où nous avons pu écrire la relation pour DTN car d'une part :

$$\langle S_{\vec{r}}^+ \rangle = \langle S_{\vec{r}}^x \rangle + i \langle S_{\vec{r}}^y \rangle = \frac{M_x^{AF} + iM_y^{AF}}{g_\perp \mu_B},$$

et, d'autre part, le terme $e^{i\vec{k}_{AF} \cdot \vec{r}}$ vaut ± 1 , le signe alternant pour chaque translation d'une unité de réseau sur $\vec{r}$, ce qui sélectionne effectivement l'composante AF dans la somme sur $\vec{r}$.

Finalement, il est important de noter, comme cela fournit un lien avec les quantités dont nous allons décrire l'observation par RMN, que :

- la densité de bosons est liée à la composante homogène (en-dedans ou en-dehors de la phase BEC).
- l'amplitude et la phase du paramètre d'ordre de la phase BEC sont liées respectivement à l'amplitude de la composante AF et à son orientation dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$.

1.6 Nouvelles phases induites par le désordre ?

Nous nous sommes également intéressés au composé $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ dans lequel une *substitution* d'une fraction x des ions Cl^- par des ions Br^- a été effectuée. Nous appellerons également ce composé DTNX ou 'DTN dopé'. Nous l'avons étudié dans l'objectif d'y observer dans une région du diagramme de phase adjacente à une phase BEC inhomogène (nous dirons simplement 'BEC'), une phase dite 'verre de Bose' qui correspondrait à une localisation des bosons due au désordre, fig. 1.11 [49, 50]. Cette phase verre de Bose est un état non-gappé, dans lequel différentes régions de l'échantillon doivent se comporter comme des 'BECs' indépendants, créant une phase du paramètre d'ordre (orientation de la composante transverse) aléatoire, variable d'une région à l'autre. A l'inverse, dans la phase BEC inhomogène, on s'attend à une distribution de l'*amplitude* du paramètre d'ordre, mais à une phase relativement fixe à travers l'échantillon (d'où le qualificatif "inhomogène"). Le composé DTNX a déjà fait l'objet d'étude par des techniques expérimentales macroscopiques [51] (aimantation, susceptibilité magnétique a.c., capacité calorifique).

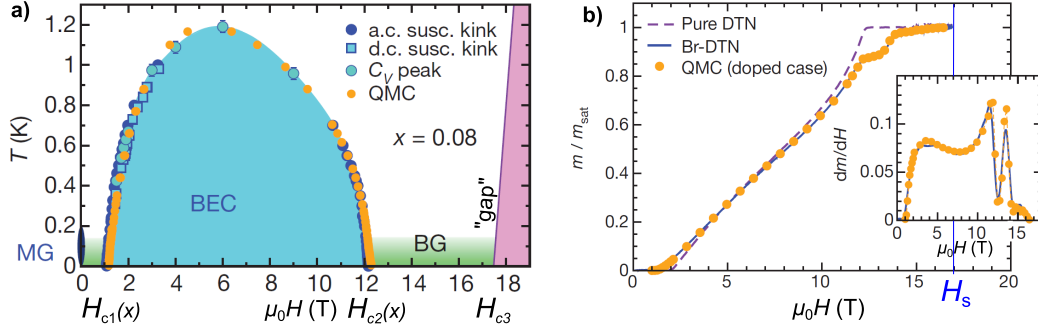


FIGURE 1.11 – Données expérimentales et description du diagramme de phase de $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (obtenu à partir de DTN, dans lequel on a introduit du désordre par substitution d'une fraction x des chlores par des broles), pour le composé dopé à 8% ($x=0.08$), adapté d'après [51] : a) Diagramme de phase du composé. La courbe $T_c(H)$ de transition vers la phase BEC inhomogène (BEC) est déterminée par plusieurs techniques expérimentales et simulée par méthode numérique QMC ("Quantum Monte Carlo") avec les paramètres $J'_c = 2.35J_c$ et $D' = D/2$. Les champs critiques sont abaissés par rapport au composé DTN pur : $H_{c1} = 1.07$ T et $H_{c2} = 12.15$ T. Les régions dans lesquelles on s'attend à observer la phase verre de Bose (BG) se trouvent de part et d'autre de la phase BEC ($H < H_{c1}$ et $H > H_{c2}$), à basse température ($T \lesssim 200$ mK). La limite à haut champ de la phase verre de Bose est donnée par l'"ouverture du gap" proposée à $H_{c3} = 17.5$ T, correspondant approximativement au champ H_s de saturation de l'aimantation b) Comparatif des courbes d'aimantation/susceptibilité à basse température dans DTN pur ($T = 16$ mK) et dopé ($T = 19$ mK), et simulation QMC de l'aimantation dans le composé dopé (avec les mêmes paramètres qu'en a)). L'aimantation sature à un champ $H_s \sim 17$ T.

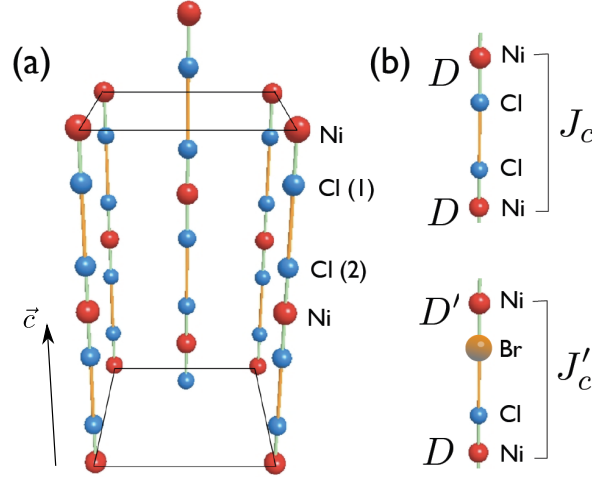


FIGURE 1.12 – (a) Réseau des NiCl_2 dans DTN (b) Effet local de la substitution d'un Cl par Br sur le terme de couplage Heisenberg suivant l'axe des chaînes ($J_c \leftarrow J'_c$) et le terme d'anisotropie du nickel le plus proche ($D \leftarrow D'$).

La substitution Br-Cl induit un désordre sur les chaînes de la manière suivante : certains liens Ni-Cl-Cl-Ni (suivant l'axe des chaînes) sont remplacés par des liens Ni-Br-Cl-Ni (figure 1.12). Les deux sites de chlore Cl(1) et Cl(2) montrés sur la figure 1.12 ne sont pas équivalents, le nickel n'étant pas un centre d'inversion. Des analyses par rayons X (sur un échantillon à 8.4% [51], "supplementary mate-

rial") montrent que l'introduction de brome induit une augmentation de 0.1% des paramètres de maille a, b (mais n'induit pas de distorsion détectable suivant l'axe $\bar{c}$) et que seul Cl(1) (qui possède plus d'espace suivant l'axe $\bar{c}$) semble susceptible d'accueillir un brome. Les liens Ni-Br-Br-Ni et Ni-Cl-Br-Ni sont donc *a priori* absents. Il est important de noter que pour une fraction x en Br, la proportion en liens altérés (Ni-Br-Cl-Ni) est $2x$.

L'étude [51] propose une modification du Hamiltonien de DTN (1.4) pour tenir compte de la présence des liens "modifiés" Ni-Br-Cl-Ni. Comme on l'a vu les liens "normaux" Ni-Cl-Cl-Ni possèdent une constante d'échange Heisenberg J_c ; or l'atome de brome est plus grand et crée un recouvrement différent des orbitales, donc doit induire pour un lien Ni-Br-Cl-Ni une constante d'échange $J'_c \neq J_c$ (*a priori* le recouvrement des orbitales est plus important et donc $J'_c > J_c$). Pour le nickel voisin du brome, on s'attend à ce que le terme d'*anisotropie* soit également modifié (car celui-ci dépend du champ cristallin, modifié par le brome), et devienne $D' \neq D$ (figure 1.12). En supposant une répartition aléatoire des Br dans l'échantillon, la courbe expérimentale d'aimantation à basse température ($T = 19$ mK) ainsi que la dépendance $T_c(H)$ de la température de transition vers la phase BEC (figure 1.11) sont bien reproduites par des simulations utilisant la méthode numérique QMC¹, avec les paramètres $J'_c = 2.35J_c$ et $D' = D/2$ [51]. Dans la limite de faible dopage, on peut considérer que les liens modifiés sont isolés (pas de tels liens consécutifs comme Ni-Br-Cl-Ni-Br-Cl-Ni); on peut alors définir deux types de sites de nickel "créés" par le dopage en notant les liens Ni'-Br-Cl-Ni'. Cela définit les sites de nickel Ni', Ni'', affectés respectivement car participant à *un* lien modifié (modification J'_c), ou car participant à un lien modifié (modification J'_c) et étant *en plus* voisin direct d'un brome (modification D'). Les proportions de chaque site dans l'échantillon sont égales à $2x$.

Comme observé dans [51], pour le composé dopé à 8%, l'aimantation mesurée à basse température ($T = 19$ mK) sature au champ $H_s \approx 17$ T. Ce champ correspond au champ critique H_{c2} prédit dans un système où les paramètres D' et J'_c seraient présents partout (chaque site de type Cl(1) étant occupé par un brome) $(D' + 4J'_c)/g\mu_B = 16.5$ T $\approx H_s$. On s'attend à ce que la saturation corresponde à une ouverture du gap, au champ H_s ; en effet, dans le régime gappé il est plus difficile de dépolariser le système, car les excitations correspondantes sont au-dessus du gap. C'est pourquoi la valeur de H_s a permis de fixer le champ H_{c3} correspondant à cette ouverture sur la figure 1.11. Notons que la notion de gap dans un système désordonné a éventuellement une signification statistique : on peut dire qu'il existe un "gap" d'énergie E_g si la grande majorité des excitations se trouvent à $E > E_g$.

1. "Quantum Monte Carlo"

Chapitre 2

Description de l'expérience RMN pour les systèmes étudiés

Ce chapitre constitue (pour les sections 2.1 à 2.4) une introduction très basique à la méthode RMN, qui se limite de plus à son application pour les études présentées dans ce manuscrit ; des introductions plus complètes peuvent être trouvées dans les références [52, 53]. La section 2.5, qui contient la dérivation des expressions théoriques du temps de relaxation T_1 , est technique et peut-être passée en première lecture. Enfin, la section 2.6 donne une brève description des techniques expérimentales employées.

La RMN vise à exciter et détecter le mouvement des spins nucléaires $\vec{I}$ dans un matériau donné, en tirant parti du fait que chaque noyau possède une aimantation nucléaire proportionnelle à $\vec{I}$, interagissant avec le champ magnétique. Nos expériences suivent le schéma habituel d'une expérience de RMN, qui porte sur l'excitation et la détection de l'aimantation nucléaire *totale* constituée par un nombre *macroscopique* de spins présent dans l'échantillon : $\vec{M} = \gamma N \vec{I}$ où N ($\sim 10^{23}$) est le nombre de spins, γ est le *facteur gyromagnétique*, caractéristique du noyau considéré.

2.1 Equations de Bloch. Repère tournant. Relaxation T_1, T_2, T_2^* .

Bien que le spin nucléaire soit un objet quantique, un traitement semi-classique permet dans certaines conditions de décrire le comportement de $\vec{\mathcal{M}}$ lors de l'expérience RMN : il s'agit des *équations de Bloch*. Nous commençons par détailler ces équations ; mais le traitement quantique, nécessaire à une description complète et exacte¹, est utilisé ensuite (on trouvera dans [52, 53], des introductions à ce traitement, incluant le lien avec les équations de Bloch). Le cas le plus simple est celui où les spins $\vec{I}$ sont soumis à un champ magnétique *statique* $\vec{H}_0 = H_0 \vec{u}_z$. Si l'on néglige les effets de relaxation (décrits ultérieurement dans cette section), les équations de Bloch sont les équations classiques du mouvement d'un objet d'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ et de moment cinétique $\vec{\mathcal{M}}/\gamma$:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{M}_x}{dt} &= \gamma(\vec{\mathcal{M}} \times \vec{H}_0)_x \\ \frac{d\mathcal{M}_y}{dt} &= \gamma(\vec{\mathcal{M}} \times \vec{H}_0)_y \\ \frac{d\mathcal{M}_z}{dt} &= 0,\end{aligned}\tag{2.1}$$

ou bien, sous forme vectorielle :

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = \gamma \vec{\mathcal{M}} \times \vec{H}_0.\tag{2.2}$$

Ces équations fournissent la *précession libre* ou *précession de Larmor* des spins nucléaires, c'est à dire leur rotation autour de l'axe défini par le champ magnétique, à une fréquence proportionnelle à l'intensité du champ magnétique :

$$f_0 = \gamma H_0 / 2\pi.\tag{2.3}$$

L'expérience de RMN consiste à appliquer perpendiculairement au champ $\vec{H}_0$ un champ $\vec{H}_1$ tournant. En pratique, il est plus simple expérimentalement d'appliquer un champ oscillant de manière *rectiligne* le long d'un axe perpendiculaire à $\vec{H}_0$, mais on peut décomposer un tel champ en deux champs tournants en sens inverse, dont un seul est résonant avec la transition². Pour cela, on monte une bobine ("bobine RMN" ou "sonde"), directement dans la canne du cryostat, comme montré en figure 2.2. Cette bobine sera utilisée également pour la détection du signal RMN.

La condition de résonance est atteinte si $\vec{H}_1$ tourne à la fréquence f_0 donnée par l'équation (2.3) (qui se situe dans le domaine radio-fréquence/micro-onde). Pour décrire l'effet de $\vec{H}_1$ on se place habituellement dans le "repère tournant",

1. En plus du fait que la description quantique est nécessaire en RMN, elle sera pour nous naturelle dans la description du temps de relaxation T_1 (section 2.5), qui fait appel à l'interaction des spins nucléaires avec des excitations *quantifiées* des spins électroniques, comme les magnons décrits en section 1.4.1.

2. En effet, on décompose $\vec{H}_1 = 2H_1 \cos(\omega_0 t) \vec{u}_x$ en deux composantes tournant en sens inverse : $\vec{H}_1^+ = H_1 \cos(\omega_0 t) \vec{u}_x + H_1 \sin(\omega_0 t) \vec{u}_y$ et $\vec{H}_1^- = H_1 \cos(\omega_0 t) \vec{u}_x - H_1 \sin(\omega_0 t) \vec{u}_y$. Seule l'une de ces deux composantes satisfait la condition de résonance, c'est-à-dire possède des coordonnées fixes dans le repère tournant (voir texte).

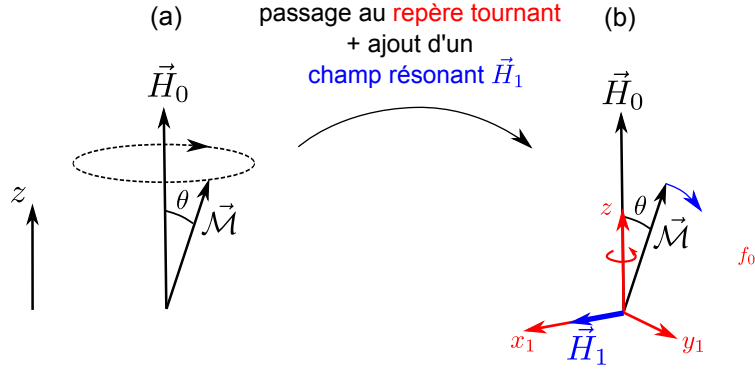


FIGURE 2.1 – (a) Description du mouvement de l'aimantation nucléaire macroscopique $\vec{\mathcal{M}}$ en présence d'un champ statique $\vec{H}_0$; l'aimantation tourne autour du champ à la fréquence $f_0 = \gamma H_0 / 2\pi$: il s'agit de la *précession libre* ou *précession de Larmor*. (b) Définition du repère tournant x_1, y_1, z et du champ d'excitation RMN $\vec{H}_1$ *résonant* : celui-ci suit alors la précession libre, comme le repère tournant, de sorte que les coordonnées de $\vec{H}_1$ dans ce repère sont fixées. Cela permet de faire basculer de manière optimale l'aimantation nucléaire hors de sa position d'équilibre ($d\theta/dt > 0$).

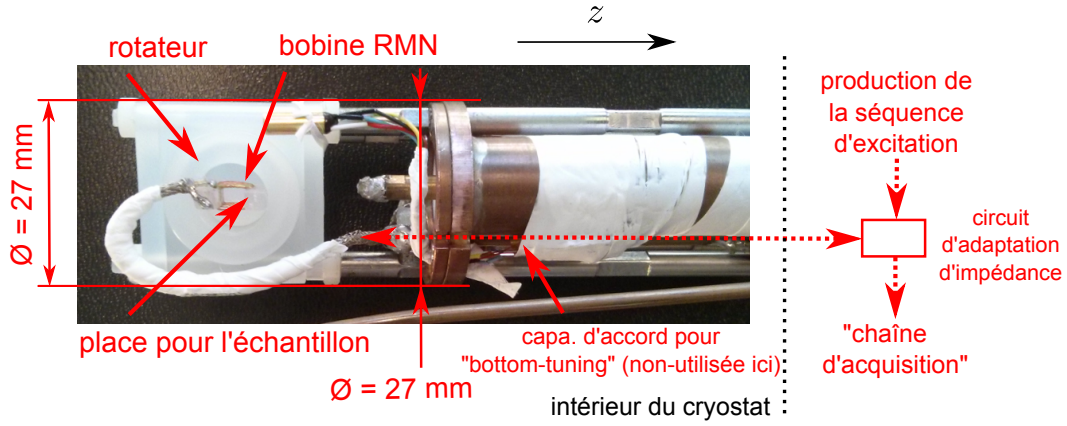


FIGURE 2.2 – Photo de la bobine RMN montée (sans échantillon) à l'extrémité d'une canne de cryostat et schéma du montage servant à réaliser l'excitation et la détection du signal RMN. Sur cette canne, l'échantillon doit être monté sur un rotateur afin de mesurer la dépendance angulaire des spectres. Une fois la canne insérée dans le système réfrigérateur + aimant supraconducteur, le champ $\vec{H}_0$ est appliqué suivant z qui correspond à l'axe de la canne (horizontal sur cette figure). Les flèches pointillées rouges indiquent le chemin par lequel le signal (d'excitation et de détection) est acheminé dans les câbles coaxiaux. La bobine RMN est connectée par un de ces câbles au circuit d'adaptation d'impédance (50Ω) situé au-dessus du réfrigérateur (configuration dite "top-tuning") servant à maximiser le champ $\vec{H}_1$ à une fréquence donnée.

qui "suit" la précession libre des spins nucléaires induite par le champ $\vec{H}_0$ (fig. 2.1). Dans le repère du laboratoire, l'équation du mouvement s'écrit de manière similaire à (2.2), avec un champ total $\vec{H}_0 + \vec{H}_1$:

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = \gamma \vec{\mathcal{M}} \times (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) . \quad (2.4)$$

Passer aux vecteurs définis dans le repère tournant $\vec{\mathcal{M}}'$ et $\vec{H}_1'$, permet de

supprimer le terme lié au champ $\vec{H}_0$ pour ne garder que celui lié à $\vec{H}_1$ [52, 53] :

$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}'}{dt} = \gamma \vec{\mathcal{M}}' \times \vec{H}_1'. \quad (2.5)$$

À la résonance, les coordonnées du champ $\vec{H}_1'$ suivant les axes du repère tournant sont fixées et ne varient pas avec le temps. Un champ $\vec{H}_1$ *résonant*, aura pour effet de faire varier l'angle θ donnant l'inclinaison de l'aimantation nucléaire par rapport au champ statique $\vec{H}_0$ (fig. 2.1), proportionnellement au temps pendant lequel il est appliqué [52, 53]. Typiquement, en RMN, partant de la situation initiale $\theta = 0$ (équilibre thermodynamique, aimantation nucléaire alignée avec le champ $\vec{H}_0$), on applique un 'pulse' de champ $\vec{H}_1$, pendant une courte durée, pour arriver à $\theta = \pi/2$ (*saturation*) ou $\theta = \pi$ (*inversion*). D'après l'équation (2.5), le temps de basculement pour arriver, par exemple, à $\theta = \pi/2$ est inversement proportionnel à l'amplitude du champ $\vec{H}_1$:

$$t_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi}{2\gamma H_1}. \quad (2.6)$$

On appelle pulse " $\pi/2$ " un pulse vérifiant cette condition. Après excitation par un pulse de ce type, pendant un certain temps, l'aimantation nucléaire précesse librement à la fréquence f_0 dans le plan perpendiculaire à $\vec{H}_0$, et peut induire un signal à cette fréquence dans la bobine RMN.

Nous allons maintenant décrire les processus de relaxation, par lesquels l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}'$ retourne après l'excitation RMN à sa valeur d'équilibre thermodynamique $\mathcal{M}_z(\infty)\vec{u}_z$ (dont la valeur doit être éventuellement calculée dans la description quantique).

Pour les composantes transverses de l'aimantation (prises dans le référentiel tournant) $\mathcal{M}'_x, \mathcal{M}'_y$, le retour à la valeur d'équilibre (nulle) s'écrit typiquement :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{M}'_x}{dt} &= -\frac{\mathcal{M}'_x}{T_2} \\ \frac{d\mathcal{M}'_y}{dt} &= -\frac{\mathcal{M}'_y}{T_2}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

où le temps caractéristique T_2 dit *temps de relaxation spin-spin*, reflète le processus fondamental de *décohérence* induite par les interactions entre les spins nucléaires. L'équation 2.7 conduit à une décroissance *exponentielle* des composantes transverses $\mathcal{M}'_{x,y} \propto \exp(-t/T_2)$ ce qui n'est en fait pas toujours valide : en effet on observe des lois de relaxation transverse différentes ($\mathcal{M}'_{x,y} \propto \exp(-(t/T_2)^2)$...) [54]. En plus de cela, dans un système pour lequel il existe une inhomogénéité (ou une distribution) des fréquences de résonance associées à chaque spin (comme c'est le cas dans les systèmes étudiés, ou le champ local est inhomogène comme décrit en section 2.3) le temps caractéristique de décroissance peut-être diminué, et être présent même en l'absence du processus de T_2 . Pour tenir compte de cet effet, on introduit un nouveau temps T_2^* , caractérisant la relaxation "apparente" qui est due à la combinaison de deux processus :

- le processus de T_2 , que l'on vient de décrire, et,
- le déphasage relatif des spins précessant à différentes fréquences, qui conduit également à l'annulation du signal aux temps longs, associé à un temps caractéristique T_{in} .

Cette nouvelle relaxation apparente est dominée par le temps le plus court. On a la relation : $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_{in}$. Pour les études présentées dans ce manuscrit, nous serons dans le cas $T_{in} \ll T_2$ soit $T_2^* = T_{in}$.

Pour la composante longitudinale $\mathcal{M}_z$, le retour à l'équilibre s'écrit :

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z(\infty)}{T_1}, \quad (2.8)$$

où le temps caractéristique T_1 , dit *temps de relaxation spin-réseau* (on parlera aussi du *taux* T_1^{-1}), implique un transfert d'énergie du système de spins nucléaires vers l'environnement "extérieur" (hors spins nucléaires), qui dans les solides est constitué par le "réseau" (électrons, phonons). L'équation (2.8) conduit à une relaxation exponentielle $\propto \exp(-(t/T_1))$ mais la relaxation peut-être composée de plusieurs exponentielles (du fait par exemple de la valeur du spin nucléaire, comme nous le verrons en section 2.5) tout en gardant un temps T_1 caractéristique. Nos mesures de T_1 typiques utilisent soit un pulse " π " d'*inversion* (créant la condition initiale $\mathcal{M}_z(0) = -\mathcal{M}_z(\infty)$), soit un pulse " $\pi/2$ " de *saturation* ($\mathcal{M}_z(0) = 0$) [52, 53]. Après un temps variable t , on mesure $\mathcal{M}_z$ (par FID, ou écho de Hahn, décrits ensuite) ce qui fournit la dépendance expérimentale $\mathcal{M}_z(t)$ (figure 2.3).

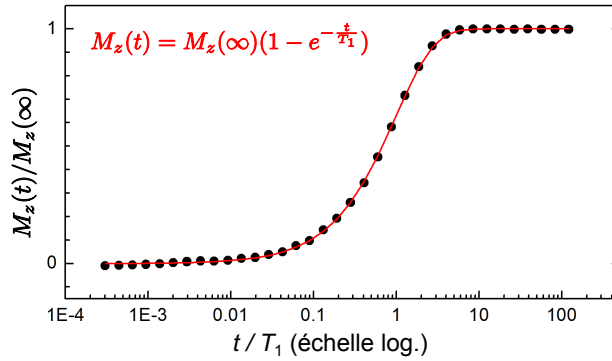


FIGURE 2.3 – Courbe de relaxation T_1 de l'aimantation nucléaire $\mathcal{M}_z(t)$ sur le proton ^1H (spin $I = 1/2$) après saturation par un pulse " $\pi/2$ " ($\mathcal{M}_z(0) \approx 0$) : données expérimentales (cercles pleins) et ajustement par la relaxation théorique, dans ce cas une exponentielle simple (tracé rouge).

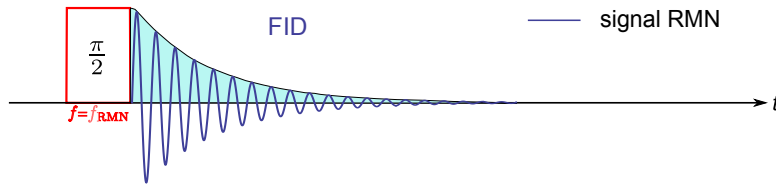


FIGURE 2.4 – Séquence temporelle d'acquisition d'un signal RMN dit 'FID' ("Free Induction Decay") ou de Précession Libre (PL). Pour un pulse d'excitation " $\pi/2$ " (en rouge), on maximise le signal RMN obtenu (bleu) qui correspond à la précession des spins excités dans le plan transverse au champ $\vec{H}_0$. La décroissance aux temps longs peut-être due à différents processus (voir texte).

La séquence RMN la plus simple, appelée FID (de l'anglais "Free Induction Decay"), "Précession Libre" (PL) en français, est montrée en figure 2.4 ; elle consiste

à faire basculer l'aimantation nucléaire d'un certain angle θ hors de la position d'équilibre (typiquement $\theta = \pi/2$ pour avoir le maximum de signal) et à observer la précession libre, pendant le temps T_2^* . Cette séquence de mesure suppose que l'on puisse observer le signal issu de la précession des spins immédiatement après le pulse d'excitation. Expérimentalement, cela est souvent difficile (du fait du temps de réponse de l'électronique, ou bien d'une résonance mécanique de la bobine RMN induite par l'excitation, que l'on appelle 'ringing', qui vient perturber le signal). C'est pourquoi nous avons utilisé une autre séquence dite 'écho de Hahn' [55] ou 'écho de spin' montrée en figure 2.8 ; typiquement, on rajoute un pulse " π " (basculant l'aimantation de 180°) à la suite d'un pulse d'excitation " $\pi/2$ ", ce qui a pour effet de *refocaliser* partiellement les spins nucléaires : on observe une réapparition du signal dite 'écho'. Le temps τ (décrit sur figure 2.8) doit être suffisamment long de sorte que le pulse " π " ne recouvre pas l'écho, ce dernier est alors accessible à la mesure. L'amplitude maximale de l'écho reste sensible au processus de T_2 (pour un T_2 exponentiel, celle ci est $\propto \exp(-2\tau/T_2)$) car l'écho de Hahn n'annule que les effets de l'inhomogénéité *statique* des fréquences de résonance. D'autres séquences plus complexes, pouvant dans certains cas compenser les effets d'interactions entre spins nucléaires, peuvent être trouvées dans [52, 53].

2.2 Déplacement en fréquence (ou "shift") RMN

Dans les systèmes étudiés, le Hamiltonien des spins nucléaires s'écrit comme somme du Hamiltonien lié au champ magnétique appliqué $\hat{\mathcal{H}}_0 = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{H}_0$, et de contributions supplémentaires témoignant d'un couplage avec le 'réseau' :

$$\hat{\mathcal{H}}_n = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{hyp} + \hat{\mathcal{H}}_Q. \quad (2.9)$$

$\hat{\mathcal{H}}_0$ a pour effet de lever la dégénérescence (effet Zeeman) entre les $2I + 1$ niveaux d'énergie nucléaire $I_z = -I, -(I-1), \dots, I$ (figure 2.5). L'énergie associée aux transitions $|\Delta I_z| = 1$ est hf_0 (où $h = 2\pi\hbar$), la fréquence de résonance permettant d'exciter ces transitions est donc f_0 . Dans les études présentées ici, nous serons (sauf mention contraire) dans le cas où le couplage hyperfin $\hat{\mathcal{H}}_{hyp}$ peut être traité au 1^{er} ordre en perturbation et le couplage $\hat{\mathcal{H}}_Q$ peut-être traité au 2^{ème} en perturbation. Après un tel traitement, les fréquences des transitions entre les niveaux d'énergies nucléaires se décomposent comme somme de la fréquence f_0 , et d'un *déplacement* Δf (en anglais, "shift") composé de deux contributions distinctes, contenant chacune une information sur la physique du système étudié :

$$f_{\text{RMN}} = f_0 + \underbrace{\Delta f^{\text{mag}} + \Delta f^Q}_{\Delta f.} \quad (2.10)$$

‘déplacement’

Δf^{mag} est la contribution créée par le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{hyp}$, dit Hamiltonien de *couplage hyperfin*. Cette contribution est discutée ultérieurement. Δf^Q , est la contribution créée par le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_Q$ *présent uniquement si le noyau présente un spin $I > 1/2$* , dit Hamiltonien de *couplage quadrupolaire*, qui couple le spin nucléaire au 'Gradient de Champ Électrique' (GCE) local. Ce couplage quadrupolaire est

discuté en section 3.5, dans la description du spectre RMN de l'azote ($I = 1$). Nous discutons maintenant seulement du couplage hyperfin et donc de la contribution Δf^{mag} .

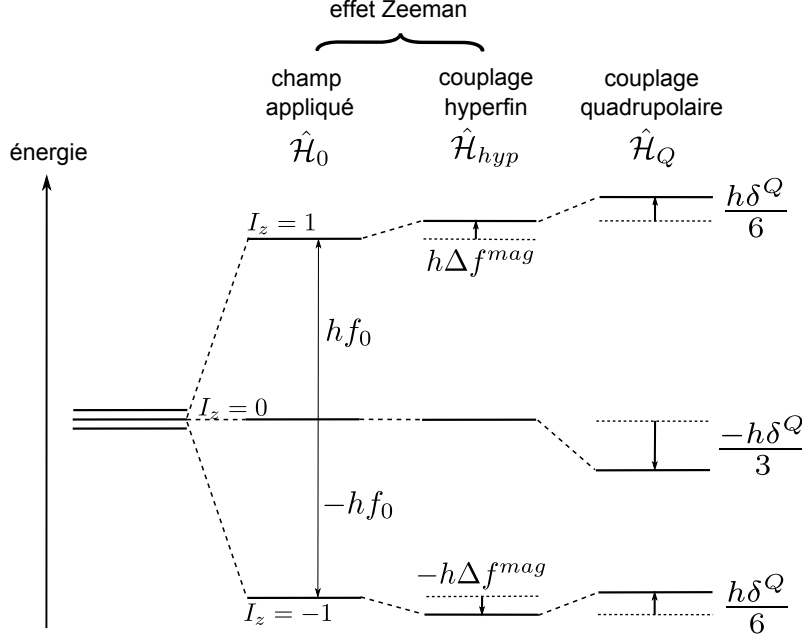


FIGURE 2.5 – Niveaux d'énergie nucléaires pour un spin $I = 1$ (comme pour l'azote ^{14}N) en présence d'un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$, du couplage hyperfin et du couplage quadrupolaire (associés aux Hamiltoniens $\hat{H}_0$, $\hat{H}_{hyp}$ et $\hat{H}_Q$ respectivement). Les niveaux d'énergie sont représentés en supposant $\hat{H}_{hyp}$ suffisamment "faible" devant $\hat{H}_0$ pour être traités au 1^{er} ordre en perturbation, et que $\hat{H}_Q$ peut-être traité au 2^{eme} en perturbation. Le couplage $\hat{H}_Q$ présente uniquement pour $I > 1/2$ est discuté en section 3.5 dans le cas de l'azote.

A. Déplacement hyperfin (Δf^{mag}).

Le Hamiltonien du couplage hyperfin peut s'écrire comme résultant d'un champ magnétique local additionnel (ou "champ hyperfin") $\delta\vec{H}$ au niveau du spin nucléaire $\vec{I}$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{hyp} = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \delta\vec{H}. \quad (2.11)$$

Pour un spin $\vec{S}$ isolé, portant un moment magnétique $\vec{M} = -g\mu_B\vec{S}$, on définit le tenseur de couplage hyperfin A par :

$$\begin{aligned} \delta\vec{H} &= A\vec{M} \\ &= -g\mu_B A\vec{S}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Les mécanismes physiques de couplage hyperfin seront discutés en section 3.2. Dans les systèmes étudiés, nous devons calculer le champ $\delta\vec{H}$ créé par un ensemble de spins électroniques $\vec{S}$ localisés. Ce champ s'obtient en calculant la somme des contributions dues à chaque spin, identifiés par un déplacement dans la maille (vecteur $\vec{m}$) et par un déplacement dans le réseau (vecteur $\vec{r}_0$)¹. Dans

1. On sépare les deux composantes du déplacement total $\vec{r}$

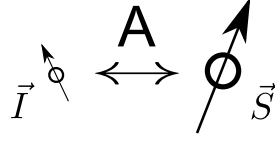


FIGURE 2.6 – Schéma du couplage hyperfin.

DTN, où les moments magnétiques sont localisés sur les ions nickels, $\vec{r}_0$ est un déplacement dans le réseau tétragonal tandis que $\vec{m}$ sélectionne l'ion nickel au 'coin' ou au centre de la maille ($\vec{m} = \vec{0}$ pour le 'coin' et $\vec{m} = \frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2} = \vec{d}$ pour le centre), voir section 1.2. Chacun de ces spins $\vec{S}(\vec{m}, \vec{r}_0)$ produit sa contribution *via* le tenseur de couplage hyperfin $A(\vec{m}, \vec{r}_0)$:

$$\delta\vec{H} = \sum_{\vec{r}_0 \in \text{réseau}} \sum_{\vec{m} \in \text{maille}} A(\vec{m}, \vec{r}_0) \underbrace{(-[g]\mu_B \vec{S}(\vec{m}, \vec{r}_0))}_{\vec{M}(\vec{m}, \vec{r}_0)}, \quad (2.13)$$

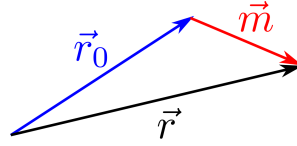


FIGURE 2.7 – Décomposition du déplacement total $\vec{r}$ en un déplacement dans le réseau $\vec{r}_0$ et un déplacement dans la maille $\vec{m}$.

Dans l'expression 2.13, $[g]$ est le *tenseur* reliant le spin au moment magnétique : $\vec{M} = -[g]\mu_B \vec{S}$. Pour DTN, nous prenons le même tenseur $[g]$ dans l'expression (2.13) que dans le Hamiltonien du système donné en section 1.2 ($g_c = g_{\parallel} = 2.26, g_{a,b} = g_{\perp} = 2.34$).

Comme nous l'avons déjà noté, dans les études présentées ici, le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{hyp}$ sera suffisamment faible pour être traité au 1^{er} ordre en perturbation par rapport au Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_0$ (car le champ hyperfin sera typiquement faible : $\delta H \ll H_0$). À ce moment on trouve une composante Δf^{mag} proportionnelle à la projection du champ hyperfin¹ $\delta\vec{H}$ sur la direction z (direction $\vec{u}_{H0}$ du champ appliqué) :

$$\Delta f^{mag} = (\gamma/2\pi) \delta H_z = (\gamma/2\pi) \delta\vec{H} \cdot \vec{u}_{H0}. \quad (2.14)$$

B. Expression du champ local dans l'espace réciproque.

Il sera utile, notamment pour décrire les mécanismes de relaxation T_1 , comme nous le verrons en section 2.5, de réécrire l'équation (2.13) dans l'espace réciproque (dépendance dans le vecteur d'onde $\vec{q}$) :

$$\delta\vec{H} = \sum_{\vec{m} \in \text{maille}} \sum_{\vec{q}} A(\vec{m}, \vec{q}) \underbrace{(-[g]\mu_B \vec{S}(\vec{m}, -\vec{q}))}_{\vec{M}(\vec{m}, -\vec{q})}, \quad (2.15)$$

1. Dans le calcul du champ hyperfin tel que donné par l'expression (2.13) les composantes de chaque spin $\vec{S}$ sont représentées par les valeurs moyennes des observables associés $\langle S^x \rangle, \langle S^y \rangle, \langle S^z \rangle$.

où $A(\vec{m}, \vec{q}) = \sum_{\vec{r}_0} A(\vec{m}, \vec{r}_0) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_0}$ et $\vec{S}(\vec{m}, \vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_0} \vec{S}(\vec{m}, \vec{r}_0) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_0}$ (on a utilisé la relation générale : $\sum_{\vec{r}_0} f(\vec{r}_0)g(\vec{r}_0) = \sum_{\vec{q}} f(\vec{q})g(-\vec{q})$).

Pour la description du T_1 , pour laquelle comptent les *fluctuations* à basse énergie du champ local, nous verrons en section 2.5 que tous les vecteurs d'ondes peuvent intervenir dans l'équation (2.15).

En revanche, pour la description de nos spectres RMN, comme nous verrons en section 2.3, seule compte la composante *statique* du champ local. Quand nous sommes dans la phase saturée $H > H_{c2}$ de DTN, cette composante est créée par la composante homogène des moments magnétiques localisés $\vec{M}(\vec{m}, \vec{q} = \vec{0})$, donc seul les termes $A(\vec{m}, \vec{q} = \vec{0})$ interviennent dans l'expression (2.15). Dans la phase AF, cependant, il sera nécessaire de rajouter les termes liés à l'ordre antiferromagnétique, c'est-à-dire à $\vec{q} = \vec{k}_{AF} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$, en plus des composantes à $\vec{q} = \vec{0}$ (une partie de la composante homogène persistant en phase AF). Nous distinguerons dans la suite les composantes homogènes et AF des tenseurs de couplage hyperfin (comme pour les composantes du moment magnétique $\vec{M}$) par les notations A^h , A^{AF} (comme $\vec{M}^h$, $\vec{M}^{AF}$).

2.3 Spectre RMN. Principe et méthode d'acquisition.

L'acquisition d'un spectre RMN vise à établir la distribution des fréquences f_{RMN} dans l'échantillon.

Pour le proton ($I = 1/2$), seule la contribution due au couplage hyperfin au déplacement Δf est présente dans l'équation (2.10). Il suffit donc pour calculer ce déplacement de remplacer l'expression du champ local (2.13) dans l'équation (2.14). On voit pour les protons que des noyaux situés sur différents sites cristallographiques peuvent avoir différents déplacements RMN soit du fait de la non-équivalence cristallographique des sites (on verra en section 3.2 que, dans ce cas, on attend différents tenseurs A), soit parce que les noyaux sont sensibles *via* le couplage hyperfin à des sites magnétiques différents : nous décrirons l'une ou l'autre de ces situations en disant que les sites sont *non-équivalents pour la RMN*¹.

En plus de cela, il existe dans les échantillons que nous étudions une aimantation macroscopique qui crée par le couplage dipolaire (voir section 3.2) une *distribution du champ* dit démagnétisant². C'est-à-dire que le champ local, donc le déplacement Δf^{mag} , varie (continûment, sur des longueurs macroscopiques) en fonction de la position dans l'échantillon. La forme de raie en résultant est schématisée en figure 2.9, qui montre une portion du spectre attendu dans le cas de deux sites non-équivalents 1 et 2 (dénotés par les raies de différentes couleurs) pour lesquels la différence des déplacements est dominée par des effets autres, plus importants que le champ démagnétisant (en conséquence les raies sont séparées). La forme de raie observée correspond relativement bien à la simulation, comme décrit en section 2.4.

Un élargissement pourrait être également obtenu du fait d'un champ $\vec{H}_0$ inhomogène, mais nous ne sommes pas dans cette situation ($\Delta H_0/H_0 < 10^{-5}$).

1. Nous dirons simplement dans la suite "non-équivalents" pour décrire cette situation.

2. Le plus souvent, ce champ diminue le champ total dans l'échantillon.

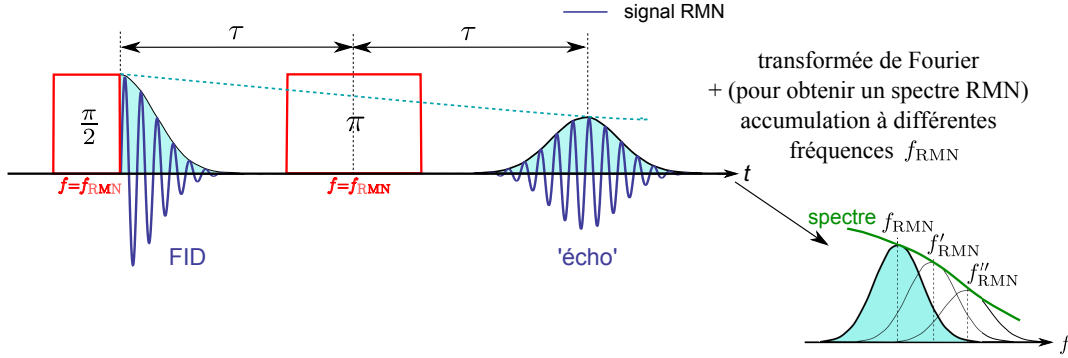


FIGURE 2.8 – Séquence RMN dit ‘écho de Hahn’ et acquisition d’un spectre RMN grâce à cette séquence. L’écho apparaît après un temps 2τ après la fin du pulse d’excitation. La ligne pointillée bleue montre la décroissance, gouvernée par le processus de T_2 , de l’amplitude maximale de l’écho, fonction décroissante du rapport $2\tau/T_2$. Le spectre est obtenu par transformée de Fourier de l’écho et accumulation à différentes fréquences suffisamment rapprochées (voir texte). Dans certaines conditions, la transformée de Fourier peut-être prise simplement sur un FID.

Pour l’acquisition des spectres, nous avons utilisé la séquence montrée en figure (2.8) utilisant l’écho de Hahn. Comme toute séquence de pulses RMN, l’écho de Hahn possède une *largeur d’excitation* sur le spectre, ce qui signifie qu’elle permet également d’exciter (et détecter) des spins situés hors (mais à proximité) de la condition de résonance $= f_{\text{RMN}}$, où f_{RMN} est ici la fréquence d’excitation, commune aux pulses " $\pi/2$ " et " π ". Pour l’écho de Hahn montré en figure 2.8 cette largeur est fixée approximativement par le temps du pulse " π " : $\delta f \sim t_{\pi}^{-1}$ [52, 53]. Ainsi la transformée de Fourier de l’écho obtenu après une séquence " $\pi/2$ "-" π " donne accès à une *portion* du spectre, de largeur δf autour de f_{RMN} ("largeur d’excitation"). Typiquement, on répète plusieurs fois la séquence excitation-détection à une même fréquence f_{RMN} pour obtenir un signal de bonne qualité. On peut répéter ensuite ce processus à *différentes fréquences* avec un pas de fréquence suffisamment petit en comparaison de δf , et sommer les transformées de Fourier obtenues, pour reconstituer l’intégralité du spectre.

2.4 Forme de raie et champ démagnétisant

A. Champ démagnétisant.

Nous montrons ici que l’élargissement asymétrique des raies spectrales observées dans DTN (non dopé) peut-être bien décrit comme un élargissement *inhomogène*¹ lié à la *distribution* du champ démagnétisant. Pour cela, nous calculons la distribution de $H_{d,z}$ (projection du champ démagnétisant $\vec{H}_d$ sur la direction de $\vec{H}_0$). Nos échantillons sont de dimensions identiques et ont de plus tous une forme de prisme rectangulaire ou de ‘pavé’ (figure 2.13) ; pour cette forme, la dépendance spatiale $H_{d,z}(\vec{r})$ a une expression analytique [56]. Partant de cette expression, il est simple d’obtenir numériquement la distribution de $H_{d,z}$ en intégrant sur tout le volume de l’échantillon. Le résultat est montré en figure 2.10,

1. Par opposition à l’élargissement *homogène* non pas créé par une inhomogénéité du champ local mais résultant du temps T_2 fini, créant un élargissement $\sim 1/T_2$, ici négligeable.

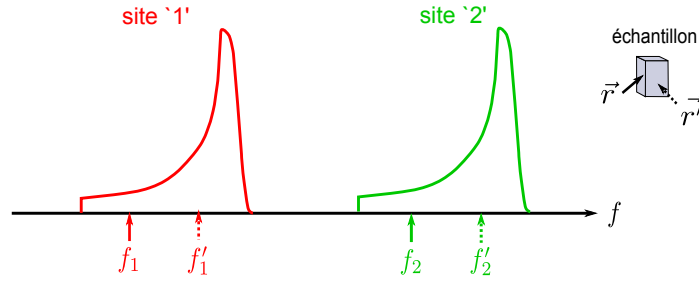


FIGURE 2.9 – Schéma théorique de deux raies du spectre du protons (différentes couleurs), correspondant à deux sites non-équivalents '1' et '2'. La forme de raie correspond à une simulation de l'effet de la variation spatiale du champ démagnétisant à l'intérieur de nos échantillons (voir texte). Les fréquences f_1, f_1' correspondent à deux sites de type '1' localisés dans différentes régions de l'échantillon $\vec{r}, \vec{r}'$. Les fréquences f_2, f_2' correspondent à deux sites de type '2' localisés aux mêmes positions $\vec{r}, \vec{r}'$ pour le site 2.

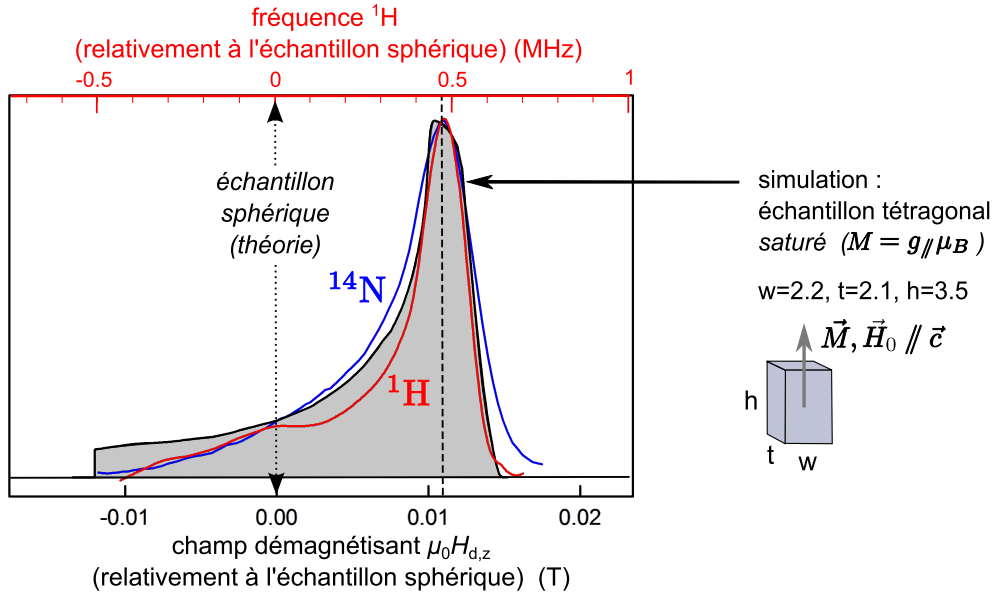


FIGURE 2.10 – Simulation de la distribution de champ démagnétisant, donnant la forme de raie dans DTN dans la phase d'aimantation saturée (grisé), et comparaison aux spectres expérimentaux. Échelle du bas : Valeur du champ démagnétisant $H_{d,z}$ donnée relativement à la valeur obtenue pour *un échantillon sphérique* (champ démagnétisant homogène). Échelle du haut : déplacement en fréquence sur le spectre du proton relativement à la fréquence centrale de la raie spectrale homogène attendue pour un échantillon sphérique (celle-ci, de largeur beaucoup plus faible que dans le cas d'une distribution inhomogène de champ démagnétisant, n'est pas représentée). La raie du proton (rouge) correspond à la partie du spectre associée au site H(1) pour l'orientation optimale dans la dépendance en rotation des spectres en phase saturée, soit $\omega_{gon} = \omega_{gon,0}$ sur la figure 3.6, (voir section 3.4, comme les raies de H(1) sont très bien superposées pour cette orientation, la forme de raie observée doit correspondre à la forme de raie "individuelle" d'un seul site). La raie de l'azote (bleu) correspond à une moyenne sur l'ensemble des raies observées sur le spectre à $H = 12.317$ T, $T = 120$ mK, donné en figure 4.2.

pour les dimensions correspondant à l'ensemble des échantillons étudiés. L'échelle horizontale donne les valeurs relativement à la prédiction pour un échantillon

sphérique, devant présenter un champ démagnétisant *homogène* (distribution de type δ).

