



**HAL**  
open science

**ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE  
ELECTRONIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES  
(TMTTF)<sub>2</sub>X (X=AsF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub> ET SbF<sub>6</sub>)**

Charles-Emmanuel Dutoit

► **To cite this version:**

Charles-Emmanuel Dutoit. ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES (TMTTF)<sub>2</sub>X (X=AsF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub> ET SbF<sub>6</sub>). Matière Condensée [cond-mat]. Aix-Marseille Université (AMU), 2016. Français. NNT : . tel-01464711

**HAL Id: tel-01464711**

**<https://theses.hal.science/tel-01464711>**

Submitted on 10 Feb 2017

**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.

**AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN PHYSIQUE**

**Spécialité:** Physique de la matière condensée

**Laboratoire:** Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

**Ecole Doctorale:** Physique et Sciences de la Matière

par

**Charles-Emmanuel DUTOIT**

Sujet de la thèse :

---

**ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE  
ELECTRONIQUE DES COMPOSES  
ORGANIQUES (TMTTF)<sub>2</sub>X (X=AsF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub> et SbF<sub>6</sub>)**

---

**Directeur de thèse:** Anatoli STEPANOV

**Co-encadrant:** Sylvain BERTAINA

Soutenue publiquement le 12 septembre 2016 devant le jury représenté par:

Anne-Laure BARRA	Rapporteur
Sylvain BERTAINA	Examineur
Serge GAMBARELLI	Rapporteur
Roland HAYN	Président du jury
Anatoli STEPANOV	Examineur



# Remerciements

*Mon séjour au sein de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence a été pour moi une expérience formidable. A ce titre, je remercie Monsieur Rachid BOUCHAKOUR de m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans son laboratoire, ainsi que tous les membres de l'équipe administrative pour leur disponibilité.*

*Je remercie grandement mon directeur de thèse le Professeur Anatoli STEPANOV de m'avoir accueilli au sein de l'équipe magnétisme, pour ses conseils pédagogiques et scientifiques ainsi que pour sa patience. Je remercie mon co-encadrant de thèse le Dr. Sylvain BERTAINA, pour ses conseils, pour m'avoir poussé à toujours donner le meilleur de moi-même et pour avoir partagé avec moi sa passion de la recherche. Je remercie également l'ensemble de l'équipe magnétisme pour leur soutien et pour tous les moments que nous avons partagés.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail, en particulier le Dr. Anne-Laure BARRA et le Dr. Serge GAMBARELLI pour avoir accepté d'en être les rapporteurs, ainsi que le Prof. Roland HAYN.*

*Un grand merci au Dr. Maylis ORIO, de l'équipe BiosCiencs de l'iSm2, pour les calculs de chimie quantique qui ont servi à démontrer l'origine d'un de nos résultats expérimentaux. J'adresse aussi mes remerciements au Dr. Johan VAN TOL de m'avoir reçu au sein du National High Magnetic Field Laboratory et de m'avoir permis d'utiliser son spectromètre RPE hautes fréquences. Mes remerciements vont également au Dr. Irinel CHIORESCU et au Dr. Mathew Stewart MARTENS qui m'ont fait découvrir leur domaine de recherche. A tous les trois, merci pour votre disponibilité et pour ce séjour à Tallahassee que je n'oublierai jamais.*

*Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du "Pépé café" pour leurs merveilleux Big Burger et pour leur gentillesse ainsi que l'équipe de rugby "La Dinovale" pour les nombreux entraînements et pour m'avoir fait goûter l'herbe du "vert pré".*

*Enfin, je voudrais témoigner une grande reconnaissance à toute ma famille et à Marine qui m'ont toujours soutenu dans les bons et mauvais moments et sans qui je n'en serais pas là, ainsi qu'à tous mes amis qui m'ont tant apporté.*



*A mes parents, frère et soeurs  
A mes grands parents Pitou et Mitou*



# Abréviations

- AFM: Antiferromagnétique
- Bande Q: Fréquence d'excitation  $34 \text{ GHz} \leq \nu \leq 50 \text{ GHz}$
- Bande W: Fréquence d'excitation  $75 \text{ GHz} \leq \nu \leq 110 \text{ GHz}$
- Bande X: Fréquence d'excitation  $8 \text{ GHz} \leq \nu \leq 12 \text{ GHz}$
- BRT: Barnes, Riera et Tennant
- CO: Charge ordered (Ordre de charge en français)
- DFT: Density Functional Theory
- DM: Dzyaloshinskii Moriya
- DMRG: Density Matrix Renormalization Group
- DPPH: 1,1-diphenyl- 2-picryl- hydrazyl
- FID: Free Induction Decay
- FR: Rotateur de Faraday
- HWHM: Half Width at Half Maximum (demi-largeur à mi-hauteur en français)
- MP: Martin-Puplett (Interféromètre)
- LO: Local oscillator (oscillateur local en français)
- OEM: Onde électromagnétique
- RF: Raie fine
- RMN: Résonance Magnétique Nucléaire
- RPE: Résonance Paramagnétique Electronique
- RSE: Résonance de Spin Electronique (ESR en anglais)

- SC: Supraconductivité
- SDW: Spin Density Wave (Onde de densité de spins en français)
- SP: spin-Peierls
- SQUID: Superconducting Quantum Interference Device
- TCNQ: Tétracyanoquinodiméthane
- TMMC: tetramethylammonium manganese chloride
- TMTCF: TMTSF et TMTTF
- TMTSF: Tétraméthyltétrasélénafulvalène
- TMTTF: Tétraméthyltétrathiofulvalène
- TTF: Tétrathiofulvalène
- u.a: Unité arbitraire (a.u en anglais)

# Symboles

- $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ : Axes cristallographiques
- $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ : Axes principaux du facteur  $g$  (Les notations de M. Dressel *et al* sont:  $\tilde{\mathbf{a}}$ ,  $\tilde{\mathbf{b}}$  et  $\tilde{\mathbf{c}}$ )
- $\alpha$ : Paramètre d'alternance
- $d_1$ : Distance intra-dimère
- $d_2$ : Distance inter-dimère
- $\delta$ : Paramètre de dimérisation
- $\Delta$ : Gap d'énergie
- $\epsilon'$ : Constante diélectrique
- $\gamma$ : Coefficient d'inhomogénéité
- $\Gamma$ : Demi-largeur à mi-hauteur
- $h$ : Constante de Planck,  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J.s
- $\hbar$ : Constante de Planck réduite,  $\hbar = h/2\pi = 1.054 \times 10^{-34}$  J.s
- $H_{res}$ : Champ de résonance
- $J$ : Constante d'échange
- $J_1$ : Constante d'échange intra-dimère
- $J_2$ : Constante d'échange inter-dimère
- $k_B$ : Constante de Boltzmann,  $k_B = 1.380 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>
- $\theta$ : Angle entre le champ magnétique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{b}^*$  ( $\mathbf{a}^*$ ) lorsque l'échantillon est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}$  (dans le plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$ ).

- $\mu$ : Moment magnétique
- $P_{abs}$ : Puissance micro-onde absorbée
- $\mu_B$ : Magnéton de Bohr,  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup>
- $t_a$ ,  $t_b$  et  $t_c$ : Intégrale de transfert dans les trois directions cristallographiques
- $T_c$ : Température de Curie-Weiss
- $T_{CO}$ : Température de transition d'ordre de charge
- $T_{max}$ : Température pour laquelle la susceptibilité statique passe par un maximum
- $T_N$ : Température de Néel
- $T_{SP}$ : Température de transition spin-Peierls
- $T_1$ : Temps de relaxation spin-réseau défini par les équations de Bloch
- $T_2$ : Temps de relaxation spin-spin défini par les équations de Bloch
- $\chi$ : Susceptibilité statique
- $\omega_0$ : Fréquence de Larmor

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Abréviations</b>	<b>v</b>
<b>Symboles</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Préambule :</b>	
<b>Propriétés des chaînes de spins</b>	<b>3</b>
Les chaînes de spins uniformes . . . . .	3
Chaînes de spins non uniformes . . . . .	4
Chaînes de spins à couplages alternés . . . . .	5
Chaînes de spins alternées antiferromagnétiques . . . . .	5
Composés à chaînes de spins $S = 1/2$ . . . . .	7
La chaîne de spins alternée $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . . . . .	8
Le composé $\text{CuGeO}_3$ , chaînes spin-Peierls . . . . .	11
Conclusion . . . . .	13
<b>1 La Résonance Paramagnétique Electronique</b>	<b>15</b>
1.1 Historique . . . . .	15
1.2 Principe théorique de la RPE . . . . .	16
1.3 Hamiltonien de spin . . . . .	19
1.3.1 Interaction Zeeman . . . . .	19
1.3.2 Interaction d'échange . . . . .	20
1.3.3 Interaction Dzyaloshinskii Moriya . . . . .	21
1.3.4 Interaction dipolaire magnétique . . . . .	22
1.3.5 Interaction hyperfine . . . . .	22
1.4 Intensité des spectres RPE . . . . .	23
1.5 Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en l'absence d'anisotropie . . . . .	24
1.6 Théorie de Kubo et Tomita . . . . .	25

1.7	Théorie de M. Oshikawa et I. Affleck . . . . .	27
1.7.1	Dépendance de la largeur de raie RPE en présence seulement de l'anisotropie d'échange . . . . .	27
1.7.2	Dépendance de la largeur de raie RPE en présence d'un champ alterné induit $h$ . . . . .	29
1.7.3	Comportement de la largeur de raie RPE dans $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . . . . .	30
1.8	Conclusion . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Travaux antérieurs sur les sels organiques <math>(\text{TMTTF})_2\text{X}</math></b>	<b>33</b>
2.1	Le composé $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . . . . .	33
2.1.1	Sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . . . . .	33
2.1.2	Structure de bande et propriétés de transport . . . . .	39
2.1.3	Propriétés magnétiques et diagramme de phase . . . . .	43
2.2	Transition d'ordre de charge dans $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ par RPE . . . . .	54
2.2.1	Etude en bande X et à température ambiante . . . . .	54
2.2.2	Etude en bande X et à basse température . . . . .	54
2.2.3	Etude de la transition d'ordre de charge en bande X . . . . .	57
2.2.4	Etudes en bande Q et bande W . . . . .	58
2.3	Conclusion . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>63</b>
3.1	Les spectromètres RPE en onde continue . . . . .	63
3.1.1	Le spectromètre RPE en bande X . . . . .	63
3.1.2	Le spectromètre RPE hautes fréquences . . . . .	68
3.2	Théorie de la RPE pulsée . . . . .	71
3.3	Les temps de relaxation . . . . .	73
3.3.1	Le temps de relaxation spin-réseau $T_1$ . . . . .	73
3.3.2	Le temps de relaxation spin-spin $T_2$ . . . . .	74
3.4	Echo de spin . . . . .	74
3.5	Spectromètre RPE pulsée et séquences d'impulsions réalisées . . . . .	75
3.6	Techniques expérimentales . . . . .	77
3.6.1	Echantillons . . . . .	77
3.6.2	Difficultés rencontrées . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Etude par RPE en onde continue de la transition d'ordre de charge</b>	<b>83</b>
4.1	Etudes cristallographiques . . . . .	83
4.2	Approche numérique et ajustement numérique . . . . .	85
4.3	Etude par RPE de la transition d'ordre de charge . . . . .	86
4.3.1	Facteur $g$ à température ambiante et en bande X . . . . .	87
4.3.2	Etude à basse température et en bande X . . . . .	91

---

4.3.3	Etude à basse température et à hautes fréquences . . . . .	97
4.3.4	Etude angulaire dans la plan contenant l'axe principal $\mathbf{a}^*$ . . . . .	99
4.3.5	Variation en température du champ de résonance à très hautes fréquences . . . . .	101
4.3.6	Variation angulaire du champ de résonance à $T < T_{CO}$ et à hautes fréquences . . . . .	106
4.3.7	Analyse et discussion . . . . .	109
4.4	Conclusion . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Etude par RPE des défauts corrélés</b>	<b>119</b>
5.1	Etudes par RPE en onde continue . . . . .	119
5.1.1	Variation en température des spectres RPE . . . . .	119
5.1.2	Variation angulaire des spectres RPE . . . . .	122
5.1.3	Intensité et largeur de raie des spectres RPE . . . . .	129
5.2	Analyse et discussion . . . . .	134
5.2.1	Etude par RPE pulsée . . . . .	138
5.2.2	Modèle de Rabi . . . . .	142
5.2.3	Oscillations de Rabi dans nos composés organiques . . . . .	142
5.2.4	Facteur de mérite . . . . .	148
5.3	Solitons qubits . . . . .	149
5.4	Conclusion . . . . .	150
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>153</b>
<b>A</b>	<b>Théorie de Kubo et Tomita et approche de la diffusion de spin</b>	<b>157</b>
A.1	Théorie de Kubo et Tomita . . . . .	157
A.2	Approche de la diffusion de spin . . . . .	160
<b>B</b>	<b>Données cristallographiques</b>	<b>165</b>
<b>C</b>	<b>Evolution en température des valeurs principales du facteur g des trois systèmes</b>	<b>167</b>
<b>D</b>	<b>Forme des raies RPE à basses températures</b>	<b>169</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>



# Introduction

La physique des matériaux de basse dimension est d'une richesse remarquable. Depuis la découverte de la supraconductivité, en 1979, par D. Jérôme *et al* sur le sel organique quasi-unidimensionnel  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [1, 2], toute une famille de composés organiques dérivés de celui-ci fut produite. Parmi ceux-ci, il est possible de distinguer les sels de Fabre de formule générique  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ .

L'intérêt porté à ces systèmes a été stimulé par l'abondante quantité de matériaux aux propriétés structurales et électroniques aussi riches que variées. Ces sels possèdent un diagramme de phase unifié température-pression incroyablement riche provoquant dans la communauté scientifique un engouement particulier dans la compréhension de ces états fondamentaux.

L'une des techniques puissantes permettant d'étudier les propriétés magnétiques de ces systèmes est la résonance paramagnétique électronique (RPE).

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{F}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Les deux premiers cités possèdent un état fondamental spin-Peierls (dimérisation) alors que le troisième possède un ordre antiferromagnétique à basse température. Comme nous le verrons plus tard, ce sont des matériaux de spin  $S = 1/2$ , pouvant être considérés comme des modèles pour l'étude des chaînes de spins quantiques. La haute sensibilité de la RPE est un atout majeur dans la détection des différentes phases magnétiques de ces composés et en particulier pour la phase dite d'ordre de charge que nous avons intensivement étudiée dans cette thèse.

Plus les années passent et plus la technologie tend à se miniaturiser. Dans cette optique, de plus en plus de physiciens travaillent sur l'étude de dispositifs électroniques permettant de stocker un maximum d'informations dans de petits volumes de matières. Nos études par RPE ont montré des largeurs de raie spectrale très fines (inférieures à 0.1 mT) qui sont compatibles avec des temps de cohérence longs. L'étude de la dynamique de spins quantiques dans ces systèmes fortement corrélés a démontré qu'ils pouvaient être de bons candidats dans la mise en œuvre des technologies de l'information quantique.

Afin de répondre aux deux problématiques évoquées dans cette introduction, cette thèse est organisée de la façon suivante :

**Préambule** : Nous commencerons par une description rapide des propriétés des chaînes de spins et en particulier celle à spins  $S = 1/2$ . Nous présenterons également quelques résultats de susceptibilité magnétique de chaînes antiferromagnétiques et spin-Peierls.

**Chapitre 1** : Ce chapitre sera consacré à la description de la résonance paramagnétique électronique. Nous exposerons, pour cela, un rapide historique de cette méthode initiée par E. Zavoisky. Le principe théorique de la RPE sera également présenté. L'origine de la forme spectrale sera développée, avec notamment la théorie de Kubo et Tomita. Nous finirons ce chapitre en exposant différentes particularités de la RPE dans les chaînes de spins.

**Chapitre 2** : Dans ce chapitre, nous aborderons l'objet d'étude qui nous a intéressés dans cette thèse. Pour cela, nous présenterons la famille des composés organiques que nous avons utilisés durant ces trois années de thèse, leurs propriétés électroniques et magnétiques. Nous montrerons également les différents travaux déjà réalisés par M. Dressel de l'Université de Stuttgart en Allemagne.

**Chapitre 3** : Nous présenterons une revue des spectromètres RPE que nous avons utilisés ainsi que la technique expérimentale que nous avons choisie pour effectuer nos mesures.

**Chapitre 4** : Nos travaux originaux sur l'étude de la transition d'ordre de charge dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  seront exposés dans ce chapitre où nous présenterons les deux nouveaux phénomènes que nous avons détectés en bande X et à hautes fréquences.

**Chapitre 5** : Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par RPE en onde continue et en onde pulsée sur l'étude des défauts corrélés dans les systèmes de chaînes de spins  $S = 1/2$ .

Enfin, nous finirons par une conclusion générale ouvrant sur des perspectives de possibles travaux futurs.

# Préambule :

## Propriétés des chaînes de spins

Dans ce chapitre, nous allons présenter le contexte dans lequel se situe le travail de cette thèse. Pour cela, nous survolerons les propriétés des chaînes de spins avec interactions aux plus proches voisins. Dans un premier temps, nous présenterons quelques généralités sur la physique des systèmes à chaînes de spins. Puis, nous introduirons les chaînes uniformes et les chaînes non-uniformes à spins demi-entiers. Enfin, quelques composés magnétiques de basses dimensions et à spins  $S=1/2$  seront présentés.

### Les chaînes de spins uniformes

Considérons une chaîne de spins  $S = 1/2$  avec interactions aux plus proches voisins. Sur chaque site, il y a un spin  $S^j = \sigma^j/2$ , où  $\sigma^j$  représente la matrice de Pauli et  $j=x, y, \text{ ou } z$ . Les opérateurs de spins sont donc proportionnels aux matrices de Pauli. Les trois composantes de spins sont données par  $S^x, S^y, S^z$  et obéissent aux relations de commutation :

$$[S^\alpha, S^\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S^\gamma \quad (1)$$

où  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  est le tenseur antisymétrique (égal à 0 si deux indices sont identiques et égal à 1 sinon). Dans les chaînes de spins, les spins ne sont pas isolés les uns des autres. Ils sont couplés par des interactions comme par exemple l'interaction d'échange, ou l'interaction dipôle-dipôle.

Considérons l'hamiltonien suivant que nous définirons plus tard dans cette thèse :

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1}^{\infty} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} \quad (2)$$

où  $J$  est la constante d'échange et  $\mathbf{S}_i$  les opérateurs de spins  $S = 1/2$ .

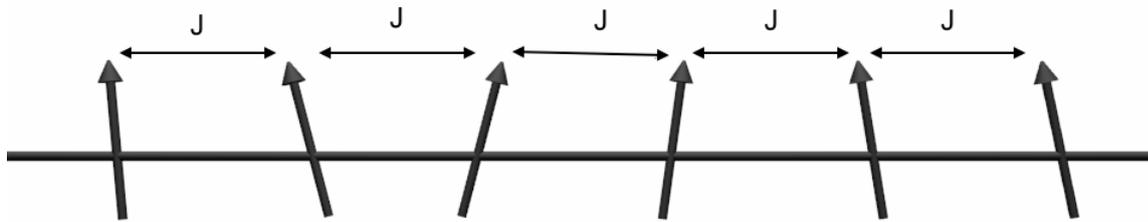


FIGURE 1 : Représentation schématique d'une chaîne de spins uniforme.

Pour une interaction d'échange totalement invariante par rotation, l'hamiltonien s'appelle *hamiltonien de Heisenberg*. Ce modèle, simple en apparence, est en fait le point de départ de l'étude du magnétisme quantique.

Il existe deux types de chaînes de spins, les chaînes de spins entiers et les chaînes de spins demi-entiers. Le premier à distinguer ces deux types de chaînes est F. D. M. Haldane en 1983 [3, 4]. La conjecture de Haldane marque une étape importante dans l'étude des chaînes antiferromagnétiques. Elle prédit que la physique qui régit les propriétés à basse température de telles chaînes peut être décrite différemment suivant la valeur des spins (entière ou demi-entière).

En effet, pour des valeurs entières de spins (par exemple  $S = 1$ ), l'état fondamental de l'hamiltonien isotrope se trouve être un état singulet non magnétique, un gap d'énergie apparaît dans le spectre des excitations élémentaires. Au contraire, pour les chaînes de spins  $S = 1/2$ , une procédure existe pour solutionner les modèles intégrables. Cette procédure est connue sous le nom de ansatz de Bethe [5]. En 1931, Bethe étudie pour la première fois ces systèmes par une méthode qui porte son nom [5]. Bethe montre que l'état fondamental est un état singulet non magnétique, sans gap d'énergie avec les premiers états excités dégénérés. Contrairement aux chaînes de spins de Heisenberg uniformes de spins entiers, les chaînes de spins demi-entiers ne présentent donc pas de gap d'énergie.

## Chaînes de spins non uniformes

Dans la section précédente, nous avons vu les propriétés des chaînes de spins de Heisenberg à couplages uniformes. Or, il existe de nombreux systèmes possédant des chaînes de spins non uniformes. Dans cette partie, nous allons présenter les systèmes à chaînes de spins de Heisenberg à couplages alternés.

## Chaînes de spins à couplages alternés

Considérons un cas simple : soit deux couplages d'échanges  $J_1$  et  $J_2$ . L'hamiltonien d'une chaîne de spins comportant deux couplages d'échanges différents peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{\infty} [J_1 \mathbf{S}_{2i-1} \mathbf{S}_{2i} + J_2 \mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2i+1}] \quad (3)$$

Dans de nombreuses publications, il est d'usage de modifier les paramètres sans dimensions de l'hamiltonien (3) en unité de  $J_1$  (d'exprimer toutes les grandeurs d'énergies en unité de  $J_1$ ). De ce fait, on peut remplacer  $J_2$  par  $\alpha J_1$  ( $\alpha = J_2/J_1$ ) [6, 7, 8]. L'hamiltonien (3) peut donc s'écrire :

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{i=1}^{\infty} [\mathbf{S}_{2i-1} \mathbf{S}_{2i} + \alpha \mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2i+1}] \quad (4)$$

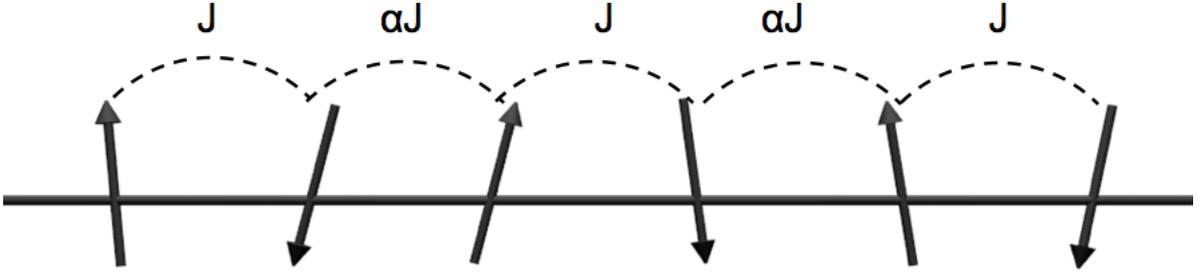


FIGURE 2 : Représentation schématique d'une chaîne de spins de Heisenberg à couplages alternés.

## Chaînes de spins alternées antiferromagnétiques

Lorsque l'on considère un couplage  $J_1$  et un couplage  $J_2$  positifs ( $J_1 > 0$  et  $J_2 > 0$ ) dans l'équation (3), ou  $\alpha > 0$  dans l'équation (4), on décrit une chaîne de spins dite antiferromagnétique. On remarque que le cas particulier où  $\alpha = 1$ , c'est-à-dire pour lequel  $J_1 = J_2 = J$ , correspond à la chaîne de spins uniforme.

L'autre cas particulier,  $\alpha = 0$ , correspond à une chaîne de spins de dimères isolés, l'état fondamental et les états excités sont séparés par un gap d'énergie égal à la constante d'échange  $J_1$ . Lorsque le paramètre  $\alpha$  est différent de 1, un gap d'énergie s'ouvre entre le

niveau fondamental dit singulet et les premiers niveaux excités constituant un triplet. On parle alors de dimérisation de la chaîne.

Les dépendances en température de la susceptibilité magnétique de différentes chaînes de spins ont été calculées par divers auteurs et pour plusieurs valeurs du paramètre  $\alpha$  [6, 7, 8].

Nous présentons sur la figure 3 les résultats de Johnston *et al* [8] montrant l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La forme particulière de cette dépendance en température, présentant un maximum à  $T_{max} \approx 0.64J_1/k_B$ , est caractéristique des chaînes de spins antiferromagnétiques (le cas  $\alpha = 1$  correspond à la susceptibilité magnétique d'une chaîne uniforme simulée pour la première fois par Bonner et Fisher en 1964 [9]). Nous remarquons que la susceptibilité magnétique décroît exponentiellement lorsque la valeur de  $\alpha$  tend vers 0, c'est-à-dire lorsque le système tend à se dimériser et s'éloigne des chaînes de spins uniformes. L'état fondamental devient un singulet non magnétique séparé du premier état excité par un gap d'énergie  $\Delta$ .

Le gap d'énergie  $\Delta$  est relié au paramètre  $\alpha$  par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta(\alpha)}{J_1} \approx (1 - \alpha)^{\frac{3}{4}}(1 + \alpha)^{\frac{1}{4}} \quad (5)$$

Cette équation est obtenue en utilisant la méthode multiprécision de Barnes, Riera, et Tennant (BRT) [10]. Elle a été vérifiée dans le cas du composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , pour lequel  $\Delta/J_1 = 0.193$  avec  $\alpha \approx 0.91$  [11]. Lorsque le paramètre d'alternance  $\alpha$  tend vers 1 (ou encore  $\delta$  tend vers 0 avec  $\delta = [(1-\alpha)/(1+\alpha)]$ ), le système tend vers une chaîne de spins à couplages uniformes et le gap d'énergie est donné par la relation suivante [8, 10] :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\Delta}{J_1} \approx \frac{\delta^{\frac{2}{3}}}{|\ln \delta|^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

Deux causes peuvent expliquer l'existence d'une alternance des interactions d'échanges dans les chaînes de spins :

1) Pour de nombreux matériaux, l'existence de deux couplages d'échanges structurellement non équivalents, entraîne une interaction spin-spin ayant deux constantes de couplages différentes  $J_1J_2J_1J_2$  [10, 12].

2) L'existence d'une transition spin-Peierls caractérisée par une dimérisation structurale peut également entraîner une alternance de couplage dans la chaîne de spins. Nous introduirons plus loin une telle transition de phase où nous présenterons l'exemple du système  $\text{CuGeO}_3$  [13].