La forme de raie issue de cette simulation correspond bien à celle observée sur les spectres expérimentaux mesurés en phase saturée, comme on voit sur la figure 2.10, sur laquelle on a représenté les raies expérimentales (en couleur), positionnées de sorte que leur pic coïncide avec la raie simulée. La discontinuité à basse fréquence présente dans la simulation n'est cependant pas observée sur les spectres expérimentaux, sur lesquels on observe une "queue" de décroissance progressive. Cela peut-être attribué au fait que la forme de nos échantillons ne correspond en fait pas exactement à un prisme rectangulaire. Une autre possibilité est que le champ d'excitation RMN $\vec{H}_1$ varie spatialement à l'intérieur de l'échantillon (ce qui est probable, étant donné que celui-ci remplit une grande partie de l'espace intérieur à la bobine RMN), créant des conditions d'irradiation différentes d'une région de l'échantillon à l'autre, ce qui altère la forme de raie.

Si l'on se concentre sur les raies expérimentales de la figure 2.10, on voit que le pic pour l'azote est un peu plus large que pour le proton. Comme les positions des raies d'azote sont très sensibles à l'orientation *via* le couplage quadrupolaire (section 3.5), nous interprétons cet élargissement comme étant lié à une faible mosaïcité de l'échantillon (variation locale de l'orientation des axes cristallographiques) : $\Delta\theta < 0.1^\circ$.

B. 'Déconvolution' des spectres de l'azote en phase AF (section 4.3).

Lorsque l'on doit analyser des spectres présentant un nombre fini de raies qui se recouvrent fortement, il est convenable de réaliser une 'déconvolution' à partir de la forme de raie, pour remonter aux positions et amplitudes de chacune. C'est ce que nous avons fait pour les spectres de l'azote acquis à $T = 120$ mK et $11.269 \text{ T} < H < 12.317 \text{ T}$, montrés en figure 4.2, pour mener la discussion sur ceux-ci en section 4.3. Le forme de raie correspondant au spectre à 12.317 T (donnée par la courbe bleue en figure 2.10), doit être liée au champ démagnétisant et donc à la composante homogène de $\vec{M}$. Comme la composante homogène varie peu pour $11.269 \text{ T} < H < 12.317 \text{ T}$, la forme de raie donnée en figure 2.10 doit pouvoir être utilisée pour décrire également les spectres à $H = 11.269 \text{ T}$ et $H = 12.217 \text{ T}$. Ce que nous appelons 'déconvolution' dans cette section est en fait un simple ajustement de ces spectres par une somme d'un nombre fini de ces raies dont les positions et amplitudes sont des paramètres libres (figure 2.11).

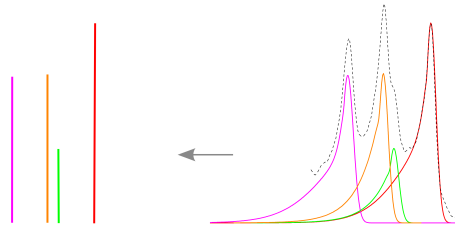


FIGURE 2.11 — Principe de la 'déconvolution' à partir de la forme de raie. On ajuste le spectre (en tirets, à droite) par une somme d'un nombre fini de raies (ici 4) de forme déterminée; les amplitudes et positions étant des paramètres d'ajustement.

2.5 Description théorique du temps de relaxation T_1 dans les systèmes étudiés

Dans les systèmes étudiés, la relaxation T_1 est un processus au cours duquel l'énergie des spins nucléaires est transférée directement aux excitations du système de spins électroniques, comme les magnons décrits en section 1.4. Ce processus est dû aux fluctuations du Hamiltonien de couplage hyperfin $\hat{\mathcal{H}}_{hyp}$ ¹. Nous dérivons ici des expressions générales du T_1 , et donnons le schéma des transitions contribuant au T_1 dans le régime gappé $H > H_{c2}$ de DTN (impliquant 1 spin nucléaire + 1 ou plusieurs magnon(s)).

La relaxation vers l'équilibre est décrite par un jeu d'équations du 1^{er} ordre sur les populations des niveaux d'énergie nucléaire [57]. Pour $I = 1/2$, il y a simplement deux niveaux (une transition), et la relaxation est proportionnelle à $\exp(-t/T_1)$, où $1/T_1 = 2W$, W étant la probabilité de transition. Pour $I > 1/2$, il y a plus d'une transition, et la relaxation est somme de plusieurs exponentielles, mais il restera toujours, dans le cas d'une relaxation purement magnétique, une seule probabilité W caractéristique [58, 59]. Pour calculer W , on utilise l'expression générale (déduite du traitement par perturbation au 1^{er} ordre de l'équation d'évolution de la matrice densité) pour la probabilité de transition entre niveaux discrets, induite par une perturbation dépendant du temps étalée en fréquence [53] :

$$W_{m \leftarrow k} = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{mk}t} \langle \langle m | \hat{\mathcal{H}}_{hyp}(t) | k \rangle \langle k | \hat{\mathcal{H}}_{hyp}(0) | m \rangle \rangle, \quad (2.16)$$

où $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne statistique. En remplaçant le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_{hyp}$ par l'équation (2.11), on obtient :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{RMN}t} \langle \delta H_+(t) \delta H_-(0) \rangle, \quad (2.17)$$

où $\delta H_{\pm} = \delta H_x \pm i\delta H_y$. Pour un couplage hyperfin à un unique spin $\vec{S}$ (comme dans l'équation (2.12)), on déduit de (2.17) une expression faisant apparaître la transformée de Fourier des *fonctions de corrélations spin-spin* :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 g^2 \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{RMN}t} \{ (A_{xz}^2 + A_{yz}^2) \langle S^z(t) S^z(0) \rangle + (A_{xx}^2 + A_{yy}^2) \langle S^x(t) S^x(0) \rangle + (A_{yy}^2 + A_{xy}^2) \langle S^y(t) S^y(0) \rangle \}. \quad (2.18)$$

Pour prendre en compte le couplage à plusieurs spins dans DTN, il est pratique de remplacer l'expression du champ local par l'expression (2.15). Supposer qu'il n'y ait qu'un seul sous-système tétragonal (un atome par maille), revient à négliger la somme sur $\vec{m}$ dans (2.15), pour obtenir (en utilisant la symétrie d'inversion / l'invariance par translation sur le système de spins électroniques) :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \gamma^2 \mu_B^2 \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha=x,y,z} (|A_{x\alpha}(\vec{q})|^2 + |A_{y\alpha}(\vec{q})|^2) g_{\alpha\alpha}^2 S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{RMN}), \quad (2.19)$$

1. Dans le cas général, le processus de T_1 est lié aux fluctuations du Hamiltonien *total* de couplage au réseau $\hat{\mathcal{H}}_{hyp} + \hat{\mathcal{H}}_Q$, mais pour nous la relaxation d'origine quadrupolaire (due aux fluctuations du terme $\mathcal{H}_Q$) est négligeable car induite par les phonons, pratiquement inexistantes à basse température.

$$\text{où } S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{\text{RMN}}t} \langle S^{\alpha}(\vec{q}, t) S^{\alpha}(-\vec{q}, 0) \rangle$$

Le mécanisme de relaxation ainsi décrit, implique un transfert d'énergie $\hbar\omega_{\text{RMN}}$ du réseau (ici les spins électroniques) vers le spin nucléaire. L'énergie $\hbar\omega_{\text{RMN}}$ est faible devant les énergies caractéristiques du réseau, on sonde (comme très souvent en RMN) les fluctuations de celui-ci à *très basse énergie* ($\hbar\omega_{\text{RMN}} \sim 1\mu\text{eV}$). Comme on voit dans l'équation (2.19), la relaxation peut provenir soit des fonctions de corrélation liées aux fluctuations *transverses*, $\alpha = x, y$; soit des fonctions de corrélation liées aux fluctuations *longitudinales*, $\alpha = z$. L'effet de ces fluctuations sur le taux de relaxation T_1^{-1} est *modulé par des termes liés aux couplage hyperfin*. Les mécanismes créant ces fluctuations se décrivent de manière particulièrement simple pour DTN dans le régime gappé $H > H_{c2}$, comme montré en figure 2.12, en terme de transitions impliquant les magnons décrits en section 1.4 [57].

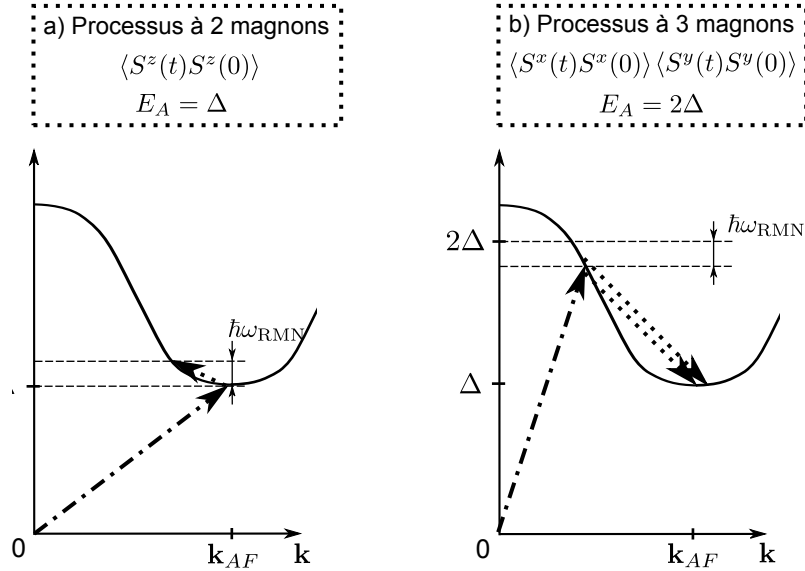


FIGURE 2.12 – Différents processus de relaxation T_1 dans le régime gappé $H > H_{c2}$ de DTN, impliquant le mode de magnons ($S^z = -1$) décrit en section 1.4. Les flèches en tirets-pointillés pointent vers le magnon thermiquement activé incident, les flèches en trait plein indiquent l'énergie du spin nucléaire absorbée (ici agrandie pour la visibilité) et les flèches pointillées pointent vers le (les) magnon(s) sortants. Le processus (a) implique une transition intra-bande $\Delta S^z = 0$. Le processus (b) implique la création de *deux* magnons dans la même bande que le magnon incident, $\Delta S^z = -1$. Les cas représentés correspondent à l'énergie finale minimale, c'est à dire à l'énergie d'activation E_A , qui est différente pour les deux processus.

En utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, il est aussi possible de réécrire (2.19) en faisant apparaître la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique χ'' :

$$T_1^{-1} = k_B T \gamma^2 \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha=x,y,z} (|A_{x\alpha}(\vec{q})|^2 + |A_{y\alpha}(\vec{q})|^2) \frac{\chi''_{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})}{\omega_{\text{RMN}}} . \quad (2.20)$$

Nous discutons maintenant de l'effet sur le T_1 de la présence des deux sous-systèmes tétraonaux (deux atomes par maille), intervenant dans l'expression du champ local (2.15) à travers les termes dépendant de $\vec{m} = \vec{0}$ ou $\vec{d}$. Nous avons

maintenant deux types de fonctions de corrélations, d'une part celles, analogues à celles qui apparaissent dans la formule (2.19), caractérisant les corrélations entres spins au sein d'un même sous-système tétragonal, c'est-à-dire ne gardant que les termes soit $\vec{m} = \vec{0}$, soit $\vec{m} = \vec{d}$:

$$S_{\vec{m}\vec{m}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{\text{RMN}}t} \langle S^{\alpha}(\mathbf{m}, \vec{q}, t) S^{\alpha}(\mathbf{m}, -\vec{q}, 0) \rangle .$$

D'autre part les fonctions caractérisant les corrélations entres spins *appartenant à différents sous-systèmes tétraonaux* :

$$S_{\vec{0}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{\text{RMN}}t} \langle S^{\alpha}(\mathbf{0}, \vec{q}, t) S^{\alpha}(\mathbf{d}, -\vec{q}, 0) \rangle .$$

En prenant en compte l'invariance par translation dans le temps, on trouve $S_{\vec{0}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) = S_{\vec{d}\vec{0}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$. L'expression du taux de relaxation s'écrit maintenant :

$$T_{-1}^{-1} = (T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{0}} + (T_1^{-1})_{\vec{d}\vec{d}} + (T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{d}}, \quad (2.21)$$

où l'on a d'une part les contributions propres à chaque sous-système tétragonal $(T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{0}}$ et $(T_1^{-1})_{\vec{d}\vec{d}}$, et, d'autre part une contribution due à la corrélation entre les deux sous-systèmes tétraonaux $(T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{d}}$. Les premières s'obtiennent comme dans (2.19) en utilisant les fonctions de corrélation $S_{\vec{0}\vec{0}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$, $S_{\vec{d}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$. La contribution de corrélation entre les deux sous-systèmes tétraonaux s'écrit :

$$(T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{d}} = \gamma^2 \mu_B^2 \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\beta=x,y} A_{x\alpha}(\vec{0}, \vec{q}) A_{x\alpha}(\vec{d}, -\vec{q}) g_{\alpha\alpha}^2 S_{\vec{0}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) . \quad (2.22)$$

Pour le Hamiltonien donné par l'équation (1.4), les deux sous-systèmes tétraonaux sont indépendants, car aucun terme d'échange ne les relie. Cela doit faire disparaître les contributions $S_{\vec{0}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$ dans l'équation (2.22) et donc $(T_1^{-1})_{\vec{0}\vec{d}} = 0$.

Si en revanche il existe un terme d'interaction $J_f \vec{S} \cdot \vec{S}'$ comme donné par l'équation (1.5) alors les fonctions $S_{\vec{0}\vec{d}}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$ peuvent devenir non-nulles, donnant lieu à une correction. Cependant celle-ci ne serait importante à prendre en compte que si l'on voulait réaliser des prédictions *quantitatives* (avec les préfacteurs "exacts") du T_1 . Or, dans nos études, nous ne rechercherons pas à déterminer les préfacteurs exacts.

2.6 Techniques expérimentales

Nous décrivons ici brièvement les techniques expérimentales utilisées. La description de l'équipement électronique utilisé pour la RMN telle que nous la pratiquons (RMN "pulsée"), n'est pas l'objet de cette section. Pour cela, nous renvoyons à la référence [60].

Cryogénie. Pour les études aux températures supérieures à l'Hélium 4 pompé, $T > 1.4$ K, nous utilisons un VTI ("Variable Temperature Insert" ou "Insert à Température Variable") dans lequel la régulation thermique peut-être réalisée soit par l'Hélium 4 liquide soumis à différentes puissances de pompage (ce qui permet

d'assurer, suivant la puissance, $1.4 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$), soit en envoyant un flux d'Hélium 4 vaporisé au moyen d'une résistance chauffante (pour assurer $T > 4 \text{ K}$). Le porte-échantillon et la bobine RMN, montrés en figure 2.2, se trouvent à l'extrémité d'une "canne" que l'on insère verticalement dans le VTI.

Pour les études aux très basses températures nous disposons d'un *réfrigérateur à dilution*. La circulation basée sur un mélange des deux isotopes ^3He - ^4He (dans les proportions approximatives 6%-94%) permet d'explorer la gamme $40 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$.

L'intervalle de température $1 \text{ K} < T < 1.4 \text{ K}$ n'est donc pas couvert, mais il n'est pas crucial pour les études que nous rapportons ici.

Aimant supraconducteur (champ statique $\vec{H}_0$). Nous disposons d'un aimant supraconducteur (refroidi à l'Hélium 4, $T = 4 \text{ K}$) qui permet de générer un champ magnétique statique vertical de très bonne homogénéité ($\Delta H_0/H_0 < 10^{-5}$). La gamme habituelle de champ est $0 \text{ T} < H < 15 \text{ T}$, mais on peut travailler à plus haut champ $15 \text{ T} < H < 17 \text{ T}$ en pompant sur le bain d'Hélium à travers la plaque λ pour refroidir le bain et l'aimant à $T = 2.0 \text{ K}$.

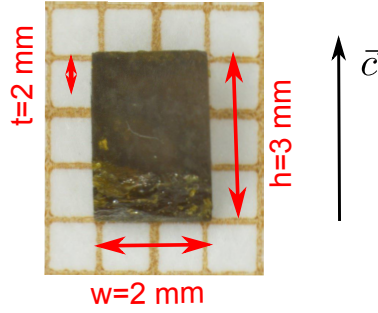


FIGURE 2.13 – Échantillon de DTN dopé à $x = 9 \%$ posé sur du papier millimétré. La forme est approximativement celle d'un prisme rectangulaire (les autres échantillons que l'on a étudié -DTN pur, dopé à 4% ou 13%- ont également cette forme avec des dimensions très proches).

Fixation de l'échantillon. L'échantillon est monté sur son support à l'aide de graisse à vide fluorée (donc sans protons) 'DAIFLOIL 100' (de 'Daikin products'), malléable à température ambiante mais gelant aux températures cryogéniques, ce qui assure la fixation de l'échantillon.

Bobine RMN. La bobine RMN (voir figure 2.2) est en cuivre, enroulée autour de l'échantillon dont elle est typiquement très proche, ce qui permet d'optimiser la détection de la précession des spins dans l'échantillon.

Rotateur (VTI). Dans le VTI (voir 'Cryogénie'), l'échantillon est monté sur un rotateur '1 axe' contrôlable manuellement depuis l'extérieur du cryostat par une vis sans fin, ce qui permet de faire varier l'orientation de l'échantillon. On s'en sert pour l'étude des dépendances en rotation des spectres (section 3).

Thermomètres. Nous avons utilisé des thermomètres commerciaux de la marque 'Lakeshore' adaptés aux utilisations sous champ magnétique (ayant une faible magnétorésistance) : 'Cernox' dans le VTI et 'Rox' (à base d'oxyde de Ru-

thénium) pour les plus basses températures dans le réfrigérateur à dilution.

Croissance des cristaux. Les cristaux de DTN sont obtenus par évaporation d'une solution de thiourée et de chlorure de nickel [25]. Un ajout d'acide bromhydrique permet d'obtenir le composé dopé ([51], "supplementary material"). Nous avons travaillé sur des échantillons ayant une forme de prisme rectangulaire (figure 2.13). On montrera en section 3.4 par l'étude des spectres RMN du proton que le clivage a lieu suivant les plans cristallographiques $(1,1,0)$, $(-1,1,0)$ (qui contiennent tous deux l'axe $\vec{c}$) et $(0,0,1)$ (perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$). Dans notre cas les échantillons sont de plus, après découpe, légèrement allongés suivant l'axe $\vec{c}$.

Chapitre 3

Etude des spectres RMN dans le régime saturé $H > H_{c2}$

Nous décrivons l'étude de la dépendance en rotation des spectres RMN (proton ^1H et azote ^{14}N) dans la "phase d'aimantation saturée" $H > H_{c2}$. Cette étude permet de déterminer des informations sur les couplages hyperfins et, pour l'azote, quadrupolaires. Les informations déterminées dans cette section sont importantes pour les études décrites dans les chapitres suivants, de plus, celles-ci font appel à un certain nombre de définitions données tout au long de ce chapitre. Ces études sont faites à une valeur du champ magnétique $H = 15$ T et à une température $T = 1.5$ K.

3.1 Indexation des sites RMN

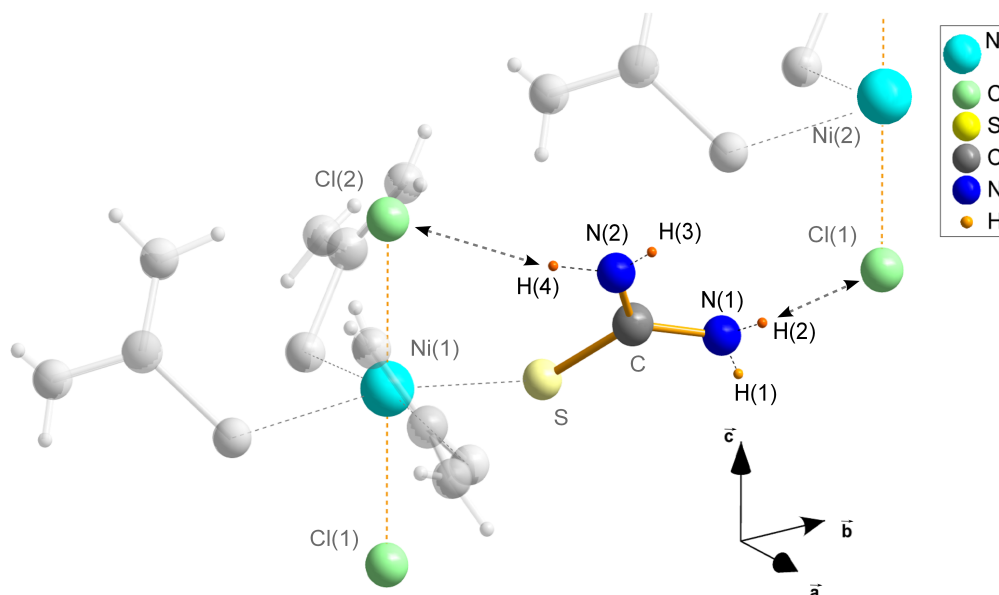


FIGURE 3.1 – Structure de DTN, montrant l’arrangement des molécules de thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ autour de chaque ion nickel, et indexation des sites cristallographiques, dont ceux dont l’observation par RMN est décrite dans ce rapport : 4 protons (H) et 2 azotes (N). Les doubles flèches indiquent les liaisons hydrogène (2 par groupement thiourée).

Nous définissons les sites de RMN par leurs positions dans le réseau, qui ne sont pas uniquement celles résumées sur la figure 3.1. Dans la phase d’ordre AF le nombre de sites à considérer pour la RMN augmente du fait de l’apparition d’une composante antiferromagnétique sur les deux sous-systèmes tétraonaux simples. On montre plus loin qu’il faut indexer les sites dans un système contenant au minimum 4 groupements $\text{NiCl}_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$ obtenus, en partant d’un groupement de référence donné, par l’application, par exemple, des translations de vecteur $\vec{a}$, $\vec{d}$ et $\vec{a} + \vec{d}$ (plus identité) en utilisant le vecteur de la demi-diagonale $\vec{d} = \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$.

Ainsi, les sites d’azote et de protons sont notés respectivement :

$$\begin{cases} \text{N}(i, R_k, \vec{v}) \\ \text{H}(i, R_k, \vec{v}) \end{cases}$$

où i définit la position¹ dans le fragment thiourée, R_k la rotation autour de $\vec{c}$ localisant le site dans un groupement $\text{NiCl}_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$, avec l’indexation : $R_1 \rightarrow 0^\circ$; $R_2 \rightarrow 90^\circ$; $R_3 \rightarrow 180^\circ$; $R_4 \rightarrow 270^\circ$. Enfin $\vec{v}$ désigne un vecteur de translation, nul pour le groupement de référence et sinon parmi : $\vec{a}$, $\vec{d}$, $\vec{a} + \vec{d}$ (ou par les vecteurs obtenus en remplaçant $\vec{a}$ par $\vec{b}$ ou $\vec{c}$).

Le tableau 3.1 résume les distances et angles définis par les sites cristallographiques montrés en figure 3.1.

1. $i = 1$ ou 2 pour l’azote, $i=1,2,3$ ou 4 pour les protons

distances		angles	
	d (Å)		angle (°)
Ni-S	2.46	Cl(2)-Ni(1)-S	96.5
S-C	1.72	Ni(1)-S-C	114.6
C-N(1)	1.32	S-C-N(1)	119.0
C-N(2)	1.32	S-C-N(2)	121.8
N(1)-H(1)	0.90	N(1)-C-N(2)	119.2
N(1)-H(2)	0.71	C-N(1)-H(1)	121.2
N(2)-H(3)	0.85	C-N(1)-H(2)	124.3
N(2)-H(4)	0.96	C-N(2)-H(3)	129.2
H(2)-Cl(1)	2.63	C-N(2)-H(4)	121.2
H(4)-Cl(2)	2.43	N(1)-H(2)-Cl(1)	157.1
Cl(1)-Ni	2.50	N(2)-H(4)-Cl(2)	153.9
Ni-Cl(2)	2.40		
Cl(1)-Cl(2)	4.07		

Tableau 3.1 – Distances (en Å) et angles (en °) dans DTN, d’après les mesures de rayons X à 140 K [24]. Les distances et angles notées en gras indiquent les chemins de super-échange donnant lieu aux interactions magnétiques Heisenberg.

3.2 Couplages des noyaux de RMN, partie magnétique

Nous discutons l’origine des termes de couplage hyperfin intervenant dans l’expression du champ local (2.13), dont la composante statique permet d’estimer la partie magnétique du déplacement RMN. Dans une phase homogène, cette composante s’écrit :

$$\delta\vec{H} = A^h \vec{M}^h \quad \text{où} \quad A^h = \sum_{\vec{r}_0 \in \text{réseau}} \sum_{\vec{m} \in \text{maille}} A(\vec{m}, \vec{r}_0) \quad (3.1)$$

Nous étudions les protons (^1H) et l’azote (^{14}N). L’Annexe B résume leurs propriétés en RMN. Pour l’azote, on ne s’intéresse ici qu’à décrire la partie magnétique du déplacement RMN. Le couplage aux spins provient de deux mécanismes, le couplage dipolaire et le couplage hyperfin transféré :

$$A_{hyp} = A_{dip} + A_{htr} \quad (3.2)$$

Le couplage dipolaire A_{dip} est un couplage de longue distance - on le calcule à partir du modèle des spins localisés sur les ions nickel. Sa formule est donnée simplement en sommant les champs dipolaires provenant des différents sites magnétiques :

$$\delta\vec{H}_{dip} = \sum_{\text{sites Ni}} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{M} \cdot \vec{r}_{Ni \rightarrow I})\vec{r}_{Ni \rightarrow I} - \vec{r}_{Ni \rightarrow I}^2 \vec{M}}{r_{Ni \rightarrow I}^5} \quad (3.3)$$

où $\vec{r}_{Ni \rightarrow I}$ est le vecteur position du noyau (portant un spin $\vec{I}$) sur lequel on réalise la RMN relativement à l’ion nickel considéré. Le tenseur de couplage résultant a la particularité $tr(A_{dip}) = \sum_{\alpha} A_{\alpha\alpha} = 0$. On peut calculer de plus qu’il est symétrique : $A_{\alpha\beta} = A_{\beta\alpha}$. Cette propriété de symétrie du tenseur se retrouve également pour le couplage hyperfin transféré.

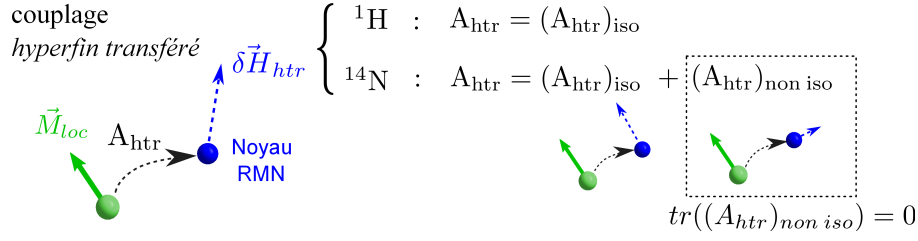


FIGURE 3.2 – Description du mécanisme de couplage hyperfin transféré. La polarisation ($\vec{M}_{\text{loc}}$) se transfère sur les orbitales de valence du site étudié, induisant un champ local RMN $\delta\vec{H}_{\text{htr}}$. Les propriétés du tenseur A_{htr} diffèrent entre les protons (couplage isotrope) et l’azote (présence d’une composante anisotrope).

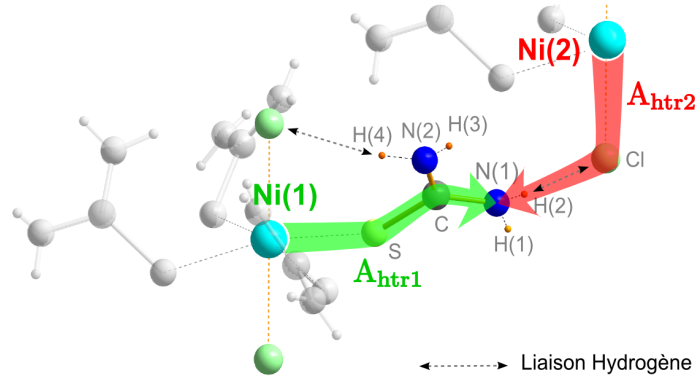


FIGURE 3.3 – Hypothèses de chemins de couplage hyperfin transféré dans la maille élémentaire (illustration pour le site N(1)). Le tenseur A_{htr1} représente le transfert de polarisation depuis le site Ni(1) à travers le fragment thiourée, tandis que le tenseur A_{htr2} représente un transfert venant du site Ni(2) *via* la liaison hydrogène impliquant H(2).

Le couplage hyperfin transféré A_{htr} , dû au transfert de la polarisation magnétique sur les orbitales de valence des sites étudiés, suppose lui un recouvrement des orbitales et décroît rapidement avec la distance. Nous supposons qu’il existe uniquement un transfert depuis un nickel proche, Ni(1) ou Ni(2) défini dans la section précédente, les chemins possibles de transfert de polarisation dans chaque cas étant illustrés en figure 3.3. Pour l’azote N(1) nous aurons besoin de supposer, de plus, en section 4 qu’un seul des deux chemins illustrés en figure 3.3 est à prendre en compte, c’est-à-dire que seulement A_{htr1} ou A_{htr2} est présent. L’azote se différencie des protons par le fait que son couplage hyperfin transféré est à prévoir de type anisotrope du fait de la plus faible symétrie des orbitales de valence -hybrides sp^2 - au niveau des sites d’azote (la symétrie sphérique de l’orbitale s des protons entraînant elle un couplage entièrement isotrope). Il est possible de décomposer de manière unique le tenseur A^h en une composante isotrope et une composante anisotrope en imposant la condition $tr((A^h)_{\text{non iso}}) = 0$. Nous établirons en section 3.5 que pour le site d’azote N(1), la composante isotrope (due au couplage hyperfin transféré) est très importante et domine largement les composantes restantes, anisotropes (dues au couplage hyperfin transféré ou au couplage dipolaire).

3.3 Description du moment magnétique des ions Ni^{2+}

Pour extraire des informations sur les couplages hyperfins à partir de la dépendance en rotation des spectres, il est utile de connaître *a priori* le comportement du moment porté par les sites magnétiques, $\vec{M}$, sous l'effet de cette rotation. Cette réponse n'est pas isotrope du fait du terme d'anisotropie 'easy-plane' DS^z^2 . Nous donnons une description de ce comportement à l'aide d'un modèle simple. On modélise le système en ne retenant que le Hamiltonien composé des termes locaux, que nous avons noté $\hat{\mathcal{H}}_{loc}$ en section 1.2, et dont les énergies propres dans le cas $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$ ont déjà été représentées en fig. 1.7. La diagonalisation du Hamiltonien pour une orientation arbitraire de $\vec{H}_0$ nous fournit l'inclinaison de $\vec{M}$ en fonction de l'inclinaison du champ pour un champ fixé en module $H > H_{c2}$ (comme l'aimantation est supposé saturée, on retient la valeur liée à l'état fondamental). On constate que la présence de l'anisotropie 'easy-plane' tend à faire basculer $\vec{M}$ vers le plan $\vec{a}, \vec{b}$. Dans le cas d'une inclinaison faible du champ, son effet se traduit par une dépendance linéaire de l'angle d'inclinaison de $\vec{M}$ en fonction de l'inclinaison du champ, définie par la pente $\kappa(H) = \frac{\partial \theta_M}{\partial \theta_{H_0}}$, figure 3.4 ,

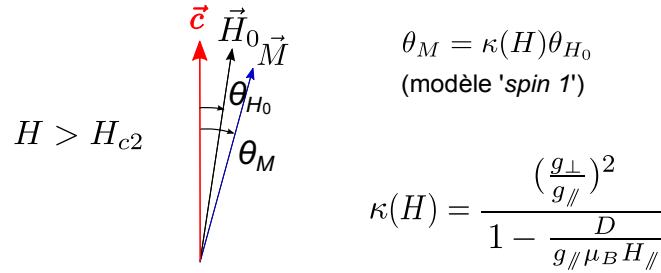


FIGURE 3.4 – Modèle simple décrivant la polarisation des sites magnétiques dans DTN pour $H > H_{c2}$

Dans le cas du champ fortement incliné, la dépendance de θ_M en fonction de θ_{H_0} n'est pas linéaire : Le résultat que l'on a obtenu décrivant le système à $H \simeq 12.3$ T (soit $H \simeq H_{c2}$) est montré dans l'Annexe A. L'analyse de la dépendance en orientation des spectres de l'azote présentée dans la section 3.5 nous a permis de perfectionner la description de θ_M donnée par ce modèle (spin 1 isolé) en définissant un coefficient r_M permettant de diminuer (renormaliser) notre prédiction "locale" afin de simuler les effets des interactions entre spins :

$$\theta_{Mexp} = \theta_{H_0} + r_M (\theta_{Mspin1} - \theta_{H_0}) \quad (3.4)$$

Nous établirons par l'étude de la dépendance en rotation des spectres de l'azote en section 3.5 que $r_M \approx 0.62$. On peut en déduire en particulier une valeur renormalisée de la pente, $\kappa(H) = \frac{\partial \theta_M}{\partial \theta_{H_0}}$, au champ H_{c2} mesuré, $H_{c2} \simeq 12.3$ T :

$$\kappa_{exp}(H = H_{c2}) \approx 1.65$$

3.4 Etude des spectres du proton

A. Nombre de raies RMN

Cas théorique : champ et moments magnétiques des ions Ni^{2+} tous deux parallèles à l'axe de symétrie. Dans le cas où le champ / les moments magnétiques sont

parallèles à l'axe de symétrie $\vec{c}$ du cristal, le seul facteur pouvant rendre différents les déplacements RMN du protons est leur non-équivalence *cristallographique* : voir les sites indiqués H(1), H(2), H(3) et H(4) sur la figure 3.1. Le spectre du protons devrait donc présenter **4 raies** RMN dans la phase saturée.

Cas où champ et moments magnétiques des ions Ni^{2+} sont inclinés par rapport à l'axe de symétrie. Dans le cas où le champ n'est pas parallèle à $\vec{c}$, des protons équivalents du point de vue cristallographique deviennent non-équivalents pour la RMN, du fait de l'inclinaison non nulle des moments magnétiques localisés et du champ, en présence d'un couplage de type anisotrope (typiquement le couplage dipolaire). Exemple : une inclinaison du champ par rapport à l'axe $\vec{c}$ séparera la raie de H(2) en quatre raies correspondants aux sites H(2, R_k), $k = 1, 2, 3, 4$. Le spectre complet du proton doit alors présenter $4 \times 4 = \mathbf{16}$ raies RMN dans la phase saturée.

B. Etude de la dépendance du spectre vis-à-vis de l'orientation en phase saturée

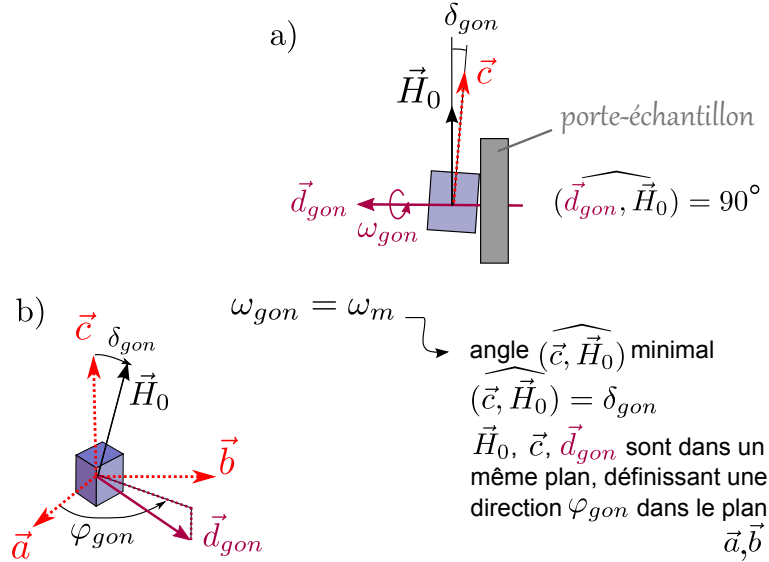


FIGURE 3.5 – Disposition de l'échantillon sur le goniomètre. a) La perpendicularité de l'axe du rotateur par rapport au champ appliqué, $(\vec{d}_{gon}, \vec{H}_0) = 90^\circ$ est une approximation justifiée par le montage du dispositif expérimental. b) l'axe $\vec{c}$ n'est pas parfaitement parallèle au plan de rotation (défauts de la découpe et/ou du positionnement de l'échantillon).

Nous décrivons ici un ajustement réalisé à partir d'une série de spectres du proton avec échantillon monté sur goniomètre ('gon'). L'échantillon a été, préalablement à la rotation, orienté tel que l'on obtienne un champ $\vec{H}_0$ proche de l'axe $\vec{c}$. Nous avons obtenu une série de spectres en faisant varier l'angle du rotateur. Nous présentons ici un ajustement de cette série, en utilisant les positions cristallographiques données dans [24] pour le calcul du couplage dipolaire. La composante dipolaire du couplage étant fixée, nous intégrons comme paramètres libres dans l'ajustement :

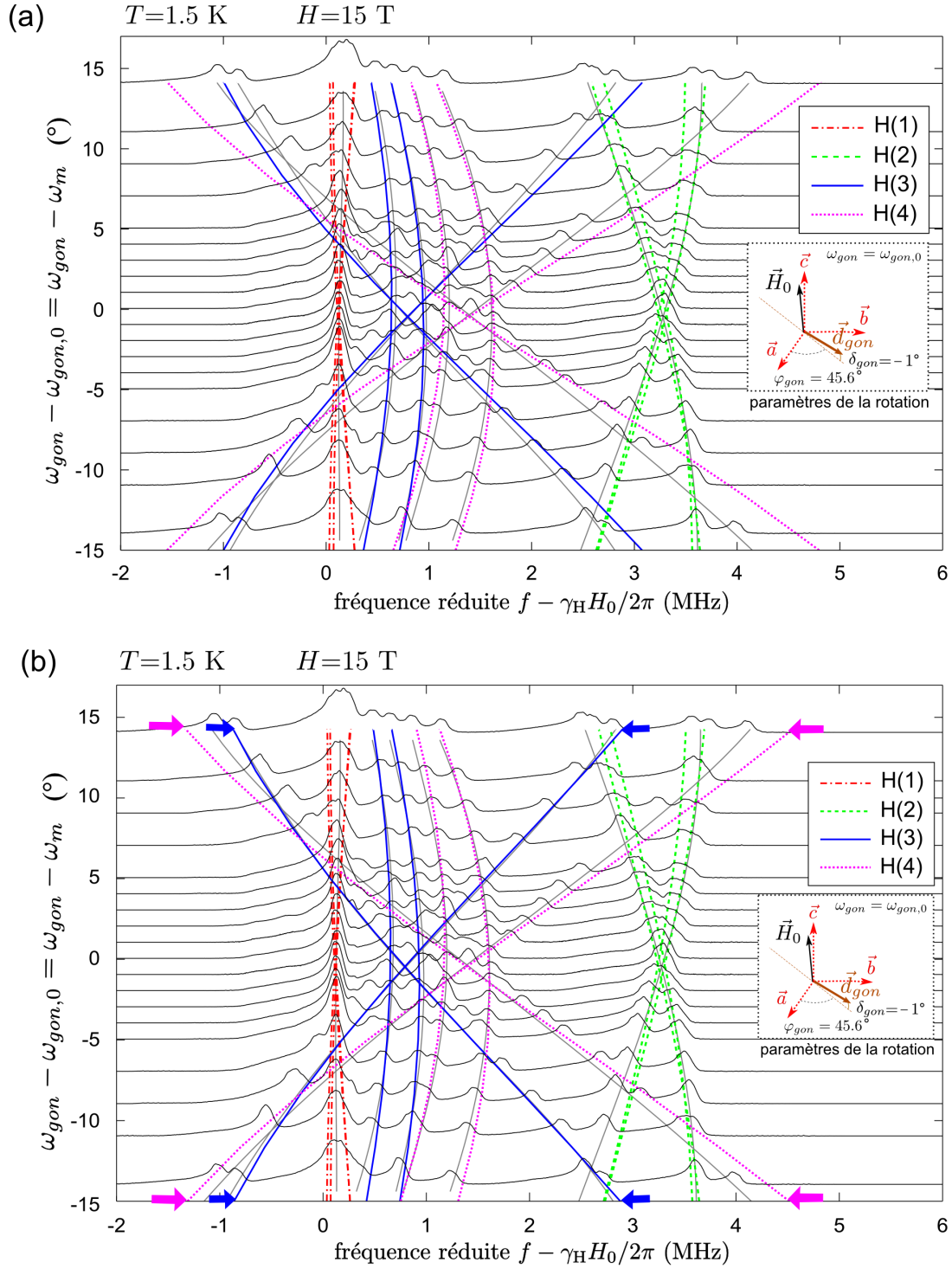


FIGURE 3.6 – (a) Courbes ajustées de la dépendance en rotation des spectres du proton à 15T, 1.5K : les courbes en trait fin gris, indiquant l'évolution des positions des raies sur le spectre, ont été ajustées par les courbes en couleur. (b) Ajustement similaire, avec renormalisation de l'inclinaison de l'aimantation tel que défini par l'équation (3.4), avec la valeur $r_M=0.62$ obtenue en partie 3.5. On voit que l'ajustement du site H(3) est devenu excellent, et que celui du site H(4) est aussi amélioré (lignes dénotées par des flèches)

- la composante isotrope A_{iso}^h (due au couplage hyperfin transféré) pour chaque proton.
- les paramètres liés à la rotation, soit, premièrement, l'orientation $\vec{d}_{gon}$ correspondant à l'axe de rotation, définie dans le repère du cristal par deux angles $(\delta_{gon}, \varphi_{gon})$ (voir figure 3.5) et deuxièmement, la valeur, ω_m , correspondant à l'angle du goniomètre pour lequel l'angle entre le champ magnétique extérieur et l'axe $\vec{c}$ est minimal.

Les résultats sont montrés sur la figure 3.6.a, qui nous suggère l'attribution des différents groupes de raies à des protons distincts. Le meilleur ajustement donne $\varphi_{gon} = 45.6^\circ$, $\delta_{gon} = -1.0^\circ$. La proximité $\varphi_{gon} \approx 45^\circ$ s'explique bien par la disposition de l'échantillon sur le goniomètre, et par le fait que notre échantillon est clivé suivant un plan cristallographique de la famille donnée par les indices de Miller $\{h,k,l\} = \{1,1,0\}$ ¹, voir figure 3.5. On trouve de plus, pour cet ajustement, une correspondance entre ω_m et l'angle du goniomètre $\omega_{gon,0}$ sur lequel la dépendance en rotation des spectres mesurés est centrée approximativement, ce qui peut être justifié qualitativement. En effet, en rapprochant le champ extérieur de l'axe $\vec{c}$ on doit évoluer théoriquement vers un spectre ne présentant plus que 4 raies RMN, d'où un resserrement des raies RMN pour chaque site, bien observé quand on rapproche ω_{gon} de $\omega_{gon,0}$.

La figure 3.6.b montre la comparaison avec un ajustement similaire incluant le facteur r_M de renormalisation de l'inclinaison de l'aimantation déterminé d'après la dépendance en rotation des spectres de l'azote en partie 3.5. Même après introduction du facteur r_M , nous observons sur la figure 3.6 une déviation de certaines raies simulées par rapport aux raies expérimentales. Nous pouvons l'expliquer premièrement par la forte sensibilité du couplage dipolaire à la position des protons, qui n'est pas déterminée précisément dans [24]. De plus, cette détermination a été effectuée en champ nul, or l'application d'un champ peut parfois affecter les positions. Nous avons d'ailleurs montré que des petites modifications de position peuvent optimiser les ajustements. Cependant, étant donné que cela introduit un grand nombre de paramètres libres et que les ajustements sur la figure 3.6.b sont déjà très corrects, nous n'avons pas suivi cette démarche.

Similitudes des raies de H(3) et H(4). On observe que la dépendance en angle $\omega_{gon} - \omega_m$ est faible et quadratique pour la moitié des raies des protons H(3) et H(4), tandis qu'elle est forte et linéaire pour l'autre moitié (figure 3.6). On peut donner une justification qualitative de ceci en considérant l'effet de la symétrie du système sur le tenseur de couplage hyperfin. La démonstration étant assez "technique", nous l'avons placée en Annexe C.1.

3.5 Etude des spectres de l'azote

Nous présentons ici l'étude de la dépendance en rotation des spectres de l'azote, qui nous permet d'établir une valeur expérimentale de différents couplages RMN et de perfectionner notre description du moment magnétique des ions Ni^{2+} en phase saturée en incluant le facteur de renormalisation r_M défini dans la section 3.3. Le noyau d'azote porte un spin $I=1$, et est donc, en plus des

1. Soit (1,1,0), (1,-1,0), (-1,-1,0) ou (-1,1,0).

couplages magnétiques, relié *via* le couplage quadrupolaire au tenseur de gradient de champ électrique local¹ (GCE). On note que celui-ci dépend en premier choix, comme la composante de tenseur de couplage hyperfin *transférée*, des orbitales sp^2 liant l'azote aux autres atomes. Cet environnement électrostatique comme les paramètres du couplage hyperfin doivent obéir aux symétries par rotation autour de l'axe $\vec{c}$ du groupe I_4 ².

A. Hamiltonien du couplage quadrupolaire

Le Hamiltonien du couplage quadrupolaire décrit le couplage entre le moment quadrupolaire du noyau d'azote et l'environnement électrostatique local, représenté par le tenseur gradient de champ électrique ($\{\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\}_{\alpha, \beta}$, où V est le potentiel électrostatique). Le tenseur gradient de champ électrique est symétrique et de trace nulle (par l'équation de Poisson), il peut donc être décrit dans la base (X,Y,Z) de ses axes principaux avec seulement deux paramètres : la valeur maximale du gradient et le paramètre d'asymétrie [52, 53] :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{1}{6} [3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)] , \text{ où } \nu_Q = \frac{3eQ/h}{I(I+1)} \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}, \quad \eta = \frac{\partial^2 V / \partial X^2 - \partial^2 V / \partial Y^2}{\partial^2 V / \partial Z^2} , \quad (3.5)$$

et $Q = \langle I, I_z = I | \sum_i 3z_i^2 - \mathbf{r}_i^2 | I, I_z = I \rangle$ est le moment quadrupolaire du noyau. Pour un environnement constitué uniquement par les orbitales sp^2 , on s'attend à un tenseur axial (soit $\eta = 0$) avec un axe Z perpendiculaire au plan de ces orbitales; cependant nous conservons η dans notre description pour tenir compte des écarts à ce comportement. L'effet principal de $\hat{\mathcal{H}}_Q$ sur les niveaux d'énergies provenant du Hamiltonien Zeeman lié au champ magnétique appliqué $\hat{\mathcal{H}}_0$, est de séparer les fréquences associées aux 2 transitions $I_z = -1 \rightarrow 0$ et $I_z = 0 \rightarrow 1$.

Ainsi le couplage quadrupolaire de l'azote se manifeste par un dédoublement des raies RMN ; pour un spin $I=1$, on prédit une séparation en deux raies *satellites* de fréquences f_+ et f_- . La différence des fréquences $|\delta| = f_+ - f_-$, à laquelle la RMN donne accès, est appelée séparation quadrupolaire.

Pour calculer la séparation quadrupolaire, comme $\hat{\mathcal{H}}_Q \ll \hat{\mathcal{H}}_0$, on utilise la formule suivante obtenue en perturbation valable jusqu'au deuxième ordre (le terme du deuxième ordre étant nul) [61] :

$$\delta^Q = \frac{\nu_Q}{2} [3 \cos^2 \Theta - 1 + \eta \sin^2 \Theta \cos(2\Phi)] , \quad (3.6)$$

où les coordonnées sphériques du champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$ dans le repère XYZ sont décrites par les angles Θ, Φ :

$$\Theta = (\vec{u}_Z, \vec{H}_0) , \quad \Phi = (\vec{u}_X, \vec{H}_{0\perp}) \text{ avec } \vec{H}_{0\perp} = \vec{H}_0 - \vec{H}_0 \cdot \vec{u}_Z$$

On note $\Theta_m = \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}}) \simeq 54.74^\circ$, l'angle dit 'magique', correspondant à $\delta = 0$ (absence de séparation quadrupolaire) pour un tenseur axial.

1. Ce qui est le cas dès que $I > 1/2$.

2. Il est dès lors facile de voir que pour un tenseur A (GCE, ou couplage hyperfin), la rotation d'un site $N(i, R_k) \leftarrow N(i, R_{k+1})$ signifie pour le site correspondant la transformation du tenseur $A \leftarrow A' = R_2 A R_2^{-1}$; où R_2 est la rotation de 90° autour de l'axe $\vec{c}$ du groupe I_4 .

La fréquence moyenne $f_m = \frac{f_+ + f_-}{2}$ est *modifiée au second ordre seulement* par le couplage quadrupolaire, c'est à dire [61] :

$$f_m = f_0 + \Delta f^{mag} + \Delta f_m^Q, \text{ avec :}$$

$$\Delta f_m^Q = \frac{\nu_Q^2}{32f_0} \sin^2 \Theta [3 \cos^2 \Theta + 1 + \frac{2}{3} (3 \cos^2 \Theta - 1) \eta \cos(2\Phi)]$$

$$+ \frac{\eta^2 \nu_Q^2}{72f_0} [1 - 8 \cos^2 \Theta - \frac{21}{4} \cos^2(2\Phi) \sin^4 \Theta]. \quad (3.7)$$

L'effet du couplage quadrupolaire pour chaque site d'azote N(i) (i=1,2), est donc caractérisé par la donnée de $\vec{H}_0$, et de ν_Q , η , ainsi que des paramètres définissant les différents repères XYZ associés aux sites N(i, R_k), que nous nommons $X_k Y_k Z_k$ (k=1,2,3,4). Comme ν_Q , η doivent être identiques¹ pour les différents N(i, R_k) (k=1,2,3,4), seuls changent les paramètres angulaires, soit l'orientation du repère $X_k Y_k Z_k$. On définit celle-ci par rapport aux axes cristallins tel qu'en Annexe C.2, avec les trois angles d'Euler. Avec cette notation, seul change d'un site R_k à l'autre l'angle ψ : en notant les différents angles ψ_k on doit vérifier $\psi_k = \psi_1 + (k-1)\frac{\pi}{2}$. On caractérise finalement l'orientation des axes propres des différents tenseurs gradient de champ électrique pour un site N(i) donné (i=1,2) par ces trois angles d'Euler associés au repère $X_1 Y_1 Z_1$ que nous notons $\psi_1, \theta_Z, \varphi_{XY}$ ².

B. Description des positions des raies spectrales

Pour un site N(i) donné (i=1,2), on définit comme dans la section précédente les axes $X_k Y_k Z_k$ des différents sites N(i, R_k). On remarque que les coordonnées d'un vecteur dans le repère $X_k Y_k Z_k$ se déduisent de ses coordonnées dans le repère $X_1 Y_1 Z_1$ par application sur ce vecteur de la rotation R_k^{-1} , ce du fait de la symétrie I_4 .

Dans le cas théorique $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$, il en découle que le champ magnétique vu dans les différents repères $X_k Y_k Z_k$ ne change pas de coordonnées Θ, Φ . Comme cette symétrie s'applique aussi aux déplacements magnétiques, le couple séparation quadrupolaire / déplacement magnétique, déterminant les positions des raies spectrales, ne peut-être modifié que par un changement de site N(1) $\leftrightarrow$ N(2). On s'attend à observer deux raies par site non-équivalent, soit **4** raies RMN. Cette situation $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$ est néanmoins difficile à obtenir expérimentalement.

On décrit donc la situation expérimentale avec le cas du champ magnétique non aligné avec l'axe $\vec{c}$. A ce moment les rotations R_k^{-1} ne conservent plus la direction du champ $\vec{H}_0$, ce qui entraîne que les sites N(i, R_k) deviennent non équivalents pour le couplage quadrupolaire, à l'instar de ce qui se passe pour les déplacements magnétiques. On s'attend donc à observer **16** raies RMN.

On vérifie bien ce décompte sur le spectre à 15 T, 1.5 K présenté dans la figure 3.9. Nous attribuons ces raies à deux sites que nous nommons provisoirement N_{bf} pour *basse fréquence* et N_{hf} pour *haute fréquence*, tant que leur identification aux sites cristallographiques n'est pas déterminée. Nous expliquons dans la section suivante notamment le déplacement homogène des raies du site N_{hf} par une

1. C'est une conséquence de la symétrie I_4 .

2. L'angle d'Euler φ_{XY} ne doit pas être confondu avec l'angle sphérique φ dans le repère des axes du cristal.

contribution importante de la partie *isotrope* du déplacement hyperfin transféré sur ce site, qui a pour effet d'augmenter les fréquences f_m .

C. Ajustement de la dépendance en rotation

Nous avons mesuré la dépendance en rotation des positions des raies spectrales de l'azote, à $H=15$ T, $T=1.5$ K, représentée sur la figure 3.9, avec les paramètres de la rotation approximativement définis par une étude sur les spectres du proton tout à fait similaire à celle rapportée dans la section 3.4 (données et figures non montrées) :

$$\varphi_{gon} \approx 45^\circ,$$

$$\delta_{gon} : \text{faible} (\lesssim 3^\circ).$$

Les positions des raies mesurées en fonction de l'angle du rotateur pour $-90^\circ < \omega_{gon} - \omega_{gon,0} < 10^\circ$ sont représentées sur la figure 3.9.

Qualitativement, on remarque la convergence des raies quand ω_{gon} se rapproche de $\omega_{gon,0}$ vers la situation théorique dans laquelle 4 raies seulement seraient observées, ce qui corrobore notre affirmation faite à partir des spectres du proton selon laquelle $\omega_{gon,0}$ correspond au passage du champ magnétique au plus proche de l'axe $\vec{c}$.

Paramètres de l'ajustement. Nous cherchons à déterminer d'une part les composantes de couplage hyperfin de l'azote et d'autre part à déterminer le facteur de renormalisation r_M défini en section 3.3. Les paramètres de l'ajustement sont ainsi :

1. Pour les deux sites (N_{bf}/N_{hf}) :
 - (a) Relativement au couplage quadrupolaire : les paramètres $\nu_Q, \eta, \psi_1, \theta_Z, \varphi_{XY}$ définis auparavant, soit 5 paramètres/site.
 - (b) Relativement au couplage magnétique : l'intégralité du tenseur (symétrique) hyperfin A^h , soit 6 paramètres/site.
2. Pour l'orientation de l'échantillon dans le rotateur (paramètres identiques entre N_{bf} et N_{hf}) : la coordonnée δ_{gon} , écart angulaire minimal du champ magnétique par rapport à l'axe $\vec{c}$. Nous fixons φ_{gon} indépendamment d'après les spectres du proton : $\varphi_{gon} = 45^\circ$.
3. Pour l'inclinaison de $\vec{M}$, le paramètre r_M défini dans l'équation (3.4) renormalisant la dépendance $\theta_M - \theta_{H_0}$ obtenue en utilisant le modèle du spin 1 isolé fictif. On fixe par ailleurs le module du moment magnétique $M = g_c \mu_B$ (ce qui semble raisonnable, comme $g_c = 2.26$ et $g_{ab} = 2.34$, la différence est de 3.5%).

Pour que tous ces paramètres puissent être obtenus par ajustement d'une dépendance en rotation mesurée pour *une seule orientation* de l'échantillon sur le goniomètre, la symétrie axiale d'ordre 4 du cristal est importante. Notamment, la convergence de l'ajustement ne serait plus assurée pour des sites sans aucune symétrie, ou ayant une symétrie axiale d'ordre 2 seulement.

Notre ajustement doit minimiser :

$$\chi_{total}^2 = \chi_{bf}^2 + \chi_{hf}^2 ,$$

avec pour chaque terme :

$$\begin{aligned} \chi^2 &= \sum (f_{\pm, sim} - f_{\pm, exp})^2 = \sum \left\{ \left[f_{m, sim} \pm \frac{\delta_{sim}^Q}{2} \right] - \left[f_{m, exp} \pm \frac{\delta_{exp}^Q}{2} \right] \right\}^2 \\ &= \underbrace{2 \sum (f_{m, sim} - f_{m, exp})^2}_{\chi^2(\{f_m\})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum (\delta_{sim}^Q - \delta_{exp}^Q)^2}_{\chi^2(\{\delta^Q\})} . \end{aligned} \quad (3.8)$$

Ainsi nous avons séparé pour chaque site la contribution due aux séparations quadrupolaires δ^Q et celle provenant des fréquences moyennes f_m . Finalement :

$$\chi_{total}^2 = \chi_{bf}^2(\{f_m\}) + \chi_{bf}^2(\{\delta^Q\}) + \chi_{hf}^2(\{f_m\}) + \chi_{hf}^2(\{\delta^Q\}) . \quad (3.9)$$

Cela permet de minimiser d'abord la somme quadrupolaire $\chi_{bf}^2(\{\delta^Q\}) + \chi_{hf}^2(\{\delta^Q\})$ pour obtenir les paramètres du couplage quadrupolaire (1a) et de l'orientation (2). On en déduit les déplacements d'origine quadrupolaires sur les fréquences f_m , qui sont en fait faibles devant les déplacement magnétiques. Ensuite on minimise la contribution $\chi_{bf}^2(\{f_m\}) + \chi_{hf}^2(\{f_m\})$ pour obtenir les tenseurs hyperfins (1b) et le paramètre r_M (3). Cette séparation des différentes contributions à χ_{total}^2 est très importante car elle permet de séparer aussi les sources d'erreur. Par exemple, les déplacements liés aux séparations quadrupolaires étant dominants, le contrôle de l'angle absolu lors de la rotation doit donner une contribution importante aux $\chi^2(\{\delta^Q\})$ et une contribution très faible aux $\chi^2(\{f_m\})$. Cela se voit clairement dans les valeurs des χ^2 obtenues, présentées dans le tableau 3.2.

Elimination de solutions dans un ensemble de solutions équivalentes.

Il existe différentes solutions exactement équivalentes (minimum de χ_{total}^2 , avec une valeur identique). Le tableau 3.3 montre la solution qui a été finalement retenue. La manière d'obtenir les solutions équivalentes à une solution donnée est détaillée dans l'Annexe C.2 : cela consiste à modifier, pour un site donné (N_{bf} ou N_{hf}), simultanément les tenseurs de couplage quadrupolaire et les tenseurs de couplage hyperfin par une transformation géométrique (rotation ou symétrie par rapport à un plan), ainsi qu'éventuellement l'orientation de l'échantillon vis-à-vis du goniomètre (changement du sens de rotation). On note que certains paramètres sont fixés indépendamment du minimum local retenu parmi ces 128 minima, notamment : les paramètres ν_Q , η , A_{cc}^h ainsi que δ_{gon} et r_M . Pour les valeurs, on peut se référer au tableau 3.3, qui détaille l'unique solution trouvée satisfaisant deux critères :

1. L'axe Z du tenseur gradient de champ électrique correspond approximativement pour les deux sites à ce que l'on prédit, d'après les positions cristallographiques, en supposant l'axe Z défini par la perpendiculaire au plan des environnements locaux (positions de C et H) : $\psi_1 = -117^\circ \pm 5^\circ$, $\theta_Z = 55^\circ \pm 5^\circ$.
2. Les composantes A_{ca}^h , A_{cb}^h , qui sont les composantes les mieux déterminées par notre ajustement, sont pour le site N_{bf} proches de la prédiction du

couplage *dipolaire* pour le site cristallographique N(2) (voir tableau 3.3). Il nous semble logique que les composantes anisotropes "résiduelles" dues au couplage hyperfin transféré, soient plus faibles (et donc presque invisibles, laissant la place au couplage dipolaire) pour ce site (N_{bf}), car la valeur de la composante A_{iso} (due uniquement au couplage hyperfin transféré), d'après l'ajustement bien plus faible pour N_{bf} , nous indique un moindre transfert de polarisation depuis le nickel vers l'environnement local de ce site. On retient donc avec cette solution $N_{bf}=N(2)$, $N_{hf}=N(1)$.

$\chi_{bf}^2(\{f_m\}) = 0.9$	$\chi_{hf}^2(\{f_m\}) = 0.6$	$\chi^2(\{f_m\}) = 1.5$
$\chi_{bf}^2(\{\delta^Q\}) = 42.9$	$\chi_{hf}^2(\{\delta^Q\}) = 19.0$	$\chi^2(\{\delta^Q\}) = 61.8$
$\chi_{bf}^2 = 43.8$	$\chi_{hf}^2 = 19.6$	$\chi_{total}^2 = 63.3$

Tableau 3.2 – Valeurs des χ^2 (unité 10^3 KHz^2) obtenus lors de l'ajustement de la dépendance en rotation du spectre de l'azote.

Les valeurs de χ^2 correspondantes sont donnés par le tableau 3.2. On note en particulier la valeur de l'écart-type $\sqrt{\frac{\chi_{total}^2}{n_{exp}}}$ où $n_{exp} = 61$ est le nombre de points expérimentaux ajustés :

$$\sqrt{\frac{\chi_{total}^2}{n_{exp}}} = 32 \text{ KHz}$$

Cela est comparable à la largeur moyenne de raie à mi-hauteur observée (que l'on explique convenablement par le champ démagnétisant, voir section 2.4) : $\langle \text{FWHM} \rangle \approx 30 \text{ KHz}$. Le tableau 3.2 nous montre par ailleurs que la contribution au χ^2 due aux séparations quadrupolaires domine largement la contribution due aux fréquences moyennes f_m . On a :

$$\sqrt{\frac{\chi^2(\{f_m\})}{n_{exp}}} = 5 \text{ KHz}$$

Cette contribution ne contient pas ou très peu d'erreurs liées au contrôle de l'angle absolu, qui affecte essentiellement $\chi^2(\{\delta^Q\})$.

Les courbes ajustées sont montrées sur la figure 3.9. Sur la figure 3.7, nous nous restreignons aux fréquences f_m et montrons les courbes ajustées obtenues en fixant le paramètre r_M à la valeur optimale $r_M=0.62$ et à deux valeurs différentes $r_M=0.35, 0.85$ (et en optimisant les paramètres restants).

Enfin, la figure 3.8 montre les composantes du tenseur hyperfin A_{ca}^h, A_{cb}^h obtenues pour différents ajustements réalisés en fixant d'autres valeurs pour le paramètre r_M . En retenant l'intervalle $r_M = 0.35 - 0.85$ (correspondant au doublement de χ^2), on en déduit une barre d'erreur sur les composantes du tenseur hyperfin inférieure à $\pm 1\%$. On détermine ainsi précisément les composantes pertinentes pour la description des déplacements en phase AF (donnés dans la table 3.3). Notons que sur la figure 3.8 on fait varier r_M entre 0 et 1, ce qui correspond à deux situations extrêmes : pour $r_M = 0$, l'aimantation est alignée avec le champ

magnétique ; pour $r_M = 1$ l'aimantation, plus inclinée, correspond à la prédiction par le modèle du spin 1 isolé.

Nous pouvons fournir une barre d'erreur plus conservatrice sur les couplages A_{ca}^h , A_{cb}^h en considérant seulement la physique à faible angle d'inclinaison, c'est-à-dire en ne retenant que les points obtenus pour $\omega_{gon} - \omega_{gon,0} < 20^\circ$. Dans ce cas là, l'ajustement converge mal mais définit une relation entre les paramètres A_{ca}^h , A_{cb}^h et r_M . En considérant l'intervalle large entre les deux situations extrêmes $r_M = 0 - 1$, nous obtenons une barre d'erreur sur les valeurs *des couplages* A_{ca}^h , A_{cb}^h donnés dans la table 3.3 de $\pm 10\%$.

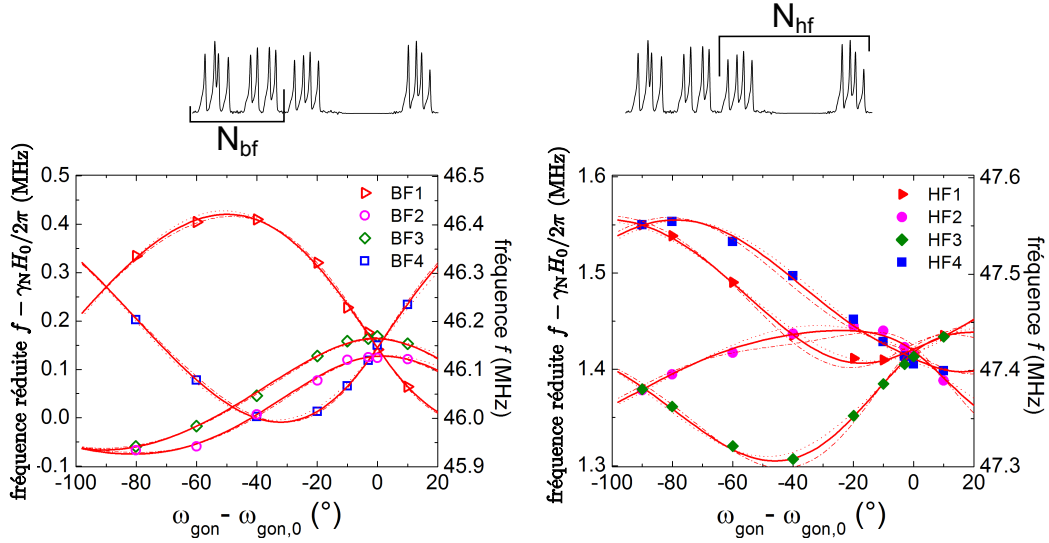


FIGURE 3.7 – Dépendance en rotation des fréquences f_m et ajustements (tracés rouges), pour différentes valeurs du paramètre r_M : le meilleur ajustement, $r_M = 0.62$ est donné par la ligne continue et les autres tracés ont été obtenus en fixant $r_M = 0.35$ (pointillés), $r_M = 0.85$ (traits et pointillés). Dans ces deux derniers cas on a réalisé un ajustement spécifique : r_M étant fixé, les autres paramètres étant libres.

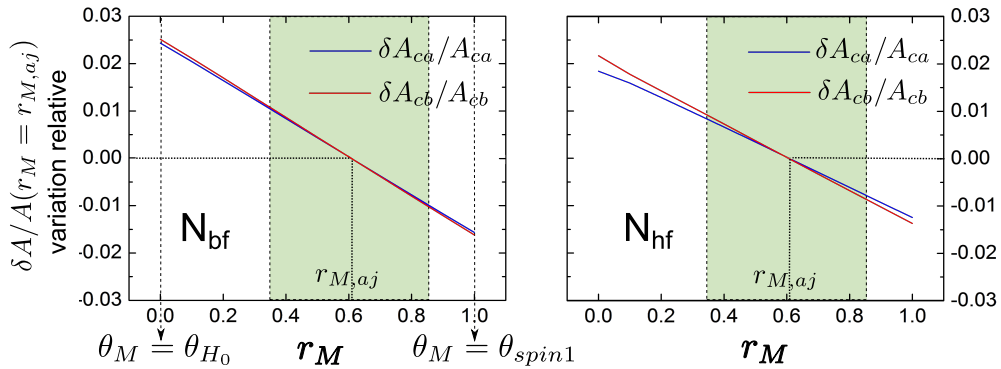


FIGURE 3.8 – Très faible dépendance des composantes A_{ca}^h, A_{cb}^h en fonction du paramètre de renormalisation r_M (définissant l'inclinaison de $\vec{M}$) pour différents ajustements à r_M fixé. La variation relative des composantes par rapport à leur valeurs respectives obtenues pour le meilleur ajustement $r_{M,aj} = 0.62$ dans l'intervalle $r_M = 0.35 - 0.85$ (coloré) est toujours inférieure à 1% .

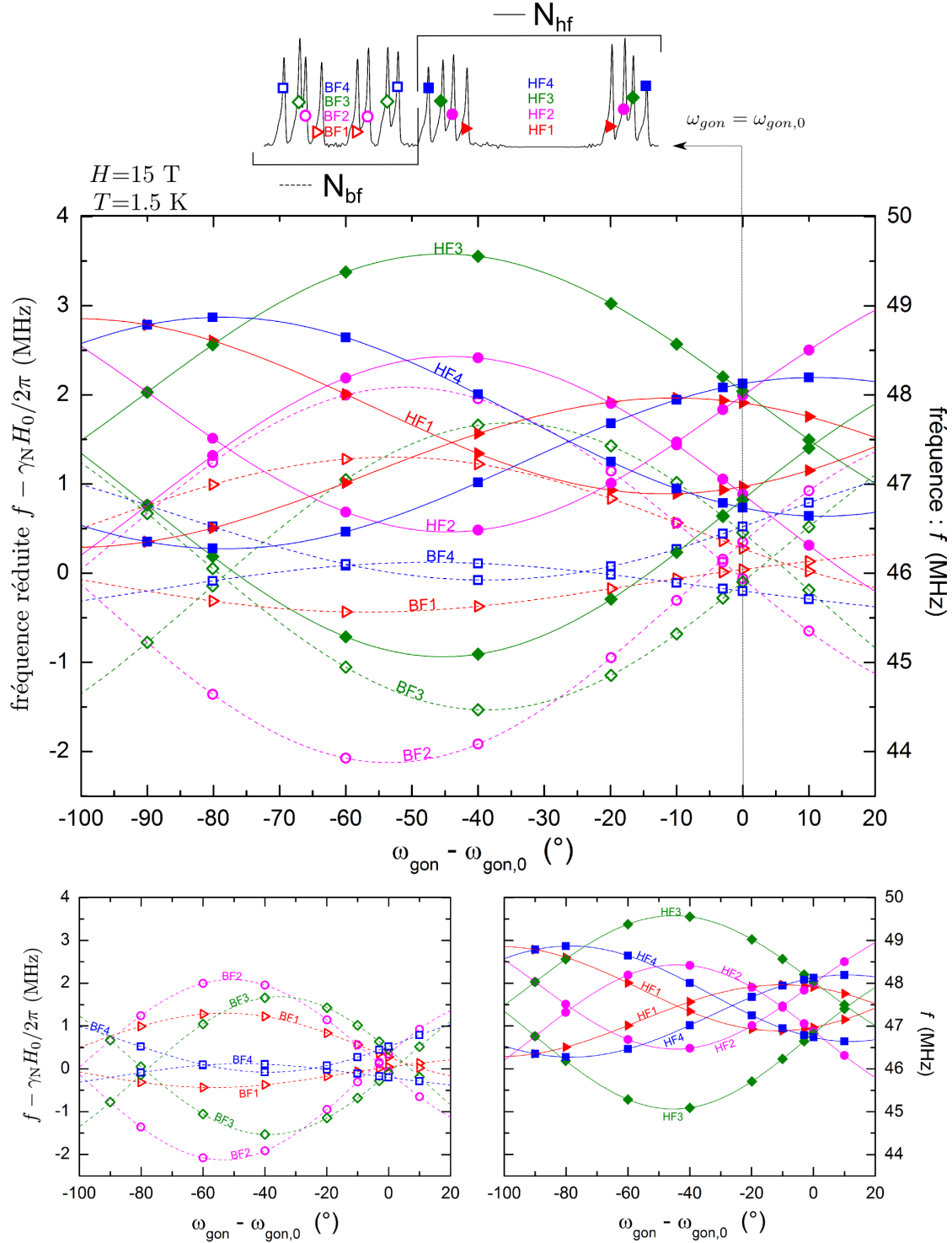


FIGURE 3.9 – Dépendance en rotation et ajustement des positions des raies spectrales de l'azote dans DTN à $H = 15$ T, $T = 1.5$ K, $\omega_{\text{gon},0}$ étant la position du rotateur pour laquelle l'angle entre l'axe $\vec{c}$ et $\vec{H}_0$ est minimal. Les raies sont nommées comme indiqué sur le spectre présent dans la partie supérieure de la figure. Les lignes (tirets pour N_{bf} , traits pleins pour N_{hf}) correspondent à la dépendance calculée pour la solution de l'ajustement décrite dans le texte. La partie inférieure montre les points et l'ajustement séparément pour N_{bf} et N_{hf} (gauche et droite respectivement).

Paramètres du couplage quadrupolaire

N_{bf}	N_{hf}
$\nu_Q = 4.44 \text{ MHz}$	$\nu_Q = 4.87 \text{ MHz}$
$\eta = 0.47$	$\eta = 0.33$
$\psi_1 = -118.6^\circ$	$\psi_1 = -116.4^\circ$
$\varphi_{XY} = 0.29^\circ$	$\varphi_{XY} = 105.9^\circ$
$\theta_Z = 53.1^\circ$	$\theta_Z = 48.4^\circ$

Éléments du tenseur de couplage hyperfin
 unité $\text{mT}\mu_B^{-1}$

N_{bf}	dipolaire sur N(2)	N_{hf}
$A_{iso} = 16.8$	$A_{iso} = 0$	$A_{iso} = 208$
$A_{aa} - A_{iso} = -2.07$	$A_{aa} - A_{iso} = -0.92$	$A_{aa} - A_{iso} = -0.11$
$A_{bb} - A_{iso} = -2.07$	$A_{bb} - A_{iso} = 5.13$	$A_{bb} - A_{iso} = 4.71$
$A_{cc} - A_{iso} = 4.14$	$A_{cc} - A_{iso} = -4.22$	$A_{cc} - A_{iso} = -4.59$
$A_{ab} = 24.2$	$A_{ab} = 27.4$	$A_{ab} = 12.3$
$A_{ca} = 21.2$	$A_{ca} = 22.3$	$A_{ca} = 8.63$
$A_{cb} = 20.6$	$A_{cb} = 24.3$	$A_{cb} = -2.24$

Orientation de l'échantillon sur le goniomètre

$\varphi_{gon} = 45^\circ$ fixé d'après les spectres du proton
$\delta_{gon} = 2^\circ$

Renormalisation de l'inclinaison du moment magnétique r_M

$r_M = 0.62$

Tableau 3.3 – Résultats de l'ajustement de la dépendance en rotation du spectre de l'azote. Les tenseurs de couplage hyperfins obtenus pour N_{bf} , N_{hf} sont comparés, au tenseur calculé du couplage dipolaire sur le site cristallographique N(2) tel que défini en section 3.1. La bonne correspondance des éléments A_{ca} , A_{cb} (imprimés en gras) calculés avec ceux obtenus pour le site N_{bf} nous suggère que $N(2)=N_{bf}$.

D. Conclusion

Notre étude de la dépendance en rotation des spectres de l'azote nous a permis d'associer les sites observés sur le spectre aux sites définis par les positions cristallographiques ($N_{bf}=N(2)$, $N_{hf}=N(1)$), et de déterminer, pour ces deux sites, le tenseur GCE, donnant les séparations quadrupolaires, et les composantes des tenseurs de couplage hyperfin A^h , donnant les déplacements magnétiques Δf^{mag} . Le fait que N_{hf} soit situé à haute fréquence sur nos spectres est lié à sa forte composante isotrope de couplage hyperfin, qui le rend très sensible à la composante du moment magnétique suivant l'axe du champ.

Dans les études qui suivent, l'ajustement des séparations quadrupolaires prises sur *un spectre unique* de l'azote nous permettra d'établir simultanément l'orien-

tation de l'échantillon et la correspondance des paires de raies satellites observées à la rotation R_k définissant le site d'azote. Dans la suite, nous nous placerons dans une situation de *faible désalignement du champ par rapport à l'axe $\vec{c}$* , comme pour le spectre présenté en haut de la figure 3.9, acquis à l'orientation "optimale" dans la dépendance en rotation $\omega_{gon} = \omega_{gon,0}$. Pour ce spectre, l'identification des paires de raies satellites aux sites R_k donne :

$$\begin{aligned} \text{BF1} &\leftrightarrow R_4 ; \text{BF2} \leftrightarrow R_3 ; \text{BF3} \leftrightarrow R_1 ; \text{BF4} \leftrightarrow R_2 \\ \text{HF1} &\leftrightarrow R_2 ; \text{HF2} \leftrightarrow R_1 ; \text{HF3} \leftrightarrow R_3 ; \text{HF4} \leftrightarrow R_4 \end{aligned}$$

Sur spectre comme celui-ci, acquis pour un faible désalignement, on distinguera désormais les raies suivant l'amplitude des séparations quadrupolaires en nommant 'in, $\pm$ ' les paires de raies aux séparations "intermédiaires" et 'out, $\pm$ ' les paires de raies aux séparations "extrêmes" : par exemple, sur la figure 3.9 : BF1 = 'out,-' (séparation extrême de valeur inférieure), BF2 = 'in,-' (séparation intermédiaire de valeur inférieure) BF3 = 'in,+' (séparation intermédiaire de valeur supérieure), BF4 = 'out,+' (séparation extrême de valeur supérieure) - même chose pour les raies HF.

Comme on voit, la rotation $R_3 / 180^\circ$ autour de $\vec{c}$ *échange entre elles les raies appartenant aux séparations intermédiaires et les raies appartenant aux séparations extrêmes* ; les simulations montrent que cela reste valable pour d'autres orientations de l'échantillon (à condition que le désalignement du champ par rapport à l'axe $\vec{c}$ reste faible). Cette propriété sera réutilisée dans l'étude des spectres de l'azote en phase AF en section 4.3 .

Chapitre 4

Etude des spectres RMN dans la phase ordonnée AF

Les spectres RMN permettent d'obtenir des informations relatives à la structure magnétique dans la phase ordonnée AF du composé DTN. La structure magnétique attendue est du type de celle illustrée sur la figure 1.3, en section 1.2, et homogène dans tout le cristal. Nous présentons ici une étude conjuguée des spectres de l'azote (sections 4.3 à 4.6) et des spectres du proton (section 4.7), mesurés dans une région proche du second champ critique $8\text{ T} < H < H_{c2}$ et à température basse devant la température caractéristique de la phase BEC : $T = 120\text{ mK} \sim T_c^{\text{max}}/10$. Cette étude nous a permis de déterminer la dépendance en fonction du champ de l'amplitude de la composante antiferromagnétique (soit de l'amplitude du paramètre d'ordre $M^{\text{AF}}(H)$), et de restreindre les hypothèses concernant son orientation (phase du paramètre d'ordre) dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ sur chaque sous-système tétragonal¹. Ces résultats sont comparés aux résultats d'une étude récente par diffraction de neutrons [33].

1. On considère en effet *a priori* que les composantes AF sur les deux sous-systèmes tétra-gonaux *peuvent* être non-alignées.

4.1 Description du moment magnétique des ions Ni^{2+}

Nous nous plaçons dans le cas du champ parallèle à l'axe $\vec{c}$ et faisons une description de la composante $\vec{M}^{\text{AF}}$ basée sur la même approximation que celle déjà faite en section 1.4.1 dans le cadre de la description par un Hamiltonien XXZ : on exclut l'état local de haute énergie du spin 1 $|S^z = 1\rangle$. Dans ce cas et pour une description locale, le moment localisé sur un site magnétique est défini par la fonction d'onde donnée par une superposition des états $S^z = 0$ et $S^z = -1$:

$$|\psi\rangle = \cos \alpha_s |S_z = -1\rangle + e^{i\varphi} \sin \alpha_s |S_z = 0\rangle \quad (4.1)$$

Le moment $\vec{M}$ défini par la relation (4.1) se décompose en une composante longitudinale et une composante transverse dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ (figure 4.1) dont l'orientation est donnée par l'angle φ . L'ordre AF est lié à la composante transverse (dont l'orientation alterne si l'on remplace par $\varphi' = \varphi + \pi$) tandis que la composante homogène est la composante longitudinale. De (4.1), on déduit ces composantes homogène et AF :

$$\begin{aligned} \frac{M^h}{g_{\parallel} \mu_B} &= \langle -S^z \rangle = \cos \alpha_s \\ \frac{M^{\text{AF}}}{g_{\perp} \mu_B} &= |\langle S^x + iS^y \rangle| = \frac{\sqrt{2}}{2} \sin(2\alpha_s). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le vecteur $\vec{M}$ en résultant est sur une ellipse (figure 4.1) et les composantes vérifient l'équation (4.3).

$$\sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{M^{\text{AF}}}{g_{\perp} \mu_B} \right)^2 + \left(\frac{M^h}{g_{\parallel} \mu_B} - \frac{1}{2} \right)^2} = 1/2. \quad (4.3)$$

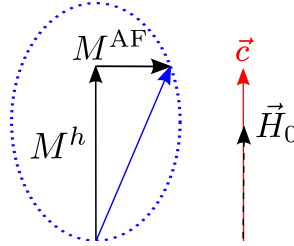


FIGURE 4.1 – Modèle du moment magnétique des ions Ni^{2+} dans la phase antiferromagnétique pour $H < H_{c2}$. La composante antiferromagnétique M^{AF} se développe de manière transverse à la composante homogène M^h .

L'angle φ apparaissant dans la superposition (4.1) donne l'orientation dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$. Dans les sections qui suivent, nous définirons cet angle relativement à l'orientation dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ donnée par le léger désalignement du champ (illustré en Annexe A, figure A.4).

La relation (4.3) fournit une image simple (négligeant les interactions) de la manière dont l'amplitude M^{AF} se développe dans la phase AF quand le champ, et donc la composante homogène M^h , varie. Nos mesures RMN (sections 4.6 à 4.8) indiquent que cette valeur est en fait renormalisée par les interactions entre spins.

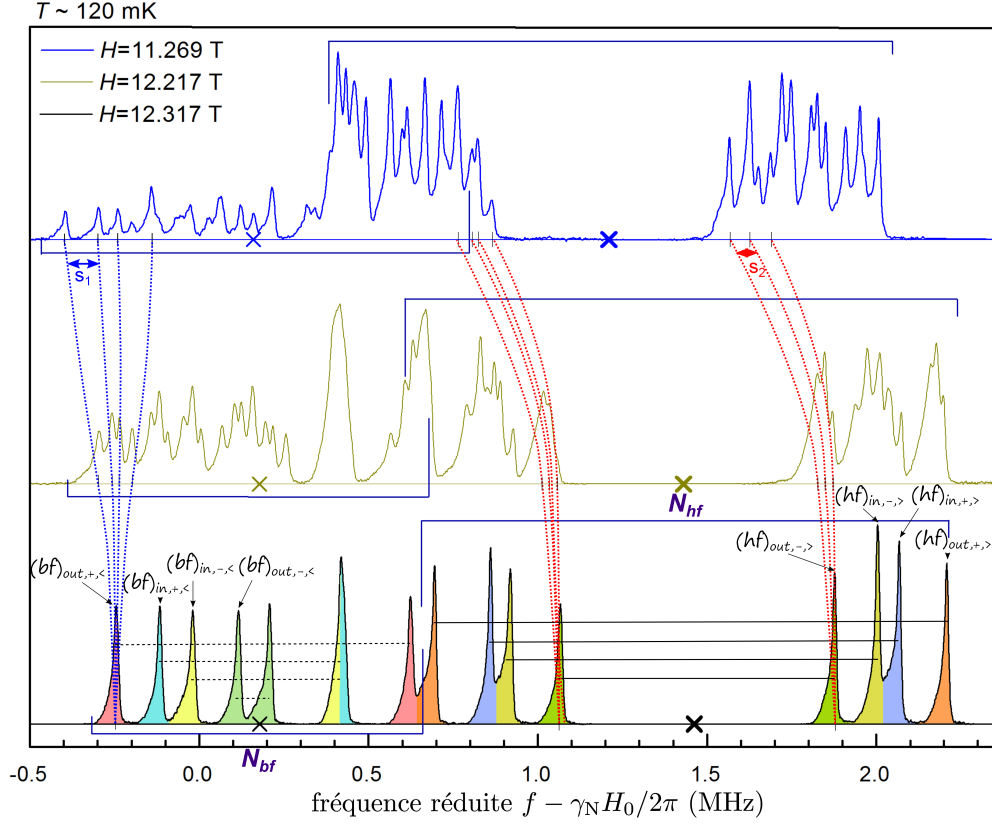


FIGURE 4.2 – Modification des spectres de l’azote dans DTN, en entrant dans la phase BEC. La distinction des deux sites, N_{bf} et N_{hf} , est donnée par les marqueurs suivants : ‘ Γ ’ correspond à la fréquence minimale de N_{hf} et ‘ $\perp$ ’ correspond à la fréquence maximale de N_{bf} . Pour chaque site, les croix indiquent l’abscisse du déplacement moyen, les lignes verticales en pointillés représentent elles des séparations liées au développement du paramètre d’ordre dans la phase AF. La plus faible intensité des raies N_{bf} résulte de la séquence d’acquisition du spectre utilisée, comme expliqué en section 4.3. Les séparations notées s_1 et s_2 en particulier ont été mesurées aussi pour des valeurs du champ non représentées ici. Nous avons indiqué sur le spectre à 12.317 T : les séparations quadrupolaires (tracés horizontaux) et le nom attribué aux raies RMN avant scission dans la phase AF (les raies indiquées soit les satellites basse fréquence de N_{bf} et les satellites haute fréquence de N_{hf} , correspondent à la moitié des raies pour chaque site, nommées dans l’ordre croissant des séparations quadrupolaires : ‘out,-’, ‘in,-’, ‘in,+’, ‘out,+’). L’ajustement des séparations quadrupolaires indiquées donne l’orientation du champ magnétique extérieur dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$: $\varphi_{H_0} = 66.5^\circ$ et son inclinaison par rapport à l’axe $\vec{c}$: $\theta_{H_0} = 3^\circ$.

4.2 Séparation des raies en 4 et ordre antiferromagnétique.

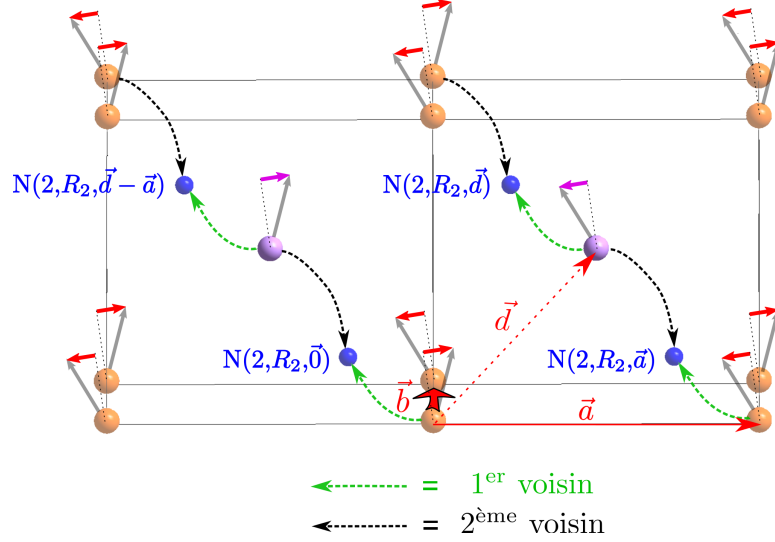


FIGURE 4.3 – Description des environnements magnétiques locaux donnant les sites non-équivalents (pour la RMN) dans la phase ordonnée AF, illustrés avec quatre sites appartenant au groupe $N(2, R_2)$ et dans le cas où les composantes AF sont alignées sur les deux sous-systèmes tétraonaux.

Comme on voit sur la figure 4.2, au fur et à mesure que l'on progresse dans la phase AF, les raies de l'azote séparées par le couplage quadrupolaire semblent se diviser en 4 (nombre de raies se divisant à partir de la raie de N_{bf} sur la figure 4.2). Nous expliquons ici la raison de cette séparation en 4 en faisant l'hypothèse que les deux sous-systèmes tétraonaux sont alignés, de sorte que la composante AF n'a que deux valeurs possibles : $\pm \vec{M}^{AF}$. Considérons l'environnement magnétique formé seulement des deux premiers voisins sur les sites, par exemple, sur les sites $N(2, R_2, \vec{v})$ donnés par les translations $\vec{v} = \vec{0}, \vec{d}, \vec{a}, \vec{d} - \vec{a}$ (montrés sur la figure 4.3). On a :

vecteur de translation	1 ^{er} voisin	/	2 ^{ème} voisin
$\vec{0}$	+	/	+
$\vec{d}$	-	/	+
$\vec{d} - \vec{a}$	+	/	-
$\vec{a}$	-	/	-

On met en évidence quatre environnements magnétiques différents impliquant les deux sous-systèmes tétraonaux simples. Le couplage du noyau RMN, via le tenseur hyperfin, à des sites présents sur ces deux différents sous-systèmes tétraonaux, répercute cette propriété dans le cas général sur le déplacement Δf , d'où l'apparition de 4 raies.

On s'attend à ce que la structure du spectre en résultant soit assez simple comme montré en figure 4.4. En effet nous établirons en section 4.4 que le déplacement d'origine magnétique total (pour l'azote, le déplacement quadrupolaire

reste présent mais on suppose qu'il ne varie pas) se décompose en deux termes dûs respectivement aux composantes homogène et AF :

$$\Delta f^{mag} = \Delta f^h + \Delta f^{AF}, \quad (4.4)$$

où Δf^{AF} , dépendant linéairement des composantes $\pm \vec{M}^{AF}$, doit changer simplement de signe lorsque l'on passe de la raie associée à l'environnement (1^{er} voisin/2^{ème} voisin) $+/+$ à la raie associée à l'environnement $-/-$ d'une part ; et de même lorsque l'on change l'environnement de $+/-$ à $-/+$ d'autre part (figure 4.4).

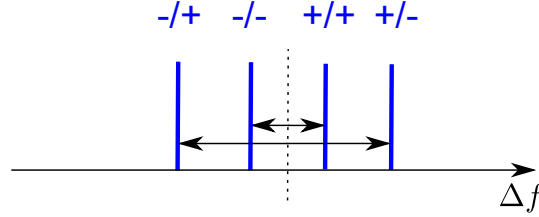


FIGURE 4.4 – Structure des raies RMN en présence d'une composante AF, émanant des quatre différents environnements montrés en figure 4.3.

4.3 Description du spectre RMN de l'azote

Nous commençons par étudier les spectres de l'azote dans la phase AF mesurés à $T = 120 \text{ mK} \sim T_c^{\max}/10$, présentés en figure 4.2. Les spectres sont étudiés à proximité¹ de H_{c2} , afin de limiter le recouvrement des raies dû au développement du paramètre d'ordre, ce qui permet de réaliser leur attribution plus simplement.

Accès au paramètre d'ordre (M^{AF}) par la séparation des raies. Un premier examen des positions des raies nous permet de favoriser l'hypothèse d'une variation de l'amplitude M^{AF} du paramètre d'ordre avec le champ, et non des orientations dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$; un examen plus détaillé dans les sections suivantes (sections 4.4 à 4.6) nous permettra de proposer une évaluation de la dépendance de M^{AF} en fonction du champ, et des hypothèses concernant les orientations, que nous confronterons (section 4.7) aux spectres du proton.

Nous avons extrait des spectres à 12.217 T et 11.269 T montrés en figure 4.2 les positions et amplitudes de certaines raies. Pour cela, on considère simplement qu'une région donnée du spectre correspond à une somme finie de raies dont la forme peut-être prise d'après le spectre 12.317 T ; les positions et amplitudes peuvent alors être déterminées par un ajustement, comme expliqué en section 2.4.

Dans l'hypothèse d'une variation de l'amplitude du paramètre d'ordre M^{AF} seulement avec le champ, et non des orientations, on doit observer une expansion uniforme des séparations quand on diminue le champ en rentrant dans la phase AF (comme on le verra dans l'expression des déplacements donnée en section 4.4). Nous avons cherché à le vérifier en "regroupant" les raies en groupes de 4 au sein desquels on doit pouvoir observer les séparations provenant de l'aimantation antiferromagnétique, comme prédit par le raisonnement donné en section précédente.

1. On remarque qu'à cette température, le second champ critique correspond approximativement à sa limite à température nulle : $H_{c2}(120 \text{ mK}) \approx H_{c2}(T \rightarrow 0)$.

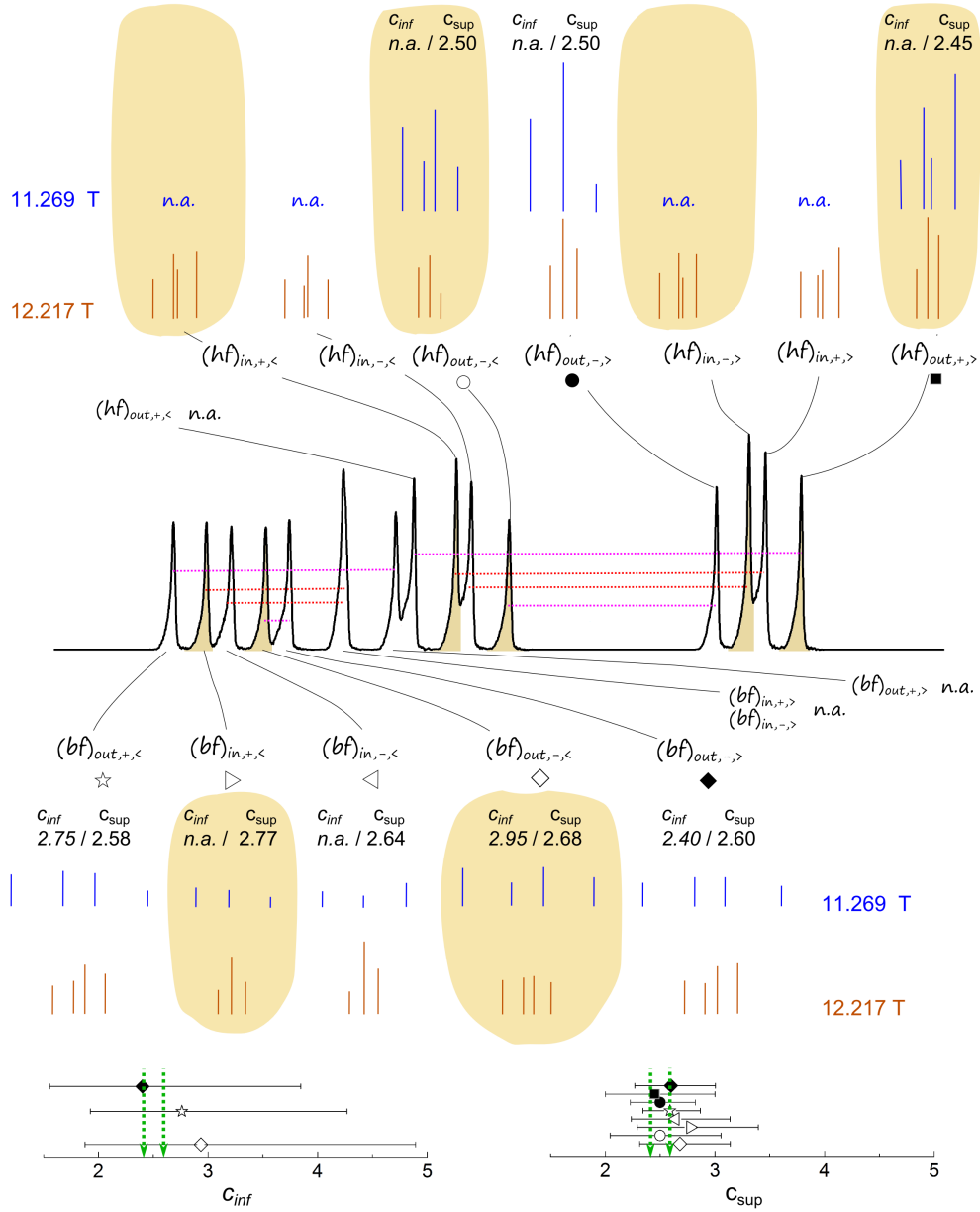


FIGURE 4.5 – Séparations et amplitudes des raies de l'azote dans la phase AF, extraites des spectres montrés en figure 4.2. Pour chaque raie originale du spectre à 12.317 T les lignes verticales représentent à 12.217 T, et à 11.269 T la séparation des raies (pas leur position). L'échelle verticale est reliée à l'amplitude des raies après déconvolution. Pour certaines raies, dénotées par "n.a.", les positions/séparations fiables n'ont pu être déterminées (voir texte). On distingue deux séparations suivant leur valeur : une séparation minimale (interne) et une séparation maximale (externe). On a représenté les ratios c_{int}, c_{ext} donnant respectivement l'expansion de la séparation minimale et l'expansion de la séparation maximale quand on passe de 12.217 T à 11.269 T, voir graphes en bas de figure, sur lesquels les symboles indiquent les raies originales à 12.317 T. Les flèches pointillées vertes indiquent l'intervalle $c_{int/ext} = 2.5 \pm 0.1$ contenant les valeurs obtenues d'après l'ajustement réalisé en section 4.6. Les raies n'ayant pu être attribuées ne sont pas présentées sur cette figure.