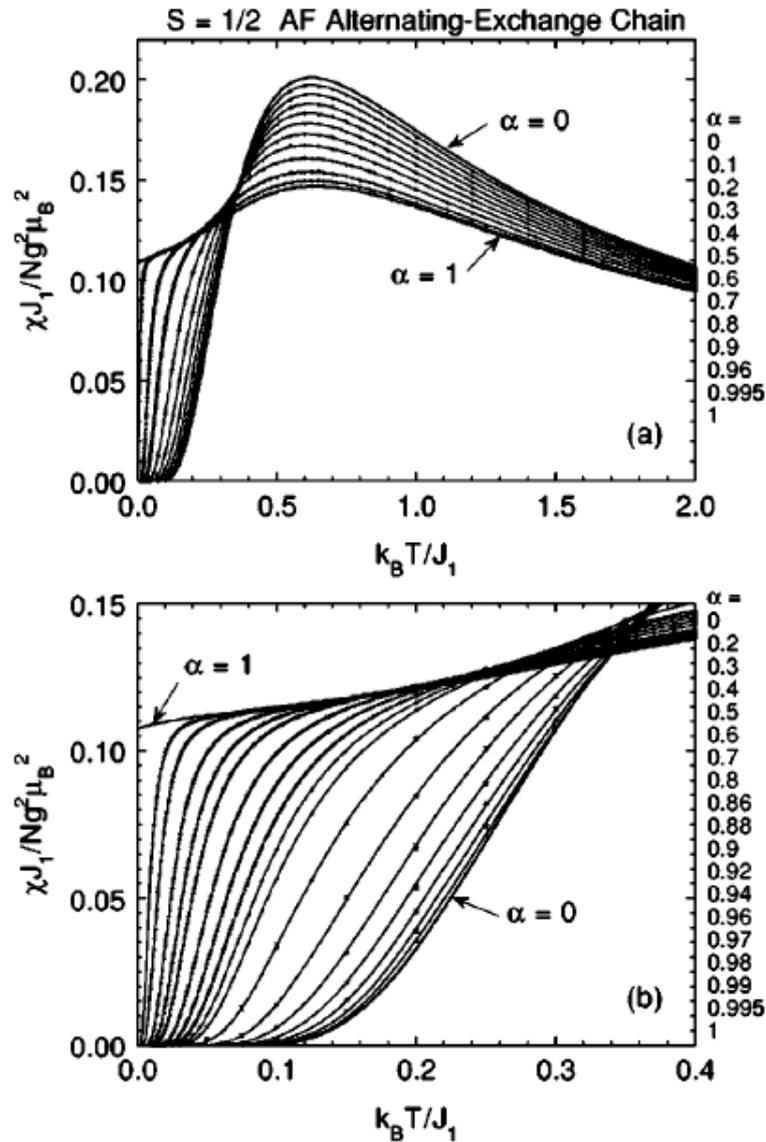


FIGURE 3 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour une chaîne de spins  $S = 1/2$  de Heisenberg couplée antiferromagnétiquement, pour différentes valeurs du paramètre  $\alpha = J_2/J_1$  pris entre 0 et 1 [8].

## Composés à chaînes de spins $S = 1/2$

Il existe un très grand nombre de matériaux à chaînes de spins  $S = 1/2$ . Ce sont en général des oxydes de cuivre (cuprates) ou de vanadium (vanadates). Parmi les chaînes de spins qui ont été étudiées ces dernières années, nous pouvons désigner, le  $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$  [14],  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  [15],  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [16, 17],  $\text{CuGeO}_3$  [13, 18, 19, 20].

Pour comprendre le contexte expérimental dans lequel se situe cette thèse, nous présentons dans cette section, les études des propriétés magnétiques des composés :  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  pour les chaînes de spins antiferromagnétiques alternées et  $\text{CuGeO}_3$  pour les chaînes spin-Peierls.

Evidemment, cette section n'a pas pour objectif de traiter les matériaux que nous avons utilisés durant cette thèse, mais uniquement d'introduire certaines caractéristiques de composés à chaînes de spins que nous allons développer dans la sous-section suivante.

## La chaîne de spins alternée $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$

### Structure cristalllographique

$\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  cristallise dans une structure tétragonale du groupe d'espace  $I - 42d$ . Ses paramètres de maille sont  $a = 12.774 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.148 \text{ \AA}$  et  $Z = 8$  [21]. Dans cette structure, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont entourés par des ions oxygènes, formant des plaquettes carrées  $\text{CuO}_4$  alignées le long de la direction cristalllographique  $c$  [22].

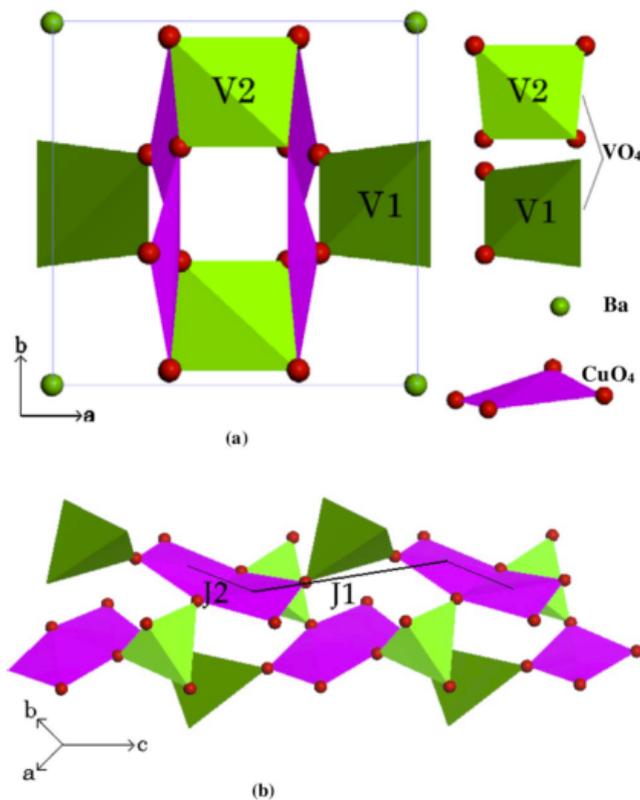


FIGURE 4 : Structure cristalllographique de  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ( $0.5a \times 0.5b \times 2.5c$ ). (a) Les ions  $\text{V}_5^+$  ont deux sites cristalllographiques  $\text{V}_1$  et  $\text{V}_2$ , correspondant aux tétraèdres  $\text{VO}_4$ . (b) Deux valeurs d'interactions d'échange  $J_1$  et  $J_2$ . [16]

Les plaquettes carrées  $\text{CuO}_4$  sont reliées entre elles par des tétraèdres  $\text{VO}_4$  contenant des ions vanadium  $\text{V}^{5+}$  non magnétiques, le long de l'axe cristallographique  $\mathbf{c}$ . L'ensemble forme ainsi une chaîne de spins  $S = 1/2$  portés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Du fait de la disposition spatiale entre les plaquettes  $\text{CuO}_4$  et les tétraèdres  $\text{VO}_4$ , deux valeurs d'échanges différentes entre les ions cuivre sont attendues : une interaction d'échange  $J_1 = 260$  K le long de la direction Cu-O-V-O-Cu dans l'axe  $\mathbf{c}$ , et une interaction d'échange  $J_2 = 52$  K le long de la direction Cu-O-Cu qui est presque perpendiculaire à la direction de la chaîne [16].

### Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé  $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ont été obtenues par mesure de la susceptibilité magnétique [16]. La courbe de susceptibilité statique est présentée dans la figure 5. Cette courbe a été obtenue à l'aide d'un magnétomètre SQUID (MPMS5S, Quantum Design) pour un champ magnétique de 1 T et des températures comprises entre 2 K et 400 K, puis une balance magnétique (MB-2 shimadzu) pour des températures comprises entre 400 K et 900 K. Un maximum est observé autour de 280 K, ce qui est caractéristique des systèmes de basses dimensions comme nous l'avons vu dans la figure 3 et dans le paragraphe précédent. En dessous de cette température, la susceptibilité magnétique décroît rapidement quand la température diminue, et croît en dessous de 60 K. L'augmentation de la susceptibilité magnétique à basse température est probablement due à la présence d'impuretés ou de défauts dans la chaîne. Afin d'extraire un maximum d'information, la susceptibilité magnétique a été ajustée numériquement, d'abord dans la région basse température puis dans la région haute température.

En dessous de 120 K, la susceptibilité magnétique a été ajustée numériquement à l'aide de l'expression suivante :

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{CW}(T) + \chi_{spin}(T) \quad (7)$$

et est représentée dans la figure 5 par la courbe continue violette.  $\chi_0$  représente une constante indépendante de la température,  $\chi_{spin}(T) = aT^{-1/2}e^{-\Delta/T}$  [8] est la susceptibilité théorique d'une chaîne de spins possédant un gap d'énergie fini  $\Delta$ .  $\chi_{CW}(T)$  est le terme de Curie-Weiss (contribution due aux défauts) qui décrit la courbure observée en dessous de 60 K et vaut :

$$\chi_{CW}(T) = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (8)$$

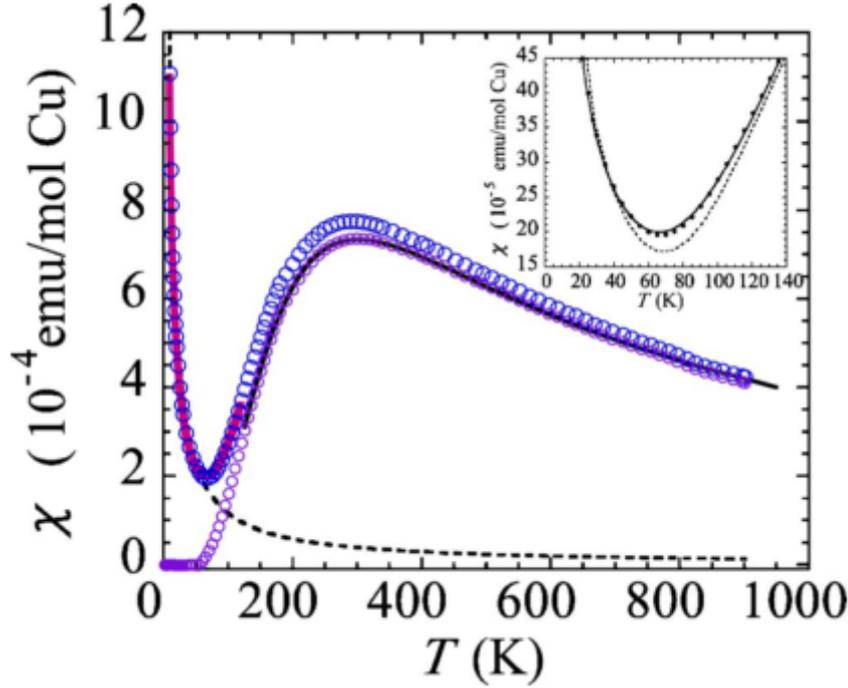


FIGURE 5 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de  $BaCu_2V_2O_8$  (gros cercles bleus). Les petits cercles violets sont les valeurs obtenues après avoir enlevé le terme de Curie. La ligne continue représente l'ajustement numérique utilisant l'expression  $\chi(T) = \chi_0 + \chi_{CW}(T) + \chi_{spin}(T)$ . La courbe en pointillé représente le terme de Curie. Le modèle de dimères isolés et le modèle de chaînes sont comparés dans l'encadré : la courbe en pointillé représente le modèle de dimères isolés et la courbe continue représente le modèle de chaînes [16].

Les paramètres obtenus par Z. He *et al* [16] à l'aide de l'ajustement numérique sont  $\chi_0 = -8.31 \times 10^{-5}$  emu/mol Cu,  $T_c = -0.25$  K,  $C = 1.08 \times 10^{-2}$  emu.K/mol Cu et  $\Delta = 230$  K. La courbe de susceptibilité  $\chi_{spin}(T)$  du composé pur est représentée par les petits cercles violets sur la figure 5. Cette courbe est obtenue après avoir déduit les termes  $\chi_0$  et  $\chi_{CW}$  de l'équation (7), et tend vers une valeur nulle lorsque la température est proche de 2 K. Ce comportement à très basse température révèle l'existence d'un gap d'énergie. Le comportement à haute température ( $T > 120$  K) de la susceptibilité  $\chi_{spin}(T)$  est décrit par la susceptibilité théorique d'une chaîne de spins  $S = 1/2$  donnée par Hatfield [23] :

$$\chi_{spin}(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 - 0.08\chi + 0.004\chi^2}{1 + 0.39\chi - 0.006\chi^2 + 0.49\chi^3} \quad (9)$$

où  $\chi = \frac{|J_1|}{k_B T}$ ,  $N$  est le nombre de spins,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

A l'aide de cette expression, il est possible de déterminer les valeurs de  $J_1$  et de  $\alpha$ . Dans l'expression de la fonction  $\chi_{spin}$  donnée par Hatfield,  $\alpha$  est défini dans les coefficients placés devant le paramètre  $\chi$  [23]. Ainsi Z. He *et al* ont obtenu les valeurs suivantes :  $J_1 = 260$  K et  $\alpha = 0.2$  pour  $T \leq 0.465J_1$ .

La valeur du gap d'énergie entre l'état fondamental singulet et l'état excité triplet peut également être déduite à haute température. Celle-ci est exprimée à l'aide de l'équation  $\Delta = J_1(1 - \alpha)^{\frac{3}{4}}(1 + \alpha)^{\frac{1}{4}}$  dans une chaîne de spins alternée [10]. Z. He *et al* trouvent une valeur de gap de  $\Delta = 230$  K, ce qui est en accord avec la valeur obtenue précédemment.