Sur la figure 4.5, qui présente le résultat de notre attribution des raies, ces groupes sont artificiellement séparés pour la lisibilité. Comme on le voit, il a été possible de mettre en correspondance de manière satisfaisante la majorité des raies du site basse fréquence, ce qui encourage l'hypothèse d'une augmentation de l'amplitude M^{AF} et non des orientations dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$. Cependant pour le site haute fréquence, l'attribution fut plus difficile. On voit en effet que les raies 'in' du site hf à 11.269 T notées "n.a." *n'ont pu être attribuées* de manière satisfaisante, ce qui peut-être dû à plusieurs effets :

- Dans ces régions, le regroupement est rendu difficile car il y a recouvrement des raies appartenant aux différents groupes. Or un recouvrement proche de raies peut altérer leur intensités pour la séquence d'acquisition des spectres RMN utilisée (par écho de Hahn, décrit en section 2.3). Certaines raies ont pu 'disparaître' ou au contraire voir leur intensité augmentée, rendant difficile l'attribution.
- Le tenseur Gradient de Champ Électrique lié à l'environnement électrostatique local de l'azote, affectant les séparations quadrupolaires (comme expliqué en section 1.3.4), est peut-être un peu altéré dans la phase AF du fait d'un mouvement des molécules de thiourée, en effet, des effets magnéto-électriques ont déjà été observés dans DTN dans cette région [62].
- On voit, sur la figure 4.5, que la structure formée par les raies émanant des deux satellites quadrupolaires du site haute fréquence, $(hf)_{out,-,<}$ et $(hf)_{out,-,>}$ au champ 11.269 T est légèrement différente : on distingue 4 raies apparentes pour le groupe provenant du satellite basse fréquence '<', contre 3 raies apparentes pour le groupe haute fréquence '>' (on n'a pas de séparation interne dans ce groupe). Cette dissymétrie peut-être reproduite dans le calcul des positions, pour ces raies comme pour les autres raies du site haute fréquence ('in, $\pm$ ' et 'out,+'), si l'on prend en compte dans le calcul des séparations quadrupolaires δ^Q *la modification de l'orientation du champ magnétique local*, due au couplage hyperfin à la composante transverse¹ $\vec{M}^{\text{AF}}$. Dans notre cas, il est suffisant pour ce calcul de traiter la *somme* des Hamiltoniens quadrupolaires et hyperfins ($\hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{hyp}$) au deuxième ordre en perturbation. Alors, les termes où apparaissent des produits du type $\hat{\mathcal{H}}_Q \hat{\mathcal{H}}_{hyp}$ expliquent la dissymétrie. Cet effet, qui ne vaut que pour le site haute fréquence N_{hf} (possédant une forte composante isotrope de couplage hyperfin A_{iso}), n'a pas été considéré au moment de l'attribution des raies, ce qui peut expliquer qu'il nous manque les raies "n.a.". Sa prise en compte ne change toutefois pas les conclusions auxquelles nous parvenons dans ce chapitre (section 4.8).

Intensité des raies. On remarque qu'il y a diminution des *intensités* des raies associées au site N_{bf} en comparaison de celles du site N_{hf} à mesure que l'on rentre dans la phase ordonnée AF. Cela peut s'expliquer simplement par la différence des temps de relaxation des deux sites : $T_1^{\text{bf}} > T_1^{\text{hf}}$. En effet, dans notre acquisition du spectre par écho de Hahn (voir section 2.3), deux applications successives du pulse d'excitation sont séparées d'un temps t_{rep} . Pour N_{bf} , nous avons $T_1^{\text{bf}} \gg t_{rep}$.

1. Cette composante crée un champ local transverse $\delta H^{\text{AF}} \propto A_{iso} M^{\text{AF}}$, où A_{iso} est la composante isotrope, due au couplage hyperfin transféré, déterminée en section 3.5

Cela entraîne pour ce site que l'aimantation nucléaire précessant après le pulse d'excitation " $\pi/2$ ", donc le signal RMN, est d'amplitude bien plus faible que la valeur obtenue lorsque l'on attend la relaxation complète entre deux répétitions (c'est-à-dire : $\mathcal{M}_{x,y}(0^+) = \mathcal{M}_z(t_{rep}) \ll \mathcal{M}_z(\infty)$).

Similitude des séparations au sein des groupes de raies 'in' ou 'out'.

Nous expliquons maintenant la propriété suivante bien visible sur le spectre à 12.217 T : ces séparations semblent être similaires au sein des groupes de raies issus des raies de type 'in' d'une part et ceux issus des raies de type 'out' d'autre part¹, comme on peut le constater sur la figure 4.5. Nous voulons comparer les séparations des raies issues d'un groupe de sites : $N(i, R_k, \vec{v})$ et $N(i, R_{k+2}, \vec{v}')$ avec $k = 1, 2$. Nous l'illustrons pour les sites représentés en figure 4.6 (définis par $k = 2, \vec{v} = \vec{0}$). Pour ces sites, nous montrons, par un argument de symétrie, l'identité des déplacements magnétiques. Celle-ci, combinée à la différence des séparations quadrupolaires, produit le type de spectre observé.

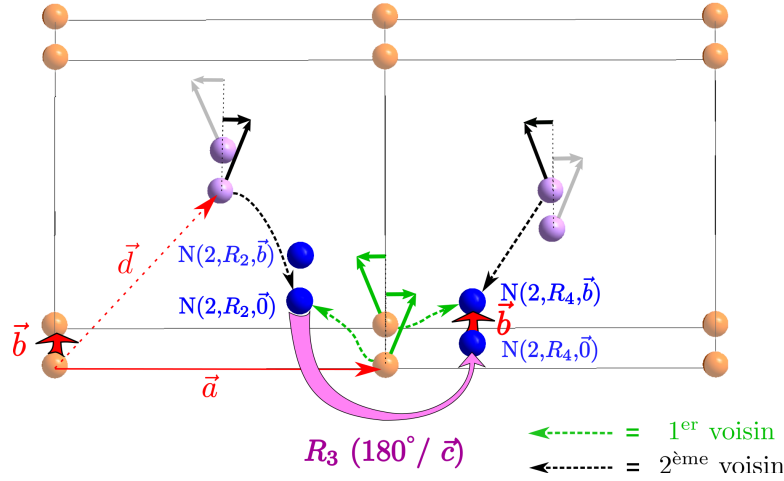


FIGURE 4.6 – Position relative d'un site $N(i, R_{k+2}, \vec{v} + \vec{b})$ par rapport à un site $N(i, R_k, \vec{v})$ reliés par l'opération : rotation R_3 (rotation de 180° autour de $\vec{c}$) + translation du vecteur $\vec{b}$. On peut montrer que ces sites subissent le même déplacement lié à la composante AF. Le raisonnement est valable en remplaçant $\vec{b}$ par $\vec{a}$ ou $\vec{c}$, et pour les sites de proton également (voir texte).

On considère l'opération montrée sur la figure 4.6, composée de la rotation autour de l'axe $\vec{c}$ (de 180°) R_3 et de la translation de vecteur $\vec{b}$. Il s'agit d'une opération respectant la symétrie à la fois du cristal, de la structure magnétique, comme du champ appliqué². En effet dans notre cas le désalignement du champ

1. Cette affirmation et le raisonnement qui suit sont en fait précisément valables seulement pour le site basse fréquence N_{bf} . En effet, on suppose que l'on peut traiter les Hamiltoniens hyperfin et quadrupolaire isolément, ce qui, comme on l'a noté précédemment, est une approximation qui n'est pas très bonne pour N_{hf} . Cela explique la dissymétrie entre les séparations au sein des groupes de type '<' et '>', que l'on observe pour $(hf)_{out,-,<}$ et $(hf)_{out,-,>}$ sur le spectre à 11.269 T d'après la figure 4.5. Dans le cas de N_{hf} l'argument de symétrie peut toutefois être généralisé, en considérant la somme $\hat{\mathcal{H}}_{hyp} + \hat{\mathcal{H}}_Q$. Dans ce cas on trouve notamment que les séparations devraient rester identiques entre deux groupes de raies de type '>', $(hf)_{out,-,>}$ et $(hf)_{out,+,>}$, ce qui est globalement observé sur la figure 4.5.

2. Sous cette opération, vecteur et pseudo-vecteur (comme champ local ou moment magnétique) ont un comportement identique.

par rapport à l'axe $\vec{c}$ est suffisamment faible pour n'affecter *que* les séparations quadrupolaires : on peut considérer pour le reste que le champ est parallèle à l'axe $\vec{c}$. Nous montrons que l'on prédit des déplacements RMN identiques pour les sites reliés par cette opération. En effet, sur la figure 4.6, la considération des champs hyperfins locaux montre que le terme Δf^{AF} devient en fait son opposé sous l'effet de la rotation R_3 , puis change de signe à nouveau sous l'effet de la translation de vecteur $\vec{b}$ (ce serait aussi le cas pour les autres translations d'une unité de réseau $\vec{a}, \vec{c}$) tandis que le terme Δf^h ne change pas d'où la conservation du déplacement magnétique total si l'on combine les deux opérations. Le raisonnement est valable pour les sites de *proton* également, cependant cette identité n'est pas directement visible sur leur spectre du fait du fort recouvrement des raies.

Or, pour l'azote, comme établi en conclusion de la section 3.5 (relativement à la description des séparations quadrupolaires) l'opération de symétrie de la figure 4.6 met justement en correspondance les sites correspondant aux raies 'in' (séparations quadrupolaires intermédiaires) avec eux-mêmes et de même, elle met en correspondance les sites correspondant aux raies 'out' (séparations quadrupolaires extrêmes) avec eux-mêmes. Si par exemple le site $N(i, R_k, \vec{v})$ possède la séparation quadrupolaire des raies 'in,+', alors le site $N(i, R_{\mathbf{k}+2}, \vec{v}+\vec{b})$ possédera la séparation quadrupolaire des raies 'in,-', et un même déplacement magnétique.

4.4 Expression des séparations des raies dues à l'ordre AF

On se donne ici pour objectif de calculer les déplacements induits par l'ordre AF (ce qui permettra pour l'azote de simuler les séparations montrées sur la figure 4.5). On donne ici l'expression de ce déplacement pour un site $s = s(i, R_1, \vec{0})$ (azote ou proton). Le calcul correspondant pour un site quelconque $(s(i, R_k, \vec{v}))$ est réalisé en Annexe D. Le déplacement est proportionnel à la projection du champ hyperfin δH_z , comme donné dans l'équation 2.14 . On décompose le moment magnétique localisés sur les premiers nickels voisins, Ni(1) et Ni(2), tels qu'on les a définis (voir figure 4.3) :

$$\begin{aligned} \vec{M}(\text{Ni}(1)) = & \vec{M}^h && \text{composante homogène} \\ & + \underbrace{\vec{M}^{AF}(\text{Ni}(1))}_{\vec{M}^{AF1}} && \begin{array}{l} \text{composante antiferromagnétique} \\ \text{prise sur le 1}^{\text{er}} \text{ voisin Ni(1)} \end{array} \end{aligned}$$

Et :

$$\begin{aligned} \vec{M}(\text{Ni}(2)) = & \vec{M}^h && \text{composante homogène} \\ & + \underbrace{\vec{M}^{AF}(\text{Ni}(2))}_{\vec{M}^{AF2}} && \begin{array}{l} \text{composante antiferromagnétique} \\ \text{prise sur le 2}^{\text{ème}} \text{ voisin Ni(2)} \end{array} \end{aligned}$$

Les valeurs de $\vec{M}$ sur tous les sites du réseau sont déterminées par les trois valeurs $\vec{M}^h$, $\vec{M}^{AF1} = \vec{M}^{AF}(\text{Ni}(1))$, $\vec{M}^{AF2} = \vec{M}^{AF}(\text{Ni}(2))$.

On décompose le champ hyperfin :

$$\delta\vec{H} = \delta\vec{H}^h + \delta\vec{H}^{AF} \quad (4.5)$$

On rappelle que le champ local dû à la composante homogène peut s'écrire avec l'équation (2.13) $\delta\vec{H}^h = A^h\vec{M}^h$. Pour le champ local dû à la composante antiferromagnétique, il est possible de définir l'origine $\vec{r}_0 = \vec{0}$ au niveau de Ni(1), pour obtenir, avec l'équation (2.15) :

$$\delta\vec{H}^{AF} = \underbrace{A(\vec{m} = \vec{0}, \vec{k}_{AF})\vec{M}(\vec{m} = \vec{0}, \vec{k}_{AF})}_{A^{AF1}\vec{M}^{AF1}} + \underbrace{A(\vec{m} = \vec{d}, \vec{k}_{AF})\vec{M}(\vec{m} = \vec{d}, \vec{k}_{AF})}_{A^{AF2}\vec{M}^{AF2}}, \quad (4.6)$$

où $\vec{k}_{AF} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$ est le vecteur d'onde définissant l'ordre AF. On se servira par la suite de l'expression du déplacement RMN obtenue dans le cas particulier du **champ parallèle à l'axe $\vec{c}$** . Si l'on décompose :

$$\Delta f^{mag} = \Delta f^h + \Delta f^{AF}$$

On a simplement (comme le champ est appliqué dans la direction $\vec{u}_c$) :

$$\begin{aligned} \Delta f^{AF} &= \frac{\gamma}{2\pi} \delta\vec{H}^{AF} \cdot \vec{u}_{H0} \\ &= \frac{\gamma}{2\pi} [A_{ca}^{AF1} M_a^{AF1} + A_{cb}^{AF1} M_b^{AF1} + A_{ca}^{AF2} M_a^{AF2} + A_{cb}^{AF2} M_b^{AF2}] \end{aligned} \quad (4.7)$$

Le calcul général du déplacement pour un site $s' = s(i, R_k, \vec{v})$ quelconque est plus fastidieux, nous renvoyons pour cela à l'Annexe D. Cependant il est important de remarquer d'une part que les sites reliés par l'opération de symétrie illustrée en figure 4.6 possèdent le même déplacement Δf^{AF} . D'autre part les expressions obtenues des déplacements sont toutes, comme dans l'équation (4.7) des combinaisons linéaires de $M_a^{AF1}, M_b^{AF1}, M_a^{AF2}, M_b^{AF2}$ faisant intervenir les composantes des tenseurs hyperfins $A_{ca}^{AF1}, A_{cb}^{AF1}, A_{ca}^{AF2}, A_{cb}^{AF2}$. C'est pourquoi ce sont les composantes auxquelles nous nous intéressons dans la section suivante.

4.5 Description des couplages RMN de l'azote

Comme nous venons de le voir, pour calculer les déplacements RMN, il est nécessaire d'estimer les valeurs des composantes anisotropes des couplages hyperfin : $A_{ca}^{AF1}, A_{cb}^{AF1}, A_{ca}^{AF2}, A_{cb}^{AF2}$. Pour cela, partant des couplages A^h déterminés en section 3.5, il nous est nécessaire d'effectuer un modèle microscopique. Nous supposons donc que l'écart $\delta A_{\alpha\beta}^h = A_{\alpha\beta,exp}^h - A_{\alpha\beta,dip}^h$, entre le couplage hyperfin A^h mesuré d'une part (section 3.5) et le couplage hyperfin A^h de type dipolaire calculé d'après les positions cristallographiques [24] d'autre part, est lié, au moins pour les composantes $\alpha\beta = ca, cb$ qui nous seront utiles, à un couplage *local* à un *nickel unique*, Ni(1) ou Ni(2) (qui peut-être, par exemple, un couplage de type hyperfin transféré). Ainsi pour décrire les couplages AF la différence observée $\delta A_{ca}^h, \delta A_{cb}^h$ sera prise en compte de la manière suivante, en fonction du choix du site de Nickel (Ni(1) ou Ni(2)) à l'origine de la 'correction' :

$$\begin{aligned}
\text{hypothèse Ni(1)} : \quad & A_{c\beta}^{\text{AF1}} = A_{c\beta,dip}^{\text{AF1}} + \delta A_{c\beta}^h \quad ; \quad A_{c\beta}^{\text{AF2}} = A_{c\beta,dip}^{\text{AF2}} \\
& (\beta = a, b) \\
\text{hypothèse Ni(2)} : \quad & A_{c\beta}^{\text{AF1}} = A_{c\beta,dip}^{\text{AF1}} \quad ; \quad A_{c\beta}^{\text{AF2}} = A_{c\beta,dip}^{\text{AF2}} + \delta A_{c\beta}^h
\end{aligned}$$

Cas de N(1)=N_{hf}. Pour ce site, nous avons établi la présence d'une composante de couplage de type hyperfin transféré en section 3.5, pour rendre compte de la différence $\delta A_{ca}^h, \delta A_{cb}^h$. Nous supposons ici que cette composante peut provenir soit (a) intégralement de Ni(1) (*via* le fragment thiourée) soit (b) intégralement de Ni(2) (*via* le proton H(2) et le chlore).

Cas de N(2)=N_{bf}. Pour ce site, une étude menée en introduisant des hypothèses analogues aux hypothèses (a) et (b) utilisées pour N(1) nous a montré que l'hypothèse donnant des résultats meilleurs dans les analyses est l'analogie de l'hypothèse (a), c'est à dire¹ que nous décrivons par un couplage local à Ni(1) les différences $\delta A_{ca}^h, \delta A_{cb}^h$ remarquées en section 3.5.

Les hypothèses (a) et (b) relatives à N(1) sont résumées sur la figure 4.8. On remarque que dans l'étude des spectres en section 3.4, nous avons déterminé que le **proton** H(2) présente une forte composante isotrope de couplage hyperfin, celle-ci étant liée à un transfert de polarisation sur son orbitale *s*. Or, cela n'est pas le cas du proton H(1), qui ne possède donc que très peu de polarisation sur l'orbitale *s*. Cela nous semble favoriser fortement pour N(1) l'hypothèse (b), dans laquelle le chemin de transfert de polarisation passe par H(2) (voir bas de la figure 4.8).

4.6 Ajustements des raies RMN de l'azote

Nous avons donc maintenant l'information sur les tenseurs de couplage hyperfins A^h (voir section 3.5) et $A^{\text{AF1}}, A^{\text{AF2}}$ (section précédente) permettant de réaliser le calcul du déplacement $\Delta f^{\text{mag}} = \Delta f^h + \Delta f^{\text{AF}}$; et donc, partant de l'attribution des groupes de raies donnée en section 4.3 pour les spectres à 12.217 T et 11.269 T, nous pouvons nous intéresser à la détermination de la structure magnétique par un ajustement du spectre.

Nous commençons par déterminer l'amplitude de la composante homogène M^h . Comme montré sur la figure 4.4, du fait de la dépendance linéaire du déplacement RMN en fonction des composantes $\vec{M}^{\text{AF}}$, il suffit de moyenner sur un groupe de raies séparées par l'ordre AF pour annuler les termes du déplacement associés. Il ne subsiste alors que le déplacement lié à la composante homogène $\Delta f^h \propto M^h$, en plus du terme quadrupolaire. En moyennant sur plusieurs groupes de raies, on obtient une estimation plus précise. On peut de plus supprimer le terme quadrupolaire, en moyennant sur les satellites basse et haute fréquence associés à une même séparation quadrupolaire². Pour le spectre à 12.317 T, nous

1. Le mécanisme donnant lieu aux écarts $\delta A_{ca}^h, \delta A_{cb}^h$ n'est pas nécessairement de type hyperfin transféré. Comme Ni(1) est le nickel le plus proche de N(2), on s'attend à ce que l'estimation du couplage dipolaire à Ni(1) soit la source principale d'erreur dans l'hypothèse ou la position de N(2) serait en réalité légèrement différente de la valeur présentée dans les données cristallographiques [24]. Une telle possibilité est aussi (partiellement) prise en compte par la correction $A_{c\beta}^{\text{AF1}} = A_{c\beta,dip}^{\text{AF1}} + \delta A_{c\beta}^h$.

2. On annule ainsi les termes δ^Q . En principe, il reste l'effet du terme quadrupolaire Δf_m^Q

sommes très proches à la saturation de M^h . Nous avons pu calculer une moyenne $\langle \Delta f^h \rangle$ sur les raies suivies en pointillés rouges sur la figure 4.2 (raies (hf)_{out,-}) pour obtenir :

$$M^h/M_{sat} = \langle \Delta f^h \rangle / \langle \Delta f_{12.317T}^h \rangle .$$

En ayant ainsi déterminé M^h il nous reste à déterminer les variables d'ajustement :

- M^{AF} (pour chaque champ), considérée identique sur les deux sous-systèmes tétraonaux. On note que cette amplitude de l'aimantation AF/transverse peut en principe (pour M^h fixé) varier jusqu'à une valeur maximale donnée approximativement par la relation (4.3), $M^{AF}/g_{\perp}\mu_B = 1/\sqrt{2}$ (à $M^h/g_{\parallel}\mu_B = 1/2$).
- les angles φ_{s1} , φ_{s2} donnant l'orientation des composantes AF sur les deux sous-systèmes tétraonaux (identique d'un champ à l'autre), comme défini en Annexe A, ou de manière équivalente, leur valeur moyenne et leur différence :
$$\begin{aligned} \bar{\varphi} &= \frac{\varphi_{s1} + \varphi_{s2}}{2} , \\ D_{\varphi} &= \varphi_{s2} - \varphi_{s1} . \end{aligned}$$

Nous définissons $\varphi_s = 0$ comme l'angle pour lequel la composante transverse a *même direction dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ que le champ magnétique extérieur*. Comme montré en Annexe A, la prise en compte des configurations équivalentes dues aux translations dans le réseau tétraonal centré permet de se restreindre pour $\bar{\varphi}$ et D_{φ} respectivement aux intervalles $[0, \pi]$ et $[-\pi/2, \pi/2]$.

Nous ajustons les séparations correspondant aux raies bien attribuées des spectres à 12.217 T et 11.269 T représentées sur la figure 4.5. Les différents minima de χ_{total}^2 pour cet ajustement sont représentés en figure 4.9, ainsi que la valeur de χ_{total}^2 en fonction des paramètres géométriques D_{φ} , $\bar{\varphi}$. Les paramètres d'ajustement restants, soit les amplitudes de M^{AF} à chaque champ, sont choisies minimisant χ^2 pour chaque valeur de D_{φ} , $\bar{\varphi}$.

Nous retenons différentes "solutions" (minima locaux de χ_{total}^2) pour chacune des hypothèses de couplage hyperfin donnée en section 4.5, soit 2 solutions (1 et 2) liées à l'hypothèse *a* et 3 solutions (1', 2' et 3') liées à l'hypothèse *b*, comme montrés en figure 4.9. Le tableau 4.1 montre les paramètres d'ajustements obtenus pour chaque solution.

Ces 5 solutions vérifient $\chi_{total}^2 < 4.2 \cdot 10^3 \text{ KHz}^2$. Le nombre de séparations ajustées étant $n_{exp} = 40$, nous avons alors $\sqrt{\chi_{total}^2/n_{exp}} \lesssim 10 \text{ KHz}$, bien inférieur à la largeur de raie à mi-hauteur, expliquée par le champ démagnétisant : $\langle FWHM \rangle \approx 30 \text{ KHz}$.

Les séparations ajustées pour les solutions possédant les *trois* valeurs minimales de χ_{total}^2 (1, 2 et 3') sont représentées en figure 4.8. Les orientations des composantes antiferromagnétiques correspondant à ces trois solutions sont illustrées sur la figure 4.7 (pour les solutions 1' et 2', la valeur de χ_{total}^2 est différente mais les orientations sont très proches, respectivement, de 1 et 2). La meilleure

affectant le déplacement moyens des satellites, mais celui-ci, du second ordre (équation 3.7), est ici négligeable.

sol. (fig. 4.9)	hyp.	$D\varphi$ (°)	$\bar{\varphi}$ (°)	$\bar{\varphi} + \varphi_{H_0}$ (°)	$\frac{M_{12.217T}^{AF}}{g_1 \mu_B}$	$\frac{M_{11.269T}^{AF}}{g_1 \mu_B}$	$\chi_{total}^2 (\text{KHz}^2)$
1	<i>a</i>	71.0	75.5	142	0.198	0.472	$1.42 \cdot 10^3$
1'	<i>b</i>	63.5	75.9	142.9	0.181	0.435	$4.21 \cdot 10^3$
2	<i>a</i>	16.4	95.3	161.8	0.189	0.497	$2.71 \cdot 10^3$
2'	<i>b</i>	9.1	93.4	159.9	0.166	0.497	$3.79 \cdot 10^3$
3'	<i>b</i>	-58.6	66.9	133.4	0.185	0.471	$3.09 \cdot 10^3$

Tableau 4.1 – Valeurs des paramètres d'ajustement pour les minima de χ_{total}^2 obtenus sur l'azote indiqués en figure 4.9 (on a conservé les minima associés aux 5 valeurs les plus basses de χ_{total}^2) et pour les hypothèses de couplage hyperfin de l'azote $N(1)=N_{hf}$ ("hyp.") associées.

solution (plus basse valeur de χ^2) est la solution 1, ayant $\chi_{total}^2 = 1.42 \cdot 10^3 \text{ KHz}^2$; associée à l'hypothèse de couplage hyperfin *a* (figure 4.8). Cependant nous verrons en section suivante que l'étude des spectres du proton permet d'exclure les orientations $D\varphi, \bar{\varphi}$ associées aux solutions 1 et 1' (aux orientations très proches comme on peut voir en tableau 4.1) ainsi que 3'.

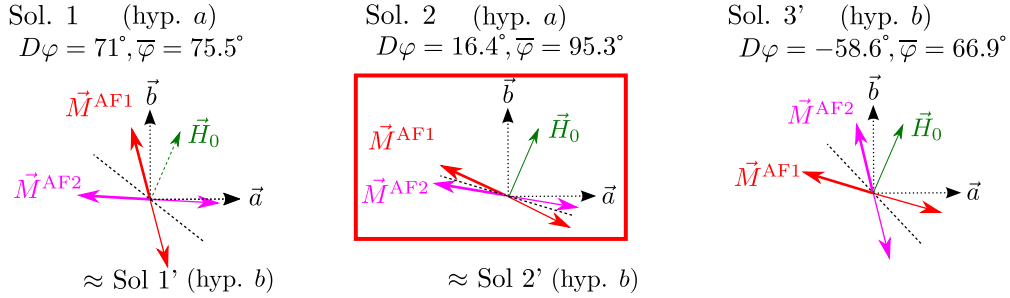


FIGURE 4.7 – Orientations des composantes AF sur chaque sous-système tétragonal correspondant aux hypothèses de structure magnétique 1,1',2,2', et 3' associées aux différentes hypothèses de couplage hyperfin, *a* ou *b* (voir texte). Encadré : le type de structure magnétique finalement retenu à l'issue de l'étude des spectres des protons (section 4.7), correspondant aux solutions 2 ou 2', très proches.

Il est important de remarquer que les différences de χ_{total}^2 entre les solutions données dans le tableau 4.1 *s'atténuent si l'on exclut les raies de l'azote* $N(1)=N_{hf}$ *de l'ajustement* (valeurs de χ^2 non données dans le manuscrit). Cela signifie très probablement que la simulation des positions des raies de cette azote doit être affinée¹.

Nous discutons maintenant la dépendance en champ de l'amplitude du paramètre d'ordre. Nous l'avons obtenu en mesurant une dépendance en champ plus complète des séparations s_1, s_2 définies sur la figure 4.2 à même température $T \simeq 120 \text{ mK}$ que lors de l'acquisition des spectres à 12.217 T et 11.269 T. Pour cela, il a suffi d'acquérir seulement une partie du spectre à différentes valeurs du champ : nous avons mesuré s_1 pour $10.2 \text{ T} < H < H_{c2}$ et s_2 pour $9 \text{ T} < H < H_{c2}$.

Le résultat est montré sur la fig. 4.10. Pour comparer nos données RMN aux

1. Voir les raisons évoquées en section 4.3, relativement à l'attribution des raies du site $N(1)$.

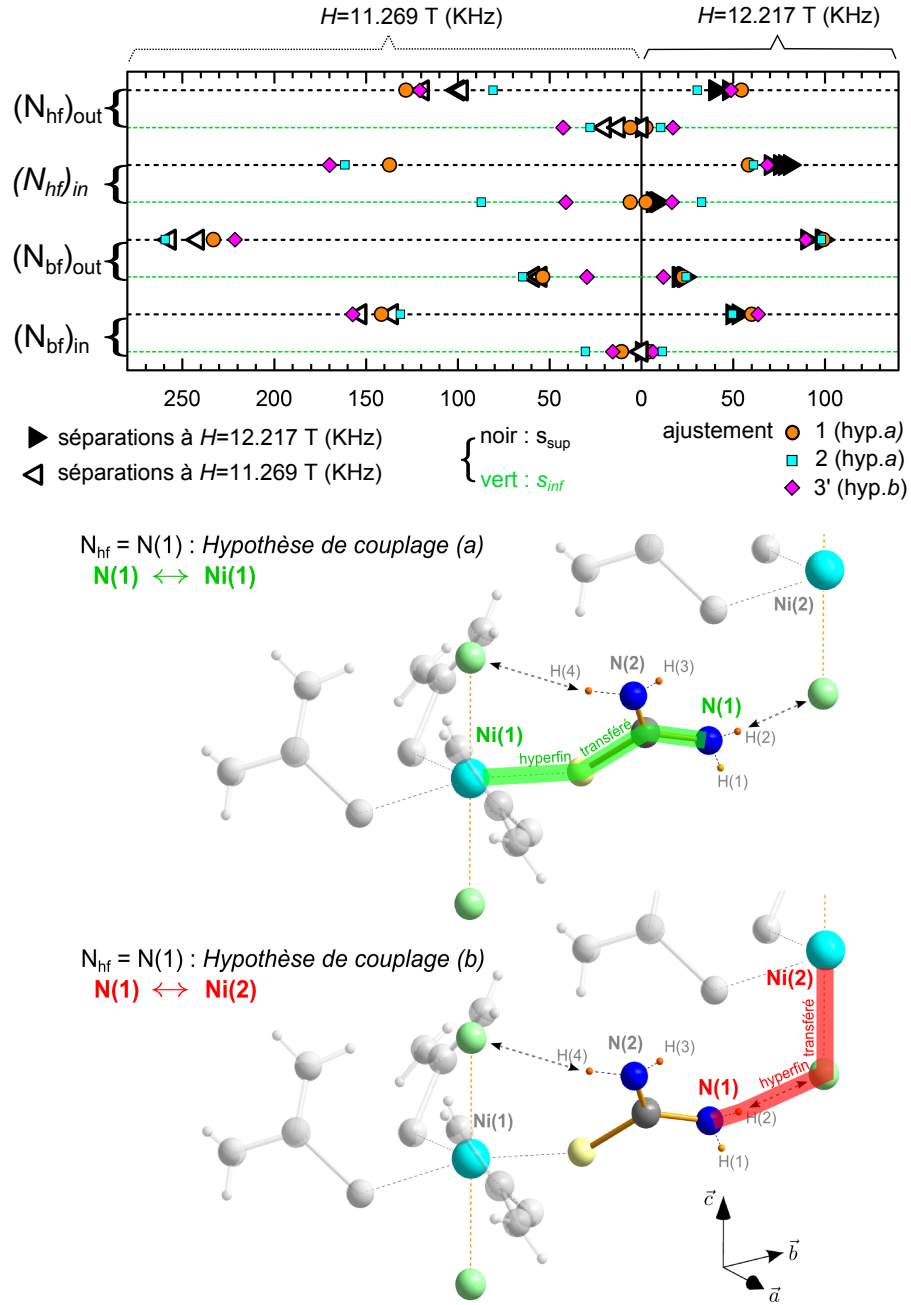


FIGURE 4.8 – Haut : Séparations AF de l'azote à $T \simeq 120$ mK, $H = 11.269$ T (gauche) ou 12.217 T (droite) pour les structures magnétiques correspondant aux solutions des ajustements 1,2 et 3'. Les raies à 11.269 T $(N_{hf})_{in}$ n'ont pas pu être attribuées (section 4.3), d'où absence de points expérimentaux pour leurs séparations. Chaque solution est liée à une hypothèse pour le couplage hyperfin décrite dans la partie basse de la figure (voir texte). Bas : Hypothèses *a* et *b* pour la description des corrections locales au couplage hyperfin de l'azote dans DTN. Le chemin de Ni à $N(1) = N_{hf}$ indiqué en couleur sur la figure correspond à un possible chemin de transfert de polarisation. Pour ce site nous avons établi (voir texte) qu'un couplage de type hyperfin *transféré* est à l'origine de la correction à apporter au couplage dipolaire *calculé d'après les positions cristallographiques* [24].

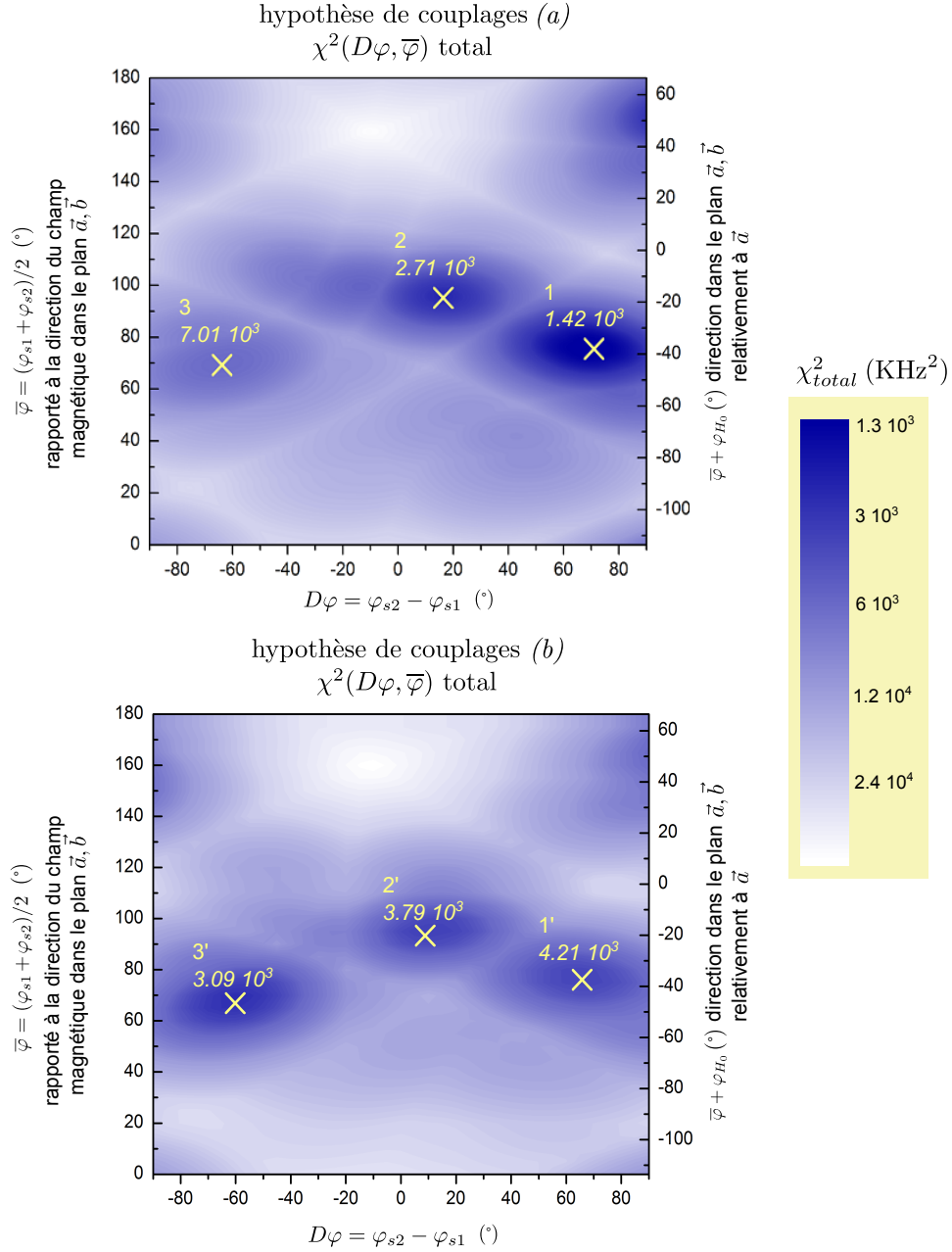


FIGURE 4.9 – Résultat des ajustements des séparations AF de l'azote dans la phase ordonnée, pour chaque hypothèse relative aux couplages hyperfins. Les graphes 2D représentent $\chi^2_{total}(D\varphi, \bar{\varphi})$, obtenu en minimisant χ^2 (en fonction des paramètres restants) pour chaque valeur des angles $D\varphi, \bar{\varphi}$, fixant les orientations des composantes AF sur chaque sous-système tétragonal. Les croix marquent les différents minima de χ^2_{total} (valeurs écrites en italique). Les minima 1,2 et 1',2',3' vérifient $\chi^2_{total} < 4.2 \cdot 10^3$ KHz².

données préalablement obtenues par diffraction de neutrons [33], nous avons montré les résultats de neutrons réduits de 40%, ce qui est nécessaire pour ajuster au mieux nos données RMN. On voit que moyennant cette renormalisation l'accord entre les différents jeux de données expérimentales est très bon. Nous avons aussi ajouté sur la figure 4.10 une prédiction théorique par la méthode numérique DMRG ("Density Matrix Renormalization Group") utilisant les valeurs des paramètres du Hamiltonien données en section 1.2 dans laquelle les couplages tridimensionnels sont traités par l'approximation MF¹ (pour "Mean-Field" ou "Champ Moyen"). Cette prédiction théorique (issue de la collaboration avec Maxime Dupont, Nicolas Laflorie et Sylvain Capponi du LPT Toulouse) correspond *parfaitement*, pour la dépendance en champ comme pour *la valeur absolue*, à nos données RMN.

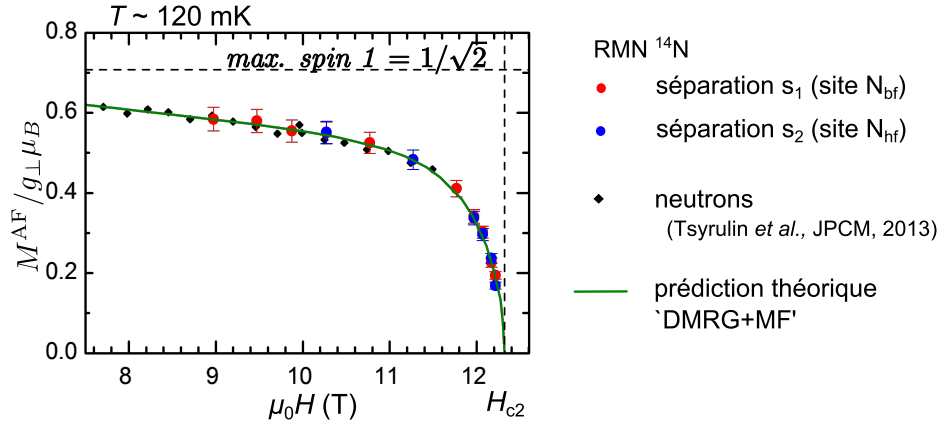


FIGURE 4.10 – Evolution de l'amplitude du paramètre d'ordre (composante AF) Nos valeurs déduites des séparations s_1, s_2 de ^{14}N (respectivement sites basse et haute fréquence) sont comparées à une prédiction théorique par calcul DMRG avec l'approximation champ moyen (MF) ; et aux données expérimentales obtenues par diffraction de neutrons [33]. Les données obtenues par neutrons ont dû être préalablement mise à l'échelle (-40%) pour ajuster au mieux nos données RMN. La barre d'erreur relative à nos données RMN, n'est pas liée à une incertitude de mesure des séparations mêmes mais correspond à l'incertitude estimée sur le couplage hyperfin. Nos valeurs sont bien inférieures au maximum décrit par le modèle du spin 1 isolé $M^{\text{AF}} / g_{\perp} \mu_B = 1/\sqrt{2}$. Il est important de remarquer que l'effet physique qui fixe les orientations des composantes antiferromagnétiques dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ (*phase* du paramètre d'ordre), même s'il ne peut pas être pris en compte dans la simulation DMRG (car inconnu), n'affecte pas nécessairement l'*amplitude* du paramètre d'ordre, ce que semblent confirmer les données RMN présentées ici.

4.7 Etude du spectre des protons

Nous allons maintenant discuter, par l'étude des spectres du proton, les hypothèses de structure magnétique issues de l'ajustement de l'azote décrit dans la section 4.6. Pour cela étudions les spectres du proton pris pour $8 \text{ T} < H < H_{c2}$

1. À ne pas confondre avec la description que nous évoquons en annexe G, ou description "Hartree-Fock-Popov", qui traite en champ moyen les interactions entre bosons de coeur dur, de manière équivalente pour les termes 1D et 3D, tandis que dans cette approche, plus précise, les couplages 1D peuvent être traités aussi précisément que le permet la méthode DMRG.

à même température d'acquisition $T \simeq 120$ mK que l'azote. Le spectre est simulé intégralement car ici, contrairement au cas de l'azote, il n'est pas possible d'isoler simplement les contributions dues aux composantes $\vec{M}^{\text{AF}}$ de celles dues à la composante $\vec{M}^h$. Une simulation est faite pour chaque structure magnétique donnée par une des hypothèses, 1,2 ou 3', donnée en section 4.6 (les hypothèses 1' et 2' sont très proches respectivement de 1 et 2 pour ce qui est des orientations $D\varphi, \bar{\varphi}$, et les retenir aboutit au même résultat). Les couplages hyperfins sont toujours, en plus d'une composante isotrope, de type dipolaire calculés à partir des positions cristallographiques [24]. Avec ces couplages, nous avons montré en section 3.4 (figure 3.6) que l'on décrit correctement la dépendance en rotation des spectres en phase saturée $H > H_{c2}$, en particulier pour le proton H(3).

Nous choisissons pour la composante homogène M^h la dépendance obtenue par une mesure d'aimantation macroscopique [25] à $T = 16$ mK (en supposant que $T < 120$ mK décrit un régime "basse température" dans lequel M^h varie peu), voir figure 4.11.

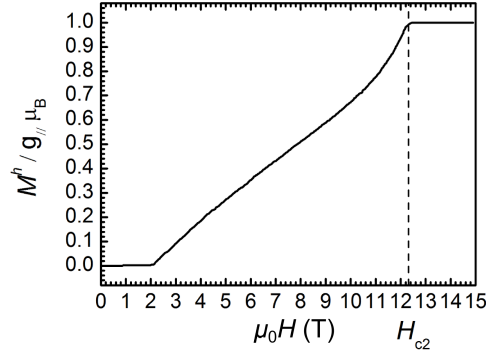


FIGURE 4.11 – Aimantation longitudinale à $T = 16$ mK, d'après [25] (mesure macroscopique) utilisée pour simuler les spectres du proton.

La figure 4.12 montre la dépendance en champ du spectre, comparées aux raies simulées pour les différentes hypothèses de structure magnétique retenues en section 4.6. Nous avons exclu d'emblée sur la figure 4.12 une région (en gris) comprise entre les séparations extrêmes simulées du proton H(1), qui correspond à une région que nous ne prenons pas en compte pour l'analyse. Nous le justifions ainsi : la très faible dépendance en rotation des positions des raies pour ce proton dans la phase saturée $H > H_{c2}$ (section 3.4, figure 3.6) ne nous a pas permis de vérifier que le calcul du couplage dipolaire est correct. Nous ne savons donc pas si la répartition des raies de H(1) dans la zone grisée est fiable ; de plus, le recouvrement avec d'autres raies issues d'autres sites est globalement fort dans cette zone, ce qui complique l'analyse.

Sur la partie restante (non grisée) du spectre, nous avons isolé deux groupes de raies (un groupe à basse fréquence et un groupe à haute fréquence) qui se séparent du reste du spectre quand le champ diminue bien en dessous de H_{c2} . Le groupe à haute fréquence est composé de deux raies visibles (croix) dont nous n'avons pu expliquer la dépendance en champ qu'en les faisant correspondre à deux raies de H(4). Le groupe basse fréquence est composé de quatre raies visibles ; nous avons attribué deux raies à H(4) (croix) et deux à H(3) (carrés).