## Le composé $\text{CuGeO}_3$ , chaînes spin-Peierls

### Transition spin-Peierls

Dans certaines chaînes antiferromagnétiques de spins  $S = 1/2$ , il apparaît une transition de phase du second ordre à basse température, dite de spin-Peierls [24]. La transition spin-Peierls correspond à une dimérisation de la chaîne à une température notée  $T_{SP}$ . Le système se distord de sorte que les sites magnétiques se rapprochent deux à deux.

Par conséquent, l'interaction d'échange  $J$  prend deux valeurs alternées  $J_1$  et  $J_2$  selon la distance entre les spins. Un gap d'énergie  $\Delta(T)$  se développe entre l'état singulet ainsi formé et un état triplet [25].

Contrairement aux chaînes de spins antiferromagnétiques, il n'existe que très peu de composés ayant des transitions spin-Peierls. Parmi les plus connus, nous pouvons citer le  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$  [26],  $\text{TiPO}_4$  [27],  $\text{TiOX}$  ( $X = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) [28],  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ .

### Chaîne de spins $\text{CuGeO}_3$

Les premiers composés spin-Peierls découverts étaient organiques [24]. Puis une transition de phase spin-Peierls a été observée dans le système inorganique  $\text{CuGeO}_3$  à la température de  $T_{SP} = 14.3$  K [13]. La structure cristallographique de celui-ci à température ambiante est orthorhombique [29].

Les paramètres de maille à température ambiante sont :  $a = 4.81$  Å,  $b = 8.43$  Å, et  $c = 2.95$  Å. La distance entre ions  $\text{Cu}^{2+}$  proches voisins dans la direction  $\mathbf{c}$ , est plus faible que celle dans la direction  $\mathbf{b}$ . Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la direction  $\mathbf{c}$ , sont couplés par deux ions  $\text{O}^{2-}$ .

Cet arrangement spatial entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  permet de supposer que  $\text{CuGeO}_3$  est une chaîne de spins uniforme le long de la direction  $\mathbf{c}$  à haute température.

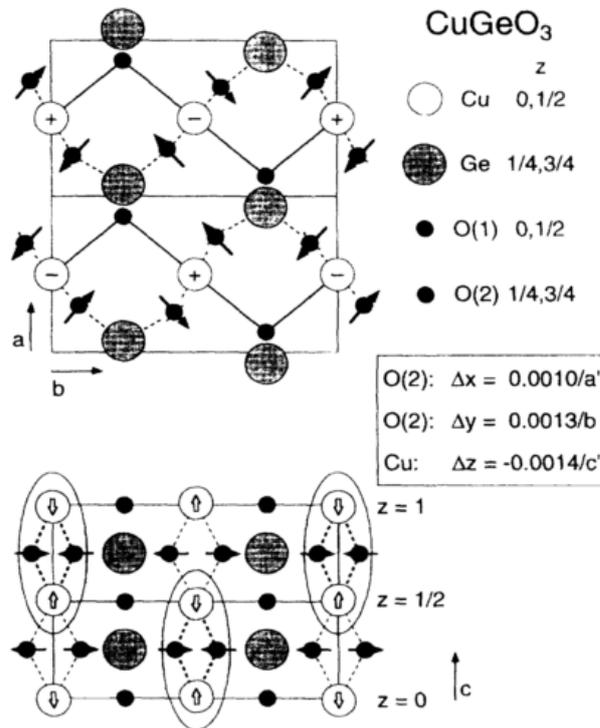


FIGURE 6 : Représentation schématique à basse température de la structure  $\text{CuGeO}_3$  dans l'état spin-Peierls. Les rectangles représentent l'unité de cellule à haute température. La cellule devient doublée dans les directions  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{c}$  en dessous de  $T_{SP}$ . Les flèches et les signes +/- indiquent les directions de déplacements [30].

## Propriétés magnétiques

La spécificité du  $\text{CuGeO}_3$  provient de l'observation par M.Hase *et al* [13] d'un comportement particulier de la susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  à basse température (voir figure 7). Cette caractéristique concerne la chute brutale de  $\chi(T)$  en dessous de  $T_{SP} = 14$  K pour toutes les directions cristallographiques  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ . Cette décroissance rapide de  $\chi(T)$  est la conséquence de l'ouverture d'un gap d'énergie entre l'état fondamental singulet et l'état triplet, due à la formation de dimères et donc d'un changement de phase cristallographique. En effet, les atomes de cuivre et d'oxygène subissent un déplacement (voir figure 6). Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  forment ainsi des dimères qui modifient les propriétés magnétiques à basse température ( $T < T_{SP}$ ).

La figure 7 montre les résultats expérimentaux obtenus par M. Hase *et al* [13] et qui sont comparés, dans la partie (a), au modèle de Bonner et Fisher [9]. Sur la figure 7, nous pouvons observer une chute brutale de la susceptibilité magnétique en dessous de  $T_{SP}$ . Dans le régime haute température, la valeur de la constante d'échange a été trouvée égale à  $J = 88$  K. En dessous de la température de transition spin-Peierls, la susceptibilité ma-

gnétique a été ajustée à l'aide du modèle de Bulaevskii [31, 32] (modèle pour une chaîne alternée)(figure 7.b), et les valeurs des constantes d'échanges obtenues par ce modèle sont de  $J = 103$  K et  $\alpha = 0.71$  [13].

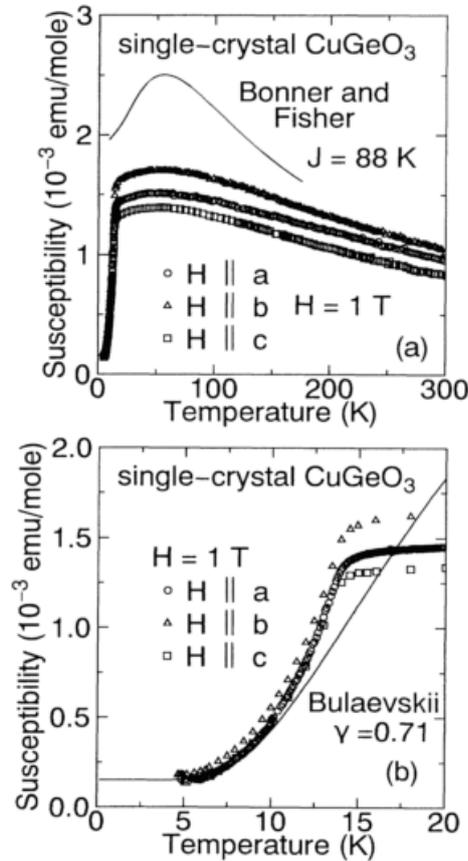


FIGURE 7 : Susceptibilité magnétique du composé  $\text{CuGeO}_3$  obtenue à l'aide d'un magnéto-mètre SQUID à  $H = 1$  T [13]. (a) Susceptibilité pour des températures comprises entre 4.5 K et 300 K. La courbe continue représente le modèle de Bonner et Fisher [9]. (b) Susceptibilité pour des températures en dessous de 20 K. La courbe continue représente le modèle de Bulaevskii [31, 32].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de voir que les chaînes de spins antiferromagnétiques  $S = 1/2$  présentent un profil de variation en température de la susceptibilité magnétique assez particulier. En accord avec les travaux de Bonner et Fisher [9], la susceptibilité magnétique pour de telles chaînes présente un maximum à  $T_{max} \approx 0.64J/k_B$ . Néanmoins, leur calcul n'est plus valable dans la région basse température. En 1994, Eggert, Affleck et Takahashi [33] ont déterminé la susceptibilité magnétique de telles chaînes à très basse

température en utilisant l'ansatz de Bethe et la théorie des champs.

Ce premier chapitre met l'accent sur quelques définitions des chaînes de spins et sur la particularité de ces systèmes. La plupart des composés à chaînes de spins étudiés par RPE sont à base de cuivre et de vanadium et il existe finalement assez peu d'études RPE sur les composés organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Nous nous proposons donc d'étudier dans cette thèse un certain nombre de ces sels de formule générique  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{SbF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ , et  $\text{PF}_6$  dont nous présenterons les travaux antérieurs dans le chapitre [2](#).

# Chapitre 1

## La Résonance Paramagnétique Electronique

La technique que nous avons utilisée durant la majeure partie de cette thèse est la Résonance Paramagnétique Electronique.

C'est un outil puissant d'investigation permettant d'étudier les systèmes magnétiques, c'est-à-dire ayant un ou plusieurs électrons non appariés, tels que les sels et les complexes de métaux de transition, les radicaux, etc... Cette méthode fournit une multitude de renseignements sur la structure électronique et la géométrie des systèmes, leurs comportements dynamiques, etc...

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord introduire le principe théorique du phénomène de résonance magnétique. Nous exposerons également un certain nombre d'interactions qui peuvent exister au sein des systèmes. Nous finirons ce chapitre par une revue détaillée des différentes théories proposées permettant d'expliquer les divers résultats issus des spectres RPE, ainsi que la particularité de l'application de cette technique sur des systèmes à chaînes de spins.

### 1.1 Historique

La première observation d'un pic de résonance paramagnétique électronique remonte à 1945 quand le physicien E. Zavoisky (URSS), de l'Université de Kazan en Russie, détecte une raie d'absorption radiofréquence dans le composé  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [34]. Il trouve un champ de résonance de 4.76 mT pour une fréquence de 133 MHz et une valeur de facteur de  $g = 2$ . Ce n'est pas un hasard si la RPE s'est développée après la seconde guerre mondiale. En effet, durant cette période, de grands progrès ont été réalisés dans le domaine des micro-ondes pour le développement de la technologie de radars.

En 1952, un groupe du laboratoire Clarendon à Oxford propose la base de la théorie de la spectroscopie par résonance magnétique. Presque simultanément, des études RPE ont été menées aux Etats-Unis par Cumberow et Halliday [35], et en Angleterre par Bagguley et Griffiths [36].

Entre 1960 et 1980, la RPE en onde continue a été intensivement développée, et la RPE pulsée a été principalement étudiée par le laboratoire Bell. Au départ, la RPE pulsée était appliquée aux radicaux libres organiques. En 1980, le premier spectromètre RPE en onde pulsée est commercialisé et de nombreuses études sont réalisées dans le domaine de la biologie, la médecine, etc....

## 1.2 Principe théorique de la RPE

Supposons tout d'abord un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  placé dans un milieu isotrope. Lorsque l'on applique un champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ , le moment  $\boldsymbol{\mu}$  s'oriente suivant  $\mathbf{H}$  et commence à précesser autour de lui, comme schématisé sur la figure 1.1, à la fréquence  $\omega_0$  telle que :

$$\omega_0 = \gamma H \quad (1.1)$$

Cette fréquence est appelée : *fréquence de Larmor* [37] et un tel système peut être apparenté à un oscillateur harmonique.

Maintenant, supposons que l'on applique au système décrit ci-dessus un champ micro-onde  $\mathbf{h}_{mw}$  de fréquence  $\omega_0$  (issue d'une onde électromagnétique OEM), perpendiculaire à la direction du champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ . Alors, ce système entre en résonance en absorbant de l'énergie. Ce phénomène est appelé résonance magnétique. Dans le cas où le moment magnétique est issu du spin de l'électron, on parle de résonance de spin électronique ou encore RPE.

Afin de mieux comprendre l'origine microscopique du signal RPE, considérons un cas assez simple d'un spin isolé  $S = 1/2$ . En l'absence d'un champ magnétique externe  $\mathbf{H}$ , le système admet deux états dégénérés caractérisés par des nombres quantiques de spins  $m_s = \pm 1/2$ . Lorsqu'un champ magnétique statique  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  est appliqué au système, celui-ci réagit au champ, la dégénérescence de spin  $(2S+1)$  est donc levée, c'est l'effet Zeeman.

Les niveaux d'énergies résultant de chacun des deux états dégénérés sont donnés par :  $E_{\uparrow\downarrow} = \pm \frac{1}{2}g\mu_B H$ . Une transition peut alors se produire par l'absorption d'un photon d'énergie  $\Delta E = \hbar\omega_0 = g\mu_B H_{res}$  où  $\Delta E$  est l'écart d'énergie,  $g$  représente le facteur de Landé et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Il est à noter que le champ micro-onde  $\mathbf{h}_{mw}$  qui provoque cette

transition est de faible amplitude et peut être décrit par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{mw} = g\mu_B \mathbf{h}_{mw} \mathbf{S} \cos(\omega t) \quad (1.2)$$

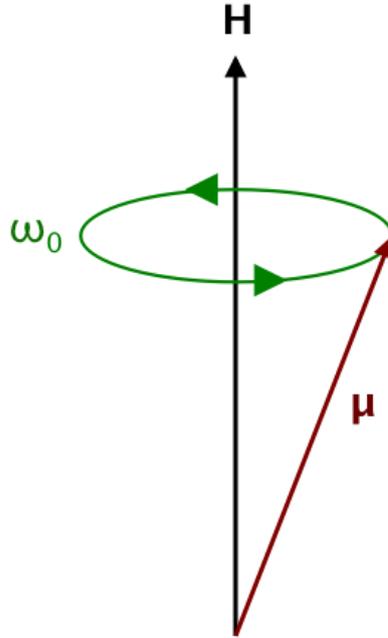


FIGURE 1.1 : Schéma de la dynamique d'un moment magnétique en présence d'un champ magnétique statique.

Le principe de la RPE consiste donc à induire une transition entre les deux niveaux d'énergies d'un système paramagnétique, soumis à un champ magnétique  $\mathbf{H}$ . Le peuplement des niveaux d'énergies joue un rôle important dans l'intensité et la forme de la raie spectrale. En effet, pour observer l'absorption du champ micro-onde, le peuplement du niveau inférieur doit être supérieur à celui du niveau supérieur. Lorsque l'échantillon étudié est placé dans un champ magnétique statique et que le système se trouve à l'équilibre thermodynamique, la répartition des spins entre les deux populations  $N_+$  et  $N_-$  est régie par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\Delta E \beta} \quad (1.3)$$

où  $\Delta E$  est défini dans le texte,  $\beta = 1/k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température (K).

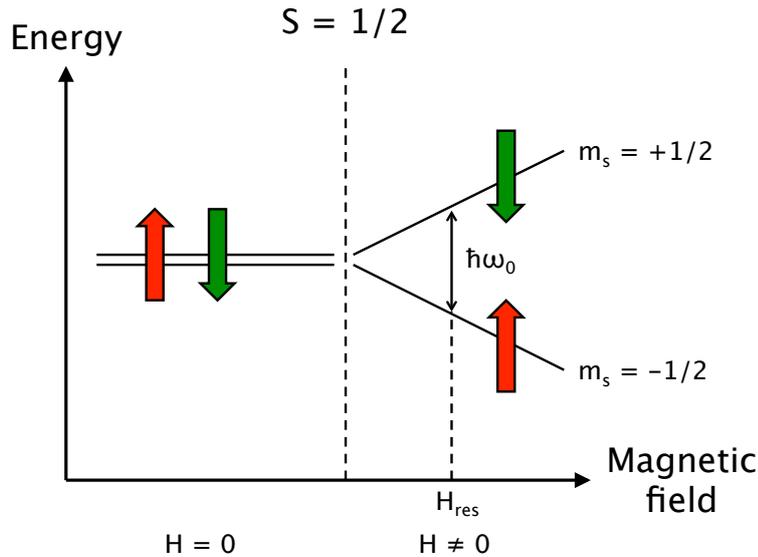


FIGURE 1.2 : Diagramme d'énergie illustrant le phénomène de résonance pour un système de spins  $S = 1/2$  en présence d'un champ magnétique statique.

### Probabilité de transition

Le champ micro-onde étant de faible amplitude par rapport au champ magnétique statique, il peut être traité comme une perturbation dépendant du temps. La probabilité de transition entre les états  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$  est donnée par la règle d'or de Fermi [38] :

$$P_{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle} \sim \frac{2\pi}{\hbar} |\langle +\frac{1}{2} | \mathbf{S} \cdot \mathbf{h}_{mw} | -\frac{1}{2} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0) \quad (1.4)$$

Pour que cette probabilité soit non nulle, il faut que le terme  $|\langle +\frac{1}{2} | \mathbf{S} \cdot \mathbf{h}_{mw} | -\frac{1}{2} \rangle|^2$  soit différent de zéro. En réécrivant  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{h}_{mw}$  en fonction de  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et en posant :

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \quad (1.5)$$

$$S_y = \frac{1}{2}(S_+ - S_-) \quad (1.6)$$

nous obtenons :

$$|\langle +\frac{1}{2} | \mathbf{S} \cdot \mathbf{h}_{mw} | -\frac{1}{2} \rangle| = |\langle +\frac{1}{2} | \frac{1}{2}(h_x + h_y)S_+ + \frac{1}{2}(h_x - h_y)S_- + S_z h_z | -\frac{1}{2} \rangle| \quad (1.7)$$

or  $|\langle +\frac{1}{2} | S_z h_z | -\frac{1}{2} \rangle| = 0$ .

Par conséquent, pour que la probabilité de transition soit non nulle, il faut que le champ micro-onde ait une composante non nulle dans le plan perpendiculaire au champ magnétique statique.

## 1.3 Hamiltonien de spin

Le spectre RPE est caractérisé par sa forme, sa position (facteur  $g$ ), sa largeur (ici nous prendrons la demi-largeur à mi-hauteur de la raie, HWHM en anglais) et son amplitude et dépend de l'environnement dans lequel se trouvent les électrons du système. Un spectre RPE peut comporter plus d'une raie d'absorption. Ceci s'explique par différentes interactions entre l'électron et son environnement. Les niveaux d'énergies électroniques sont perturbés par celles-ci et de nouvelles transitions apparaissent.

Ces interactions peuvent être de type Zeeman, échange, Dzyaloshinskii Moriya, dipolaires magnétiques, etc...

### 1.3.1 Interaction Zeeman

L'interaction Zeeman est issue de l'application d'un champ magnétique externe sur le système considéré. L'hamiltonien qui décrit cette interaction pour un système de spins  $S$  est donné par :

$$\mathcal{H}_z = \mu_0 \mu_B \mathbf{H} \tilde{g} \mathbf{S} \quad (1.8)$$

où  $\tilde{g}$  représente un tenseur de dimension trois.

Il existe un système d'axes  $(x, y, z)$  pour lequel le tenseur  $\tilde{g}$  est diagonal. Dans cette base, nous nommerons  $g_x, g_y$  et  $g_z$  les valeurs du tenseur suivant les trois directions. La matrice diagonale du tenseur  $\tilde{g}$  est définie par :

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

Dans un tel système d'axes propres, l'hamiltonien (1.8) devient :

$$\mathcal{H}_z = \mu_0 \mu_B (S_x g_x H_x + S_y g_y H_y + S_z g_z H_z) \quad (1.9)$$

Finalement, l'expression qui donne la dépendance angulaire du facteur  $g$  dans le système d'axes  $x, y, z$  est définie par :

$$g = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \phi \cos^2 \theta + g_y^2 \sin^2 \phi \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \phi} \quad (1.10)$$

L'équation (1.10) sera utilisée par la suite pour déterminer les axes principaux du facteur  $g$  de nos composés.

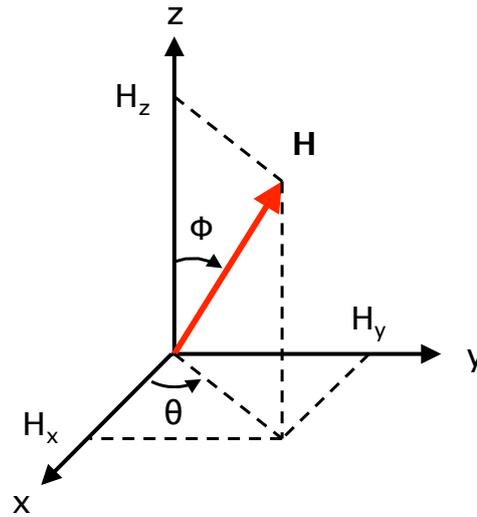


FIGURE 1.3 : Représentation des axes magnétiques  $x, y, z$  et des angles  $\theta$  et  $\phi$ .

### 1.3.2 Interaction d'échange

Dans cette section, nous allons introduire l'interaction d'échange dite de Heisenberg qui permet de rendre compte de l'interaction mutuelle entre les spins électroniques.

Il est important de noter que cette interaction est d'origine électrostatique. Considérons le cas simple de deux électrons repérés par leurs positions respectives  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  autour des protons fixés aux positions  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$  (modèle de la molécule d'hydrogène). L'équation de Schrödinger stationnaire d'un tel système est donnée par [39] :

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.11)$$

où  $V$  représente l'interaction électrostatique.

L'état fondamental d'un tel système est un singulet  $S_{total} = 0$  et est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.12)$$

L'état excité est quant à lui un triplet  $S_{total} = 1$  et est donné par les relations suivantes :

$$|\uparrow\uparrow\rangle \quad \text{pour } S_{total} = 1 \text{ et } S_z = 1$$

$$\frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{pour } S_{total} = 1 \text{ et } S_z = 0$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad \text{pour } S_{total} = 1 \text{ et } S_z = -1$$

On pose  $E_s$  et  $E_t$  les valeurs propres de l'équation de Schrödinger (1.11) associées aux solutions singulet (solutions symétriques) et triplet (solutions antisymétriques) respectivement.

L'hamiltonien d'échange qui en résulte est défini par :

$$\mathcal{H}_{spins} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (1.13)$$

En redéfinissant l'origine des énergies comme étant égale à  $\frac{1}{4}(E_s + 3E_t)$  commune aux quatre états, nous avons :

$$\mathcal{H}_{ex} = JS_1S_2 \quad (1.14)$$

où  $J$  est la constante d'échange et est égale à  $E_t - E_s$ . Dans un système à  $N$  spins, les interactions d'échange sont déterminées par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{ex} = J \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} \quad (1.15)$$

où  $J$  est la constante de couplage de l'interaction d'échange de Heisenberg (isotrope).

### 1.3.3 Interaction Dzyaloshinskii Moriya

L'observation dans le composé  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  d'un comportement ferromagnétique faible [40, 41] a été le point déclencheur de l'étude de cette interaction. La question principale que s'est posée I. Dzyaloshinskii est de savoir si ce ferromagnétisme faible est une propriété intrinsèque de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou non.

Il a été le premier à émettre une argumentation phénoménologique basée sur la symétrie magnétique des matériaux. Plus tard, T. Moriya a identifié le couplage spin-orbite comme étant le mécanisme de l'interaction d'échange antisymétrique. Ce mécanisme porte le nom d'interaction Dzyaloshinskii Moriya et est défini par l'expression :

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D} \sum_{i \neq j} \mathbf{S}_i \wedge \mathbf{S}_j \quad (1.16)$$

où  $\mathbf{D}$  est un vecteur constant. A la différence de l'hamiltonien de Heisenberg (1.15), le terme Dzyaloshinskii Moriya est anisotrope du fait de la présence du produit vectoriel dans l'équation (1.16) et antisymétrique. La présence de l'interaction DM a comme effet de briser la colinéarité des spins, en générant un comportement ferromagnétique faible.

L'interaction Dzyaloshinskii Moriya existe seulement s'il n'y a pas de centre d'inversion entre deux sites. Ainsi un angle  $\theta$  est formé entre les directions des spins et dépend de  $J$  et  $\mathbf{D}$  (comme illustré dans la figure 1.4).

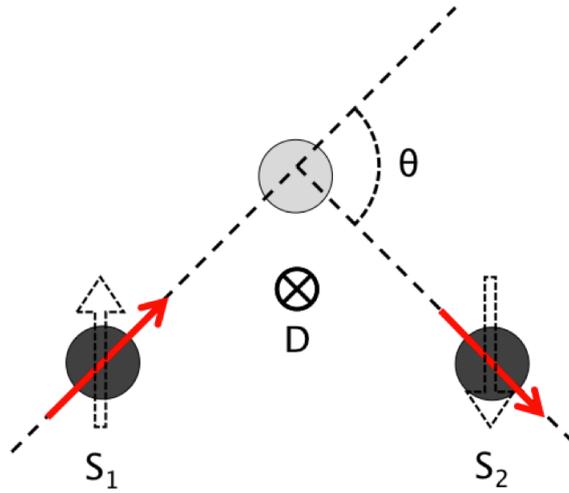


FIGURE 1.4 : Représentation schématique de l'interaction Dzyaloshinskii Moriya pour un système composé de deux spins  $S_1$  et  $S_2$ . Les flèches en pointillé représentent le cas de l'interaction de Heisenberg antiferromagnétique.

### 1.3.4 Interaction dipolaire magnétique

En plus des interactions Zeeman et d'échange, d'autres interactions peuvent entrer en jeu. Dans certains cas, les interactions dipôle-dipôle sont non négligeables. Ces interactions proviennent de l'existence d'un dipôle magnétique permanent : le dipôle d'un atome de moment magnétique  $\mu = g\mu_B\mathbf{S}$  crée un champ magnétique  $\mathbf{H}$  qui interagit avec les autres dipôles.

L'hamiltonien d'interaction entre deux particules de moment magnétique  $\mu_i = g\mu_B\mathbf{S}_i$  séparées d'une distance  $\mathbf{r}$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_{d-d} = \frac{\mu_0}{4\pi} g^2 \mu_B^2 \left( \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right) \quad (1.17)$$

Cette expression montre que l'interaction dipôle-dipôle évolue en  $1/r^3$  et dépend des orientations respectives des moments  $\mu_i$  et du vecteur distance  $\mathbf{r}$ , et est donc anisotrope.

### 1.3.5 Interaction hyperfine

L'interaction entre les électrons non-appariés et le noyau de spin  $I$  est donnée par :

$$\mathcal{H}_{h.f} = \mathbf{S}\tilde{A}\mathbf{I} \quad (1.18)$$

où  $\tilde{A}$  est le tenseur de couplage hyperfin.

Une interaction hyperfine avec un noyau de spin nucléaire  $I$  se manifeste par un éclatement

des raies RPE (hyperfine splitting) en  $2I+1$  raies. Cet éclatement est visible sur le spectre s'il est suffisamment important ( $A >$  largeur de la raie RPE).

## 1.4 Intensité des spectres RPE

Dans ce paragraphe, nous allons estimer l'intensité des spectres RPE. Pour cela, nous allons nous placer dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire afin d'exprimer l'intensité spectrale lorsqu'un échantillon est soumis à un champ oscillant perturbatif.

A l'équilibre thermodynamique, le système se trouve plongé dans un champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ , et est très bien décrit par l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_z \quad (1.19)$$

où  $\mathcal{H}_0$  représente l'hamiltonien en l'absence de champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ , et  $\mathcal{H}_z$  l'hamiltonien Zeeman que nous avons déjà montré précédemment.