Sur la figure 4.12, la dépendance $M^{\text{AF}}(H)$ (ou amplitude du paramètre d'ordre en fonction du champ) correspondant à chaque simulation est représentée en bleu

CHAPITRE 4. ETUDE DES SPECTRES RMN DANS LA PHASE ORDONNÉE AF

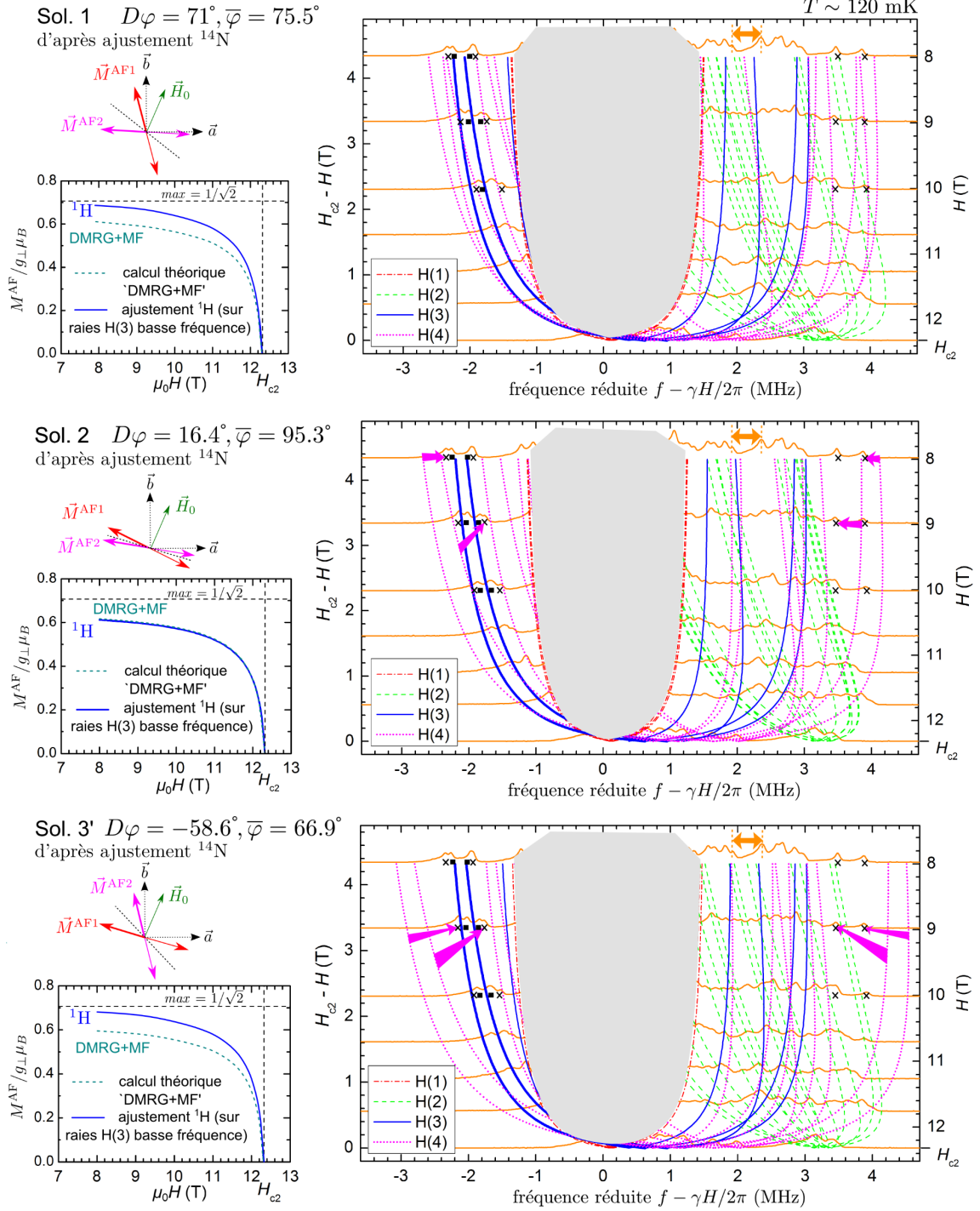


FIGURE 4.12 – Comparaison des spectres en phase AF à $T = 120$ mK (orange), aux positions simulées des raies du proton, correspondant, de haut en bas, à trois hypothèses différentes d'orientations des composantes AF issues de l'ajustement des spectres de l'azote réalisé en section 4.6. Les hypothèses, nommées 1, 2 et 3', sont présentées ici dans l'ordre croissant du χ_{total}^2 obtenu sur l'azote. Les symboles indiquent des raies attribuées aux protons H(3) (carré) et H(4) (croix) (voir texte pour la discussion détaillée portant sur cette figure). Nous avons exclu de l'analyse la zone en gris, comprise entre les raies simulées à plus basse fréquence et à plus haute fréquence de H(1).

sur chacune des trois sous-figures de gauche. Nous l'avons choisi *proportionnelle* à la dépendance prédite par calcul DMRG+MF. Comme on l'a vu, fig. 4.10, ce calcul décrit très bien les séparations expérimentales de l'azote. Le facteur de proportionnalité est choisi de manière à ce que les raies associées à H(3) (carrés) soient bien décrites par la simulation (traits bleus épais). Nous effectuons cet ajustement sur H(3) plutôt que sur H(4) car la dépendance en rotation des raies de H(3) dans la phase saturée $H > H_{c2}$ (en section 3.4, figure 3.6) a été mieux simulée que pour H(4), on s'attend donc à ce que sa position cristallographique (déterminant la valeur du couplage dipolaire) soit plus précise, donc à ce que son couplage dipolaire soit déterminé de manière plus fiable. Suivant les structures magnétiques, l'ajustement des raies basse fréquence de H(3) produit donc différentes dépendances $M^{\text{AF}}(H)$ correspondant en valeur absolue plus ou moins bien avec le calcul DMRG+MF, et donc avec le résultat de l'étude des spectres de l'azote.

Nous expliquons maintenant pourquoi nous pensons que les spectres du proton ne plaident pas en faveur de l'hypothèse 1. Pour les hypothèses 2 et 3' la simulation des raies H(4) est en désaccord avec le spectre mais une simple renormalisation du couplage hyperfin par une constante scalaire peut expliquer les corrections illustrées par les flèches magenta, ramenant les raies simulées au niveau des raies expérimentales. En revanche, pour l'hypothèse 1, la structure du spectre diffère. En effet, on simule un groupe de trois raies rapprochées à haute fréquence (associées au proton H(4)), alors que seulement deux (croix) sont observées expérimentalement.

Nous pensons que l'hypothèse 2 doit être favorisée par rapport à l'hypothèse 3', pour les raisons suivantes :

- Les corrections (flèches magenta) à appliquer pour normaliser les positions des raies de H(4), sont moins fortes dans l'hypothèse 2 que dans l'hypothèse 3'. De plus dans l'hypothèse 2, une correction du même ordre de grandeur peut être appliquée pour normaliser les raies mesurées de H(4) dans la phase saturée $H > H_{c2}$ en section 3.4 (figure 3.6), ce qui met en accord la description des spectres dans les deux phases, AF et saturée.
- Dans l'hypothèse 3', les raies simulées du proton H(2) sont à trop haute fréquence en comparaison des raies présentes sur les spectres.
- Un intervalle vide du spectre expérimental (dépourvu de raies RMN), indiqué par les doubles flèches oranges¹, est assez bien reproduit dans l'hypothèse 2, mais pas dans l'hypothèse 3'.
- Dans l'hypothèse 2, la valeur absolue de $M^{\text{AF}}(H)$ est identique à la prédiction théorique et à la dépendance issue de l'ajustement des spectres de l'azote.

1. Le signal RMN mesuré dans cette région correspond simplement à l'épaule basse fréquence (à décroissance lente) d'une raie située à l'extrémité (haute fréquence) de l'intervalle.

4.8 Conclusion

L'ajustement des séparations des raies RMN de l'azote (section 4.6) a permis de définir premièrement l'amplitude des composantes antiferromagnétiques, c'est-à-dire du paramètre d'ordre dans la description BEC, et de proposer un choix d'hypothèses pour les orientations sur chaque sous-système tétragonal. L'amplitude du paramètre d'ordre est déterminée de manière non-ambigüe (indépendamment du choix d'hypothèse concernant les orientations). Cette amplitude correspond très bien, *en valeur absolue*, au calcul numérique par la méthode DMRG (avec traitement du couplage entre chaînes en champ moyen), contrairement aux données de neutrons [33] pour lesquelles la dépendance en champ doit être renormalisée (diminuée) de 40%.

L'étude des spectres du proton nous permet ensuite de déterminer l'hypothèse la plus plausible concernant les orientations (section 4.7). Elle correspond à des composantes AF quasiment alignées *perpendiculairement à l'inclinaison du champ magnétique dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$* , (donc à l'identique sur les deux sous-systèmes tétra-gonaux). Pour cette solution, l'accord entre les dépendances $M^{\text{AF}}(H)$ décrivant les spectres de l'azote et du proton est excellent. L'ajustement de l'azote nous semble donc avoir favorisé, à tort, une autre solution : cela peut s'expliquer par le fait que la simulation des positions de raies de ce site doit être affinée.

Cette solution relative à la structure magnétique suggère que le terme d'anisotropie fixant les orientations dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ provient du désalignement du champ magnétique. Il est important de souligner qu'une orientation de l'échantillon parfaite *annule* cette anisotropie, ce qui est la condition nécessaire à la description BEC. Par ailleurs, cette structure est également compatible avec la présence du terme d'un terme d'interaction Heisenberg entre sous-systèmes tétra-gonaux dont la présence a été suggérée par des mesures de diffusion inélastique de neutrons [33] (donné par l'équation (1.5)). La considération du terme d'interaction *total* calculé d'après la géométrie du réseau tétragonal centré (obtenue en sommant, pour chaque atome situé au centre de la maille tétragonale, l'interaction sur les $z = 8$ voisins aux 'coins') montre que le couplage s'annule pour la composante antiferromagnétique : il y a frustration géométrique. Cependant, comme noté dans une étude théorique [63], *malgré cette frustration géométrique*, l'interaction doit conduire à l'alignement des composantes AF sur les deux sous-systèmes tétra-gonaux.

Nous proposons en Annexe E une expérience sur l'azote N_{hf} permettant en principe de confirmer ou d'infirmer notre hypothèse de structure magnétique. Il s'agit d'augmenter l'inclinaison du champ magnétique par rapport à l'axe $\vec{c}$ de façon à ce que l'opération de symétrie décrite en figure 4.6 ne soit plus nécessairement associée à une conservation du déplacement RMN de ces sites, Δf^{AF} , lié à la composante antiferromagnétique.

Chapitre 5

Etude de la relaxation T_1

Nous présentons ici des études du temps de relaxation T_1 dans le composé DTN pur. Le T_1 , qui donne accès aux fluctuations basse énergie ($\hbar\omega_{\text{RMN}} \sim 1\mu\text{eV}$) des spins électroniques portés par les ions Ni^{2+} (section 2.5), est un outil adapté pour caractériser les différentes phases ou les différents régimes décrits en section 1.1. Notre première étude, présentée en section 5.2, aboutit à une caractérisation du régime critique quantique par une loi de T_1 décrivant de manière commune DTN et l'échelle de spin BPCB. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans PRL [64]. Nous avons également étudié, pour DTN, le T_1 dans la phase AF (section 5.3).

5.1 Introduction

Comme on l'a vu en section 2.5, le processus de T_1 peut provenir de différentes fonctions de corrélation associées aux spins électroniques : $S^{xx}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$, $S^{yy}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$ (fluctuations transverses) ou $S^{zz}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$ (fluctuations longitudinales). Comme on voit dans l'expression (2.19), l'intensité des contributions liée à chaque fonction de corrélation aux taux de relaxation T_1^{-1} dépend respectivement des composantes A_{xx}, A_{yy}, A_{xy} (pour les fluctuations transverses) ou bien A_{xz}, A_{yz} (pour les fluctuations longitudinales) du couplage hyperfin. Nous utilisons maintenant la notation adaptée à DTN : x, y, z correspondent respectivement aux directions cristallographiques $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Nous avons mesuré le T_1 principalement sur le proton haute fréquence H(2) (défini en section 3) bien isolé sur le spectre¹, mais également, sur l'azote haute fréquence N(1)=N_{hf} (section 3). Nous notons dans cette section A le tenseur de couplage hyperfin du proton H(2) et a le tenseur hyperfin de l'azote N(1).

Pour l'azote N(1), le couplage hyperfin est dominé par un terme *isotrope* et *local* a_{iso} . Comme on voit dans l'équation (2.19), ce terme sélectionne les fluctuations *transverses* (via les éléments du tenseur hyperfin $a_{\alpha\alpha} = a_{iso}$), et ce *indépendamment du vecteur $\vec{q}$* (du fait du caractère local, $a_{\alpha\alpha}(\vec{q}) = \text{cste}$).

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \mu_B^2 \gamma^2 a_{iso}^2 g_{a,b}^2 \sum_{\alpha=a,b} \sum_{\vec{q}} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}). \quad (5.1)$$

Pour prendre en compte les faibles composantes non-diagonales $a_{ac}, a_{bc} \ll a_{iso}$, on réécrit l'expression :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \mu_B^2 \left\{ \sum_{\alpha=a,b} \gamma^2 a_{iso}^2 g_{a,b}^2 \sum_{\vec{q}} S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) + \gamma^2 g_c^2 \sum_{\vec{q}} \underbrace{(|a_{ac}(\vec{q})|^2 + |a_{bc}(\vec{q})|^2)}_{\ll a_{iso}} S^{cc}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}}) \right\}. \quad (5.2)$$

On voit que le coefficient qui pondère la fonction de corrélation *longitudinale* $S^{cc}(\vec{q}, \omega_{\text{RMN}})$ est lié au *carré* des composantes $|a_{ac}(\vec{q})|, |a_{bc}(\vec{q})|$. Ces composantes ont une origine partiellement due au couplage dipolaire, non-local (quoique de décroissance rapide avec la distance, en $1/r^3$) c'est pourquoi nous avons inclus la dépendance en $\vec{q}$ (absente pour un couplage local) ; cependant, compte tenu de la position du site N(1) dans la maille et de la décroissance rapide du couplage dipolaire avec la distance, cette dépendance est faible². On calcule :

$$|a_{ac}(\vec{q})|^2 / a_{iso}^2 < 1/100 \quad (\alpha = a, b).$$

1. Si on mesure le T_1 par exemple sur un recouvrement de raies appartenant à différents sites, il faudrait séparer les différentes composantes de la relaxation, ce qui complique l'analyse.

2. Pour être plus précis, nous ne sommes pas dans la situation où le site étudié par RMN se trouve à une position de symétrie du cristal. Dans le cas symétrique, les composantes des tenseurs hyperfins liant ce site à différents atomes magnétiques pourraient être d'amplitudes égales et donc se compenser dans le calcul de $A(\vec{q})$ donnant $A(\vec{q}) = 0$ pour une certaine valeur de $\vec{q}$ (typiquement $\vec{q} = \vec{0}$ ou $\vec{q} = \vec{k}_{AF}$). A ce moment il y aurait disparition de la contribution à ce vecteur d'onde dans l'expression du T_1 (2.19).

5.2 Etude du T_1 autour du régime critique quantique $H \sim H_{c2}$ dans DTN et $H \sim H_{c1}$ dans BPCB

Le couplage du proton H(2) présente premièrement, comme on l'a vu en section 3.4 une composante de type hyperfin transféré isotrope, locale, mais également une composante de type dipolaire similaire à celle qui vient d'être évoquée pour N(1) (donc faiblement dépendante de $\vec{q}$). Cependant pour H(2) *ces deux composantes sont du même ordre de grandeur*, $A_{ac}/A_{\alpha\alpha}, A_{bc}/A_{\alpha\alpha} \sim 1$ ($\alpha = a, b$). Nous vérifierons qu'en conséquence le proton H(2) permet d'observer les fluctuations *dominantes*, transverses *ou* longitudinales.

Dans le travail présenté ici, nous considérons les dépendances en champ ou température de T_1^{-1} , ou le ratio des T_1^{-1} des deux sites différents (N(1) et H(2)), et non sa valeur absolue pour un site donné. Nous faisons deux remarques à ce sujet :

1. Si l'on calcule le ratio du T_1^{-1} de l'azote N(1) sur le T_1^{-1} du proton H(2), en *ordre de grandeur* en supposant un *seul type de fluctuations* (transverses ou longitudinales) :

$$\frac{T_1^{-1}(\text{N}(1))}{T_1^{-1}(\text{H}(2))} \sim \frac{\gamma_{\text{I4N}}^2 a_{\text{iso}}^2}{\gamma_{\text{IH}}^2 A_{\alpha\alpha}^2} \quad (\alpha = a, b) \sim \mathbf{1} \text{ pour des fluctuations transverses, et :}$$

$$\frac{T_1^{-1}(\text{N}(1))}{T_1^{-1}(\text{H}(2))} \sim \frac{\gamma_{\text{I4N}}^2 a_{\alpha c}^2}{\gamma_{\text{IH}}^2 A_{\alpha c}^2} \quad (\alpha = a, b) \sim \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{100}} \text{ pour des fluctuations longitudinales.}$$

Ainsi un ratio $T_1^{-1}(\text{N}(1))/T_1^{-1}(\text{H}(2))$ proche de 1 sera le signe *de la présence des fluctuations transverses*.

De plus, les dépendances en champ/température du T_1 liées aux fonctions de corrélations transverses et longitudinales sont typiquement différentes. Ainsi le fait d'observer une même dépendance pour N(1) et H(2) accompagnée d'un rapport des T_1^{-1} fixé (comme nous décrirons par exemple en section 5.3), est un indice, si l'on compare ce rapport aux valeurs données ci-dessus, que la dépendance provient d'une fonction de corrélation particulière (longitudinale ou transverse).

2. Pour un calcul *précis*, en valeur absolue, du taux de relaxation, on devrait prendre en compte les dépendances en $\vec{q}$ des composantes du tenseur hyperfin (résultant de son caractère non-local) telles qu'apparaissant dans l'équation (2.19). Cependant, les variations de T_1 en fonction du champ ou de la température ont lieu typiquement sur plusieurs ordres de grandeur ; l'effet des dépendances en $\vec{q}$, qui n'est pas aussi fort, est alors écranté, de sorte que l'on peut généralement négliger ces dépendances (c'est-à-dire supposer un couplage local).

5.2 Etude du T_1 autour du régime critique quantique $H \sim H_{c2}$ dans DTN et $H \sim H_{c1}$ dans BPCB

Nous présentons ici une étude [64] menée conjointement dans les systèmes DTN et BPCB (décrit en section 1.3) du T_1 dans le régime critique quantique autour du point critique $H \sim H_{c2}$ dans DTN et $H \sim H_{c1}$ dans BPCB, dans un

régime de température $J_{3D} < k_B T < J$ (les couplages J, J_{3D} sont définis en section 1.4).

Les dépendances en champ et température du T_1 que nous avons mesuré sont données en figure 5.1. Ces mesures restent en-dehors de la phase d'ordre AF ($T > T_c(H)$). Pour DTN, la zone couverte par les données de la figure 5.1 est plus large que le régime critique et inclut une partie du régime gappé, et du régime liquide de Tomonaga-Luttinger (TLL). Nous commençons par discuter ces deux régimes dans les sections suivantes. La figure 5.2 résume des prédictions théoriques relatives au T_1^{-1} dans les différentes régions, d'après [48].

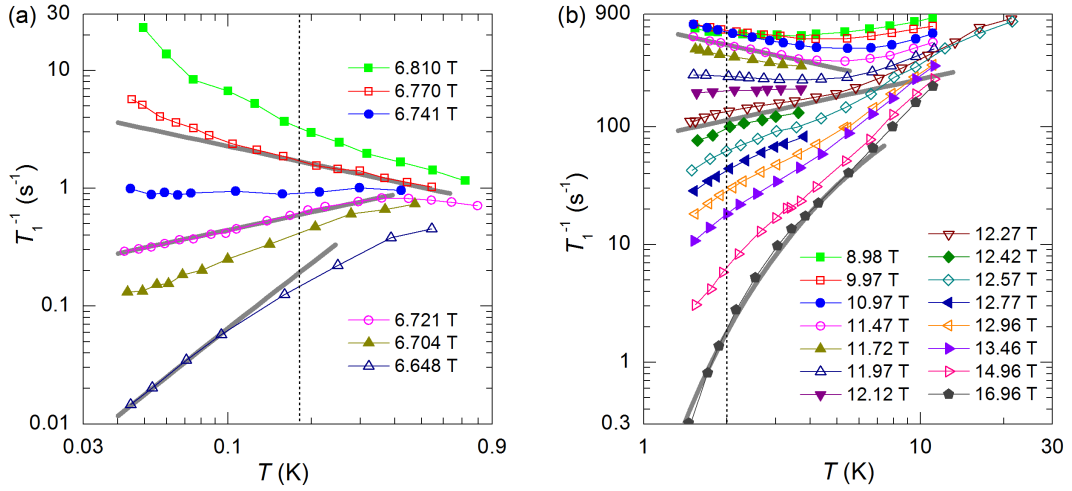


FIGURE 5.1 – T_1^{-1} en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique proches d'un point critique quantique. (a) Dans BPCB T_1^{-1} a été mesuré autour de $H_{c1} = 6.723$ T [64] (b) Dans DTN T_1^{-1} a été mesuré autour de $H_{c2} = 12.32$ T sur le proton haute fréquence (H(2) défini en section 3.1). Les traits gris épais sur (a) et (b) sont, de haut en bas : la prédiction $T_1^{-1}(T)$ pour le comportement TLL près du champ critique ($T_1^{-1} \propto T^{-1/2}$), le comportement observé exactement au champ critique ($T_1^{-1} \propto T^{1/2}$) et la prédiction pour le comportement gappé (voir section 5.2.1 pour sa description dans DTN). Les lignes pointillées verticales indiquent les températures utilisées pour le recouvrement des points de (a) BPCB ($T = 0.18$ K) et (b) DTN ($T = 2$ K) montré sur la figure 5.5 en section 5.2.3.

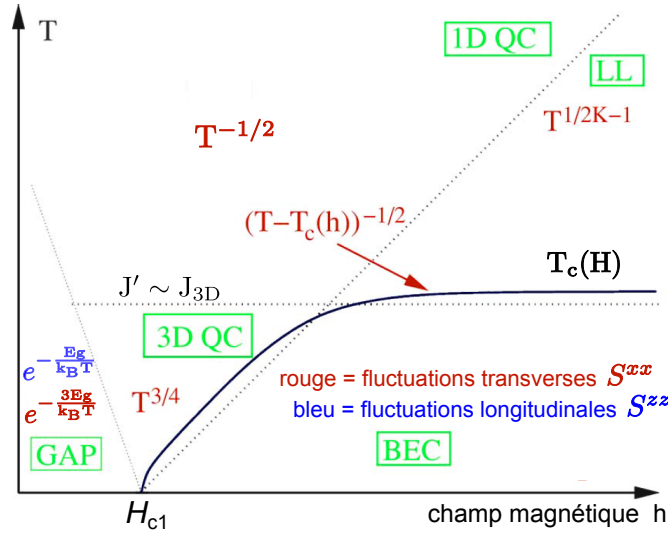


FIGURE 5.2 – Prédiction théorique de $T_1^{-1}(T)$ au voisinage d'un champ critique (ici H_{c1}), figure adaptée d'après [48]. En plus des prédictions théoriques données par [48], relatives aux fluctuations transverses S^{xx} , nous avons rajouté pour le régime gappé, la prédiction relative aux fluctuations longitudinales S^{zz} qui sera utilisée en section 5.2.1, $\propto \exp(-\frac{E_g}{k_B T})$ où E_g est l'énergie du gap. Toutes ces prédictions supposent un couplage hyperfin local. Les mêmes prédictions sont valables au champ critique H_{c2} .

5.2.1 Régime gappé

Pour $H < H_{c1}$ ou $H > H_{c2}$, comme on l'a vu en section 1.1, un gap (Zeeman) est présent, d'énergie :

$$E_g = g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c1,2}| \quad (5.3)$$

Le régime gappé correspond à la région du diagramme de phase située à une température "faible" devant l'énergie du gap, dont la "limite" $k_B T < E_g$ est marquée sur la figure 1.1 par les lignes pointillées bleues. Pour DTN, cette région du diagramme de phase est bien décrite pour le proton H(2) par l'expression de T_1 associée aux fluctuations *longitudinales* S^{zz} , correspondant au processus à deux magnons, représenté en figure 2.12.(a), en section 2.5. Dans l'hypothèse d'un couplage local,

$$(T_1^{-1})_{\parallel} \propto T^{\alpha_0} e^{-E_g/k_B T} = T^{\alpha_0} e^{-g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c1,2}|/k_B T}, \quad (5.4)$$

où α_0 est un terme que nous discutons plus loin, dépendant en fait faiblement de la température par rapport au terme exponentiel. L'expression (5.4) a été utilisée, pour tracer la courbe grise ajustant les points à 17 T sur la figure 5.1(b) en prenant $H_{c2} = 12.32$ T pour évaluer le gap. Cela a permis de tracer cette courbe dans le régime gappé $T < E_g/k_B \sim 7$ K, où comme on voit elle ajuste bien les points expérimentaux, ce qui montre la validité de la description. Il faut préciser que dans (5.4) α_0 est un exposant dépendant de la dimensionalité du système, défini par :

$$\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T) = \alpha_0 + g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c1,2}| / k_B T. \quad (5.5)$$

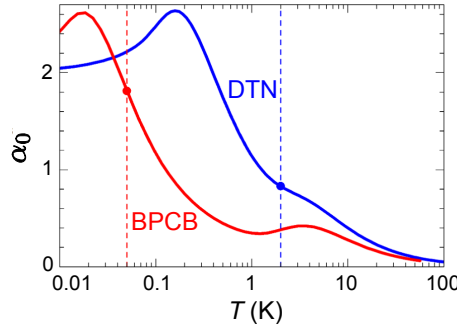


FIGURE 5.3 – Dépendance en température de l'exposant α_0 apparaissant dans l'expression (5.4) du T_1 associé aux fluctuations longitudinales, d'après [64], "supplementary material". À basse température ($k_B T < J_{3D}$) on a $\alpha_0 = 2$, qui correspond à un système 3D, et à haute température ($k_B T \gg J_{3D}$) on a $\alpha_0 = 0$ qui correspond à un système 1D. Les courbes sont différentes pour DTN (bleu) et BPCB (rouge) du fait des différentes valeurs de J_{3D} et J . Les lignes pointillées verticales indiquent les températures utilisées pour le recouvrement des points de DTN ($T = 2$ K) et BPCB ($T = 0.18$ K) montré sur la figure 5.5 en section 5.2.3.

Pour un système parfaitement 3D (ou pour $k_B T < J_{3D}$), $\alpha_0 = 2$; pour un système parfaitement 1D (ou pour $J_{3D} \ll k_B T < J$), $\alpha_0 = 0$. Dans notre cas, l'exposant α_0 , situé entre ces deux valeurs, correspond à une dimension effective,

déterminée par la température, d'où une dépendance $\alpha_0(T)$. Connaissant la densité d'état des excitations (des magnons), celle-ci peut-être calculée exactement pour chaque système. La figure 5.3 donne la valeur de l'exposant $\alpha_0(T)$ correspondant à sa définition par l'équation (5.5), directement comparable aux données expérimentales ([64], "supplementary material").

Pour les fluctuations transverses, le processus de T_1 est le processus à 3 magnons, dont les états initiaux et finaux sont représentés en figure 2.12.(b), section 2.5. Le calcul du T_1 est plus compliqué [48], mais fournit une dépendance similaire à (5.4) :

$$(T_1^{-1})_{\perp} \propto T^{\alpha_1} e^{-3E_g/k_B T} = T^{\alpha_1} e^{-3g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c1,2}|/k_B T}, \quad (5.6)$$

où α_1 est un nouvel exposant effectif dépendant, de même que α_0 , de la dimensionalité du système (et donc de la température). Comme on voit, le terme apparaissant dans l'exponentielle est maintenant $3E_g$ [48]. L'équation (5.6) donne :

$$\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T) = \alpha_1 + 3g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c1,2}| / k_B T. \quad (5.7)$$

5.2.2 Régime liquide de Tomonaga-Luttinger

Dans ce régime, les fonctions de corrélation dominantes sont les fonctions de corrélation *transverses* S^{xx} . En effet, nous avons pu mesurer dans les composés dopés un régime TLL (ou quasi-TLL) sur le proton H(2) et l'azote N(1) ; dans ce régime¹, le ratio des taux de relaxation de l'azote N(1) et du proton H(2) est proche de 1 (1/3, section 6.3, figure 6.6). Comme nous l'avons vu en section 5.1, cela montre que les fonctions de corrélation transverses sont dominantes. En incluant dans la formule du T_1 l'expression en fonction des paramètres TLL u et K des corrélations S^{xx} , donnée par l'équation (1.3), on obtient [22] :

$$T_1^{-1} \propto \frac{A^x}{u} \cos\left(\frac{\pi}{4K}\right) B\left(\frac{1}{4K}, 1 - \frac{1}{2K}\right) \left(\frac{2\pi T}{u}\right)^{\frac{1}{2K}-1}, \quad (5.8)$$

où le facteur de proportionnalité, non montré ici, inclut des termes liés au couplage hyperfin. On a utilisé $B(x, y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x+y)$ (Γ est la fonction indicatrice d'Euler). A^x est l'amplitude de la fonction de corrélation transverse. Ce paramètre, de même que les paramètres u et K , varie avec le champ appliqué H . Dans la limite $H \rightarrow H_{c1,2}$, pour un système purement 1D on s'approche du cas sans interactions $K \rightarrow 1$ [21, 22], soit :

$$T_1^{-1} \propto T^{-1/2}, \quad (5.9)$$

qui est, par ailleurs, aussi la dépendance prédite pour le régime critique 1D [65]. De ce fait, pour un système 1D, quand le champ varie et s'approche d'un champ critique, on s'attendrait à ce qu'il y ait un recouvrement continu des descriptions TLL et critique comme montré sur la figure 5.2, toutes deux associées à $\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T) \rightarrow -1/2$ près du champ critique. La dépendance en $T^{-1/2}$ est bien observée expérimentalement dans DTN et BPCB, comme montré en figure 5.1, pour des champs différents des champs critiques et décalés du côté de la

1. nous n'avons pas mesuré l'azote dans le composé pur, c'est pourquoi nous renvoyons au composé dopé.

région TLL ($H < H_{c2}$ pour DTN et $H > H_{c1}$ pour BPCB), mais pas aux champs critiques mêmes. Dans DTN, il est en fait un peu abusif de parler de régime 1D, car le ratio des couplages tridimensionnels et unidimensionnels (valeurs données dans le tableau 1.1), $J_{3D}/J \approx 1/5$, n'est pas très inférieur à 1. Donc, d'une part, la description TLL n'est pas très bonne et, d'autre part, on n'attend pas de comportement critique exactement 1D. Pour BPCB, où $J_{3D}/J \approx 1/50$ la description 1D est beaucoup plus pertinente. En particulier, on retrouve la dépendance en $T^{-1/2}$ à $H = H_{c1}$ après modification de ce champ critique, en prenant pour celui-ci la valeur associée à un ajustement de l'aimantation dans un modèle 1D (traité par DMRG), H_{c1}^{1D} , qui est décalée par rapport à H_{c1}^{3D} [13].

5.2.3 Régime critique quantique

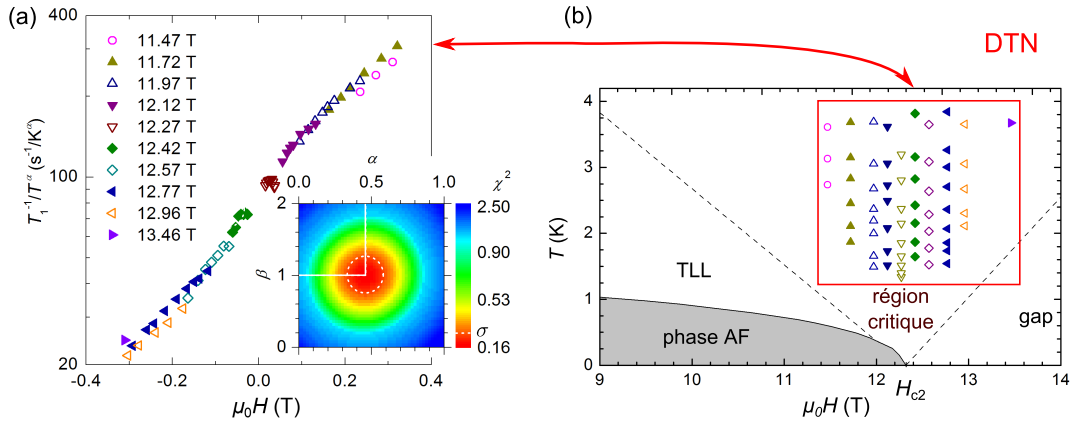


FIGURE 5.4 – Démonstration de l'invariance d'échelle dans la région critique de DTN. Le graphe (a) démontre l'invariance d'échelle : celle-ci est marquée par le fait que les différents points se trouvent approximativement sur une même courbe, définissant un lien entre les variables d'échelle $-(H - H_{c2})/T^\beta$ et T_1^{-1}/T^α , de manière optimale pour les exposants $\alpha = 0.46 \pm 0.12$ et $\beta = 1.00 \pm 0.24$. La figure en couleur insérée montre la valeur $\chi^2(\alpha, \beta)$ mesurant si les points "tombent" plus ou moins bien sur une même courbe. Les valeurs α, β retenues sont montrées par les lignes blanches solides, les incertitudes sont données par la déviation standard σ (ligne de contour en tirets blancs). La figure (b) montre simplement la localisation des points de mesure du T_1 représentés sur le graphe (a) (qui sont également une partie des points représentés en figure 5.1(b), sélectionnés car situés bien à l'intérieur de la région critique).

Nous discutons maintenant de la région critique, située entre les régions TLL et gappées, pour laquelle aucune de ces descriptions ne s'applique. Pour cette région, nous établissons une loi d'échelle, reliant les variables T_1^{-1} et la proximité au champ critique $\pm(H - H_{c1,2})$, rapportées respectivement à la température élevée aux puissances α et β . La fonction F associée à la loi d'échelle est définie par :

$$\frac{T_1^{-1}}{T^\alpha} = F\left[\frac{\pm(H - H_{c1,2})}{T^\beta}\right]. \quad (5.10)$$

Nous nous concentrons d'abord sur DTN. Pour cela nous avons sélectionné dans les données $T_1^{-1}(T)$ les points situés bien dans la région critique, définis par $g_{\parallel} \mu_B |H - H_{c2}| < k_B T$. Nous avons ensuite cherché les valeurs de α et β pour lesquelles la fonction F est la mieux définie, ce qui est obtenu quand les valeurs

5.2 Etude du T_1 autour du régime critique quantique $H \sim H_{c2}$ dans DTN et $H \sim H_{c1}$ dans BPCB

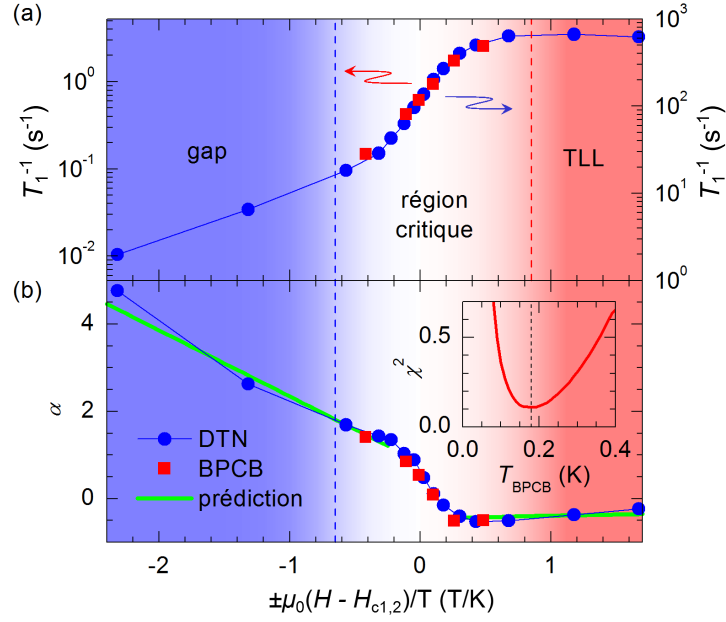


FIGURE 5.5 – Recouvrement de données de DTN et BPCB montrant l’universalité du comportement critique quantique. (a) T_1^{-1} en fonction de $\pm(H - H_{c1,2})/T$ pour BPCB à $T_{BPCB} = 0.18$ K et DTN à $T_{DTN} = 2$ K (déterminées d’après les données des figures 5.1.(a) et 5.1.(b)) se recouvrent parfaitement dans la région critique. (b) Recouvrement correspondant des exposants α , définis par la pente des données $T_1^{-1}(T)$ en échelle log-log comme en figure 5.1. La figure insérée montre $\chi^2(T_{BPCB})$, mesurant la qualité du recouvrement à $T_{DTN} = 2$ K fixé, définissant la valeur optimale $T_{BPCB} = 0.18$ K (indiquée par la ligne pointillée). Les lignes pointillées en (a) et (b) indiquent les champs de transition vers les régions gappées (bleu) et TLL (rouge) et les lignes vertes en (b) sont les prédictions des dépendances de α dans ces deux régions (voir sections 5.2.1 et 5.2.2 respectivement). Les différentes échelles verticales en (a) proviennent des différentes valeurs des couplages hyperfins et du facteur gyromagnétique γ pour l’azote et les protons.

de T_1^{-1}/T^α représentées en fonction de $\pm(H - H_{c1,2})/T^\beta$ "tombent" ('collapse') au mieux sur une même courbe, définissant la fonction F . Pour des valeurs données de α et β , nous avons ajusté les données par une fonction analytique appropriée, dans notre cas, un polynôme du 3^{ème} degré, et utilisé le χ^2 de cet ajustement pour mesurer de la qualité du 'collapse', c'est-à-dire la qualité de la définition de la fonction F . La minimisation du χ^2 en fonction des deux exposants donne $\alpha = 0.46 \pm 0.12$ et $\beta = 1.00 \pm 0.24$; comme montré en figure 5.4, cela correspond à une fonction F très bien définie.

La même analyse sur les données de BPCB dans l'intervalle compris entre 0.1 K et 0.3 K, donne des valeurs similaires $\alpha \sim 0.48 \pm 0.06$ et $\beta \sim 1.04 \pm 0.08$. Dans les deux cas, l'équation 5.10 donne $T_1^{-1} \propto T^\alpha$ avec $\alpha \approx 1/2$ exactement au champ critique. Cela diffère des prédictions théoriques existantes (montrées en figure 5.2) pour le comportement critique purement 3D, $\alpha = 3/4$ [48], et purement 1D, $\alpha = -1/2$ [65]. Cela peut s'expliquer par le fait que la région que nous étudions ne correspond ni au régime 3D, $k_B T \ll J_{3D}$, ni au régime 1D, $J_{3D} \ll k_B T < J$, où J et J_{3D} sont les quantités caractérisant les couplages définies en section 1.4 (valeurs en tableau 1.1). Nous sommes probablement dans un régime non décrit théoriquement car intermédiaire $J_{3D} < k_B T < J$.

Nous montrons enfin que les données de T_1^{-1} des différents composés peuvent être comparées de manière *quantitative*. Pour cela, nous extrayons des données de la figure 5.1 la dépendance en *champ* à une température donnée de T_1^{-1} et de l'exposant effectif $\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T)$. On représente ces données en fonction de la variable d'échelle $\pm(H - H_{c1,2})/T$ comme sur la figure 5.5. Sur cette figure, on a pris les données de DTN à $T_{\text{DTN}} = 2$ K. Pour DTN, on voit que dans la région critique, c'est-à-dire entre les régimes gappés et TLL décrits en sections 5.2.1 et 5.2.2 respectivement, T_1^{-1} varie de manière importante d'un facteur 10 et α également de 1.5 à -0.5. Pour BPCB, on cherche la température T_{BPCB} assurant le meilleur recouvrement avec les données de DTN. On obtient comme montré dans l'insert en figure 5.1, $T_{\text{BPCB}} = 0.18$ K, c'est-à-dire $T_{\text{DTN}}/T_{\text{BPCB}} = 11$. Le même ratio est obtenu pour tout choix de T_{DTN} dans la gamme de température étudiée. Les fluctuations de spin dans le régime critique peuvent être décrites en termes de magnons fortement interagissant [48]. La température caractéristique de l'interaction magnon-magnon est donnée par la température de transition maximale vers la phase d'ordre AF T_c^{max} . Or on a $T_{c,\text{DTN}}^{\text{max}} = 1.2$ K et $T_{c,\text{BPCB}}^{\text{max}} = 110$ mK, soit $T_{c,\text{DTN}}^{\text{max}}/T_{c,\text{BPCB}}^{\text{max}} = 11$. Le fait que l'on retrouve ce ratio suggère que l'universalité dans le régime critique est gouvernée par l'interaction magnon-magnon.

5.3 Etude du T_1 dans la phase AF

Dans la description BEC, on s'attend à ce que le processus dominant de T_1 soit celui associé à la fonction de corrélation *transverse* S^{xx} , qui donne une dépendance en température linéaire [21] :

$$T_1^{-1} \propto T. \quad (5.11)$$

Nous avons étudié le T_1 dans la phase AF sur des raies situées à différentes positions sur le spectre du proton ainsi que sur l'azote haute fréquence N(1)=N_{hf} pour $8 \text{ T} < H < H_{c2}$. Pour le proton, quand le champ diminue en-dessous de H_{c2} , du fait du développement du paramètre d'ordre, les raies des différentes sites cristallographiques se recouvrent fortement et il est difficile d'attribuer chaque raie à un site. Cependant, d'après nos simulations (section 4.7), la raie basse fréquence (flèche/symboles bleus sur la figure 5.6) doit provenir du proton H(3) ou H(4), et la raie haute fréquence (flèche/symboles noirs sur la figure 5.6) doit provenir du proton H(2). Nous observons sur les protons *et* sur l'azote une dépendance en température (figure 5.6) bien ajustée par une loi de puissance :

$$T_1^{-1} \propto T^{5.5 \pm 0.2}. \quad (5.12)$$

La figure 5.7 montre la dépendance en champ à très basse température (0.12 K) pour l'azote et pour la raie haute fréquence du proton. Comme on le voit ces dépendances sont très bien ajustées par :

$$T_1^{-1} \propto \frac{1}{(H_{c2}(0.12\text{K}) - H)^3}. \quad (5.13)$$

Pour les données présentées sur les figures 5.6 et 5.7, on calcule :

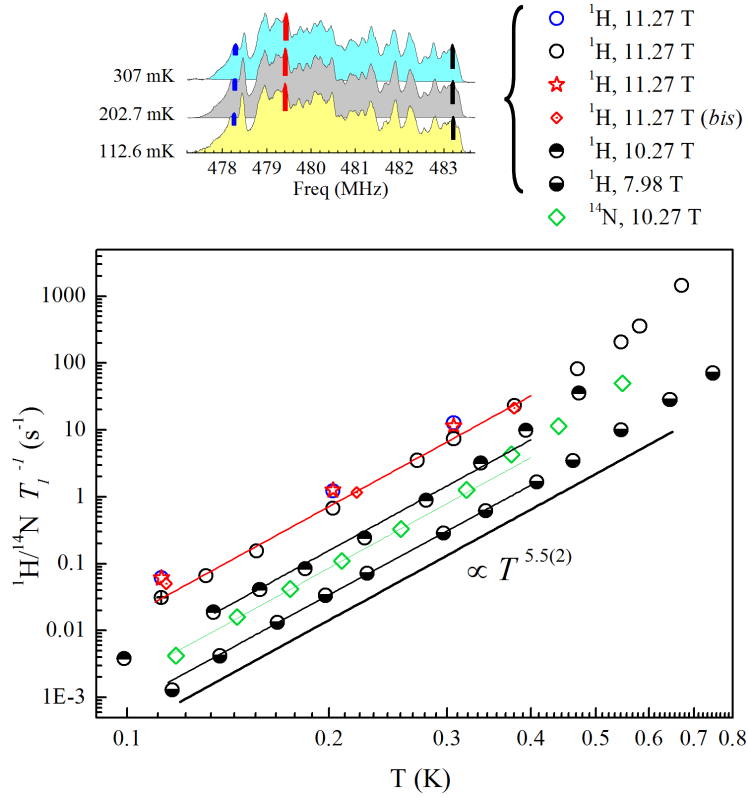


FIGURE 5.6 – Dépendance en température de T_1^{-1} dans la phase AF mesurée à différents champs sur les protons (à différentes positions sur le spectre, voir figure en haut) et sur l'azote à 10.27 T. Chaque série de points est bien ajustée par une loi de puissance $T_1^{-1} \propto T^{5.5}$ (différentes droites).

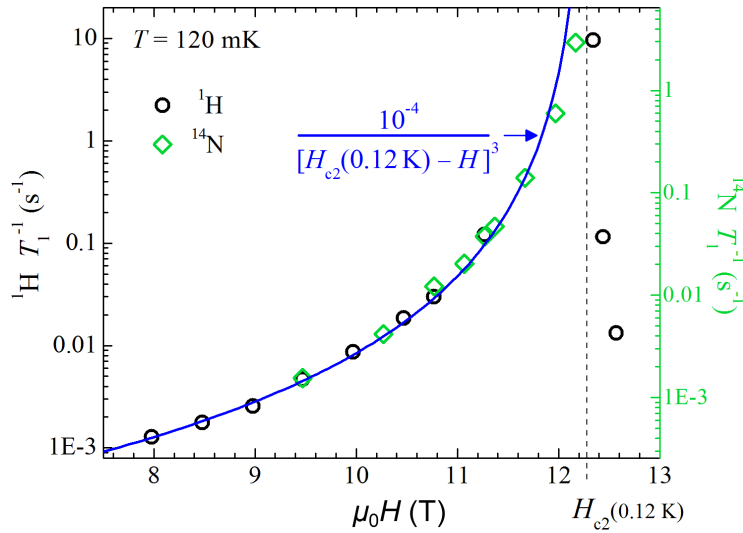


FIGURE 5.7 – Dépendance en champ de T_1^{-1} dans la phase AF à basse température (0.12 K) mesurée sur le proton haute fréquence et sur l'azote N(1). On a ajusté les données par une loi $T_1^{-1} \propto 1/(H_{c2}(0.12\text{K}) - H)^3$. Le ratio des échelles, fixé pour superposer les points du proton et de l'azote, correspond à $T_1^{-1}(^1\text{H})/T_1^{-1}(^{14}\text{N}) = 3.0$

$$1.5 < \frac{T_1^{-1}(\text{H}(2))}{T_1^{-1}(\text{N}(1))} < 3.0.$$

Ce ratio indique, en suivant le raisonnement détaillé en section 5.1, que les fluctuations dominantes sont liées aux fonctions de corrélations *transverses* S^{xx} .

Nous n'observons pas la loi linéaire en T (5.11) pourtant calculée pour ce type de fluctuations, mais une loi $T_1^{-1} \propto T^{5.5}$. Néanmoins, l'observation de cette loi implique qu'il n'y a pas de gap ou bien que le gap est d'énergie $E_g/k_B < T \approx 100$ mK (autrement, du fait du terme exponentiel présent en préfacteur pour un comportement gappé, T_1^{-1} "chuterait" plus rapidement aux basses températures)¹.

On remarque que des lois $T_1^{-1} \sim T^5$ ont déjà été observées dans d'autres systèmes, comme dans l'échelle de spin $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ [67]. Nous avons calculé une dépendance en température $T_1^{-1} \propto T^5$ pour le processus à *deux* magnons en supposant une dispersion linéaire (comme attendu pour une phase BEC). Ces calculs, non montrés ici, soulèvent cependant des problèmes d'interprétation : en effet, pour obtenir la dépendance $T_1^{-1} \propto T^5$ il a été cependant nécessaire de supposer l'absence du "facteur de cohérence" lié à l'état BEC. Par ailleurs, une expression pouvant donner approximativement la loi observée $T_1^{-1} \propto T^{5.5}$ a été déjà dérivée pour des systèmes présentant un ordre antiferromagnétique comparable à DTN, mais cette fois ci pour un processus à *trois* magnons (voir dans [68], section IV.E).

1. Par ailleurs, on note que le mode de magnons 'haute énergie' dont l'existence a été observée par RPE [66] ($E_1/k_B \approx 1$ K pour $6 \text{ T} < H < 10 \text{ T}$) puis confirmée par diffusion de neutrons [33] ne se voit pas dans nos mesures. Probablement car celles-ci ont été faites à températures suffisamment basses, $T < E_1/k_B$, pour que la contribution dominante au T_1^{-1} provienne des autres excitations, non-gappées (ou ayant un gap $< T \approx 100$ mK).

Chapitre 6

Etude du composé

$\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$

Nous avons étudié le composé $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$ pour différentes concentrations en brome $x=4\%$, 9% et 13% . Cette étude est une étude préliminaire pour $10\text{ T} < H < 17\text{ T}$ à haute température $T > 1.4\text{ K}$, ce qui permet de parcourir la région de champ correspondant à la phase verre de Bose à $H > H_{c2}$, bien qu'étant à une température *a priori* trop élevée pour pouvoir l'observer (voir section 1.6). En effet, comme on l'a vu en section 1.6, la phase verre de Bose est attendue entre le second champ critique associé à la phase BEC ($H_{c2} \approx 12\text{ T}$, qui, de même que T_c^{max} est peu modifié par le dopage) et le régime "gappé" pour $H > H_{c3}$. Dans cette hypothèse, à $T > 1.4\text{ K}$, on doit pouvoir observer (par exemple par une étude du T_1 comme celle décrite en section 5.2) "ce qu'il reste" à haute température de la phase verre de Bose, entre un régime de type TLL et un régime gappé. Nous commençons par décrire les spectres et poursuivons avec l'étude du temps de relaxation T_1 . Nous avons étudié le proton pour plusieurs champs et températures $T > 1.4\text{ K}$, et avons mené une étude sur l'azote, en fonction du champ, à $T = 2\text{ K}$ seulement.