Etudions maintenant ce qu'il se passe lorsque le système décrit précédemment est perturbé par un champ micro-onde oscillant. Pour cela, supposons que le champ magnétique statique est dirigé suivant la direction  $\mathbf{z}$  et  $\mathbf{h}$  suivant la direction  $\mathbf{x}$  dans un repère orthogonal.

En présence du champ oscillant, l'échantillon va réagir en absorbant une partie de la puissance de l'OEM notée  $P$  :

$$P_{abs} = h(t) \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle \quad (1.20)$$

où  $\langle S(t) \rangle$  est la valeur moyenne hors équilibre du spin.

$$\langle S(t) \rangle = h(\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) \quad (1.21)$$

L'énergie absorbée au cours d'une expérience s'exprime comme la moyenne sur une période  $T$  de la puissance  $P_{abs}$  et est notée  $\mathcal{I}(\omega)$ . La théorie de la réponse linéaire permet de calculer cette énergie absorbée par l'échantillon et montre qu'elle est reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} h^2 \omega \chi''(\omega) \quad (1.22)$$

où

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.23)$$

et

$$\chi(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle S^x(t) S^x \rangle \quad (1.24)$$

Il est possible de relier cette énergie absorbée à la densité spectrale  $\mathcal{A}(\omega)$  définie par :

$$\mathcal{A}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle S^x(t)S^x \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1.25)$$

en particulier dans la limite  $k_B T \gg \hbar\omega$ , et on obtient la formule suivante :

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \frac{1}{2k_B T} \mathcal{A}(\omega) \quad (1.26)$$

L'énergie absorbée  $\mathcal{I}(\omega)$  par l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à un champ oscillant perturbatif de faible amplitude est directement reliée à la mesure de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $\langle S^x(t)S^x \rangle$ . Toute la difficulté du calcul de l'énergie absorbée repose donc sur la connaissance de la fonction de corrélation.

## 1.5 Calcul de $\langle S^x(t)S^x \rangle$ en l'absence d'anisotropie

En l'absence de toutes anisotropies, le calcul de la fonction de corrélation  $\langle S^x(t)S^x \rangle$  est assez simple à réaliser. En effet, en utilisant l'expression  $S^\pm(t) = S^x(t) \pm iS^y(t)$ , il est possible de calculer les équations d'évolutions de  $S^+$  et  $S^-$ .

Or comme les composantes  $S^+$  et  $S^-$  commutent avec l'hamiltonien d'échange isotrope  $\mathcal{H}_{ex}$  ( $[\mathcal{H}_{ex}, S^\alpha] = 0$ ), les équations d'évolutions peuvent être réécrites comme :

$$[\mathcal{H}_z, S^\alpha] = \omega_0 [S^z, S^\alpha] = i \dot{S}^\alpha \quad (1.27)$$

avec  $\omega_0 = g\mu_B H$  et  $\alpha = +, -$

Autrement dit :

$$\begin{cases} \dot{S}^+ = i\omega_0 S^+ \\ \dot{S}^- = -i\omega_0 S^- \end{cases} \quad (1.28)$$

Nous pouvons en déduire les expressions de  $S^+(t)$  et  $S^-(t)$  :

$$\begin{cases} S^+(t) = S^+ e^{i\omega_0 t} \\ S^-(t) = S^- e^{-i\omega_0 t} \end{cases} \quad (1.29)$$

Il est donc maintenant possible de déterminer l'expression de  $S^x(t)$  présent dans la fonction de corrélation en fonction des termes  $S^+$  et  $S^-$ .

$$S^x(t) = \frac{1}{2}(S^+(t) + S^-(t)) = \frac{1}{2}(S^+ e^{i\omega_0 t} + S^- e^{-i\omega_0 t}) \quad (1.30)$$

Nous obtenons alors la fonction de corrélation suivante :

$$\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle [(S^+ e^{i\omega_0 t} + S^- e^{-i\omega_0 t})(S^+ + S^-)] \rangle \quad (1.31)$$

En développant et en utilisant le fait que la moyenne statistique de  $S^+S^+$  et  $S^-S^-$  est égale à zéro, il est possible de réécrire l'équation (1.31) comme :

$$\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle [S^+S^-e^{i\omega_0 t} + S^-S^+e^{-i\omega_0 t}] \rangle \quad (1.32)$$

La fonction d'autocorrélation d'un système décrit par  $\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_z$  devient donc :

$$\langle S^x(t)S^x \rangle = \frac{1}{4} \langle S^x S^x \rangle_{\mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_z} \cos \omega_0 t \quad (1.33)$$

Finalement, d'après l'équation (1.26) une simple transformée de Fourier de l'expression (1.33) permet d'obtenir le spectre d'absorption RPE qui n'est autre que deux pics de Dirac centrés l'un en  $\omega = -\omega_0$  et l'autre en  $\omega = +\omega_0$ .

$$\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \sim \delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0) \quad (1.34)$$

Ceci montre que dans le cas idéal où il n'y a pas d'anisotropie dans le système, les spectres d'absorption ne sont pas élargis. Or, dans la nature les systèmes parfaits n'existent pas et un très grand nombre de matériaux possède des anisotropies qui doivent être prises en compte dans le calcul de la fonction de corrélation. Que se passe-t-il en présence d'anisotropie ?

## 1.6 Théorie de Kubo et Tomita

Le calcul de la fonction de corrélation en présence d'anisotropie dans le système a été traité en 1954 par Kubo et Tomita [42]. Leur développement s'appuie sur une approche perturbative du calcul de  $\langle S^x(t)S^x \rangle$  en s'intéressant aux résultats des mesures d'Anderson et Weiss [43] et en faisant l'hypothèse d'un processus stochastique à température infinie. En présence d'anisotropie dans le système, que nous noterons  $\mathcal{H}'$ , le calcul de la fonction de corrélation n'est plus si facile. En effet, les composantes  $S^\alpha$  que nous avons définies plus haut ne vont pas commuter avec l'hamiltonien d'anisotropie  $\mathcal{H}'$ . Les équations d'évolution (1.28) deviennent :

$$\dot{S}^\pm = \pm i\omega_0 S^\alpha + [S^\pm, \mathcal{H}'] \quad (1.35)$$

Dans la plupart des expériences de RPE, la forme spectrale est constituée de deux lorentziennes centrées en  $\omega = \pm\omega_0$ . Afin de comprendre cette forme, Kubo et Tomita développent l'hamiltonien anisotrope comme une perturbation. Cette perturbation  $\mathcal{H}'$  est supposée être proportionnelle à une constante d'interaction notée  $\epsilon$ . Dans la limite où  $\epsilon = 0$ , la fonction de corrélation qui est donnée par l'équation  $G(t) = \langle S^x(t)S^x \rangle$  n'est autre que celle obtenue dans le cas sans anisotropie.

Les détails de calculs de la théorie de Kubo et Tomita sont présentés dans l'annexe A. Ici

nous allons simplement rappeler que la forme spectrale est constituée de deux lorentziennes centrées en  $\omega = \pm\omega_0$  dont la demi-largeur à mi-hauteur est notée  $\Gamma$  :

$$\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (1.36)$$

avec l'estimation de la demi-largeur à mi-hauteur :

$$\Gamma \sim \frac{\mu_2}{J} \quad (1.37)$$

Cette égalité montre que la demi-largeur à mi-hauteur est proportionnelle au moment d'ordre 2,  $\mu_2$ , des interactions anisotropes et inversement proportionnelle à la constante d'échange  $J$  (rétrécissement par échange) à température infinie.

### Etude de la largeur de raie RPE

La largeur de raie joue un rôle extrêmement important puisqu'elle renseigne en partie sur la dynamique des spins. Dans l'hypothèse de Kubo et Tomita (rétrécissement par échange et température infinie), la dépendance angulaire de la largeur de raie est donnée par :

$$\Gamma \sim \frac{d^2}{J}(1 + \cos^2(\theta)) \quad (1.38)$$

où  $d$  est l'anisotropie

La théorie de Kubo et Tomita a énormément contribué à la compréhension de la forme des spectres RPE observés jusqu'alors dans de nombreux composés tels que le  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [34], le  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [44], etc...

Néanmoins, cette approche n'est pas universelle et n'est valable que dans certaines conditions que nous allons redéfinir ici. Tout d'abord, le système étudié doit se trouver dans un régime très haute température. Ensuite, il faut considérer une décroissance gaussienne de la fonction mémoire de temps caractéristique  $\tau_c = 1/J$ .

C'est dans les années 70 que l'approche de Kubo et Tomita a montré ses limites. En effet, de nombreuses études sur des systèmes de basse dimension tels que TMMC [45, 46, 47, 48, 49, 50] ont démontré que la raie de résonance RPE n'était pas de forme lorentzienne et que la dépendance angulaire de la largeur de raie RPE n'était pas vérifiée à l'aide de l'expression (1.38) malgré une anisotropie de type symétrie axiale.

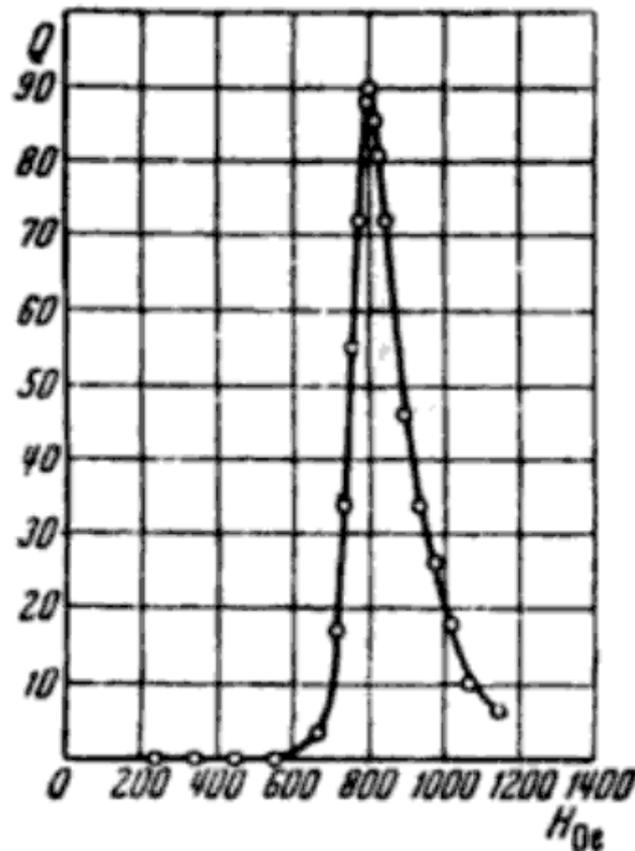


FIGURE 1.5 : Première observation d'un spectre d'absorption RPE sur le composé  $\text{CrCl}_3$  réalisée par Y. Zavoisky [51] à la fréquence de 2.19 GHz et à  $T = 298$  K.

## 1.7 Théorie de M. Oshikawa et I. Affleck

La théorie d'Oshikawa et Affleck est basée sur l'étude à basse température du comportement de la largeur de raie RPE des chaînes de spins antiferromagnétiques  $S = 1/2$  en utilisant les méthodes de théorie des champs (bosonisation) [52, 53]. Ils prédisent que le comportement en température de la largeur de raie RPE diffère selon que l'anisotropie est de type Dzyaloshinskii-Moriya (présence d'un champ alterné induit  $h$ ) ou de type anisotropie d'échange.

### 1.7.1 Dépendance de la largeur de raie RPE en présence seulement de l'anisotropie d'échange

Dans leurs travaux, Oshikawa et Affleck montrent que la largeur de raie RPE, pour une chaîne de spins uniforme, varie linéairement en température à  $T < T_{max}/2$  et est exprimée

à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta H = \frac{4}{\pi^3} \left( \frac{\delta}{J} \right)^2 \left( \ln \frac{J}{\max(T, H)} \right)^2 T \quad (1.39)$$

où  $\delta$  représente l'anisotropie d'échange,  $J$  est la constante d'échange isotrope,  $T$  est la température et  $H$  le champ magnétique appliqué.

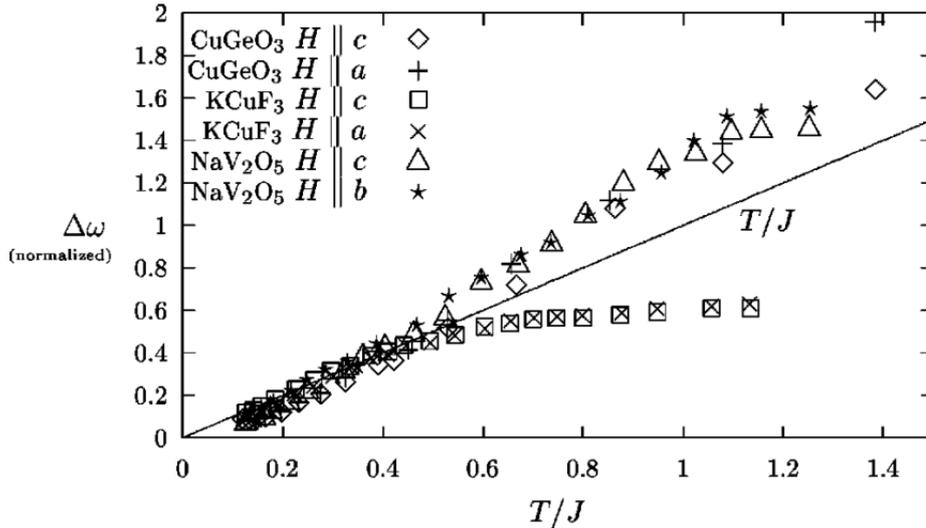


FIGURE 1.6 : Dépendance en température de la largeur de raie RPE dans les composés  $KCuF_3$ ,  $CuGeO_3$ , et  $NaV_2O_5$ . Les données sont extraites à partir de [54, 55, 56] respectivement.