6.1 Description des spectres

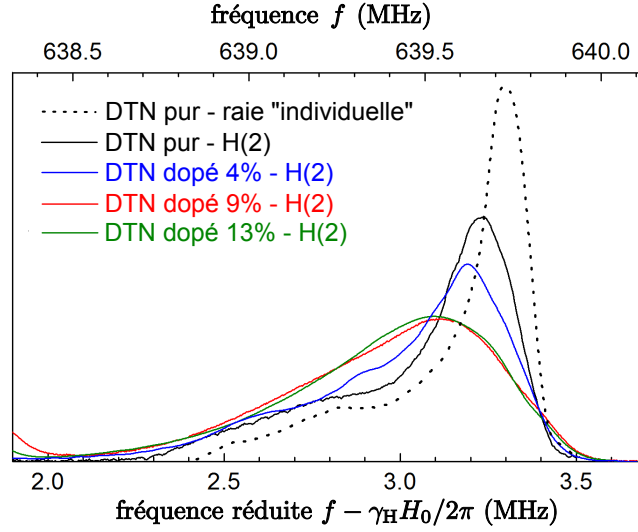


FIGURE 6.1 – Spectre du proton haute fréquence, présentant quatre raies superposées du proton $\text{H}(2)$, pour les différents dopages étudiés à $T \approx 1.5$ K (trait continu). La ligne pointillée noire donne la forme de raie "individuelle" observée dans DTN pur, que l'on a reproduit convenablement en simulant la distribution de champ démagnétisant (section 2.4). Le désalignement du champ par rapport à l'axe $\tilde{c}$ peut-être déterminé par l'ajustement des séparations quadrupolaires de l'azote (spectres non montrés ici) : DTN pur = 1° ; DTN 4% = 1.3° ; DTN 9% = 2.2° ; DTN 13% = 1° . Les largeurs de raies observées à 9% et 13% sont trop fortes pour être expliquées, comme dans DTN pur, par la combinaison du champ démagnétisant (devant donner une forme de raie similaire à celle observée dans DTN pur - ligne pointillée noire- la forme des échantillons ne variant pas) et du désalignement de l'échantillon, ce qui indique que du désordre est présent.

Nous discutons les spectres du proton et de l'azote observés dans les composés présentant différents degrés de dopage (non dopé, 4%, 9%, 13%). La comparaison des spectres du proton et de l'azote entre les composés purs et dopés est possible car les spectres gardent globalement la même structure, même si ils montrent un élargissement des raies (ainsi que des raies additionnelles dans le cas de l'azote, dont nous discuterons plus loin).

Une étude des spectres du proton similaire à celle présentée en section 3.4, consistant à mesurer la dépendance en rotation des spectres à $H = 15$ T et $T = 1.5$ K (ou $T = 2$ K) nous a permis pour chaque échantillon de trouver la position optimale minimisant le désalignement entre le champ magnétique et l'axe $\tilde{c}$. L'ajustement des séparations quadrupolaires sur le spectre de l'azote, avec les paramètres déterminés en section 3.5, nous a ensuite permis de confirmer que l'alignement obtenu est bon ($< 2.2^\circ$). Nous utilisons ensuite cet alignement dans nos études. La figure 6.1 montre pour les différents dopages la partie du spectre attribuée au proton $\text{H}(2)$, qui reste isolé à haute fréquence. Nous observons deux choses :

- Pour ce qui est de la *position moyenne* de la raie apparente ; on observe sur la figure 6.1 un déplacement vers les basses fréquences, que l'on peut expliquer par le fait que le dopage repousse à haut champ la saturation de l'aimantation longitudinale, et donc diminue cette aimantation à champ et

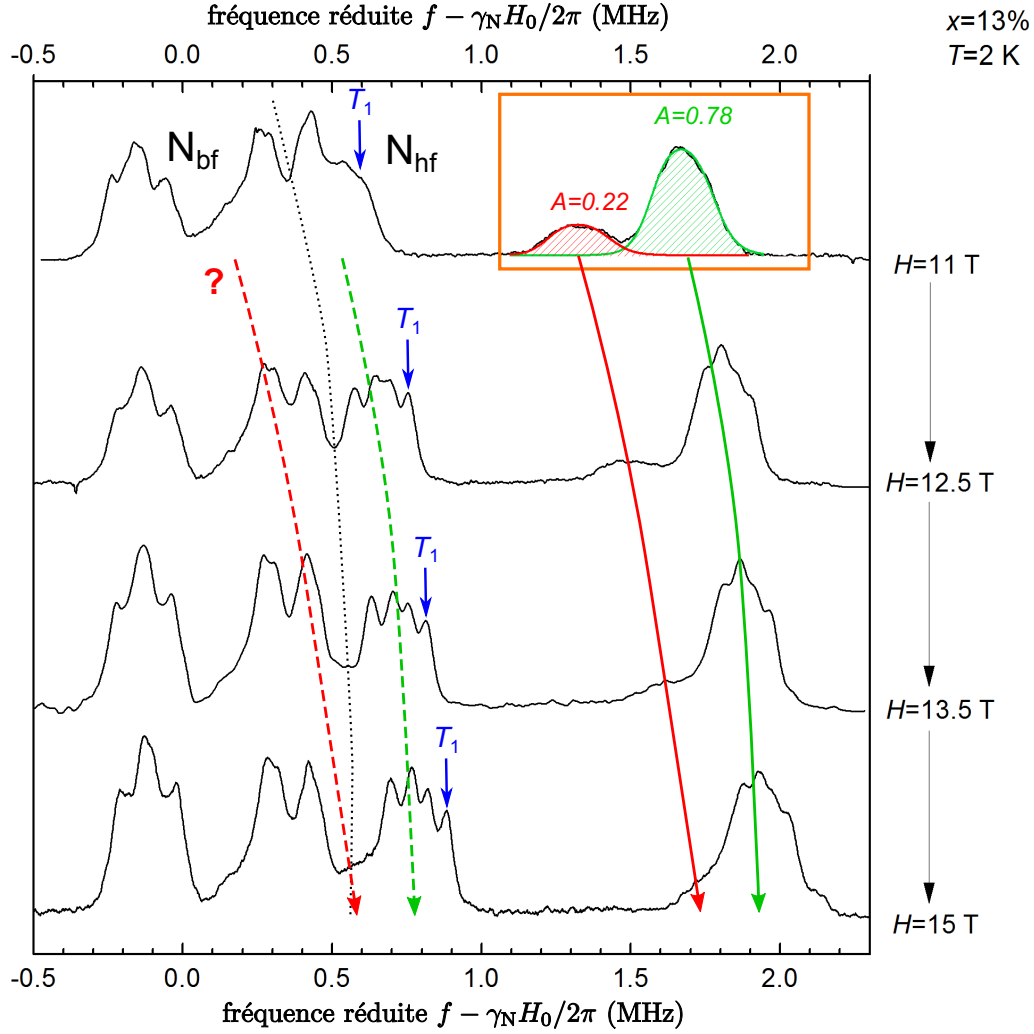


FIGURE 6.2 – Evolution des spectres de l’azote en fonction du champ pour le composé à 13%. Pour les pics principaux, nous avons distingué sur le spectre ceux appartenant au site basse fréquence (N_{bf}) et au site haute fréquence (N_{hf}), comme définis en section 3.5, séparés par la ligne pointillée noire. Il est possible de les identifier ainsi car les séparations quadrupolaires et déplacements hyperfins sont très peu modifiés par rapport au composé pur. En plus de cela, un groupe de raies additionnel, hachuré en rouge sur le spectre à 11 T, est observé. Son aire correspond (une fois prises en compte les corrections dues au T_2) à 22% du groupe rouge+vert (encadré orange). Du fait de cette proportion, on fait l’hypothèse que le signal correspond aux satellites haute fréquence du site d’azote $N(1)=N_{hf}$ possédant un déplacement hyperfin différent car proches d’un dopant (voir texte). Les flèches vertes indiquent les satellites basse fréquence (tirets) et haute fréquence (traits pleins) des raies ‘principales’ du site haute fréquence, associées aux sites éloignés des dopants, dans notre hypothèse. Dans cette hypothèse, on doit trouver un groupe de satellites basse fréquence additionnel au niveau de la flèche en tirets rouge. Comme les séparations quadrupolaires ne doivent pas être altérées par le dopage, nous avons pris la même séparation entre les flèches rouges qu’entre les flèches vertes. En pratique ce groupe additionnel ne peut pas être observé, à cause du fort recouvrement des raies. Enfin, le T_1 de l’azote $N(1)$ a été mesuré sur un satellite basse fréquence du site haute fréquence, indiqué par les flèches verticales bleues.

température fixée.

- Pour ce qui est de la *largeur* de la raie apparente (mesurée par exemple par la largeur à mi-hauteur) ; la forme de raie du proton H(2) dans DTN pur (figure 6.1) est bien décrite comme résultant de l'accumulation de 4 raies "individuelles" légèrement séparées par un faible désalignement de l'échantillon par rapport à l'axe $\bar{c}$ (section 3.4). Comme vu en section 2.4, nous expliquons convenablement la forme de raie "individuelle" (comme pour la raie expérimentale représentée en pointillés sur la figure 6.1) par la distribution de champ démagnétisant. Comme nos différents échantillons sont de dimensions identiques, cette contribution à la forme de raie doit être relativement constante d'un échantillon à l'autre. Comme on voit, elle est cependant trop faible pour expliquer les élargissements observés dans le composé dopé. Pour les composés à 9% et 13% le désalignement de l'échantillon ($< 2.2^\circ$) est également trop faible, de sorte que l'on ne peut pas non plus l'invoquer pour expliquer la largeur de raie (mais cela est possible pour le composé pur, et on peut éventuellement le faire également pour le composé à 4%).

Le fait que le proton H(2) reste à haute fréquence, séparé du reste du spectre, nous permet de continuer à mesurer simplement le T_1 sur ce proton (comme nous l'avons fait dans le composé pur en section 5) sans avoir à séparer différentes composantes de relaxation.

Un exemple d'évolution des spectres de l'azote en fonction du champ (pour le composé à 13%) est donné par la figure 6.2. Pour les pics principaux, nous avons distingué sur le spectre ceux appartenant au site basse fréquence (N_{bf}) et au site haute fréquence (N_{hf}), comme définis en section 3.5. En plus de ces pics, on observe ici (et également sur les composés à 4%, 9%) la présence d'un groupe de raies additionnel, hachuré en rouge sur la figure 6.2. On observe que la largeur de ce groupe de raie est similaire à celle du groupe de satellites haute fréquence, hachuré en vert. On peut également mesurer son aire, dans l'objectif de compter le nombre de sites concernés (pour cela, on a pris soin de corriger les intensités sur le spectre de l'effet du T_2) : l'aire du groupe additionnel (rouge) rapportée à l'aire des deux groupes (rouge+vert) vaut 22%.

On rappelle (section 1.6) que les liens modifiés par les dopants sont notés $\text{Ni}''\text{-Br-Cl-Ni}'$, définissant ainsi (dans la limite de faible dopage) deux types de sites de nickel additionnels Ni' et Ni'' , affectés respectivement par la modification des termes du Hamiltonien J'_c seulement ou bien J'_c et D' . Le rapport d'intensité de 22% observé est proche de la proportion attendue des sites de type Ni' ou des sites de type Ni'' , qui vaut dans les deux cas $2x = 26\%$ (section 1.6). Nous faisons premièrement l'hypothèse que l'on observe les sites d'azote $\text{N}(1)=\text{N}_{\text{hf}}$ "voyant" (couplés à la polarisation magnétique par le tenseur hyperfin a_{iso}) les sites de type Ni' ou bien de type Ni'' , le déplacement hyperfin de ces sites d'azote suivant la flèche rouge. Dans cette hypothèse, les satellites quadrupolaires basse fréquence correspondants devraient se trouver au niveau de la flèche en tirets rouges (décalée de la séparation quadrupolaire, *a priori* inchangée), mais on ne les observe pas à cause du recouvrement avec les raies du site basse fréquence.

Quand le champ augmente, on voit que le déplacement du groupe rouge en trait continu tend à rejoindre celui du groupe vert ; or, comme la saturation de

l'aimantation à haut champ doit correspondre à un moment magnétique homogène M_s dans tout le système, cette observation nous fait privilégier l'hypothèse selon laquelle le *tenseur hyperfin* a_{iso} ne varie pas spatialement du fait du dopage. Les sites "observés" par les deux groupes de raies rejoignent alors, à des vitesses différentes, la saturation définie par une valeur *commune* du déplacement $\Delta f = a_{iso}M_s$. Cela arrive quand les composantes longitudinales "vues" respectivement par les groupes verts et rouges saturent toutes deux à M_s (en pratique, il est difficile de déterminer le champ exact de cette saturation car les groupes sont alors superposés). La modification $D' = D/2$ proposée par [51], réduisant le terme local d'anisotropie des sites de type Ni'', doit faciliter la présence d'un fort moment longitudinal sur ceux-ci en comparaison aux sites de type Ni' (voyant seulement la modification d'un lien : $J'_c = 2.35J_c$). Comme le groupe hachuré en rouge rejoint plus lentement la saturation, nous suggérons qu'il permet d'observer le moment magnétique M' des sites de type Ni'. Son déplacement sur le spectre fournit alors une *estimation quantitative de la composante longitudinale sur les sites de type Ni'*. On note que les déplacements hyperfins au plus bas champ mesuré, 11 T, sur la figure 6.2, correspondent à un rapport $M'/M = 0.67$, où M correspond aux sites majoritaires.

Enfin, les raies d'azote montrent un élargissement croissant avec le dopage, de plus comparable entre les sites N_{hf} et N_{bf} (comme on peut voir sur la figure 6.2 pour l'échantillon à 13%). Nous considérons que cela encourage l'hypothèse selon laquelle cet élargissement provient d'une *inhomogénéité de la composante transverse* (dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$) des moments magnétiques sur les ions Ni^{2+} . On peut exclure, premièrement, qu'un tel effet provienne d'une inhomogénéité de la composante longitudinale (parallèle à $\vec{c}$) : l'azote haute fréquence est associé à une forte composante isotrope de couplage hyperfin (section 3.5) qui le rend beaucoup plus sensible à cette composante, il devrait donc être affecté beaucoup plus fortement que le site basse fréquence. À l'inverse, l'élargissement attendu dans l'hypothèse d'une inhomogénéité de la composante transverse est comparable d'un site à l'autre (car les composantes non-diagonales du tenseur hyperfin sont de même ordre de grandeur, voir Annexe B). Enfin, on peut montrer que, dans cette dernière hypothèse, l'ordre de grandeur de l'élargissement observé sur les raies du proton à 9% et à 13% (figure 6.1) est compatible avec celui observé sur les deux sites d'azote.

6.2 Description du T_1 dans les systèmes désordonnés

Dans l'étude du temps de relaxation RMN T_1 , le désordre se manifeste par une distribution des temps de relaxation dans le système. Dans ce cas, on cherche à écrire la relaxation par une fonction rendant compte de cette inhomogénéité. Habituellement, on remplace chaque exponentielle 'pure' intervenant dans la relaxation par une exponentielle 'étirée' ou ("stretched") appelée aussi fonction de Kohlrausch [69], caractérisée par un exposant β :

$$e^{-\frac{t}{T_1}} \leftarrow e^{-(\frac{t}{T_1})^\beta}. \quad (6.1)$$

Par exemple, pour le proton ($I = 1/2$), la relaxation s'écrit :

$$\mathcal{M}_z(t) - \mathcal{M}_z(\infty) \propto e^{-(\frac{t}{T_1})^\beta}. \quad (6.2)$$

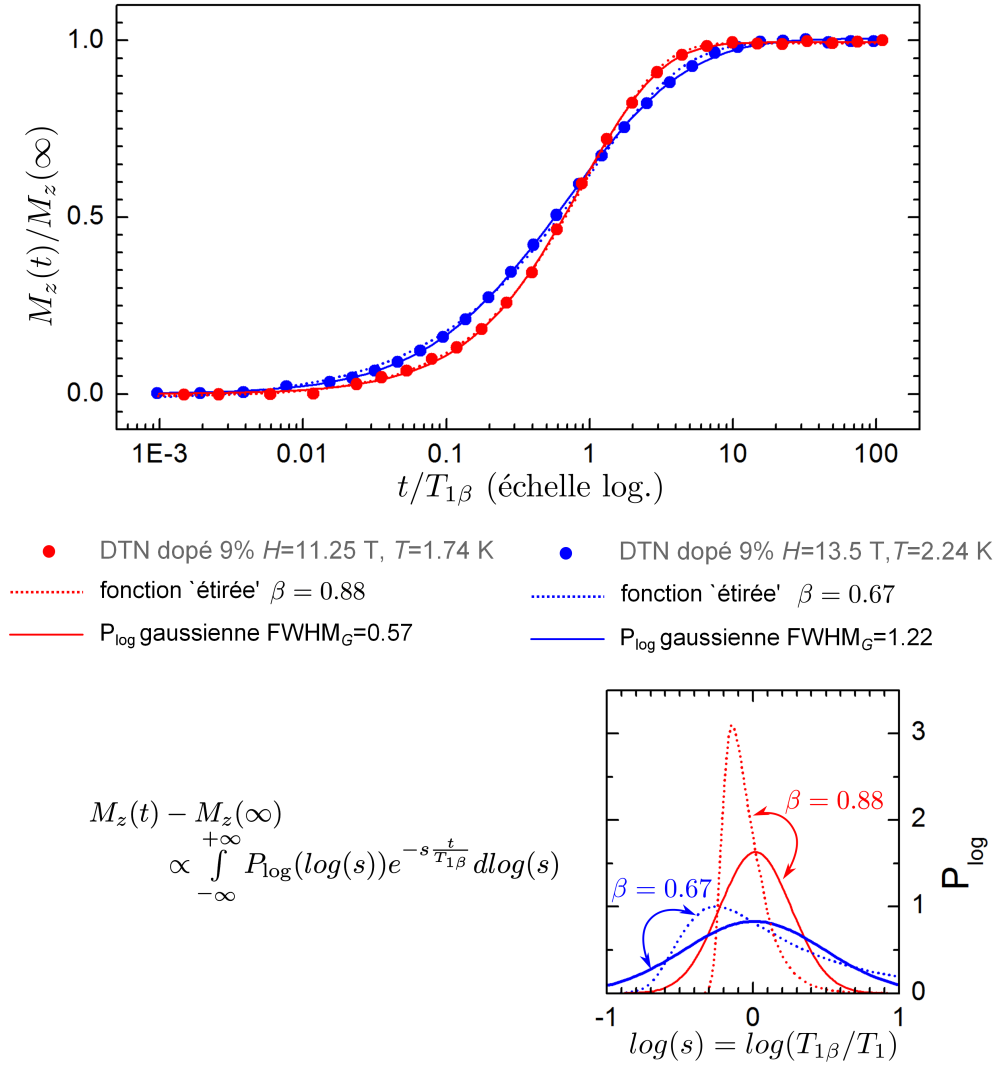


FIGURE 6.3 – Courbes expérimentales de relaxation T_1 de l'aimantation nucléaire $M_z(t)$ du proton ^1H (points) après saturation par un pulse $\pi/2$ ($M_z(0) \approx 0$). Chaque courbe est ajustée par la relaxation 'étirée' (pointillés) ou par la relaxation supposant une distribution $P_{\log}$ gaussienne (trait continu). Pour le premier ajustement on a $\beta = 0.88$ et $\text{FWHM}_G = 0.57$ (en rouge, peu désordonné), tandis que pour le second on a $\beta = 0.67$ et $\text{FWHM}_G = 1.22$ (en bleu, fortement désordonné). On constate que les différences entre les ajustements (pointillés ou trait continu) sont difficiles à distinguer sur le graphe du haut bien qu'ils correspondent à des distributions $P_{\log}$ visuellement bien différentes (graphe en bas à droite).

L'exposant β quantifie l'inhomogénéité du système : pour $\beta = 1$, on retrouve la relaxation exponentielle pure, tandis que pour $\beta < 1$, (6.1) correspond à une somme d'exponentielles, reflétant la *distribution de T_1 à travers l'échantillon*. Pour quantifier cela, on définit la distribution P :

$$e^{-(\frac{t}{T_{1\beta}})^\beta} = \int_0^{+\infty} P(s) e^{-s \frac{t}{T_{1\beta}}} ds. \quad (6.3)$$

Ou bien, pour la variable $\log(s)$, la distribution associée $P_{\log}$:

$$e^{-(\frac{t}{T_{1\beta}})^\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\log}(\log(s)) e^{-s \frac{t}{T_{1\beta}}} d\log(s). \quad (6.4)$$

En écrivant l'égalité des deux intégrales on obtient la correspondance entre les deux distributions $P_{\log}(\log(s)) = \ln(10)sP(s)$. La distribution P , qui correspond à la *transformée de Laplace inverse* de la fonction exponentielle étirée, a été calculée exactement pour certaines valeurs de β [70]. P et $P_{\log}$ sont alors toutes deux des fonctions asymétriques. La fonction étirée possède cependant des aspects non-physiques, notamment la dérivée infinie à l'origine :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = +\infty.$$

Une autre approche est de considérer une forme plus physique pour la distribution P ou $P_{\log}$: pour cela, nous supposons que $P_{\log}$ est une distribution *gaussienne*, le choix d'une distribution sur la variable logarithmique permettant de couvrir plusieurs ordres de grandeur des taux de relaxation comme on observe dans les systèmes désordonnés [71]. Les paramètres sont la valeur moyenne du logarithme $\langle \log(1/T_1) \rangle$ et la largeur à mi-hauteur (sur l'échelle logarithmique) 'FWHM_G'. On peut aussi définir un T_1 caractéristique à partir de cette valeur moyenne du logarithme par : $T_{1G} = 10^{-\langle \log(1/T_1) \rangle}$. La loi $\mathcal{M}_z(t)$ associée à cette distribution peut alors se calculer numériquement pour différentes largeurs à mi-hauteur ; on peut donc effectuer un ajustement d'une loi $\mathcal{M}_z(t)$ expérimentale par cette fonction et trouver la largeur à mi-hauteur optimale.

La loi $\mathcal{M}_z(t)$ associée à cette distribution peut alors se calculer par intégration numérique pour différentes largeurs à mi-hauteur. En utilisant la formule d'intégration numérique de Gauss-Hermite (adaptée pour intégrer une fonction contenant une exponentielle gaussienne), nous avons écrit une routine relativement simple permettant de réaliser sous "Origin" l'ajustement d'une loi $\mathcal{M}_z(t)$ expérimentale et de trouver ainsi la largeur à mi-hauteur optimale.

Pour l'étude du composé dopé à 9% que nous évoquons en section 6.3, nous avons ajusté séparément les données par (1) l'exponentielle étirée (2) la relaxation que nous venons d'évoquer, associée à une distribution gaussienne de $\log(1/T_1)$. La majorité des points expérimentaux se trouvent dans l'intervalle $0.65 < \beta < 0.95$. On trouve une relation entre les paramètres d'ajustements (1) β et (2) $FWHM_H$ bien décrite par une droite (fig. 6.4) :

$$FWHM_G = 3.2 - 2.98\beta. \quad (6.5)$$

Par ailleurs, on observe une légère différence entre les paramètres $T_{1\beta}$ et T_{1G} , en général $T_{1\beta} > T_{1G}$. Cet écart est présent surtout dans le cas très désordonné $\beta \sim 0.6 - 0.7$ et ne dépasse pas 10%. Nous présenterons donc dans la suite les valeurs $T_{1\beta}$, en sachant que les valeurs de T_{1G} doivent leur correspondre à 10% près.

Nous n'avons pas poussé plus l'analyse qui consisterait à déterminer, par exemple, si la distribution des taux de relaxation ($P_{\log}$) est mieux décrite par la distribution associée à la fonction étirée, ou par la distribution gaussienne. Pour cela, on aurait pu comparer les χ^2 des ajustements associés à chaque distribution, mais il aurait fallu vérifier que cette comparaison est indépendante du 'fenêtrage'

des points expérimentaux de la courbe $\mathcal{M}_z(t)$, celui-ci différant d'une expérience à l'autre¹. Dans le reste des études de T_1 présentées ici (sur les composés DTN dopés à 4% et 13%), nous avons effectué uniquement l'ajustement par la fonction étirée, et utilisons la relation linéaire (6.5) pour estimer la valeur de $FWHM_G$.

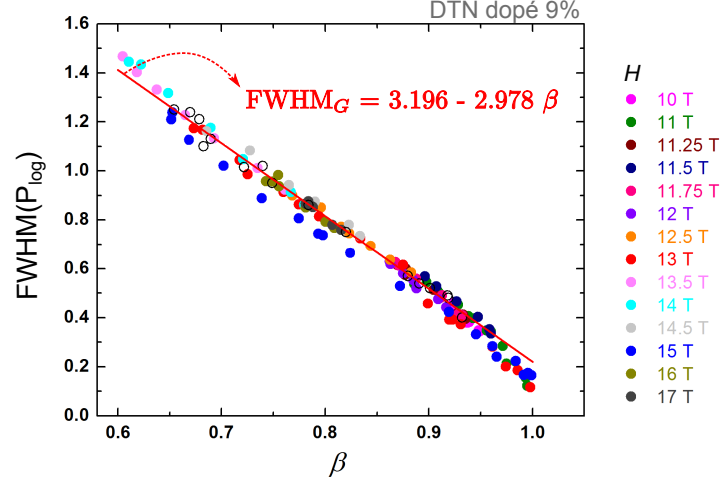


FIGURE 6.4 – Relation entre les paramètres obtenus lors de l'ajustement des courbes de relaxation du proton dans l'étude du composé DTN dopé à 9% (section 6.3). Pour une courbe expérimentale donnée, le paramètre β a été obtenu en utilisant la relaxation étirée ($\mathcal{M}_z(t) - \mathcal{M}_z(\infty) \propto e^{-(\frac{t}{T_1})^\beta}$), et le paramètre $FWHM_G$ a été obtenu en utilisant la relaxation décrite par une distribution P_{log} gaussienne, de largeur à mi-hauteur $FWHM_G$.

6.3 Etude du T_1 pour $10 \text{ T} < H < 17 \text{ T}$ à haute température $T > 1.4 \text{ K}$

Les T_1 du proton H(2) ainsi que l'exposant $\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T)$ (pente de $T_1^{-1}(T)$ sur l'échelle log-log) ont été déterminés à $T = 2 \text{ K}$; pour cela on a mesuré les dépendances $T_1^{-1}(T)$ localement près de $T = 2 \text{ K}$, comme par exemple montrées en Annexe F, figure F.1, pour le composé à 9%. Le résultat est montré en figure 6.5. Les points expérimentaux représentés correspondent à $T_{1\beta}$ issu de l'ajustement par l'exponentielle étirée comme défini en section 6.2 et $\alpha = \partial \log(T_{1\beta}^{-1}) / \partial \log(T)$. On rappelle que $T_{1\beta}$ est lié à la valeur moyenne de la variable logarithmique $\langle \log(1/T_1) \rangle$ dans la décomposition de la relaxation en une somme d'exponentielles pures $\log(1/T_{1\beta}(H)) \approx \log(1/T_{1G}(H)) = \langle \log(1/T_1) \rangle$.

Sur la figure 6.5, on observe pour tous les degrés de dopage (4%, 9%, 13%), un pic de T_1^{-1} dans la région $H > H_{c2}$, pour $H_p \approx 13.5 \text{ T}$, qui n'était pas présent dans le composé pur. Nous observons au même champ que ce regain de fluctuations une chute importante de l'exposant β , donc une augmentation de la largeur $FWHM_G$ donnée par l'expression (6.5) : la distribution de T_1 devient plus large, donc plus inhomogène.

1. Typiquement, pour les longues valeurs de T_1 , moins de points expérimentaux sont acquis vers la "saturation" aux temps longs.

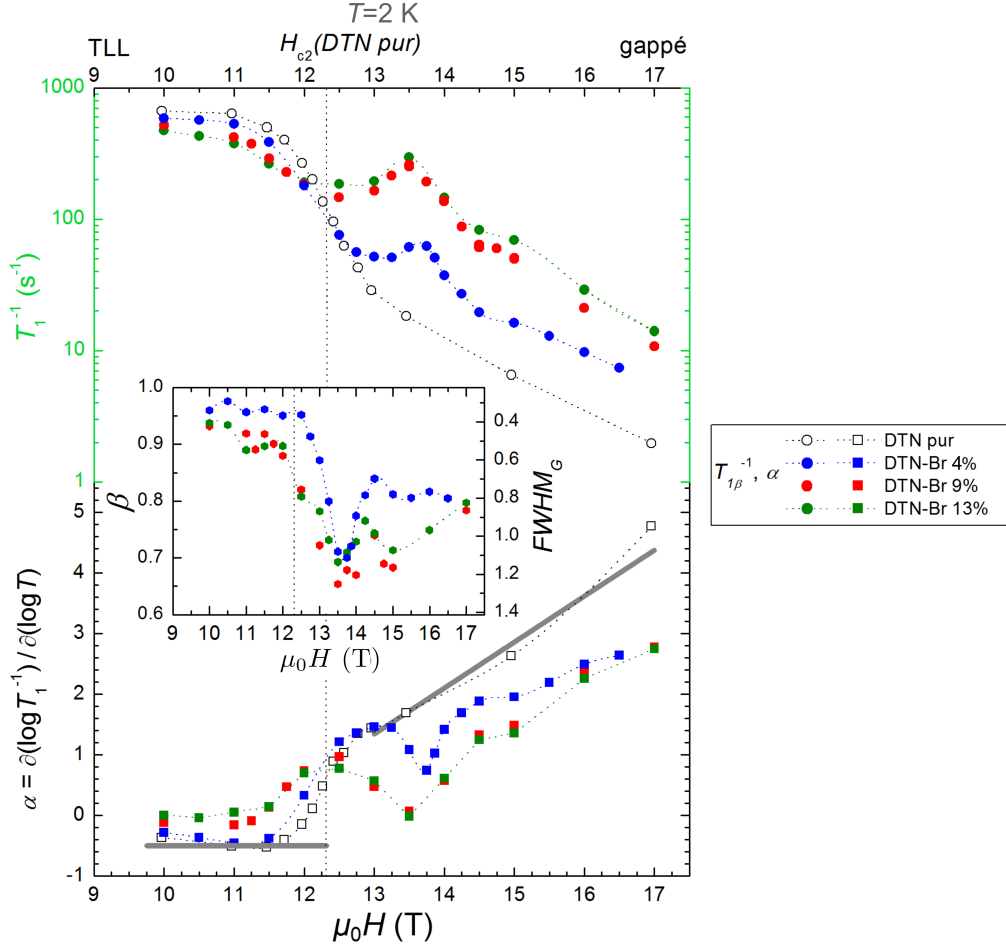


FIGURE 6.5 – Dépendance en champ du T_1 du proton H(2) ainsi que de l'exposant associé $\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T)$ (pente de $T_1^{-1}(T)$ sur l'échelle log-log) à $T = 2\text{ K}$ pour le composé pur et pour les composés dopés étudiés. À l'intérieur : mesure du désordre par l'exposant β issu de l'ajustement par la fonction étirée (échelle de gauche), ou par la largeur à mi-hauteur $FWHM_G$ (échelle de droite) obtenue par la relation (6.5), en section 6.2. Sur le graphe du bas, les traits gris épais matérialisent la prédiction de dépendance de α associée au régime TLL (en bas à gauche, ligne horizontale) et au régime gappé décrit en section 5.2.1 (en haut à droite, $\alpha = \alpha_0 + g_{\parallel} \mu_B (H - H_{c2}) / k_B T$).

Nous montrons que ce pic correspond à un regain de fluctuations de type *longitudinales* S^{zz} . Pour cela, nous comparons les données de T_1 du proton à celles de l'azote N(1) mesurées dans les mêmes conditions $T = 2\text{ K}$ pour les différents échantillons dopés. Celles-ci sont représentées en figure 6.6. On voit qu'une "bosse" apparaît également sur ces mesures pour $H \approx H_p$, mais plus faible, sur un fond de décroissance rapide du T_1^{-1} . Le ratio $\frac{T_1^{-1}(\text{N}(1))}{T_1^{-1}(\text{H}(2))}$ étant faible, inférieur à $1/30$, en appliquant le raisonnement donné en section 5.1, cela entraîne que les fluctuations dominantes sont les fluctuations *longitudinales*.

Le champ H_p correspond également à un pic dans les données de susceptibilité magnétique à $T = 19\text{ mK}$ du composé dopé à 8% [51] (rapportées en figure 1.11.b, section 1.6). Nous pouvons décrire ce pic comme résultant d'une "seconde transition" à H_p , qui reste présente à $T = 2\text{ K}$ (des données plus récentes de T_1^{-1}

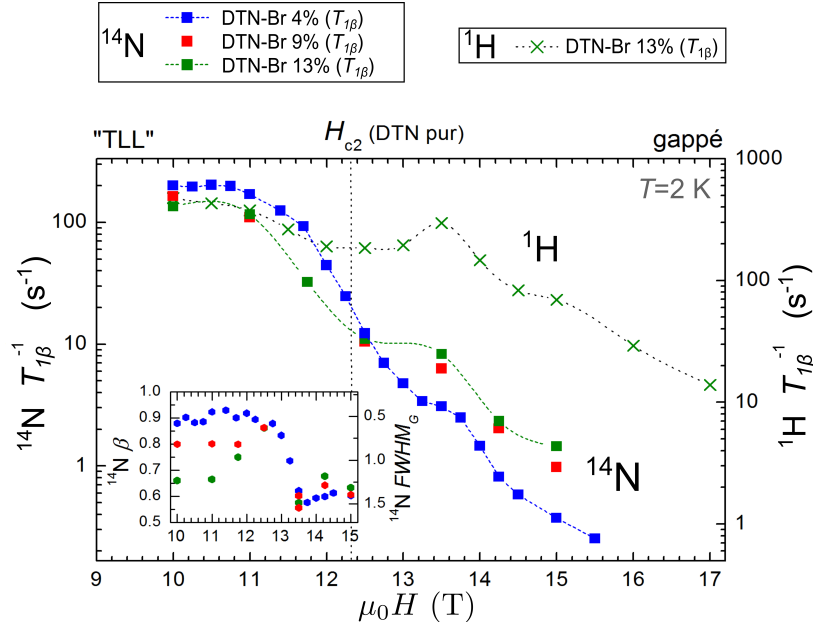


FIGURE 6.6 – Dépendance en champ du T_1 de l'azote N(1) à $T = 2$ K et exposant β correspondant (graphe en bas à gauche). Le T_1 du proton H(2) dans le composé dopé à 13% est présenté pour comparaison avec les graphes précédents. L'échelle de droite est fixée de manière à assurer le recouvrement avec les points de l'azote dans la région TLL où l'on a $(T_1^{-1}(\text{N}(1))/T_1^{-1}(\text{H}(2))) = 1/3$, ce qui est un ratio caractéristique des fluctuations transverses S^{xx} . Le ratio beaucoup plus faible ($\sim 1/30$) observé au niveau du pic de fluctuation du proton à $H \approx 13.5$ T indique que ce pic est associé aux fluctuations S^{zz} (voir section 5.1).

à $T \approx 100$ mK, non montrées ici, confirment la présence du même pic à H_p à cette température). Le fait que la position et la largeur du pic soient indépendantes du degré de dopage suggère qu'il s'agit d'un effet *local* lié au dopants. Nous faisons l'hypothèse que cette "transition" est associée à des sites magnétiques proches des dopants, qui se polarisent progressivement avec le champ au voisinage de H_p alors que les autres sites sont déjà proches de la saturation, comme observé sur les spectres de l'azote en figure 6.2. Le pic de $T_1^{-1}(H)$ que l'on observe est moins prononcé, et élargi, en comparaison du pic correspondant à la transition vers la phase BEC dans le composé pur, visible en figure 5.7, ce qui témoigne de l'aspect vitreux du système.

Quand on augmente le champ pour $H > H_p$, passé le pic que nous venons de discuter, T_1^{-1} et α retrouvent une dépendance semblable à un comportement gappé, cependant l'inhomogénéité du système, marquée par l'exposant β , reste significative. Nous pouvons interpréter ce comportement dans un modèle de "gap local", selon lequel chaque région de l'échantillon possède un "gap" défini localement, s'ouvrant en $\propto g_{\parallel} \mu_B (H - H_{c,loc})$ au niveau d'un champ critique $H_{c,loc}$. Nous l'illustrons avec les données du composé à 9%, en figure 6.7. Nous avons encadré la courbe décrivant ces points expérimentaux (tracé rouge continu) par les deux courbes représentant les valeurs $T_{1\pm}^{-1}(H)$ (tirets rouges), définies par $\log(1/T_{1\pm}(H)) = \langle \log(1/T_1) \rangle \pm FWHM_G(H)/2$, $FWHM_G(H)$ étant elle-même ajustée phénoménologiquement, voir graphe inséré dans la figure 6.7. La distance verticale entre ces courbes décrit donc pour un champ donné l'étendue de la

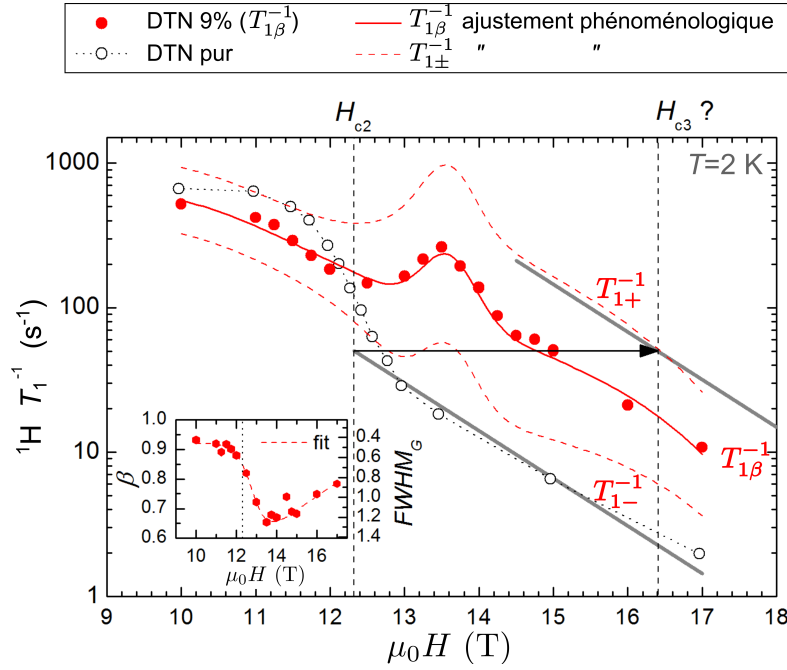


FIGURE 6.7 – Étendue de la distribution des temps de relaxation dans le composé à 9% à $T = 2 \text{ K}$. Après avoir ajusté phénoménologiquement les points expérimentaux de T_1 et de β (ou $FWHM_G$), on définit les courbes en tirets rouges dont l'espacement vertical pour un champ donné donne la largeur à mi-hauteur de la distribution de $\log(1/T_1)$. Cela permet de définir le champ H_{c3} (voir texte).

distribution de T_1 . Nous nous concentrons sur la courbe $T_{1+}^{-1}(H)$, qui fixe la "limite supérieure" du taux de relaxation : en effet, 90% du signal RMN est décrit par $T_1^{-1} < T_{1+}^{-1}(H)$. Pour décrire cette courbe, on la compare à la dépendance $T_1^{-1}(H)$ associée au régime gappé dans le composé pur, dont la pente à haut champ $H \gtrsim 13 \text{ T}$ sur l'échelle de la figure 6.7 est, comme on l'a vu, bien décrite par la prédiction associée au régime gappé pour les fluctuations S^{zz} . Or, la courbe $T_{1+}^{-1}(H)$ présente une pente similaire à $H \gtrsim 14.5 \text{ T}$ (traits gris épais). *Nous proposons comme hypothèse que la courbe $T_{1+}^{-1}(H)$ est, dans notre modèle de gap local, "associée" aux sites dont le gap s'ouvre au champ $H_{c,loc} \approx 16.5 \text{ T}$.* Cela permet d'expliquer la position de celle-ci par rapport à la dépendance du composé pur, en supposant que l'expression de $T_{1\beta}$ est seulement fonction du gap¹.

Si l'on décrit le reste du système de la même manière (c'est à dire avec différents gaps locaux s'ouvrant à différents champs $H_{c,loc}$), la valeur de 16.5 T doit correspondre au champ auquel 90% du système est gappé.

On propose donc de définir le champ d'ouverture du gap *macroscopique* dans ce composé $H_{c3}^{9\%} = 16.5 \text{ T}$. On voit que cette valeur *correspond approximativement au champ correspondant proposé dans [51] pour le composé dopé à 8%, $H_{c3} = 17.5 \text{ T}$, qui correspond à la saturation de l'aimantation à basse température dans ce composé (figure 1.11 en section 1.6).* Une étude similaire du T_1 sur les composés à 13% et 4% donne $H_{c3}^{13\%} = 17 \text{ T}$ et $H_{c3}^{4\%} = 15 \text{ T}$.

1. En réalité il existe peut-être des préfacteurs dans l'expression de $T_{1\beta}$ qui dépendent de la nature des excitations au-dessus du gap ; dans ce cas, la détermination de H_{c3} est approximative.

6.4 Conclusion

En conclusion de cette étude, nous avons montré qu'il existe dans le régime "haute température" $T > 1.4$ K étudié, un pic dans la dépendance $T_{1\beta}^{-1}(H)$ associé aux fluctuations longitudinales S^{zz} et à une forte distribution des temps de relaxation à travers le système. Le fait que la position et la largeur en champ du pic de $T_{1\beta}^{-1}(H)$ soient indépendantes du dopage suggère qu'il existe une transition de type vitreuse, associée au changement de polarisation des sites magnétiques, sous l'effet du champ magnétique, des sites "proches" des dopants (très probablement les sites de type Ni' définis en section 1.6, affectés par la modification du couplage $J'_c = 2.35J_c$). Les autres sont déjà alors quasiment à la saturation. La persistance de cette transition pour les plus basses températures est confirmée par un pic dans les données de susceptibilité magnétique du composé dopé à 8% [51], à très basse température ($T = 19$ mK, rapportées en figure 1.11.b, section 1.6), et par des nouvelles mesures de T_1 , non rapportées ici, montrant également un pic à basse température ($T \approx 100$ mK).

Cette analyse est corroborée par l'étude du spectre de l'azote, sur lequel on observe un groupe de raie additionnel (non observé dans le composé pur). L'analyse de l'intensité de ce groupe de raie dans les différents composés dopés, permettant de remonter à une concentration de ces sites dans l'échantillon, est compatible avec la proportion ($2x$) des sites de type Ni'; tandis que le déplacement moyen montre que l'aimantation de ces sites sature plus lentement.

Par ailleurs, la comparaison des spectres du proton *et* de l'azote suggère qu'il existe une distribution de la composante *transverse* du moment magnétique des ions Ni^{2+} dans tout l'échantillon. En principe cette composante ne doit disparaître qu'à très haut champ, lorsque la polarisation longitudinale *complète* est atteinte uniformément ce qui pourrait être vérifié expérimentalement.

Enfin, pour le comportement à fort champ de $T_{1\beta}^{-1}(H)$ et de l'inhomogénéité, suivie par le paramètre β , nous proposons une explication en terme d'ouverture d'un gap macroscopique d'excitations de spin 1, à partir d'un champ H_{c3} (qui tends vers H_{c2} lorsque l'on diminue le dopage). Notre estimation de $H_{c3} \approx 16.5$ T pour le composé à 9% est compatible avec le champ de saturation de l'aimantation $H_s \approx 17$ T observé par mesure d'aimantation [51].

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Nos études ont porté sur le composé organométallique $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, dit DTN, étudié par la technique RMN. Le premier aspect de cet étude concerne la dépendance en rotation des spectres RMN du proton et de l'azote dans le régime dit "saturé" $H > H_{c2}$, caractérisé par des moments magnétiques $\vec{M}$ "gelés" (ne fluctuant que très peu) sur les sites magnétiques. L'ajustement de la dépendance en rotation des positions des raies RMN nous a permis de déterminer les couplages des noyaux RMN à leur environnement. Ainsi, pour l'azote et le proton, nous avons déterminé le tenseur de couplage *hyperfine* définissant la réponse RMN à la polarisation sur les sites magnétiques (Ni^{2+}) : déplacement des raies RMN sur le spectre (polarisation statique) et taux de relaxation *spin-réseau* T_1^{-1} (fluctuations à basse énergie). Pour l'azote uniquement ($I = 1$), on détermine, en plus, par ajustement des séparations quadrupolaires, le tenseur Gradient de Champ Electrique (GCE), reflétant la symétrie de l'environnement électrostatique local. Cette détermination pourrait être comparée à des calculs de chimie quantique. La connaissance des tenseurs de couplage (hyperfine et GCE) a été ensuite utilisée pour analyser les spectres du proton et de l'azote dans la phase "BEC", nommée ainsi car présentant un ordre antiferromagnétique (AF) analogue à la Condensation de Bose-Einstein (en anglais "Bose-Einstein Condensation", BEC).

En chapitre 4, nous avons donc présenté l'étude combinée des spectres du proton et de l'azote dans la phase "BEC". Cette étude, compliquée par la présence dans le réseau tétragonal centré de deux sous-systèmes tétraonaux simples imbriqués (décalés d'une demi-maille), nous permet de déterminer les moments magnétiques localisés sur les ions Ni^{2+} , définissant notamment le paramètre d'ordre (composante $\vec{M}^{\text{AF}}$). Nous avons accès de manière non-ambiguë à la dépendance en champ précise de l'*amplitude* du paramètre d'ordre (amplitude $M^{\text{AF}}(H)$) pour $8 \text{ T} < H < H_{c2}$. Cette dépendance correspond parfaitement *en valeur absolue* au calcul numérique par la méthode DMRG ("Density Matrix Renormalization Group") avec traitement du couplage entre chaînes en champ moyen, contrairement aux données obtenues par diffraction de neutrons [33], pour lesquelles les valeurs doivent être renormalisées (diminuées) de 40%. Notre étude nous permet aussi de proposer l'hypothèse la plus plausible concernant la phase du paramètre d'ordre sur les deux sous-systèmes tétraonaux (orientation de $\vec{M}^{\text{AF}}$ dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$). Pour cette solution, les composantes $\vec{M}^{\text{AF}}$ sont quasiment alignées et perpendiculaires à la projection du champ dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$. Cela suggère que le terme d'anisotropie fixant les orientations est lié au désalignement du champ par rap-

port à l'axe $\bar{c}$ ($\theta \sim 3^\circ$, déterminé par l'ajustement des séparations quadrupolaires de l'azote). Pour une orientation de l'échantillon parfaite, on *annule* cette anisotropie, ce qui est la condition nécessaire à la description BEC. Soulignons que d'ordinaire, dans les systèmes de ce type, le paramètre d'ordre n'est pas étudié en détail car l'on ne connaît pas les termes non-diagonaux du tenseur de couplage hyperfin. Notre étude montre qu'une détermination complète est possible, bien que cela soit rendu difficile par l'imbrication des deux sous-systèmes tétragonaux.

Pour donner suite à ce travail, nous pourrions affiner notre simulation de la position des raies. Nous pourrions aussi réaliser l'expérience présentée en Annexe E, ce qui permettrait de confirmer la solution de structure magnétique retenue. Enfin, l'effet de la structure magnétique sur le spectre étant maîtrisé, nous pourrions, pour l'azote, étudier la dépendance en champ des contributions restantes aux déplacements des raies, qui sont celles liées au tenseur GCE. Nous étudierions ainsi l'hypothèse d'une distorsion magnéto-élastique, déjà révélée dans ce composé par l'effet magnétostrictif [26]. Dans notre cas, en effet, une telle distorsion pourrait affecter le tenseur GCE d'un des deux azotes, et donc les positions des raies RMN.

D'autre part nous avons mesuré le taux de relaxation RMN T_1^{-1} dans la phase "BEC", et montré que celui-ci obéit à la loi de puissance $T_1^{-1} \propto T^{5.5}$ (et est associé à des fluctuations de spin de type transverse S^{xx}). On remarque que des lois $T_1^{-1} \sim T^5$ ont déjà été observées dans d'autres systèmes, comme dans l'échelle de spin $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ [67]. Ce comportement peut être associé au processus de 2^{ème} ordre lié à des excitations ayant une dispersion linéaire, telles que les quasiparticules de Bogoliubov, mais sa nature n'est pas encore bien comprise. Nous avons étudié également le taux de relaxation T_1^{-1} dans la région de régime critique du diagramme de phase $H \sim H_{c2}$, en comparaison de l'échelle de spin BPCB, de description équivalente, à $H \sim H_{c1}$. Cette étude, qui a fait l'objet d'une publication dans PRL [64], nous a permis de mettre en évidence une loi d'échelle $T_1^{-1}(H, T)$ commune aux deux composés, prouvant ainsi l'universalité du régime critique dans une situation non décrite théoriquement car intermédiaire $J_{3D} < k_B T < J$ (donc dans un régime ni totalement 1D, ni totalement 3D).

Nous avons étudié enfin les effets du désordre dans le composé 'dopé' $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$, déjà étudié par des techniques macroscopiques [51]. Nous avons observé pour différents dopages $x = 4\%, 9\%, 13\%$ la région de champ correspondant à la phase "verre de Bose" à $H > H_{c2}$ à haute température ($T > 1.4$ K). Sur les spectres, l'inhomogénéité du système est vue par l'élargissement de raie que nous attribuons à une distribution de la composante transverse des moments magnétiques localisés sur les ions Ni^{2+} . Pour l'azote, nous observons de plus un groupe additionnel que nous attribuons aux sites proches des dopants. Dans un système inhomogène, la relaxation spin-réseau est décrite par la *distribution* des valeurs T_1^{-1} . En plus du taux caractéristique (moyen) T_1^{-1} , l'inhomogénéité du système est mesurée par l'exposant β (associé à une relaxation exponentielle "étirée") ou bien, de manière équivalente, par le paramètre $FWHM_G$ (largeur à mi-hauteur de la distribution de $\log(T_1^{-1})$). Nous avons observé un pic du taux moyen T_1^{-1} associé à un regain de fluctuations longitudinales S^{zz} , apparaissant au champ $H_p \approx 13.5$ T pour tous les dopages $x = 4\%, 9\%, 13\%$. Ce pic est accompagné d'une inhomogénéité maximale, ce qui reflète probablement l'aspect vitreux du système. Le fait que le champ H_p ainsi que la largeur

du pic soit indépendante du dopage suggère que la physique est dominée par des effets locaux liés aux dopants. La position de ce pic de fluctuations correspond effectivement à un pic de la susceptibilité magnétique observé dans le composé $x = 8\%$ à très basse température ($T = 19$ mK) [51], que l'on associe à la polarisation progressive des sites proches des dopants. À plus haut champ ($H > 15$ T), nous observons que la distribution de T_1^{-1} peut-être interprétée dans un modèle de "gap local", ce qui permet de définir un champ H_{c3} au-delà duquel la grande majorité de l'échantillon est gappée. Pour le composé dopé à 9%, nous obtenons la valeur $H_{c3}^{9\%} = 16.5$ T. Cette valeur est en accord avec les mesures d'aimantation dans le composé $x = 8\%$ à très basse température ($T = 19$ mK), montrant une saturation à $H_s \approx 17$ T.

Cette étude, qui constitue la première étude microscopique détaillée du "verre de Bose" dans un système magnétique de type BEC, présente d'ores et déjà des résultats très prometteurs; nous la poursuivrons évidemment à plus basse température, dans le cryostat à dilution (jusque $T \sim 50$ mK), dans le but, d'observer, d'une part, la signature directe de la phase "verre de Bose", ainsi que, d'autre part, les modifications induites par le dopage pour la phase "BEC" et la transition de phase correspondante. Notre modèle de gap local pourrait également être étudié dans ces conditions. Nous pourrions également, pour mieux caractériser l'inhomogénéité du système, approcher la forme réelle de la distribution des taux de relaxation T_1^{-1} , en affinant notre procédure d'ajustement de la courbe de relaxation nucléaire. Tous ces nouveaux résultats seront comparés à des prédictions théoriques.

Annexe A

Hamiltonien de spin 1 et modèle de l'aimantation

Modèle du spin 1 isolé fictif. Nous prenons le Hamiltonien local :

$$\hat{\mathcal{H}}_{loc} = -[g]\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}_0 + DS^z^2$$

Les états propres du Hamiltonien sont utilisés pour modéliser le moment magnétique sur les sites de nickel, vu en RMN, à $H > H_{c2}$ comme dans la phase AF.

$$\vec{M} = [g]\mu_B \begin{pmatrix} \langle S^x \rangle \\ \langle S^y \rangle \\ \langle S^z \rangle \end{pmatrix}$$

où $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne sur l'état quantique du spin 1 isolé fictif.

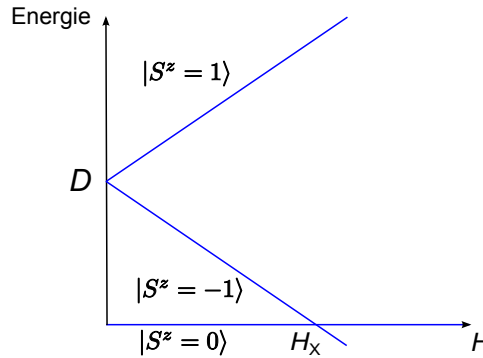


FIGURE A.1 – Énergie des états propres du spin 1 ($\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$). L'état fondamental est l'état $|S_z = 0\rangle$ à bas champ $H < H_X$, et est remplacé par l'état $|S_z = -1\rangle$ pour $H > H_X \approx 5.9$ T.

Phase saturée $H > H_{c2}$. Pour $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$ les états propres du spin 1, indépendamment de l'intensité du champ $\vec{H}_0$, correspondent aux états propres de S^z dans la quantification suivant l'axe z (fig. A.1). Dans le cas du champ faiblement incliné par rapport à l'axe $\vec{c}$, les états propres du spin 1 peuvent être calculés en perturbation au 1^{er} ordre. Dans le cas d'une forte inclinaison, le calcul des états propres requiert une diagonalisation exacte du Hamiltonien. La figure A.2 illustre

le résultat du calcul exact, pour $H = 12.3 \text{ T} \simeq H_{c2}$, donnant la dépendance de $\vec{M}$, en fonction de l'inclinaison du champ. On note l'expression obtenue pour les faibles inclinaisons du facteur $\kappa = \frac{\partial \theta_M}{\partial \theta_{H_0}}$:

$$\kappa_{spin1} = \frac{\left(\frac{g_{\perp}}{g_{\parallel}}\right)^2}{1 - \frac{D}{g_{\parallel} \mu_B H_{\parallel}}}$$

La figure A.2 montre aussi la renormalisation (courbes magenta) de ce modèle pour prendre en compte les interactions entre spins dans la description des spectres expérimentaux, en introduisant un facteur $r_M = 0.62$ dans l'expression :

$$\theta_{Mexp} = \theta_{H_0} + r_M (\theta_{Mspin1} - \theta_{H_0})$$

On note la valeur correspondante à $H = H_{c2}$ de $\kappa = \frac{\partial \theta_M}{\partial \theta_{H_0}}$ après renormalisation : $\kappa_{exp}(H = H_{c2}) \approx 1.65$.

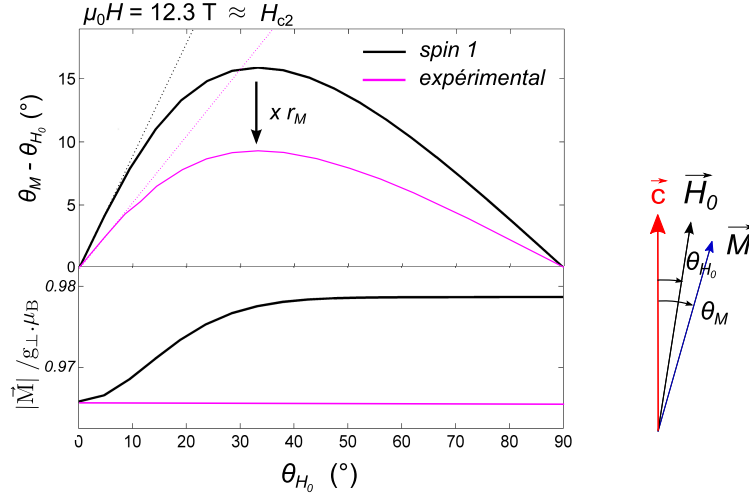


FIGURE A.2 — Simulation pour une valeur du champ donnée $H = 12.3 \text{ T} \simeq H_{c2}$ du comportement du moment magnétique local $\vec{M}$ en fonction de l'inclinaison du champ par rapport à l'axe $\vec{c}$. θ_M désigne l'angle de $\vec{M}$ par rapport à cet axe. Les tracés noirs correspondent au modèle du spin 1 isolé, tandis que les tracés magenta correspondent à la description utilisée pour décrire les spectres expérimentaux, où l'on renormalise $\theta_M - \theta_{H_0}$ d'un facteur $r_M = 0.62$. On a utilisé comme valeurs de g , $g_{\parallel} = 2.26$, $g_{\perp} = 2.34$, et pour le terme d'anisotropie, $D = 8.9 \text{ K}$.

Description de la phase AF ($H_{c1} < H < H_{c2}$). Dans ce cas nous négligeons l'état local à haute énergie $|S_z = 1\rangle$ (fig. A.1) et considérons la fonction d'onde suivante :

$$|\psi\rangle = \cos \alpha_s |S_z = -1\rangle + e^{i\varphi} \sin \alpha_s |S_z = 0\rangle \quad (\text{A.1})$$

Comme vu en section 4.1, cette relation définit un moment magnétique incliné dans la direction φ donc les composantes $|\langle S^z \rangle| = M^h / g_{\parallel} \mu_B$ et $\langle S^{\perp} \rangle = M^{\text{AF}} / g_{\perp} \mu_B$ sont liées par la relation (4.3). Pour décrire les moments magnétiques des ions Ni^{2+} sur les deux sous-systèmes tétraonaux nous évaluons cette fonction pour

$\varphi = \varphi_{s1}$, $\varphi = \varphi_{s1} + \pi$, $\varphi = \varphi_{s2}$, $\varphi = \varphi_{s2} + \pi$ (les indices '1' et '2' faisant référence à chaque sous-système tétragonal). La composante transverse déterminée avec ce modèle pour une composante homogène connue nous sert comme détermination du moment magnétique transverse maximal, qui sera diminué par des fluctuations en présence d'interactions entre spins.

Si le champ est faiblement incliné, et pour $H \lesssim H_{c2}$, nous redéfinissons juste la direction de la composante homogène en fixant $\theta_M = \theta_M(H = H_{c2}) = \kappa(H_{c2})\theta_{H_0}$ et en conservant les orientations relatives et les amplitudes des composantes M^h, M^{AF} , comme montré sur la figure A.3.

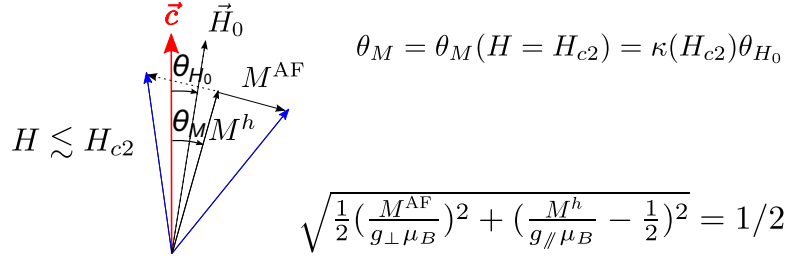


FIGURE A.3 – Description du moment magnétique des sites Ni^{2+} dans la phase antiferromagnétique pour $H \lesssim H_{c2}$ et dans le cas du champ faiblement incliné. Nous avons conservé la relation entre M^{AF} et M^h issue de la superposition donnée en équation (A.1).

Nous décrivons finalement l'ordre antiferromagnétique tel que schématisé sur la figure A.4.

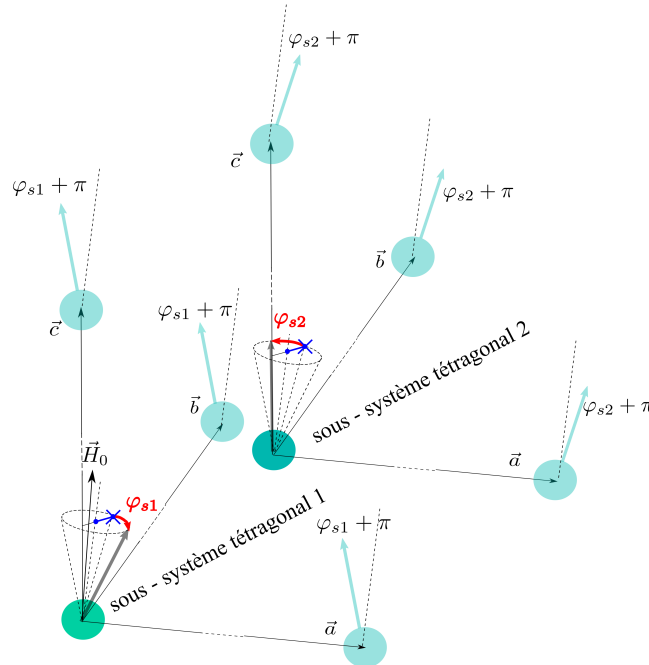


FIGURE A.4 – Description de la phase AF (ici le champ est légèrement désaligné de l'axe $\vec{c}$) à l'aide des variables $\varphi_{s1}, \varphi_{s2}$ qui définissent les orientations des composantes antiferromagnétiques.

Configurations équivalentes dans la phase AF. La définition que nous avons choisi pour l'orientation des composantes M^{AF} à partir des variables $\varphi_{s1}, \varphi_{s2}$, dépend d'une origine (site de nickel), pouvant être prise au niveau d'une position quelconque. On a les configurations équivalentes correspondant simplement au fait que l'on peut prendre également comme origine les sites obtenus par les translations suivantes¹ : $\vec{b}$, $\vec{d}$, $\vec{b} + \vec{d}$. Soit :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \varphi_{s1} \\ \varphi_{s2} \end{pmatrix} &\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \varphi_{s1} + \pi \\ \varphi_{s2} + \pi \end{pmatrix} && (\text{translation : } \vec{b}) \\ &\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \varphi_{s2} \\ \varphi_{s1} + \pi \end{pmatrix} && (\text{translation : } \vec{d}) \\ &\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \varphi_{s2} + \pi \\ \varphi_{s1} \end{pmatrix} && (\text{translation : } \vec{b} + \vec{d}) \end{aligned}$$

Sur les variables réduites $\bar{\varphi} = \frac{\varphi_{s1} + \varphi_{s2}}{2}$, $D_\varphi = \varphi_{s2} - \varphi_{s1}$ (on choisit $D_\varphi \in [-\pi, \pi]$) :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \bar{\varphi} \\ D_\varphi \end{pmatrix} &\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \bar{\varphi} + \pi [2\pi] \\ D_\varphi \end{pmatrix} && (\text{translation } \vec{b}) \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} \bar{\varphi} + \frac{\pi}{2} [2\pi] \\ +\pi - D_\varphi \end{pmatrix} & \text{si } D_\varphi > 0 \\ \begin{pmatrix} \bar{\varphi} - \frac{\pi}{2} [2\pi] \\ -\pi - D_\varphi \end{pmatrix} & \text{si } D_\varphi < 0 \end{cases} && (\text{translation : } \vec{d}) \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} \begin{pmatrix} \bar{\varphi} - \frac{\pi}{2} [2\pi] \\ +\pi - D_\varphi \end{pmatrix} & \text{si } D_\varphi > 0 \\ \begin{pmatrix} \bar{\varphi} + \frac{\pi}{2} [2\pi] \\ -\pi - D_\varphi \end{pmatrix} & \text{si } D_\varphi < 0 \end{cases} && (\text{translation : } \vec{b} + \vec{d}) \end{aligned}$$

Ces translations génèrent tous les sites de nickel du réseau tétragonal centré. Pour les variables $\varphi_{s1}, \varphi_{s2}$, l'application de la translation $\vec{d}$ deux fois est équivalente à l'application de la translation $\vec{a}$ ou $\vec{b}$, et l'application de la translation $\vec{a}$ ou $\vec{b}$ deux fois est équivalente à un retour à l'origine, ainsi, les configurations équivalentes sont uniquement celles énumérées ci-dessus. On peut se restreindre à certaines valeurs des paramètres $\bar{\varphi}$, D_φ si l'on prends en compte le changement possible d'origine. En effet dans le cas $|D_\varphi| > \frac{\pi}{2}$ la translation de vecteur $\vec{d}$ ramène à $|D_\varphi| < \frac{\pi}{2}$. Dans le cas $\pi < \bar{\varphi} < 2\pi$ la translation de vecteur $\vec{b}$ ramène à $0 < \bar{\varphi} < \pi$. D'où la restriction : $\bar{\varphi} \in [0, \pi]$; $D_\varphi \in [-\pi/2, \pi/2]$.

1. $\vec{b}$ pouvant être remplacé par $\vec{a}$ ou $\vec{c}$.

Annexe B

Résumé des couplages des noyaux RMN dans DTN

Résumé

	^1H	^{14}N
couplages	(1) magnétique (a) d'origine dipolaire (b) hyperfin transféré, typiquement isotrope car sur orbitale s. En présence d'un champ magnétique H, $\Delta f_{\text{RMN}} = \gamma_{^1\text{H}} H / 2\pi$ avec $\gamma_{^1\text{H}} / \mu_0 2\pi = 42.5771 \text{ MHz T}^{-1}$	(1) magnétique (a) d'origine dipolaire (b) hyperfin transféré anisotrope En présence d'un champ magnétique H, $\Delta f_{\text{RMN}} = \gamma_{^{14}\text{N}} H / 2\pi$ avec $\gamma_{^{14}\text{N}} / \mu_0 2\pi = 3.077 \text{ MHz T}^{-1}$ (2) quadrupolaire donnant lieu à une séparation en <i>deux</i> raies satellites (spin $I = 1$)

Tableau B.1 – Propriété des noyaux étudiés.

Valeurs des constantes de couplage hyperfin

surligné en jaune = valeurs retenues pour les ajustements (spectres, T_1).

Aimantation homogène ($\vec{q} = \vec{0}$)

La composante homogène du champ hyperfin s'écrit :

$$\delta \vec{H}^h = A^h \vec{M}^h$$

dip = dipolaire calculé d'après positions cristallographiques [24].

mes = pour ^{14}N , d'après ajustement de la dépendance en rotation à 15 T 1.5 K.

A^h	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	N(1) =N _{hf}	N(2) =N _{bf}
	unité mT μ_B^{-1}					
$(A_{iso}^h)_{\text{dip}}$	-	-	-	-	-	-
$_{\text{mes}}$	-0.33	20.93	3.95	4.09	208.0	16.8
$(A_{ab}^h)_{\text{dip}}$	-0.13	2.09	25.07	33.74	4.98	27.45
$_{\text{mes}}$					12.26	24.23
$(A_{ac}^h)_{\text{dip}}$	-2.62	11.15	23.97	37.7	5.01	22.3
$_{\text{mes}}$					8.63	21.19
$(A_{bc}^h)_{\text{dip}}$	0.03	1.21	23.55	36.39	1.54	24.34
$_{\text{mes}}$					-2.24	20.56
$(A_{aa}^h - A_{iso}^h)_{\text{dip}}$	-6.52	-5.58	0.41	-1.83	-5.89	-0.92
$_{\text{mes}}$					-0.11	-2.07
$(A_{bb}^h - A_{iso}^h)_{\text{dip}}$	9.55	-2.95	-0.09	-3.92	6.89	5.13
$_{\text{mes}}$					4.71	-2.07
$(A_{cc}^h - A_{iso}^h)_{\text{dip}}$	-3.03	8.53	-0.32	5.75	-1.01	-4.22
$_{\text{mes}}$					-4.59	4.14

Aimantation AF ($\vec{q} = \vec{k}_{AF} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$)

Comme établi en section 4.4, la composante AF du champ hyperfin s'écrit :

$$\delta \vec{H}^{\text{AF}} = A^{\text{AF1}} \vec{M}^{\text{AF1}} + A^{\text{AF2}} \vec{M}^{\text{AF2}}$$

dip = dipolaire calculé d'après positions cristallographiques [24].

corr1/corr2 = différents hypothèses utilisées pour l'azote ^{14}N , dans le but de corriger le calcul du couplage dipolaire pour $A^{\text{AF1}}, A^{\text{AF2}}$ à partir de l'écart observé sur le tenseur homogène $\delta A^h = A_{\text{mes}}^h - A_{\text{dip}}^h$, comme décrit en section 4.5 :

$$\text{corr1 : } A_{\alpha\beta}^{\text{AF1}} = A_{\alpha\beta, \text{dip}}^{\text{AF1}} + \delta A_{\alpha\beta}^h \quad ; \quad A_{\alpha\beta}^{\text{AF2}} = A_{\alpha\beta, \text{dip}}^{\text{AF2}}$$

$$\text{corr2 : } A_{\alpha\beta}^{\text{AF1}} = A_{\alpha\beta, \text{dip}}^{\text{AF1}} \quad ; \quad A_{\alpha\beta}^{\text{AF2}} = A_{\alpha\beta, \text{dip}}^{\text{AF2}} + \delta A_{\alpha\beta}^h$$

Chaque hypothèse correspond à un modèle microscopique. Pour N(1), ces modèles sont décrits sur la figure 4.8. Pour cet azote, la validité du chemin

de transfert de polarisation *corr2* est suggérée par le fort shift hyperfin du proton H(2). Pour N(2) *corr1* est retenu.

A^{AF1} (unité $\text{mT}\mu_B^{-1}$)

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	N(1) = N_{hf}^*	N(2) = N_{bf}
$(A_{iso}^{AF1})_{\text{dip}}$	-	-	-	-	-	-
$(A_{iso}^{AF1})_{\text{corr1}}$	-0.33	20.93	3.95	4.09	208.0	16.8
$(A_{ab}^{AF1})_{\text{dip}}$	13.93	15.2	14.95	30.34	15.28	23.37
$(A_{ab}^{AF1})_{\text{corr1}}$					22.54	20.15
$(A_{ac}^{AF1})_{\text{dip}}$	0.01	0.4	12.2	36.69	0.56	16.44
$(A_{ac}^{AF1})_{\text{corr1}}$					4.19	15.34
$(A_{bc}^{AF1})_{\text{dip}}$	-2.25	4.47	12.86	35.16	3.61	21.07
$(A_{bc}^{AF1})_{\text{corr1}}$					-0.16	17.28
$(A_{aa}^{AF1})_{\text{dip}}$	0.05	-0.12	0.85	-1.6	-1.27	-1.4
$(A_{aa}^{AF1})_{\text{corr1}}$					4.51	-2.54
$(A_{bb}^{AF1})_{\text{dip}}$	-0.15	1.01	1.59	-3.9	4.33	6.92
$(A_{bb}^{AF1})_{\text{corr1}}$					2.15	-0.27
$(A_{cc}^{AF1})_{\text{dip}}$	0.1	-0.89	-2.44	5.5	-3.06	-5.52
$(A_{cc}^{AF1})_{\text{corr1}}$					-6.65	2.83

A^{AF2} (unité $\text{mT}\mu_B^{-1}$)

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	N(1) = N_{hf}^*	N(2) = N_{bf}
$(A_{iso}^{AF2})_{\text{dip}}$	-	-	-	-	-	-
$(A_{iso}^{AF2})_{\text{corr2}}$	-0.33	20.93	3.95	4.09	208.0	16.8
$(A_{ab}^{AF2})_{\text{dip}}$	0.01	0.6	16.92	10.16	0.65	10.45
$(A_{ab}^{AF2})_{\text{corr2}}$					7.93	7.23
$(A_{ac}^{AF2})_{\text{dip}}$	18.91	21.9	19.76	8.06	19.3	14.31
$(A_{ac}^{AF2})_{\text{corr2}}$					22.9	13.19
$(A_{bc}^{AF2})_{\text{dip}}$	0.05	1.6	18.71	8.39	2.28	11.06
$(A_{bc}^{AF2})_{\text{corr2}}$					-1.5	7.27
$(A_{aa}^{AF2})_{\text{dip}}$	-0.4	-0.38	0.29	0.49	0.54	1.18
$(A_{aa}^{AF2})_{\text{corr2}}$					6.3	0.03
$(A_{bb}^{AF2})_{\text{dip}}$	1.25	-6.45	-1.02	0.65	-2.4	-1.28
$(A_{bb}^{AF2})_{\text{corr2}}$					-4.57	-8.48
$(A_{cc}^{AF2})_{\text{dip}}$	-0.85	6.83	0.73	-1.15	1.86	0.1
$(A_{cc}^{AF2})_{\text{corr2}}$					-1.71	8.46

* Avec les notations introduites en section 4.5 (figure 4.8) :

corr1 ↔ hypothese (a) *corr2* ↔ hypothese (b)

Annexe C

Annexe sur les mesures de dépendance en rotation des spectres

C.1 Similitude des raies de H(3) et H(4) dans la dépendance en rotation des spectres du proton - section 3.4.

On peut donner une justification qualitative de la similitude des dépendances en rotation des raies de H(3) et H(4) observée en section 3.4 (figure 3.6) en considérant l'effet de la symétrie du réseau cristallographique sur le tenseur de couplage hyperfin. En effet, les positions de H(3) et H(4) sont très proches des plans de la famille $\{1,1,0\}$ (par exemple, le plan représenté par la ligne pointillée noire en figure C.1). Nous considérons les propriétés du tenseur de couplage dipolaire résultant, sachant que les plans $\{1,1,0\}$ sont *des plans de symétrie du système tétragonal centré*, et aussi les plans de clivage de l'échantillon que l'on observe dans notre expérience.

Définissons les coordonnées suivantes, pour s'approcher de l'orientation des plans de clivage de l'échantillon : nommons x' l'axe de la bissectrice des vecteurs $\vec{a}, \vec{b}$, y' l'axe perpendiculaire dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ et z' l'axe $\vec{c}$. Pour le plan $(-1,1,0)$ (ligne pointillée noire) il existe deux protons de type H(3) et deux protons de type H(4) quasiment inclus dans le plan, dont un de chaque est représenté en figure C.1. On établit alors simplement les relations suivantes pour les composantes du tenseur de couplage dipolaire (tel que donné dans l'équation (3.3), les relations sont équivalentes car le tenseur est lui-même symétrique) en utilisant le fait que $(-1,1,0)$ est plan de symétrie du système tétragonal centré :

$$\begin{aligned} (A_{z'y'}^h)_{dip} &= 0 \quad (\text{si } \vec{M}^h \parallel y' \text{ alors } \delta\vec{H}_{dip} \perp z') \\ \Downarrow \\ (A_{y'z'}^h)_{dip} &= 0 \quad (\text{si } \vec{M}^h \parallel z' \text{ alors } \delta\vec{H}_{dip} \perp y') \end{aligned}$$

Ces égalités restent vraies pour le tenseur de couplage A^h total incluant la composante de couplage hyperfin transféré isotrope car pour cette composante les termes non-diagonaux sont nuls. Or le terme $A_{z'y'}^h$ apparaît comme proportionnel

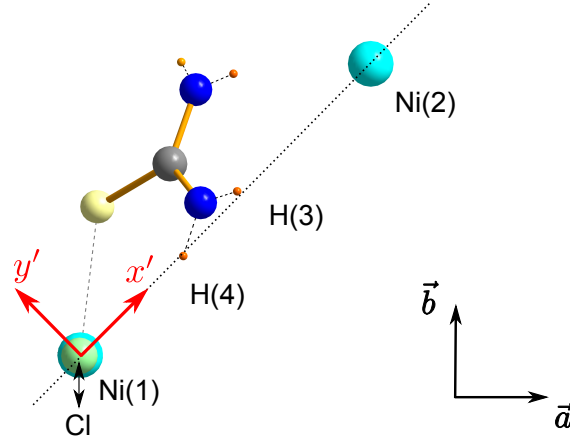


FIGURE C.1 – Correspondance de la position des protons de type H(3) et H(4) avec le plan (-1,1,0) (ligne pointillée noire). Deux autres protons présents dans le même plan, absents de cette figure, sont définis par les positions symétriques de H(3) et H(4) par rapport à l'axe Ni(1)-Cl (dont la direction, perpendiculaire à la feuille, suit le vecteur $\vec{c}$).

à la pente donnant la dépendance locale du déplacement RMN de ces protons en fonction de l'angle du goniomètre à la position optimale $\omega_{gon} = \omega_m$ dans la configuration de l'échantillon $\varphi_{gon} = 45^\circ$. On peut le voir de cette manière : en supposant l'échantillon parfaitement aligné avec l'axe $\vec{c}$ à $\omega_{gon} = \omega_m$, c'est à dire dans la situation idéale $\delta_{gon} = 0$, faire varier l'angle ω_{gon} de manière infinitésimale de $\delta\omega$ par rapport à la position optimale $\omega_{gon} = \omega_m$ va induire une composante du champ $\vec{H}_0$ suivant y' et une composante $\vec{M}^h$ suivant y' également. On a au 1^{er} ordre en $\delta\omega = \omega_{gon} - \omega_m$:

$$\begin{aligned}
 \vec{M}^h &\simeq M\vec{u}_{z'} + \kappa\delta\omega M\vec{u}_{y'} \\
 \vec{u}_{H0} &\simeq \vec{u}_{z'} + \delta\omega\vec{u}_{y'} \\
 \Rightarrow \Delta f &= \frac{\gamma_H}{2\pi} \vec{u}_{H0} \cdot A^h \vec{M}^h \\
 &\simeq \Delta f(\delta\omega = 0) + \delta\omega \frac{\gamma_H}{2\pi} M \left[\underbrace{\vec{u}_{z'} \cdot A^h \vec{u}_{y'}}_{A_{z'y'}^h} + \underbrace{\kappa \vec{u}_{y'} \cdot A^h \vec{u}_{z'}}_{A_{y'z'}^h = A_{z'y'}^h} \right] \\
 &\simeq \Delta f(\delta\omega = 0) + \delta\omega(1 + \kappa) \frac{\gamma_H}{2\pi} M A_{z'y'}^h + (\text{termes en } \delta\omega^2) \dots
 \end{aligned}$$

Dans notre cas, l'inclinaison résiduelle $\delta_{gon} = -1.0^\circ$ va simplement changer la valeur de $\Delta f(\delta\omega = 0)$ mais pas la pente $(\frac{\partial \Delta f}{\partial \delta\omega})_{\delta\omega=0}$. La bonne correspondance des spectres de la figure 3.6 avec une pente nulle pour la moitié des lignes de H(3) et pour la moitié des lignes de H(4) (lignes centrales) correspond ainsi bien à la situation $\varphi_{gon} \approx 45^\circ$ ($A_{y'z'}^h = 0$), ce que nous pouvons expliquer par le fait que notre échantillon est clivé dans un plan $\{1,1,0\}$ et disposé comme en figure 3.5, et ce qui est bien en accord avec le résultat de notre ajustement montré en figure 3.6¹.

1. La séparation initiale de ces raies à $\omega_{gon} = \omega_m$ est simplement liée à l'inclinaison initiale du champ liée au paramètre $\delta_{gon} = -1^\circ$.

C.2 Ajustement de la dépendance en rotation des spectres de l'azote - section 3.5

Définitions du repère XYZ des axes propres du tenseur gradient de champ électrique.

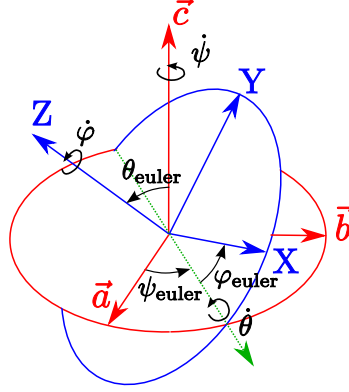


FIGURE C.2 – Définition du repère XYZ des axes propres du tenseur gradient de champ électrique par rapport aux axes cristallins en utilisant les rotations associées aux angles d'Euler, que l'on applique dans l'ordre : $\psi_{\text{euler}}, \theta_{\text{euler}}, \varphi_{\text{euler}}$. l'angle φ_{euler} n'est donc pas à confondre avec l'angle sphérique φ défini dans le système de coordonnées sphériques lié aux axes cristallins.

Solutions équivalentes de l'ajustement de la dépendance en rotation du spectre de l'azote. Nous expliquons ici la figure C.3, dont le but est de montrer les opérations de symétrie à appliquer *pour un site cristallographique donné* (N_{bf} ou N_{hf}) partant d'une solution minimisant la valeur du χ^2 partiel associé au site considéré (χ_{bf}^2 ou χ_{hf}^2 , comme dans la section 3.5), permettant d'obtenir une autre solution (minimisant localement χ_{bf}^2 ou χ_{hf}^2).

D'une solution à l'autre, pour un site cristallographique donné, nous redéfinissons *simultanément* le tenseur gradient de champ électrique (GCE) et le tenseur de couplage hyperfin. Plus précisément, nous redéfinissons seulement les paramètres *angulaires* de chaque tenseur (soit l'orientation des axes propres) par une opération de symétrie *commune aux deux tenseurs*. En pratique, on redéfinit premièrement les orientations des axes propres associées à un site de type R_1 (par exemple pour le tenseur GCE d'un site de type R_1 , ces paramètres sont les angles d'Euler -figure C.2- notés $\psi_1, \theta_Z, \varphi_{XY}$) ; les orientations des axes propres associées aux autres sites de type R_k se déduisent ensuite de manière unique par la symétrie du groupe cristallographique $I4^1$.

La figure C.3 présente 7 opérations distinctes (hors identité) définissant 7 premières configurations équivalentes à la configuration présentée dans l'encadré grisé (les croix illustrent les positions projetées dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ des 4 différents sites R_k présents autour d'un nickel). Nous illustrons ces opérations par leur

1. Comme on l'a noté en section 3.5 la rotation d'un site $N(i, R_k) \leftarrow N(i, R_{k+1})$, utilisant la rotation R_2 (rotation de 90° autour de l'axe $\vec{c}$) du groupe de symétrie, signifie pour le site correspondant la transformation du tenseur $A \leftarrow A' = R_2 A R_2^{-1}$ (A étant un tenseur hyperfin ou GCE).

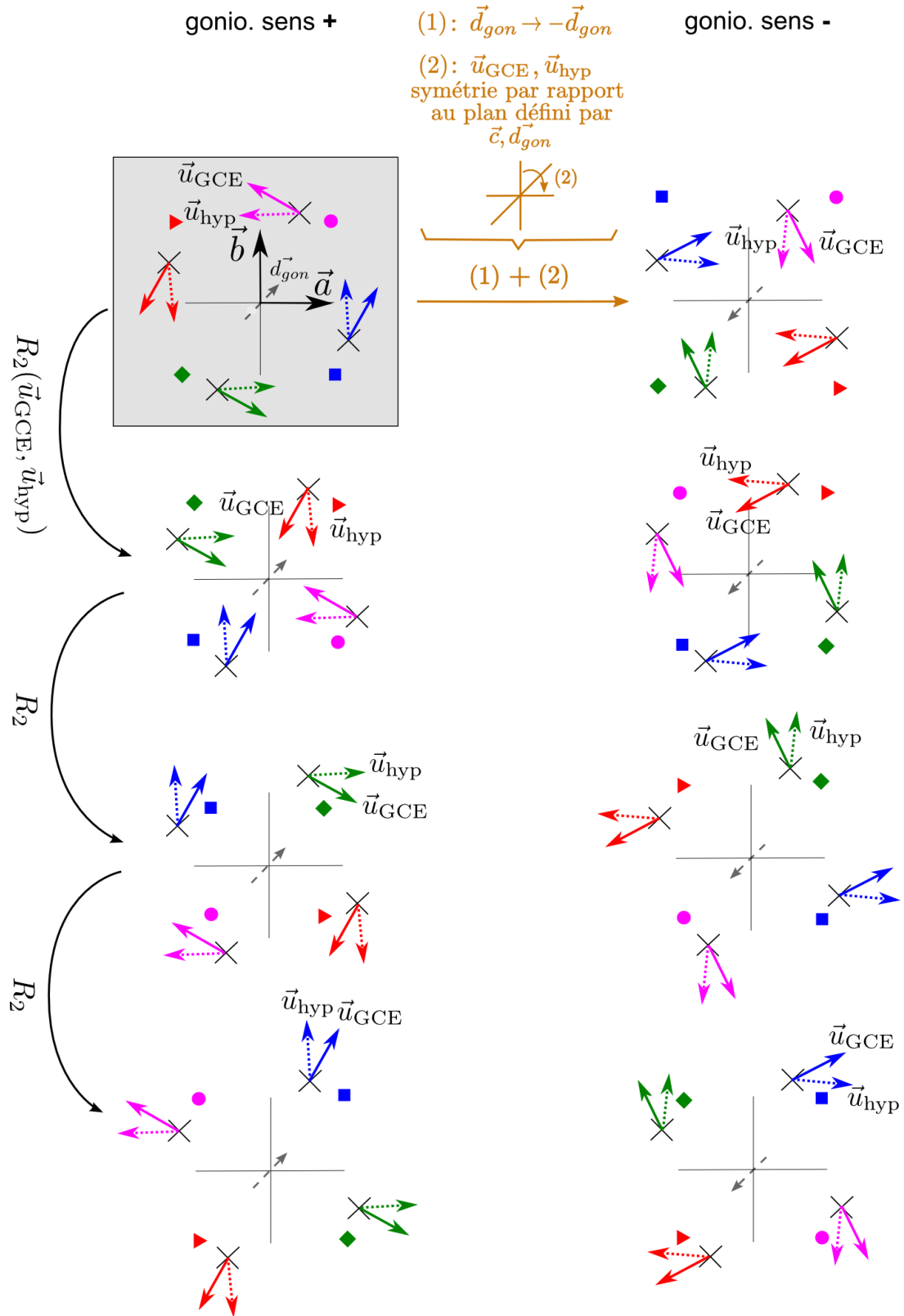


FIGURE C.3 – Détermination des solutions équivalentes de l'ajustement de la dépendance en rotation du spectre de l'azote. Voir texte.

effet sur les vecteurs $\vec{u}_{GCE}$, $\vec{u}_{hyp}$ définissant la direction, pour chaque tenseur de couplage associé au site de type R_1 (respectivement GCE et hyperfin) d'un axe propre *quelconque*. Les symboles et couleurs associés aux vecteurs comme $\vec{u}_{GCE}$, $\vec{u}_{hyp}$ (magenta, rouge, vert foncé, bleu) sont à comparer à la notation définissant les paires de raies satellites, de la figure 3.9 (les symboles pleins, correspondant à N_{hf} sur cette figure ont été retenus arbitrairement pour la figure C.3). D'une solution à l'autre, le symbole et la couleur associés à un site cristallographique donné peuvent changer, ce qui traduit le changement d'affectation d'une paire de raie quadrupolaire à une autre.

Quand on applique une opération permettant de passer d'une colonne à l'autre, il faut ajouter une *inversion du sens de rotation*, soit une inversion de $\vec{d}_{gon}$ dans le repère des axes cristallins¹.

En plus des opérations donnant lieu aux $7+1=8$ configurations équivalentes, il faut rajouter l'opération de symétrie des tenseurs par rapport au plan $\vec{a}, \vec{b}$ (non montrée sur la figure) ce qui amène à un total de **16** configurations équivalentes¹.

Finalement, on peut dénombrer les solutions minimisant χ_{total}^2 : comme on a le choix entre 8 solutions pour chaque site pour le sens '+', idem pour le sens '-', on a en tout $2*8*8 = \mathbf{128}$ solutions équivalentes.

On souligne le fait que les solutions diffèrent, au sein d'un site cristallographique donné (N_{bf} ou N_{hf}), pour ce qui est de l'attribution des sites séparés par les rotations R_k , aux paires de raies satellites identifiées sur la figure 3.9 (différentes couleurs).

1. pour ce qui est du tenseur GCE, pour passer de la colonne de gauche à la colonne de droite ou dans le cas de la symétrie par rapport au plan $\vec{a}, \vec{b}$, il faut en plus des opérations de symétrie inverser un des axes propres si l'on veut garder l'orientation (directe) du repère, présumée dans notre repérage par les angles d'Euler.

Annexe D

Expression générale des séparations dues à l'ordre AF

Nous souhaitons ici généraliser le calcul montré en section 4.4, aboutissant à l'expression du déplacement RMN dû à $\vec{M}^{\text{AF}}$, au cas d'un site quelconque $s = s(i, R_k, \vec{v})$. Pour cela on définit un repère $\mathcal{R}'(\vec{u}'_a, \vec{u}'_b, \vec{u}'_c)$ d'origine O' de sorte que :

- L'origine O' est mise sur l'ion nickel qui est le 1^{er} *voisin* pour le site s , c'est à dire faisant partie du même groupement $\text{NiCl}_2\text{-4SC}(\text{NH}_2)_2$. On nomme ce nickel Ni(1').
- Le vecteur $\vec{d}_{12'} = \frac{1}{2}(a\vec{u}'_a + a\vec{u}'_b + c\vec{u}'_c)$ donne la position de l'ion nickel qui est le 2^{ème} *voisin* (voir en section 4.2, figure 4.3). On nomme ce nickel Ni(2').

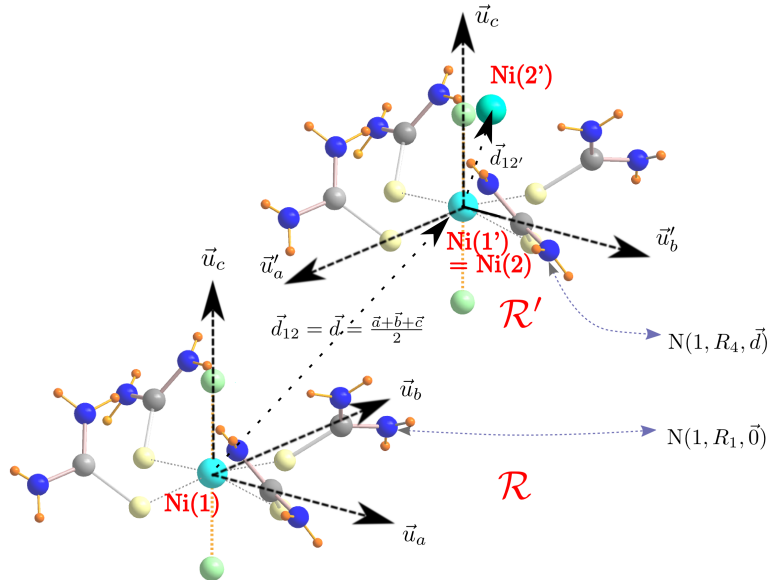


FIGURE D.1 – Opération de passage du repère $\mathcal{R}$ au repère $\mathcal{R}'$, défini ici par la rotation R_4 et la translation $t_{\vec{d}}$. On a mis en évidence les azotes $\text{N}(1, R_1, \vec{0})$ et $\text{N}(1, R_4, \vec{d})$. On a dans ce cas particulier $\text{O}' = \text{Ni}(2) = \text{Ni}(1')$.

La figure D.1 illustre l'opération permettant de passer du repère de référence $\mathcal{R}$ au repère $\mathcal{R}'$ (cette opération consiste simplement à appliquer la rotation R_k et la translation de vecteur $\vec{v}$ aux axes et à l'origine définissant le repère $\mathcal{R}$).

Calcul du déplacement RMN. Relativement au calcul du déplacement RMN dû à $\vec{M}^{\text{AF}}$ pour le site $s(i, R_1, \vec{0})$, nous avons établi en section 4.4, dans le cas du champ parallèle à l'axe $\vec{c}$ (d'après les expressions (4.6) et (4.7)) :

$$\Delta f^{\text{AF}} = \vec{u}_c \cdot (A^{\text{AF1}} \vec{M}^{\text{AF1}} + A^{\text{AF2}} \vec{M}^{\text{AF2}}) \quad (\text{D.1})$$

Nous cherchons maintenant à déterminer l'expression du déplacement d'un site quelconque $s(i, R_k, \vec{v})$. On décompose de manière identique à ce que l'on a fait pour le site $s(i, R_1, \vec{0})$:

$$\begin{aligned} \vec{M}(\text{Ni}(1')) = & \vec{M}^{\text{h}} && \text{composante homogène} \\ & + \underbrace{\vec{M}^{\text{AF}}(\text{Ni}(1'))}_{\vec{M}^{\text{AF1}'}} && \begin{array}{l} \text{composante antiferromagnétique} \\ \text{prise sur le 1}^{\text{er}} \text{voisin Ni}(1') \end{array} \end{aligned}$$

Et :

$$\begin{aligned} \vec{M}(\text{Ni}(2')) = & \vec{M}^{\text{h}} && \text{composante homogène} \\ & + \underbrace{\vec{M}^{\text{AF}}(\text{Ni}(2'))}_{\vec{M}^{\text{AF2}'}} && \begin{array}{l} \text{composante antiferromagnétique} \\ \text{prise sur le 2}^{\text{ème}} \text{voisin Ni}(2') \end{array} \end{aligned}$$

Nous distinguons deux cas :

(1) Cas $R_k = R_1$. Ce cas là est particulièrement simple. Les composantes $\vec{M}^{\text{AF1},2}$, se trouvent comme dans la section 4.2, à cela près qu'il y a désormais deux composantes différentes sur les deux sous-systèmes tétraonaux. Il suffit de remplacer dans l'expression (D.1) $\vec{M}^{\text{AF1}}$, $\vec{M}^{\text{AF2}}$ respectivement par les composantes AF prises sur les 1^{er} et 2^{ème} voisins en prenant en compte la translation de vecteur $\vec{v}$:

vecteur de translation $\vec{v}$	1 ^{er} voisin	2 ^{ème} voisin
$\vec{0}$	$+\vec{M}^{\text{AF1}}$	$+\vec{M}^{\text{AF2}}$
$\vec{d}$	$-\vec{M}^{\text{AF2}}$	$+\vec{M}^{\text{AF1}}$
$\vec{a}$	$-\vec{M}^{\text{AF1}}$	$-\vec{M}^{\text{AF2}}$
$\vec{d} - \vec{a}$	$+\vec{M}^{\text{AF2}}$	$-\vec{M}^{\text{AF1}}$

(2) Cas $R_k = R_2$. Nous commençons là aussi par remplacer dans l'expression (D.1) $\vec{M}^{\text{AF1}}$, $\vec{M}^{\text{AF2}}$ par les composantes prises sur les 1^{er} et 2^{ème} voisins. Dans ce cas la translation de vecteur $\vec{v}$ et la présence d'une rotation ($R_2 \neq R_1$) change la définition du deuxième voisin Ni(2') (comme sur la figure D.1). On voit que celui-ci est en fait translaté du vecteur $-\vec{b}$ par rapport au cas $R_k = R_1$. Du fait de cette translation additionnelle d'une unité de réseau, la composante AF sur le 2^{ème} voisin est opposée comparé au cas précédent ($R_k = R_1$) :

vecteur de translation $\vec{v}$	1 ^{er} voisin	2 ^{ème} voisin
$\vec{0}$	$+\vec{M}^{\text{AF1}}$	$-\vec{M}^{\text{AF2}}$
$\vec{d}$	$-\vec{M}^{\text{AF2}}$	$-\vec{M}^{\text{AF1}}$
$\vec{a}$	$-\vec{M}^{\text{AF1}}$	$+\vec{M}^{\text{AF2}}$
$\vec{d} - \vec{a}$	$+\vec{M}^{\text{AF2}}$	$+\vec{M}^{\text{AF1}}$

En plus, pour prendre en compte la rotation R_2 (faisant partie du groupe de symétrie du cristal), les tenseurs hyperfins $A^{\text{AF1}}, A^{\text{AF2}}$ doivent être remplacés dans l'expression (D.1) respectivement comme suit : $A^{\text{AF1}} \leftarrow R_2 A^{\text{AF1}} R_2^{-1}$ et $A^{\text{AF2}} \leftarrow R_2 A^{\text{AF2}} R_2^{-1}$.