Pour valider leur théorie, Oshikawa et Affleck ont comparé leurs résultats sur la dépendance en température de la largeur de raie avec des résultats déjà obtenus par résonance de spin sur les systèmes  $CuGeO_3$  [54, 53],  $KCuF_3$  [55, 53] et  $NaV_2O_5$  [56] qui ont la particularité d'être des systèmes centrosymétriques et qui ne possèdent donc pas de contributions DM.

La figure 1.6 montre la largeur de raie RPE obtenue pour trois matériaux dans une région de température supérieure aux températures de transitions de phases telles que Néel et spin-Peierls. Les résultats obtenus pour  $KCuF_3$  montrent que ce système peut être interprété à l'aide de la théorie d'Oshikawa-Affleck puisque le comportement linéaire de la largeur de raie est observé pour  $T < T_{max}/2$ . Le comportement linéaire de la largeur de raie peut donc être exclusivement dû à l'anisotropie d'échange. Pour ce qui est des deux autres composés, Oshikawa et Affleck remarquent que le comportement linéaire de la largeur de raie est également présent à  $T > T_{max}/2$ . Ces deux derniers ne peuvent donc pas être confrontés à leur théorie.

### 1.7.2 Dépendance de la largeur de raie RPE en présence d'un champ alterné induit $h$

Dans le cas où l'anisotropie de type Dzyaloshinskii-Moriya est dominante, Oshikawa et Affleck montrent que le comportement de la largeur de raie RPE est totalement différent du cas précédent. En effet, ils obtiennent une dépendance en température de  $\Delta H$  en  $1/T^2$ . En baissant la température, la largeur de raie RPE diverge et dépend du champ alterné induit  $h$  :

$$\Delta H \propto \frac{Jh^2}{T^2} \ln\left(\frac{J}{T}\right) \quad (1.40)$$

L'équation (1.40) implique un comportement intéressant de la largeur de raie RPE dans les matériaux tels que le benzoate de cuivre. Comme le montrent Oshikawa et Affleck dans leurs travaux, le champ alterné  $h$  dépend du champ statique appliqué (ou de la fréquence de résonance) et de la direction de ce champ.

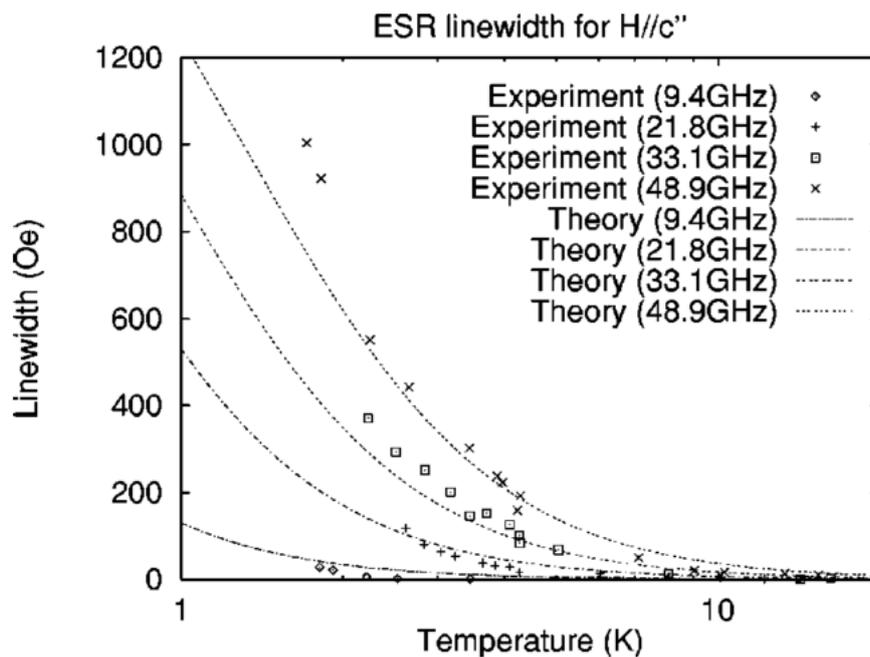


FIGURE 1.7 : Dépendance en température et en fréquence de la largeur de raie RPE du composé benzoate de cuivre [52].

La figure 1.7 montre la dépendance en température et en fréquence de la largeur de raie RPE du composé benzoate de cuivre. Nous remarquons que le comportement de la largeur de raie change lorsque la fréquence est modifiée. Ce comportement est en parfait accord avec la théorie d'Oshikawa et Affleck.

### 1.7.3 Comportement de la largeur de raie RPE dans $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

L'étude du comportement en température et en fréquence de la largeur de raie RPE de  $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  a été réalisée par S. Bertaina *et al* [57]. Pour ce composé, la température  $T_{max}$ , où la susceptibilité magnétique passe par un maximum <sup>1</sup>, est de 346 K et la température de Néel de  $T_N = 8.8$  K, ce qui implique que  $T_{max}/2 = 173$  K. La dépendance en température de la largeur de raie dans ce matériau peut donc être expliquée à l'aide de la théorie d'Oshikawa-Affleck.

La figure 1.8 montre l'évolution en température de la largeur de raie RPE du composé  $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pour un champ magnétique statique appliqué dans les trois directions du cristal à la fréquence de 9.6 GHz. Une comparaison avec  $\text{KCuF}_3$  est également présentée. Nous remarquons que pour une température comprise entre  $T_{max}/2$  et  $\sim 70$  K, la largeur de raie RPE décroît linéairement avec la température ( $\Delta H \sim T$ ) comme prédit par la théorie d'Oshikawa-Affleck.

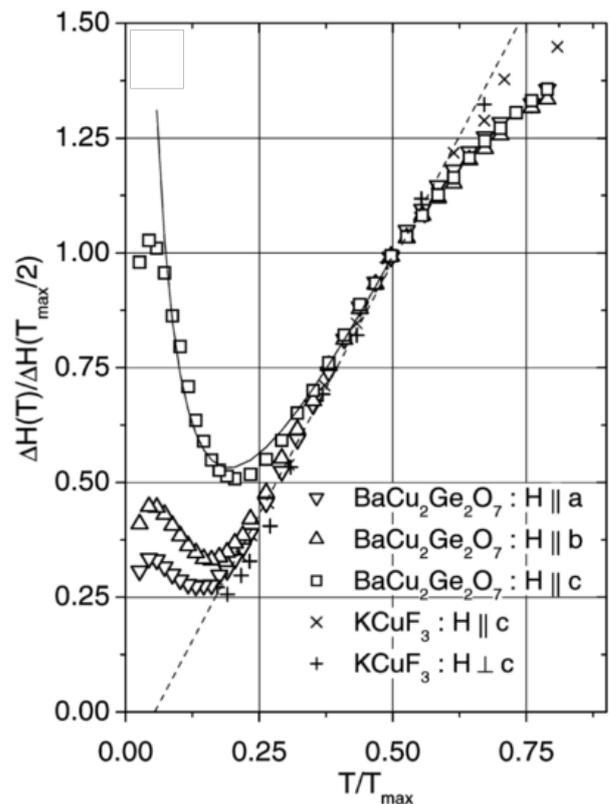


FIGURE 1.8 : Evolution de la largeur de raie RPE normalisée pour les trois orientations du composé  $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  [57] et comparée aux valeurs mesurées par Yamada et al sur le composé  $\text{KCuF}_3$  [55].

<sup>1</sup>Dans les chaînes de spins  $S=1/2$ , la température  $T_{max}$  à laquelle la susceptibilité statique est maximale vaut  $0.63J$

Ce comportement est similaire dans les trois directions du cristal. A basse température ( $T < 70$  K) en revanche, l'évolution de la largeur de raie RPE est tout autre.

La figure 1.9 présente la dépendance en température et en fréquence de la largeur de raie RPE (différence de largeur de raie entre  $\Delta H(T, \nu)$  et  $\Delta H(T, 9.6$  GHz)) lorsque le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  est dirigé suivant l'axe  $\mathbf{c}$  du cristal. Nous remarquons que  $\Delta H(T, \nu)$  dépend fortement de la température et de la fréquence appliquée (ou du champ de résonance).

En appliquant la théorie d'Oshikawa-Affleck sur la dépendance en température de la largeur de raie en  $h^2/T^2$ , S. Bertaina *et al* concluent que c'est bien la présence d'un champ alterné induit  $h$  qui est responsable de l'élargissement de la raie RPE.

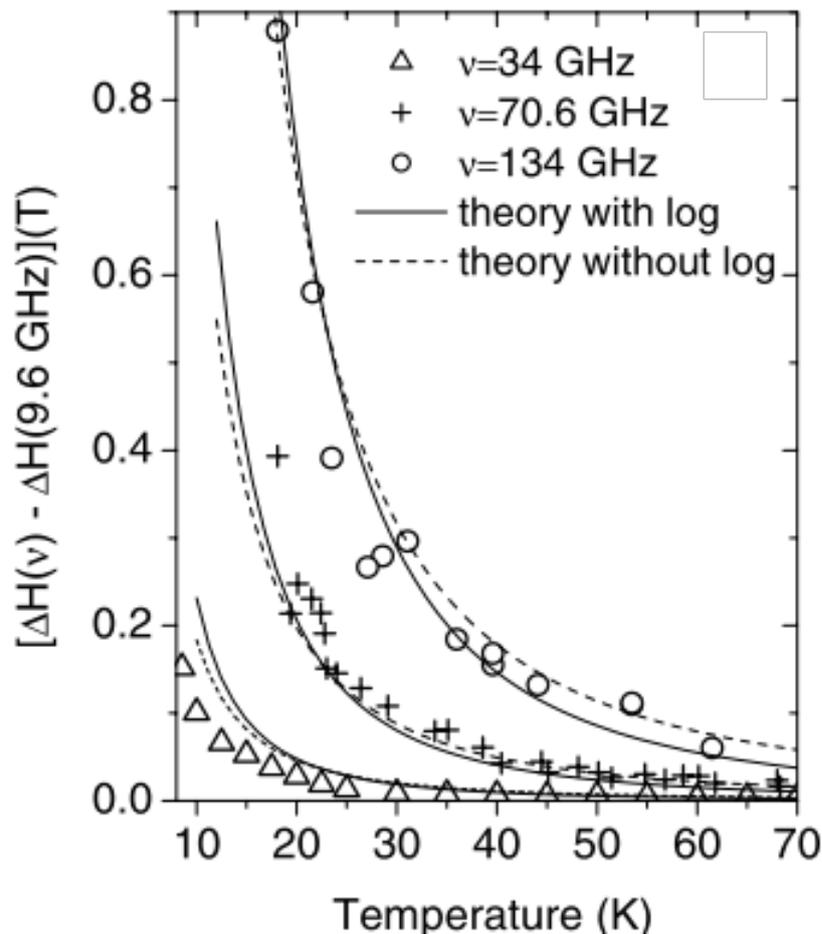


FIGURE 1.9 : Dépendance en température et en fréquence de la différence de largeur de raie entre  $\Delta H(T, \nu)$  et  $\Delta H(T, 9.6$  GHz) pour  $H \parallel c$  dans le composé  $\text{BaCu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  [57]. La ligne et les pointillés correspondent à l'équation 9 de la référence [52].

## 1.8 Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie de la résonance paramagnétique électronique, tout d'abord d'un point de vue classique où nous avons défini la fréquence de Larmor, puis d'un point de vue quantique où nous avons introduit l'effet Zeeman. Nous avons également présenté quelques interactions magnétiques qui peuvent influencer les spectres RPE.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la forme des spectres d'absorption. En l'absence d'anisotropie dans le système, nous avons montré que le signal RPE était formé de deux pics de Dirac centrés en  $\omega = \pm\omega_0$ . Ce cas idéal ne reflète pas exactement la réalité où les spectres RPE sont élargis à cause de la présence d'anisotropie. Nous avons donc introduit la théorie de Kubo et Tomita qui ont décrit la forme des spectres RPE en présence d'anisotropie et étudié en détail la largeur de raie RPE. Une caractéristique très importante de cette théorie est qu'elle n'est valable qu'à haute température (rigoureusement à température infinie). Le comportement de la largeur de raie à basse température a, quant à lui, été traité par Oshikawa et Affleck dans le cas de chaînes de spins  $S = 1/2$ .

Cet état de l'art sur la largeur de raie RPE va nous permettre de mieux comprendre le chapitre 2 dans lequel nous allons exposer les études antérieures, réalisées par l'équipe de M. Dressel, de la largeur de raie des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ .

Nous avons également consacré une partie de ce chapitre à montrer quelques exemples de résultats obtenus par RPE sur les chaînes de spins. Ceci nous a permis de mettre en évidence que cette technique donne accès à un très grand nombre d'informations sur les propriétés des matériaux.