On en déduit dans les cas (1) et (2) les expressions de la composante des déplacements RMN Δf^{AF} associées aux différents sites :

vecteur de translation $\vec{v}$	$R_k = R_1$
$\vec{0}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [A_{ca}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF1}} + A_{cb}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF1}} + A_{ca}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF2}} + A_{cb}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF2}}]$
$\vec{d}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [-A_{ca}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF2}} - A_{cb}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF2}} + A_{ca}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF1}} + A_{cb}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF1}}]$
$\vec{a}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [-A_{ca}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF1}} - A_{cb}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF1}} - A_{ca}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF2}} - A_{cb}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF2}}]$
$\vec{d} - \vec{a}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [A_{ca}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF2}} + A_{cb}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF2}} - A_{ca}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF1}} - A_{cb}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF1}}]$

vecteur de translation $\vec{v}$	$R_k = R_2$
$\vec{0}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [A_{ca}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF1}} - A_{cb}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF1}} - A_{ca}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF2}} + A_{cb}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF2}}]$
$\vec{d}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [-A_{ca}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF2}} + A_{cb}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF2}} - A_{ca}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF1}} + A_{cb}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF1}}]$
$\vec{a}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [-A_{ca}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF1}} + A_{cb}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF1}} + A_{ca}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF2}} - A_{cb}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF2}}]$
$\vec{d} - \vec{a}$	$\frac{\gamma}{2\pi} [A_{ca}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF2}} - A_{cb}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF2}} + A_{ca}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF1}} - A_{cb}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF1}}]$

Enfin pour $R_k = R_3$ ou $R_k = R_4$, nous ne détaillons pas les calculs, qui montrent que le passage $R_1 \rightarrow R_3$ ou $R_2 \rightarrow R_4$ (par la rotation R_3 , de 180° par rapport à l'axe $\vec{c}$) nécessite juste de rajouter un signe '-' devant les expressions des déplacements données dans les tableaux ci-dessus. Comme la translation d'une unité de réseau est elle aussi associée à un changement de signe de Δf^{AF} , ces calculs confirment le raisonnement donné en section 4.3 prédisant que l'opération de symétrie (rotation R_3 + translation d'une unité de réseau) décrite en section 4.3 (sur la figure 4.6), conserve le déplacement Δf^{AF} .

Annexe E

Proposition pour la vérification expérimentale de l'hypothèse 2 relative à la structure magnétique en phase AF

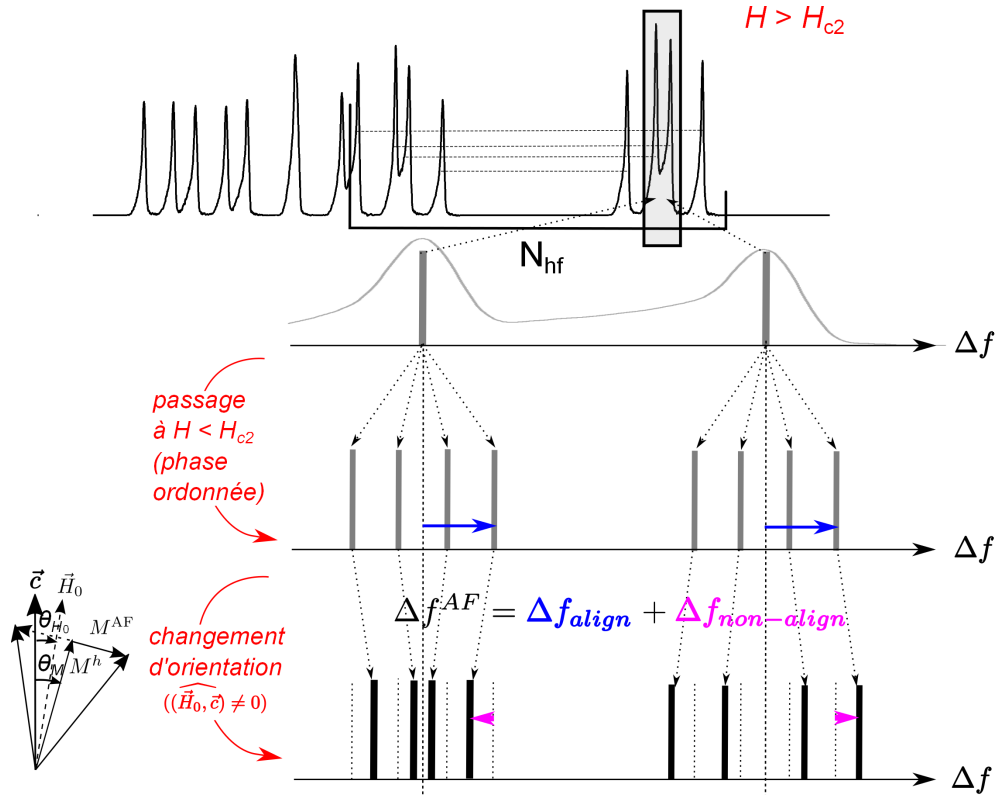


FIGURE E.1 — Prédiction d'une perturbation de la similitude des séparations AF de l'azote décrite en section 4.3, pour le site haute fréquence (N_{hf}), dans l'hypothèse d'une forte inclinaison du champ par rapport à l'axe $\vec{c}$.

Comme mentionné en section 4.3 le calcul précis (non détaillé dans le manuscrit) des séparations dues à l'ordre AF associées au site d'azote¹ $N(1)=N_{\text{hf}}$ (comme apparaissant sur la figure 4.5) est possible, mais demande de prendre en compte la somme des Hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}_{\text{hyp}} + \hat{\mathcal{H}}_Q$ au 2^{ème} ordre en perturbation. En effet, les termes qui apparaissent alors permettent d'expliquer la dissymétrie entre les groupes de raies $(\text{hf})_{\text{out},-,<}$ et $(\text{hf})_{\text{out},-,>}$, bien visible au champ 11.269 T. Ce calcul, permet de prédire que les séparations doivent être identiques pour les groupes de raies provenant des paires $(\text{hf})_{\text{in},\pm,<}$, $(\text{hf})_{\text{out},\pm,<}$, $(\text{hf})_{\text{in},\pm,>}$, $(\text{hf})_{\text{out},\pm,>}$ (le passage de '-' à '+' correspond au passage d'une raie à l'autre de la paire sur le spectre à 12.317 T, voir figure 4.5). Nous calculons ici les termes venant *perturber* cette similitude, en présence d'un champ suffisamment désaligné par rapport à l'axe $\vec{c}$, du fait de l'importante composante isotrope de couplage hyperfin de ce site (ces termes apparaissent au 1^{er} ordre). Nous prédisons une perturbation des déplacements qui dépend de l'angle entre les composantes M^{AF} et la direction du champ ($\propto \cos \varphi_s$). De tels déplacements devraient être visibles sur le spectre, et par conséquent départager les différentes hypothèses d'orientation de M^{AF} .

Pour montrer cela, nous supposons que le moment magnétique local sur les sites de nickel est comme sur la figure A.3 : $\vec{M}^h$ est plus inclinée que le champ ($\theta_M > \theta_{H_0}$) et les composantes $\vec{M}^{\text{AF}1,2}$ sur chaque sous-système tétragonal sont perpendiculaires à $\vec{M}^h$. Nous prenons comme exemple les sites $N(1, R_1, \vec{0})$, $N(1, R_3, \vec{b})$.

Le vecteur unitaire correspondant à la direction du champ magnétique se décompose :

$$\begin{aligned} \vec{u}_{H_0} &= \underbrace{(\cos(\theta_{H_0})\vec{u}_c)}_{\vec{u}_{H_0c}} + \underbrace{H_0(\sin(\theta_{H_0})\cos(\varphi_{H_0})\vec{u}_a + \sin(\theta_{H_0})\sin(\varphi_{H_0})\vec{u}_b)}_{\vec{u}_{H_0ab}} \\ &= \vec{u}_{H_0c} + \vec{u}_{H_0ab} \end{aligned}$$

La composante AF sur chaque sous-système tétragonal peut se décomposer en une composante dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$ et une composante suivant $\vec{c}$, avec les coordonnées définies en Annexe A :

$$\begin{aligned} \vec{M}^{\text{AF}1,2} &= \underbrace{M^{\text{AF}}(\cos(\theta_M)\cos(\varphi_{H_0} + \varphi_{\text{s}1,2})\vec{u}_a + \cos(\theta_M)\sin(\varphi_{H_0} + \varphi_{\text{s}1,2})\vec{u}_b)}_{\vec{M}_{ab}^{\text{AF}1,2}} \\ &\quad - \underbrace{M^{\text{AF}}\sin(\theta_M)\cos(\varphi_{\text{s}1,2})\vec{u}_c}_{\vec{M}_c^{\text{AF}1,2}} \end{aligned}$$

On s'intéresse à la composante du déplacement induite par l'ordre AF pour le site $N(1, R_1, \vec{0})$ due uniquement au couplage hyperfin (section 4.4) :

$$\Delta f^{\text{AF}} = \frac{\gamma_N}{2\pi} \vec{u}_{H_0} \cdot [A^{\text{AF}1} \vec{M}^{\text{AF}1} + A^{\text{AF}2} \vec{M}^{\text{AF}2}]$$

Nous voulons illustrer le cas où une forte composante isotrope de couplage hyperfin est présente, ce qui est le cas pour le site $N(1)=N_{\text{hf}}$. Pour la simplicité, nous choisirons de nous placer dans le cas où cette composante a_{iso} résulte d'un

1. La définition du site cristallographique $N(1)$ a été donnée en section 3.1, l'étude de son couplage hyperfin en phase saturée a été réalisée en section 3.5.

ANNEXE E. PROPOSITION POUR LA VERIFICATION EXPERIMENTALE
DE (...) LA STRUCTURE MAGNETIQUE EN PHASE AF

couplage au sous-système tétragonal '1' seulement : $A^{\text{AF1}} = a_{\text{iso}} + (A^{\text{AF1}})_{\text{aniso}}$, $A^{\text{AF2}} = (A^{\text{AF2}})_{\text{aniso}}$; avec $a_{\text{iso}} \gg (A^{\text{AF1,2}})_{\text{aniso}}$ ($\alpha \neq \beta$).

On peut décomposer le déplacement RMN comme somme de, premièrement, la composante présente dans le cas $\vec{H}_0 \parallel \vec{c}$, et deuxièmement, d'une composante due au désalignement :

$$\Delta f^{\text{AF}} = \Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}} + \Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}} ,$$

où $\Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}}$ inclut seulement les termes anisotropes des tenseurs :

$$\begin{aligned} \Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}} &= \frac{\gamma_N}{2\pi} \vec{u}_{H0c} \cdot [A^{\text{AF1}} \vec{M}_{ab}^{\text{AF1}} + A^{\text{AF2}} \vec{M}_{ab}^{\text{AF1,2}}] \\ &= \frac{\gamma_N}{2\pi} \cos(\theta_{H_0}) [A_{ca}^{\text{AF1}} M_a^{\text{AF1}} + A_{cb}^{\text{AF1}} M_b^{\text{AF1}} + A_{ca}^{\text{AF2}} M_a^{\text{AF2}} + A_{cb}^{\text{AF2}} M_b^{\text{AF2}}] , \end{aligned}$$

$\Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}} &= \frac{\gamma_N}{2\pi} \vec{u}_{H0c} \cdot [A^{\text{AF1}} \vec{M}_c^{\text{AF1}} + A^{\text{AF2}} \vec{M}_c^{\text{AF1,2}}] \\ &\quad + \frac{\gamma_N}{2\pi} \vec{u}_{H0ab} \cdot [A^{\text{AF1}} \vec{M}_{ab}^{\text{AF1}} + A^{\text{AF2}} \vec{M}_{ab}^{\text{AF1,2}}] \\ &\simeq \frac{\gamma_N}{2\pi} a_{\text{iso}} \vec{u}_{H0} \cdot \vec{M}^{\text{AF1}} . \end{aligned}$$

La dernière approximation étant liée au fait que les termes liés à a_{iso} sont supposés ici être dominants.

Nous souhaitons maintenant calculer les déplacements pour le site $N(1, R_3, \vec{b})$. Comme prédit par l'argument de symétrie dans le cas $\theta_{H_0} = \theta_M = 0$ en section 4.3 (et ce qui se généralise facilement¹) la composante $\Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}}$ est *inchangée par le passage d'un site à l'autre* :

$$\Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}}(N(1, R_3, \vec{b})) = \Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}}(N(1, R_1, \vec{0})) .$$

Calculons maintenant la composante $\Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}}$. Le "tenseur" a_{iso} étant inchangé par la rotation R_3 (car $R_3 a_{\text{iso}} R_3^{-1} = a_{\text{iso}}$), le calcul du déplacement hyperfin du site $N(1, R_3, \vec{c})$ aboutit à² :

$$\begin{aligned} \Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}}(N(1, R_3, \vec{b})) &\simeq -\frac{\gamma_N}{2\pi} a_{\text{iso}} \vec{u}_{H0} \cdot \vec{M}^{\text{AF1}} \\ &= -\Delta f_{\text{non-align}}^{\text{AF}}(N(1, R_1, \vec{0})) . \end{aligned}$$

Cette composante pour le site $N(1, R_3, \vec{b})$ *change de signe*. La conséquence est que la similitude décrite en section 4.3 peut-être altérée pour des angles θ_{H_0} plus importants.

1. Pour calculer les déplacements pour le site $N(1, R_3, \vec{b})$, nous pouvons procéder de manière analogue à ce que nous avons fait en section 4.4, en redéfinissant les composantes M^{AF} et les tenseurs par les transformations : $\vec{M}^{\text{AF1,2}} \leftarrow -\vec{M}^{\text{AF1,2}}$, $A^{\text{AF1,2}} \leftarrow R_3 A^{\text{AF1,2}} R_3^{-1}$. Pour les termes présents dans l'expression de $\Delta f_{\text{align}}^{\text{AF}}$, on a $A_{ca}^{\text{AF1,2}} \leftarrow -A_{ca}^{\text{AF1,2}}$, $A_{cb}^{\text{AF1,2}} \leftarrow -A_{cb}^{\text{AF1,2}}$ et $M_a^{\text{AF1,2}} \leftarrow -M_a^{\text{AF1,2}}$, $M_b^{\text{AF1,2}} \leftarrow -M_b^{\text{AF1,2}}$ d'où l'égalité finale.

2. Ici, il s'agit juste de redéfinir $\vec{M}^{\text{AF1}}$: $\vec{M}^{\text{AF1}} \leftarrow -\vec{M}^{\text{AF1}}$.

L'écart du déplacement par rapport à la situation du champ parallèle à l'axe $\vec{c}$ (où seulement Δf_{align}^{AF} est présent) est donc donné au signe près par :

$$\begin{aligned}\Delta f_{non-align}^{AF} &= \pm \frac{\gamma_N}{2\pi} a_{iso} \vec{u}_{H0} \cdot \vec{M}^{AF1} \\ &= \pm \frac{\gamma_N}{2\pi} a_{iso} M^{AF} \sin(\theta_M - \theta_{H0}) \cos(\varphi_{s1}) .\end{aligned}$$

On voit que la valeur du terme dépend de l'orientation de la composante AF sur le sous-système tétragonal proche (angle φ_{s1}). Il est nul si $\varphi_{s1} = 90^\circ$ (composante $\vec{M}^{AF1}$ *perpendiculaire* à la direction du champ magnétique dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$), et maximal pour $\varphi_{s1} = 0$ (composante $\vec{M}^{AF1}$ *alignée* avec la direction du champ magnétique dans le plan $\vec{a}, \vec{b}$). Nous estimons sa valeur maximale, à $\varphi_{s1} = 0$, pour le site N_{hf} . On utilise la valeur de $a_{iso} = 208 \text{ mT} \mu_B^{-1}$, définie en section 3.5. On suppose $M^{AF} = 0.2 g_1 \mu_B \approx 0.5 \mu_B$ ce qui correspond à la composante AF que l'on a estimé à $T = 120 \text{ mK}$ et $H = 12.217 \text{ T}$ (en section 4.6) et correspondant au spectre de l'azote montré en figure 4.2. Si l'on suppose $\theta_{H0} = 10^\circ$ et l'on applique l'équation (3.4) avec le coefficient de renormalisation $r_M = 0.62$ défini en section 3.5, on obtient $\theta_M \approx 16^\circ$ et :

$$\Delta f_{non-align}^{AF}(10^\circ) \simeq 30 \text{ KHz} .$$

Ce que nous comparons à la séparation s_2 du site N_{hf} (définie sur la figure 4.2) à $H = 12.217 \text{ T}$:

$$s_2(12.217 \text{ T}) = 23 \text{ KHz} .$$

En conclusion, une inclinaison du champ de $\theta_{H0} = 10^\circ$, peut en principe perturber pour le site N_{hf} la "structure" du spectre comme illustré par la figure E.1. On note aussi que la rotation de l'échantillon s'accompagne aussi systématiquement d'un changement des séparations quadrupolaires, non représenté sur la figure E.1, car ne modifiant pas les séparations AF - mais seulement les positions relatives des groupes de raies. Le spectre n'est pas modifié pour des orientations $\varphi_{s1,2} = 90^\circ$ ce qui correspond approximativement à l'hypothèse 2 issue de nos ajustements de l'azote dans la phase AF, d'où la possibilité de tester cette hypothèse.

Annexe F

Annexe sur le composé DTN dopé

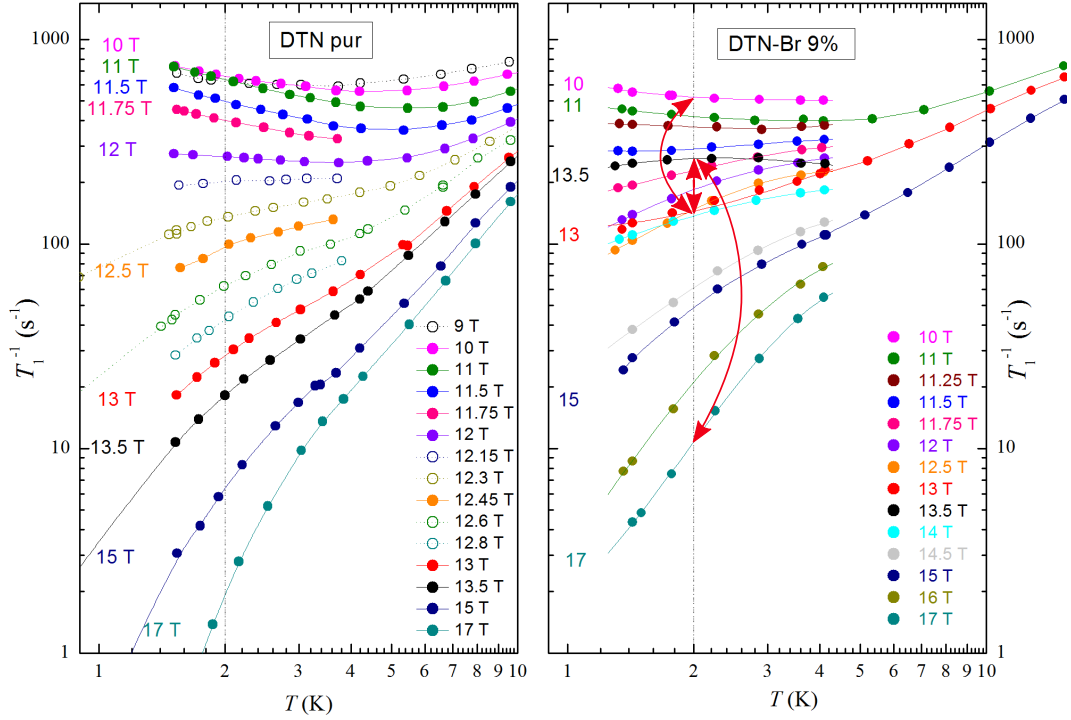


FIGURE F.1 – Dépendance du taux de relaxation $T_1^{-1}(H, T)$ dans le composé DTN pur et dans le composé dopé en brome à 9%. les lignes verticales marquent la température $T = 2$ K que l'on a retenu pour représenter la valeur de T_1 ainsi que de la pente $\alpha = \partial \log(T_1^{-1}) / \partial \log(T)$ pour plusieurs graphes de ce manuscrit. Les flèches sur le graphe de droite indiquent le fait que, dans le composé dopé à 9%, T_1^{-1} a un comportement non monotone en fonction du champ à température fixée (il en est de même dans les composés dopés à 4% et 13%, dont les dépendances $T_1^{-1}(H, T)$ ne sont pas montrées).

Annexe G

Vérification de la description en champ moyen Hartree-Fock-Popov à la transition BEC

Nous présentons ici des mesures RMN réalisées précisément à *la transition vers la phase BEC* près de H_{c2} , qui nous a permis d'observer des quantités que nous comparons à des résultats classiques obtenus dans le cadre du modèle de bosons de coeur dur (sections 1.5.1 et 1.5.2) en traitant l'interaction entre bosons en champ moyen par le modèle de Hartree-Fock-Popov (HFP) [17, 42]. Cette description, la plus simple prenant en compte les interactions entre bosons¹, vise à décrire le système dans la limite de faible densité, ce qui est vrai près du point critique quantique à H_{c2} ($H \rightarrow H_{c2}$, $T \rightarrow 0$). La RMN donne accès à la relation $n_{CR}(H)$ entre la densité de bosons n_{CR} mesurée à *la température de transition* (à ne pas confondre avec la densité de bosons *condensés* n_c dans la phase BEC) et le champ H . Près de H_{c2} , nous trouvons que ces données sont ajustées de manière satisfaisante par le modèle HFP pour $n_{CR} < 30\%$.

Description Hartree-Fock-Popov (HFP). Comme nous décrivons le système pour $H \approx H_{c2}$, le choix des bosons de types 'trous' sera dans cette section implicite, c'est pourquoi nous notons n leur densité et $\alpha^\dagger, \alpha$ les opérateurs création et annihilation associés. On suppose que le Hamiltonien d'interaction s'écrit [42] :

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} v_0 \alpha_{\vec{k}}^\dagger \alpha_{\vec{k}'}^\dagger \alpha_{\vec{k}+\vec{q}} \alpha_{\vec{k}'-\vec{q}}, \quad (G.1)$$

où v_0 est une énergie caractérisant les interactions². Le traitement HFP permet notamment de déterminer la dépendance $T_c(H)$ de la température critique. Pour

1. À ne pas confondre avec la description "DMRG+MF" que nous évoquons en section 4.6 (donnant une estimation de l'amplitude du paramètre d'ordre, en fig. 4.10) pour laquelle les chaînes sont décrites par la méthode numérique DMRG et le couplage *entre les chaînes* (ou couplage tridimensionnel) est traité par une méthode de type champ moyen.

2. v_0 est le paramètre noté U dans la publication [42].

ANNEXE G. VÉRIFICATION DE LA DESCRIPTION EN CHAMP MOYEN HARTREE-FOCK-POPOV À LA TRANSITION BEC

cela, on considère la dispersion des magnons dans le régime gappé $H > H_{c2}$. Celle-ci s'écrit $E_g + \epsilon(\vec{k})$ où E_g est l'énergie du gap et [32] :

$$\epsilon(\vec{k}) = J \cos(k_z c) + \frac{J_{3D}}{2} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + J + \frac{J_{3D}}{2} \quad (\text{G.2})$$

Dans la limite basse énergie ($T \ll J_{3D}/k_B$), on peut remplacer la dispersion par son développement au voisinage du point antiferromagnétique $\vec{k}_{AF} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$:

$$\epsilon(\vec{k}) \sim \frac{J}{2} (k_z c - \pi)^2 + \frac{J_{3D}}{4} ((k_x a - \pi)^2 + (k_y a - \pi)^2) \quad (\text{G.3})$$

Le modèle de champ moyen donne la relation suivante entre le champ et la température critique en utilisant cette approximation basse énergie, valable près du point critique ($T \ll J_{3D}/k_B$) :

$$g_{\parallel} \mu_B (H_{c2} - H) = \zeta(3/2) \frac{v_0 \sqrt{2}}{\pi^{3/2} J_{3D} \sqrt{J}} k_B^{3/2} T_c^{3/2} \quad (\text{G.4})$$

Pour étendre le domaine de validité aux plus hautes températures, on peut corriger l'équation (G.4) en utilisant la relation de dispersion $\epsilon(\vec{k})$ exacte, donnée par l'équation (G.2) [42]. Le modèle HFP fournit également la relation, pour une température T finie, entre l'écart au champ H_{c2} (défini à $T \rightarrow 0$) et la densité de bosons à la transition n_{CR} . La relation $n_{\text{CR}}(H)$ dépend du terme d'interaction v_0 mais est *indépendante de la relation de dispersion* $\epsilon(\vec{k})$:

$$g_{\parallel} \mu_B (H_{c2} - H) = 2v_0 n_{\text{CR}} \quad (\text{G.5})$$

Comparaison à nos mesures RMN. La RMN permet de mesurer la dépendance $T_c(H)$, en tirant parti du fait que la transition vers la phase BEC s'accompagne d'un pic du taux de relaxation *transverse* T_2^{-1} , mesurable sur le proton. On peut mesurer également un pic du taux de relaxation *longitudinale* T_1^{-1} , bien visible en section 5.3, figure 5.7. Le T_2 étant plus facilement mesurable expérimentalement, nous avons choisi de mesurer le T_2 du proton haute fréquence H(2), car ses raies sont bien séparées de celles des autres sites. Nous pouvons également mesurer la densité de bosons (aimantation longitudinale) à travers le *déplacement hyperfin* δ (mesuré également sur le proton haute fréquence pour la même raison que T_2) en utilisant la relation donnée en section 1.5.2 et l'expression du déplacement hyperfin (3.1) :

$$n = 1 - \frac{M^h}{M^{h, \max}} = 1 - \frac{\delta}{\delta^{\max}}, \quad (\text{G.6})$$

où $\delta^{\max}$ est le déplacement pour l'aimantation saturée ($M^{h, \max} = g_{\parallel} \mu_B$). La figure G.1.(a) montre la comparaison de nos données RMN de $T_c(H)$ acquises pour $10 \text{ T} > H > H_{c2}$ et des mesures par effet magnétocalorique [29] ('Zapf'). Les dépendances diffèrent, ce que l'on peut voir en comparant les valeurs des champs critiques $H_{c2}^{\text{RMN}} = 12.3 \text{ T}$ et $H_{c2}^{\text{Zapf}} = 12.6 \text{ T}$. Cela peut provenir des problèmes de fixation de l'échantillon sur son support en présence de couplages magnéto-élastiques comme discuté en section 1.2. Ainsi, pour faire correspondre les deux dépendances expérimentales comme sur la figure G.1, il a été nécessaire d'appliquer une correction sur le champ magnétique :

$$H^{\text{Zapf}} = 1.023 H^{\text{RMN}} \quad (\text{G.7})$$

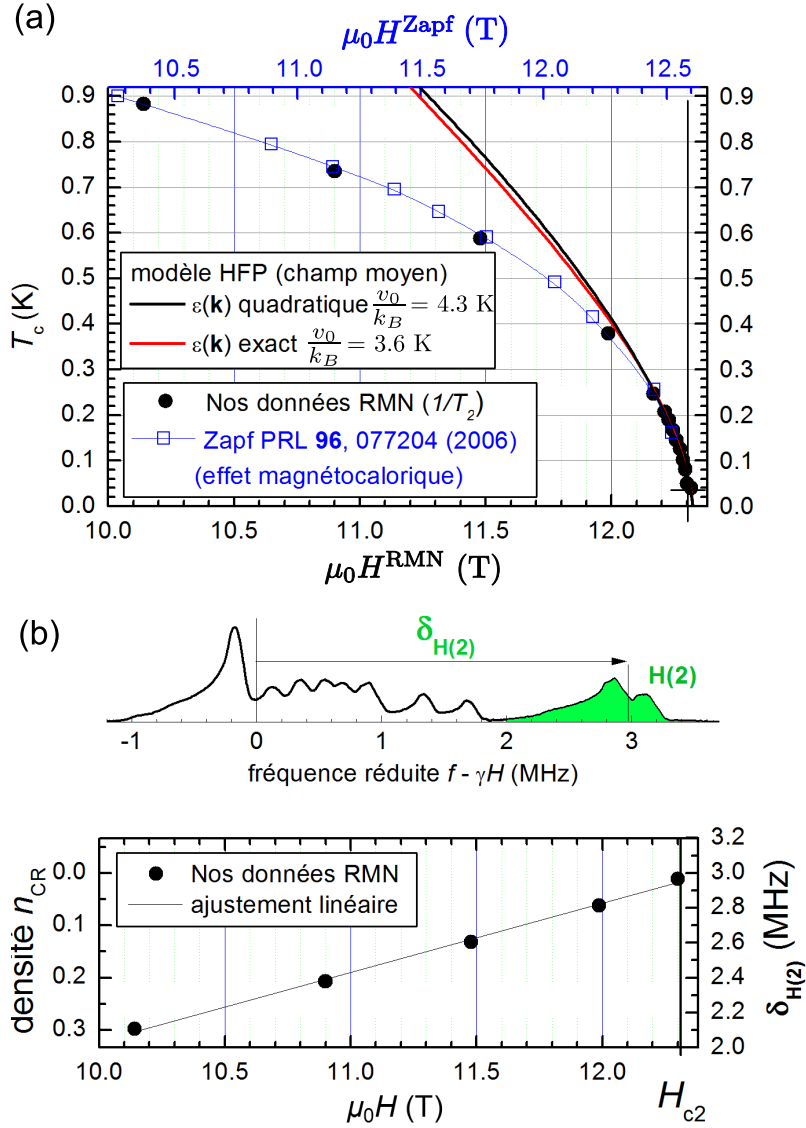


FIGURE G.1 – (a) Dépendances $T_c(H)$ mesurées par RMN (cercles noirs pleins, échelle du bas) et par effet magnétocalorique (carrés bleus vides, échelle du haut) d'après [29]. Les jeux de données se superposent quand les échelles sont adaptées par la relation $H^{\text{Zapf}} = 1.023H^{\text{RMN}}$ (voir texte). Nous avons représenté des ajustements valables près de H_{c2} correspondant à la prédiction du modèle HFP pour une dispersion quadratique (courbe noire) et pour la dispersion "exacte" des magnons (courbe rouge). (b) Spectre du proton montrant le déplacement en fréquence moyen $\delta_{H(2)}$ du proton haute fréquence $H(2)$ (en vert), mesuré pour estimer la densité de bosons n_{CR} à la transition (voir texte), et ajustement de la dépendance $n_{\text{CR}}(H)$ par une loi linéaire, comme prédite par le modèle HFP.

Sur la figure G.1.(a), notre dépendance expérimentale $T_c(H)$ est ajustée à proximité de H_{c2} par l'expression (G.4) (courbe noire) ce qui fournit une valeur du paramètre d'interaction $v_0/k_B = 4.3$ K. Si l'on utilise la relation de dispersion exacte (courbe rouge), on obtient une valeur légèrement différente $v_0/k_B = 3.6$ K.

ANNEXE G. VÉRIFICATION DE LA DESCRIPTION EN CHAMP MOYEN HARTREE-FOCK-POPOV À LA TRANSITION BEC

Dans les deux cas, cependant, les courbes ajustées dévient significativement des points expérimentaux dès $T > 0.3$ K, soit $H_{c2} - H \gtrsim 0.3$ T.

La figure G.1.(b) représente un spectre du proton et la dépendance $n_{\text{CR}}(H)$ expérimentale, n_{CR} étant mesurée par le déplacement du proton haute fréquence, $\delta_{\text{H}(2)}$. On remarque qu'à l'inverse des données de la figure G.1.(a), ces données expérimentales sont très bien ajustées par la loi linéaire issue du modèle HFP -expression (G.5)- pour tous les points mesurés, c'est-à-dire pour $n < 30\%$, ou $H_{c2} - H < 2.2$ T. Le paramètre d'interaction ajusté est $v_0/k_B = 5.75$ K.

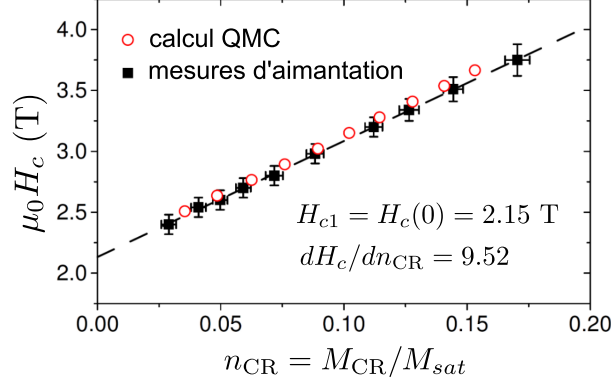


FIGURE G.2 – Figure adaptée d’après [72]. Dépendance $n_{\text{CR}}(H)$ près de H_{c1} obtenue par mesures d’aimantation (carrés noirs), comparées à un calcul par la méthode numérique QMC (cercles rouges).

La figure G.2 présente pour comparaison la dépendance $n_{\text{CR}}(H)$ obtenue *près de H_{c1}* par des mesures d’aimantation, d’après [72]. On voit que la relation est bien décrite par une loi linéaire pour $n < 17\%$. Son expression est analogue à l’équation (G.5) pour une constante d’interaction $v'_0/k_B = 7.23$ K. Cette différence par rapport au paramètre v_0 obtenu précédemment, pour les données proches de H_{c2} , provient sans doute de l’invalidité de la réduction de l’espace de Hilbert près de H_{c1} , comme discuté en section 1.4.2.

En conclusion, *le modèle HFP fonctionne bien, près de H_{c2} , pour ajuster la dépendance $n_{\text{CR}}(H)$ mais fonctionne moins bien (sur un intervalle de champ plus restreint) pour ajuster la dépendance $T_c(H)$. Nous faisons l’hypothèse que la relation $n_{\text{CR}}(H)$ donnée par l’expression (G.5) est moins affectée par les corrections à apporter au modèle HFP du fait du caractère quasi 1D du système ($J_{3D}/J \approx 0.16$).*

Bibliographie

- [1] E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).
- [2] W. Heisenberg, Z. Phys. **49**, 619 (1928).
- [3] P. Jordan and E. Wigner, Z. Phys. **47**, 631 (1928).
- [4] H. Bethe, Z. Phys. **71**, 205 (1931).
- [5] J. des Cloizeaux and J. J. Pearson, Phys. Rev. **128**, 2131 (1962).
- [6] L. D. Faddeev and L. A. Takhtajan, Physics Letters A **85**, 375 (1981).
- [7] F. D. M. Haldane, Journal of Physics C : Solid State Physics **14**, 2585 (1981).
- [8] F. D. M. Haldane, Physics Letters **93A**, 464 (1983).
- [9] F. D. M. Haldane, Physical Review Letters **50**, 1153 (1983).
- [10] P. Gaveau, J. P. Boucher, L. P. Regnault, and J. P. Renard, EPL (Europhysics Letters) **12**, 647 (1990).
- [11] F. Tedoldi, R. Santachiara, and M. Horvatić, Phys. Rev. Lett. **83**, 412 (1999).
- [12] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatić, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca, and F. Mila, Science **298**, 395 (2002); M. Takigawa, M. Horvatić, T. Waki, S. Krämer, C. Berthier, F. Lévy-Bertrand, I. Sheikin, H. Kageyama, Y. Ueda, and F. Mila, Phys. Rev. Lett. **110**, 067210 (2013).
- [13] M. Klanjšek, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, B. Chiari, O. Piovesana, P. Bouillot, C. Kollath, E. Orignac, R. Citro, and T. Giamarchi, Phys. Rev. Lett. **101**, 137207 (2008).
- [14] G. Rado and H. S. pp. 25-83 by P.W. Anderson, *Magnetism, Vol.I, chap. 2 - Exchange in Insulators : Superexchange, Direct Exchange, and Double Exchange* (Academic Press, 1963).
- [15] Y. Maeda, C. Hotta, and M. Oshikawa, Physical Review Letters **99**, 057205 (2007).
- [16] I. Affleck, Physical Review B **43**, 3215 (1991).
- [17] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **84**, 5868 (2000).

-
- [18] V. S. Zapf, M. Jaime, and C. D. Batista, *Reviews of Modern Physics* **86**, 563 (2014).
- [19] T. Giamarchi, C. Rüegg, and O. Tchernyshyov, *Nature Physics, Letters* **4**, 198 (2008).
- [20] T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Oxford Science Publication, 2004).
- [21] T. Giamarchi and A. M. Tsvelik, *Physical Review B* **59**, 11398 (1999).
- [22] P. Bouillot, C. Kollath, A. M. Läuchli, M. Zvonarev, B. Thielemann, C. Rüegg, E. Orignac, R. Citro, M. Klanjšek, C. Berthier, M. Horvatić, and T. Giamarchi, *Physical Review B* **83**, 054407 (2011).
- [23] M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, D. Schmidiger, A. Zheludev, and M. Horvatić, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106404 (2013).
- [24] B. N. Figgis and P. A. Reynolds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 125 (1986).
- [25] A. Paduan-Filho, X. Gratens, and J. N. F. Oliveira, *Physical Review B* **69**, 020405 (2004).
- [26] V. S. Zapf, V. F. Correa, and C. D. Batista, *Journal of Applied Physics* **101**, 09E106 (2007).
- [27] E. Wulf, D. Hüvonen, R. Schöнемann, H. Kühne, T. Herrmannsdörfer, I. Glavatskyy, S. Gerischer, K. Kiefer, S. Gvasaliya, and A. Zheludev, *Physical Review B* **91**, 014406 (2015).
- [28] L. Yin, J. S. Xia, V. S. Zapf, N. S. Sullivan, and A. Paduan-Filho, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187205 (2008).
- [29] V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen, M. Jaime, N. Harrison, C. D. Batista, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, A. Lacerda, and A. Paduan-Filho, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 077204 (2006).
- [30] O. Chiatti, S. Zherlitsyn, A. Sytcheva, J. Wosnitza, S. A. Zvyagin, V. Zapf, M. Jaime, and A. Paduan-Filho, *Journal of Physics : Conference Series* **150**, 042016 (2009).
- [31] A. Paduan-Filho, R. D. Chirico, K. O. Joung, and R. L. Carlin, *Journal of Chemical Physics* **74**, 4103 (1981).
- [32] S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, C. D. Batista, M. Tsukamoto, N. Kawashima, J. Krzystek, V. S. Zapf, M. Jaime, N. F. Oliveira, and A. Paduan-Filho, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047205 (2007).
- [33] N. Tsyrlin, C. Batista, V. S. Zapf, M. Jaime, B. R. Hansen, C. Niedermayer, K. C. Rule, K. Habicht, K. Prokes, K. Kiefer, E. Ressouche, A. Paduan-Filho, and M. Kenzelmann, *J. Phys. : Condens. Matter* **25**, 216008 (2013).
- [34] B. R. Patyal, B. L. Scott, and R. D. Willet, *Physical Review B* **41**, 1657 (1990).

- [35] U. Schollwöck, J. Richter, D. Farnell, and R. B. (Eds.), *"Quantum Magnetism", Lect. Notes Phys 645* (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).
- [36] F. Mila, *European Physical Journal B* **6**, 201 (1998).
- [37] G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, M. Hanson, L. P. Lévy, C. Berthier, M. Horvatić, and O. Piovesana, *European Physical Journal B* **6**, 167 (1998).
- [38] Y. Kohama, A. Sologubenko, N. R. Dilley, V. S. Zapf, M. Jaime, J. Mydosh, A. Paduan-Filho, K. Al-Hassanieh, P. Sengupta, S. Gangadharaiah, A. L. Chernyshev, and C. D. Batista, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037203 (2011).
- [39] J. V. Kranendonk and J. H. V. Vleck, *Reviews of Modern Physics* **30**, 1 (1958).
- [40] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
- [41] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [42] G. Misguich and M. Oshikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 3429–3434 (2004).
- [43] M. Matsumoto, B. Normand, M. Rice, and M. Sigrist, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 077203 (2002).
- [44] C. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, H.-U. Güdel, K. Krämer, H. Mutka, A. Wildes, K. Habicht, and P. Vorderwisch, *Nature* **423**, 62 (2003).
- [45] T. Holstein and A. Primakoff, *Physical Review* **58**, 1098 (1940).
- [46] T. Matsubara and H. Matsuda, *Progress of Theoretical Physics* **16**, 569 (1956).
- [47] E. Lieb, T. Schultz, and D. Mattis, *Annals of Physics* **16**, 407 (1961).
- [48] E. Orignac, R. Citro, and T. Giamarchi, *Physical Review B* **75**, 140403 (2007).
- [49] B. Kramer and A. M. Kinnon, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469 (1993).
- [50] R. Yu, S. Haas, and T. Roscilde, *European Physics Letters* **89**, 1009 (2010).
- [51] R. Yu, L. Yin, N. S. Sullivan, J. S. Xia, C. Huan, A. Paduan-Filho, N. F. O. Jr, S. Haas, A. Steppke, C. F. Miclea, F. Weickert, R. Movshovich, E.-D. Mun, B. L. Scott, V. S. Zapf, and T. Roscilde, *Nature* **489**, 379–384 (2012).
- [52] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Univ. Press, 1961).
- [53] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance, 3rd edn* (Springer, 1990).
- [54] M. Goldman, *International School of Physics Enrico Fermi : "Nuclear Magnetic Double Resonance"* (1992).
- [55] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).

-
- [56] A. Smith, K. K. Nielsen, D. V. Christensen, C. R. H. Bah, R. Bjørk, and J. Hattel, *Journal of Applied Physics* **107**, 103910 (2010).
- [57] M. Horvatić and C. Berthier, in *High Magnetic Fields; Applications in Condensed Matter Physics and Spectroscopy*, Lecture Notes in Physics, Vol. 595 (Springer, 2001) pp. 191–210.
- [58] A. Narath, *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967).
- [59] M. Horvatić, *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 5811 (1992).
- [60] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR : A Nuts and Bolts Approach* (Westview Press, 1993).
- [61] G. Carter, L. Bennet, and D. Kahan, *Metallic Shifts in NMR*, Progress in Materials Science, Vol. 20 (Pergamon Press, 1977).
- [62] V. S. Zapf, F. Nasreen, F. Wolff-Fabris, and A. Paduan-Filho, *Physical Review B* **83**, 140405 (2011).
- [63] A. V. Sizanov and A. V. Syromyatnikov, *J. Phys. : Condens. Matter* **23**, 146002 (2011).
- [64] S. Mukhopadhyay, M. Klanjšek, M. S. Grbić, R. Blinder, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, M. A. Continentino, A. Paduan-Filho, B. Chiari, and O. Piovesana, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 177206 (2012).
- [65] R. Chitra and T. Giamarchi, *Physical Review B* **55**, 5816 (1997).
- [66] S. A. Zvyagin, J. Wosnitza, A. K. Kolezhuk, V. S. Zapf, M. Jaime, A. Paduan-Filho, V. N. Glazkov, S. S. Sosin, and A. I. Smirnov, *Physical Review B* **77**, 092413 (2008).
- [67] H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, M.-H. Julien, P. Ségransan, L. Lévy, and O. Piovesana, *Physical Review Letters* **85**, 4795 (2000).
- [68] D. Beeman and P. Pincus, *Physical Review* **166**, 359 (1968).
- [69] M. N. Berberan Santos, E. N. Bodunov, and B. Valeur, *Chemical Physics* **315**, 171 (2005).
- [70] D. C. Johnston, *Physical Review B* **74**, 184430 (2006).
- [71] V. F. Mitrović, M.-H. Julien, C. de Vaulx, , M. Horvatić, C. Berthier, T. Suzuki, and K. Yamada, *Physical Review B* **78**, 014504 (2008).
- [72] A. Paduan-Filho, K. A. Al-Hassanieh, P. Sengupta, and M. Jaime, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 077204 (2009).

Résumé

Nous présentons l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du composé $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$, dit DTN, constitué de chaînes de spins 1 faiblement couplées suivant les directions transverses aux chaînes. A basse température et dans un champ magnétique compris entre les deux valeurs critiques H_{c1} et H_{c2} , ce système s'ordonne dans un état de type Condensat de Bose-Einstein (CBE). Dans cette phase, nous décrivons d'une part la détermination expérimentale du paramètre d'ordre (composante transverse du moment magnétique des ions Ni^{2+}), dont l'amplitude est bien décrite par la théorie mais dont la phase (orientation) semble fixée par un terme d'anisotropie. D'autre part nous avons étudié les fluctuations des spins électroniques à basse énergie, par la mesure du taux de relaxation RMN T_1^{-1} , et montré que celui-ci obéit à la loi de puissance $T_1^{-1} \propto T^5$. Ce comportement peut être associé au processus de 2^{ème} ordre lié à des excitations ayant une dispersion linéaire, tels que les quasiparticules de Bogoliubov, mais sa nature n'est pas encore bien comprise. En-dehors de la phase CBE, nous décrivons l'étude des fluctuations de spin dans le régime critique quantique ($H \sim H_{c2}$), dans lequel nous établissons une loi d'échelle sur T_1 , identique à celle que l'on a observé dans un autre composé de description équivalente (échelle de spins BPCB), prouvant ainsi l'universalité de ce régime [S. Mukhopadhyay *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 177206 (2012)]. Nous avons aussi étudié les effets du désordre induit par la substitution Br-Cl dans le composé $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC(NH}_2)_2$, pour lequel des mesures par des techniques macroscopiques ont suggéré l'existence d'une phase « verre de Bose » [R. Yu *et al.*, Nature **489**, 379 (2012)]. Cette phase est caractérisée, pour différentes concentrations du dopage $x = 4\%, 9\%, 13\%$, par un pic de relaxation RMN T_1^{-1} au champ $H_p = 13.5$ T, marquant un regain des fluctuations longitudinales $\langle S_z S_z \rangle$ et présentant une forte distribution des valeurs de T_1^{-1} - probablement due à l'aspect vitreux du système. L'indépendance du H_p en fonction de x démontre que la physique y est dominée par les effets locaux liés aux dopants.

Mots Clés : Résonance Magnétique Nucléaire, Champs magnétiques intenses, Condensation de Bose-Einstein, Isolants magnétiques, Verre de Bose.

Abstract

We present a Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study of the $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$ compound, called DTN, consisting of spin-1 chains that are weakly coupled along the transverse directions. At low temperatures and for magnetic field values between the two critical fields H_{c1} and H_{c2} , this system enters an ordered phase of the Bose-Einstein Condensate (BEC) type. Within this phase, we first describe the experimental determination of the order parameter (transverse component of the magnetic moment on Ni^{2+} ions), the amplitude of which is found to be well described by theory while its phase (orientation) seems to be fixed by an anisotropy term. Second, by NMR relaxation rate T_1^{-1} we have studied the low-energy fluctuations of the electronic spins and found that they obey the power law $T_1^{-1} \propto T^5$. Such a behaviour points to a 2nd order process involving linearly dispersing excitations, such as Bogoliubov quasiparticles, but its nature is not yet well understood. Outside the BEC phase, we report a study of the spin fluctuations in the quantum critical regime ($H \sim H_{c2}$), demonstrating a scaling law on T_1^{-1} similar to the one that has already been observed in another equivalent compound, BPCB spin-ladder, thus proving the universality of this regime [S. Mukhopadhyay *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 177206 (2012)]. We have also studied the effect of disorder induced by the Br-Cl substitution in the compound $\text{Ni}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2\text{-4SC(NH}_2)_2$ (doped DTN), for which measurements using macroscopic techniques have suggested the existence of a "Bose glass" phase [R. Yu *et al.*, Nature **489**, 379 (2012)]. This phase is characterized, for all studied doping concentrations $x = 4\%, 9\%, 13\%$, by a peak in the NMR relaxation rate T_1^{-1} at the field value $H_p = 13.5$ T, evidencing an upsurge of the longitudinal $\langle S_z S_z \rangle$ spin fluctuations, and presenting strong inhomogeneity of the T_1^{-1} values – probably reflecting the glassy character of the system. The observed doping-independence of H_p demonstrates that the corresponding physics is dominated by local effects due to the dopants.

Keywords : Nuclear Magnetic Resonance, High magnetic field, Bose-Einstein Condensation, Magnetic insulators, Bose Glass.