# Chapitre 2

## Travaux antérieurs sur les sels organiques $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Nous allons maintenant nous intéresser aux travaux antérieurs réalisés sur les sels de Fabre. L'étude des systèmes unidimensionnels est un sujet fascinant de la matière condensée. Dans ce chapitre, nous allons dresser une revue de l'état de l'art sur l'étude des propriétés magnétiques des composés  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  et  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ . De façon générale, le bloc de construction de ces composés est la molécule TMTCF où C représente soit l'atome de soufre (S), soit l'atome de sélénium (Se). Pour cela, nous aborderons dans un premier temps les sels de Fabre et de Bechgaard qui peuvent être considérés comme des matériaux modèles pour l'étude des chaînes de spins quantiques. Ensuite, nous présenterons les différents travaux déjà réalisés sur de tels systèmes afin d'introduire nos travaux originaux.

### 2.1 Le composé $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Les premiers conducteurs organiques stables ont été synthétisés au début des années 1970 avec le célèbre composé TTF-TCNQ ( tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane [58, 59, 60]. Ils sont en général constitués d'empilements de grosses molécules organiques planaires. Plus tard, des études sur les matériaux basés sur la molécule de TMTCF ont montré la possibilité de supraconductivité [2]. Ce sont particulièrement les sels de Fabre qui mobiliseront notre attention dans la suite de ce travail.

#### 2.1.1 Sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Les matériaux organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  (tétraméthyltétrathiofulvalène) ont été synthétisés par J. M. Fabre dans les années 1970 [61].

La formule générique de ces sels est  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  où  $(\text{TMTTF})_2^+$  représente deux mo-

lécules capables de céder un électron à l'accepteur anion  $X^-$  inorganique qui peut être de nature diverse telle que  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ , etc... Ces sels sont des analogues aux sels de Bechgaard de formule générique (TMTSF)<sub>2</sub>X [62], où les atomes de sélénium (Se) dans les sels de Bechgaard sont remplacés par des atomes de soufre (S) dans les sels de Fabre.

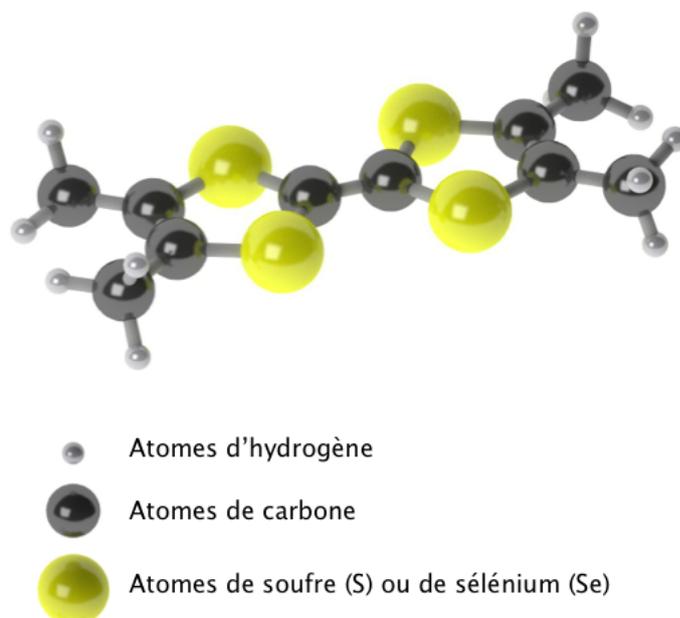


FIGURE 2.1 : Structure d'une molécule de TMTCF.

Tous les membres des sels de Bechgaard et des sels de Fabre, notés plus généralement (TM)<sub>2</sub>X, sont des composés isostructuraux. Les doubles liaisons dans les cycles du fulvalène en font une molécule dite *planaire*. Les sels (TMTCF)<sub>2</sub>X germent par une méthode de synthèse électrochimique menant à des cristaux de petite taille (1 mm de long sur 0.2 mm de large) en forme d'aiguille [61, 62].

### 2.1.1.1 Structure cristalline de (TMTTF)<sub>2</sub>X

Tous les sels (TMTCF)<sub>2</sub>X cristallisent, à température ambiante, dans une structure triclinique (voir figure 2.2 et annexe B) du groupe d'espace  $P\bar{1}$  avec deux donneurs et un anion accepteur par maille. Ces donneurs sont couplés entre eux à l'aide d'une symétrie d'inversion positionnée entre les molécules TMTTF.

Les paramètres de la maille élémentaire ainsi que les caractéristiques du cristal pour l'étude des sels de Fabre (TMTTF)<sub>2</sub>X sont énumérés dans le tableau 2.1.

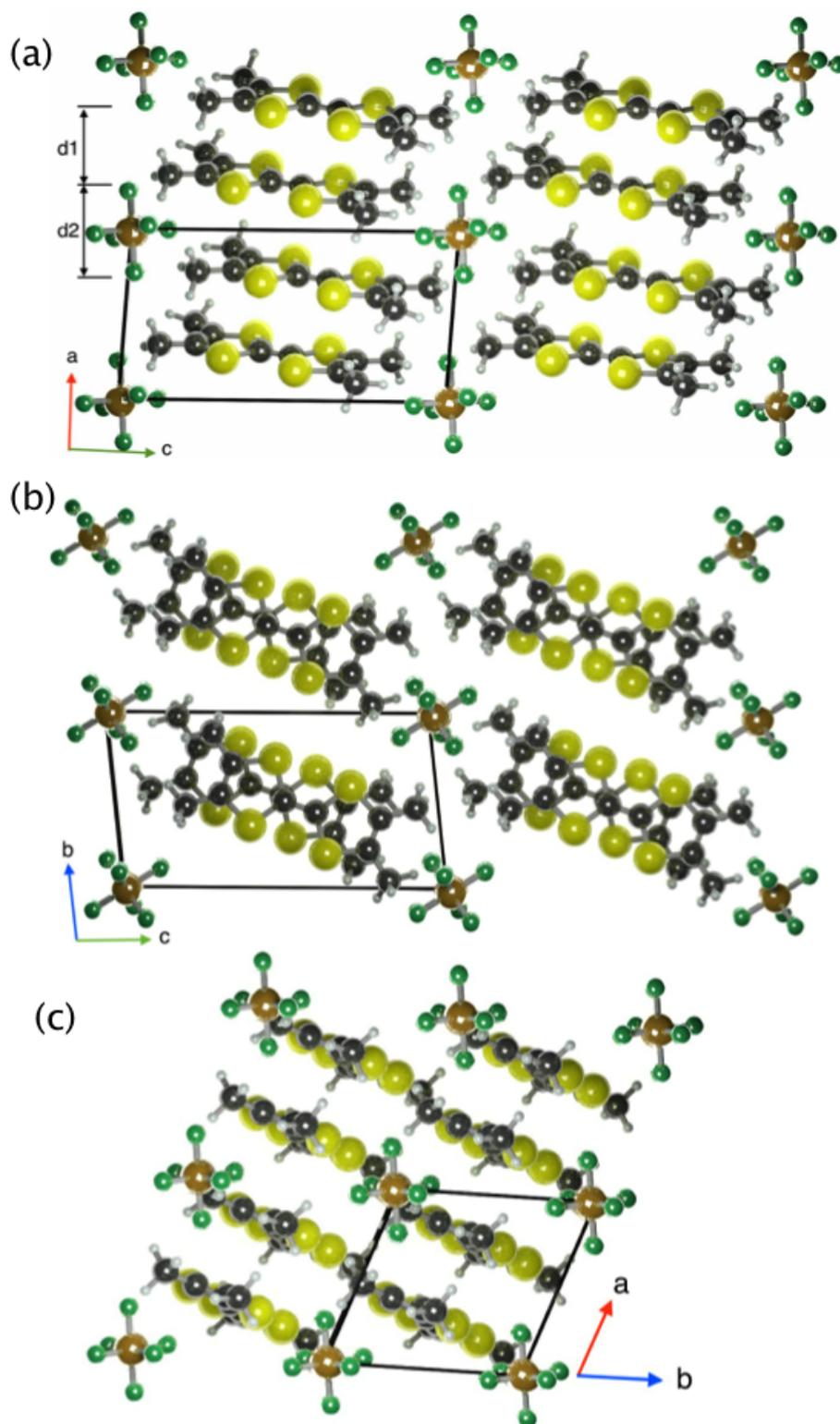


FIGURE 2.2 : Projection de la structure cristallographique de  $(TMTTF)_2X$ , (a) dans le plan  $ac$ , (b) dans le plan  $bc$ , et (c) dans le plan  $ab$ .  $d_1$  et  $d_2$  sont les distances intra-dimère et inter-dimère respectivement, avec  $d_1 > d_2$ . La maille élémentaire est représentée en noir.

X	$SbF_6$	$PF_6$	$AsF_6$	$Br$	$ReO_4$
Symétrie	Octaédrique	Octaédrique	Octaédrique	Sphérique	Tétraédrique
a(Å)	7.195	7.146	7.178	7.034	7.151
b(Å)	7.622	7.583	7.610	7.358	7.618
c(Å)	13.45	13.218	13.317	12.622	13.244
$\alpha$ (°)	81.19	82.69	82.03	90.09	82.711
$\beta$ (°)	96.65	84.87	95.75	93.12	84.622
$\gamma$ (°)	106.19	72.42	107.11	109.07	71.723
$V_{cell}$ (Å <sup>3</sup> )	698.1	676	687	616.4	678.5
Référence	[63, 64, 65, 66]	[65, 67]	[68, 67]	[69]	[70]

TABLE 2.1 : Caractéristiques des sels de Fabre à température ambiante.  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres de mailles,  $\alpha = \widehat{bc}$ ,  $\beta = \widehat{ac}$  et  $\gamma = \widehat{ab}$  sont les angles de la maille élémentaire de volume  $V_{cell}$ .

La structure de ces sels organiques est assez particulière. En effet, les molécules TMTTF sont empilées suivant la direction cristallographique **a**. Ces empilements sont disposés dans une configuration en *zig-zag* suivant l'axe **a**, où la conductivité électrique observée dans ces matériaux est la plus élevée. Les empilements forment des couches dans le plan **ab**, qui sont elles-mêmes séparées par des anions  $X^-$  suivant l'axe **c**, de sorte que la plus courte distance entre les atomes de soufre (pour la famille (TMTTF)) ou de sélénium (pour la famille (TMTSF)) proches voisins est dans le plan **ab**. La figure 2.2 montre les projections de la structure cristalline des sels de Fabre  $(TMTTF)_2X$  dans les trois directions cristallographiques. Dans la direction des empilements, la distance moyenne entre les molécules TMTTF est d'environ 3.6 Å et se révèle être plus petite que le double des rayons de Van der Waals pour les atomes de soufre et de sélénium.

De plus, un aspect important de la structure de ces matériaux est que les molécules TMTTF ne sont pas disposées de façon équivalente dans la direction de l'empilement. Il existe deux distances caractéristiques entre les molécules successives dans le même plan, indiquées par  $d_1$  et  $d_2$  dans la figure 2.2, avec  $d_1 > d_2$ . Cette caractéristique donne lieu à la formation de dimères le long de la direction de l'empilement. Cette dimérisation est souvent définie par :

$$\frac{2(d_1 - d_2)}{d} \quad (2.1)$$

avec  $d$  la distance moyenne entre les molécules TMTTF le long de la direction **a**.

Cependant, les intégrales de transfert intermoléculaires suivant  $d_1$  ( $t_{a1}$ ) et  $d_2$  ( $t_{a2}$ ) permettent de mieux évaluer la dimérisation. En effet, les intégrales de transfert sont directement reliées aux recouvrements des orbitales moléculaires.

Le degré de dimérisation le long de l'empilement est donné par [71] :

$$\frac{\Delta t_a}{t_a} = \frac{2(t_{a1} - t_{a2})}{(t_{a2} + t_{a1})} \quad (2.2)$$

La géométrie des anions  $X^-$  joue un rôle primordial. Ils peuvent donc être classés suivant leur symétrie. Par exemple,  $X = \text{Br}$  (sphérique),  $X = \text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$  (octaédrique) sont des anions centrosymétriques, alors que  $X = \text{BF}_4$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ReO}_4$  (tétraédrique) sont des anions non-centrosymétriques.

Dans le cas des systèmes centrosymétriques, la position des anions n'introduit pas de désordre dans la structure. Alors que dans le cas des non-centrosymétriques, la symétrie par centre d'inversion est perdue. Néanmoins, à haute température, les degrés de liberté de rotation ne sont pas figés et l'anion se comporte comme un anion centrosymétrique, le centre d'inversion est conservé.

A basse température, l'orientation de chaque anion va se figer entraînant soit un état ordonné de l'ensemble des anions, soit un état partiellement ou complètement désordonné de ceux-ci.

Un autre aspect important de ces matériaux provient de la géométrie des molécules TMTCF. Il a été observé que les cycles constituant les molécules TMTCF n'étaient pas rigoureusement planaires [69]. Dans le cas du conducteur organique (TMTTF)<sub>2</sub>Br, J. L. Galigné *et al* ont obtenu un angle entre deux cycles de l'ordre de  $1.56^\circ$ . Cette caractéristique a également été observée dans le composé sélénium (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, où l'angle entre deux cycles était de  $1.2^\circ$  [72].

De plus, il a été constaté une inclinaison des molécules TMTTF dans la maille triclinique. Cette inclinaison est représentée par un angle entre l'axe **a** de la maille triclinique et la normale au plan moléculaire. En abaissant la température, cette inclinaison reste presque constante, environ  $1.1^\circ$  à 295 K et  $1.3^\circ$  à 4 K pour (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> [73].

X	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$t_{a1}$ (meV)	$t_{a2}$ (meV)	$t_a$ (meV)	$\frac{\Delta t_a}{t_a}$	Référence
<i>SbF</i> <sub>6</sub>	3.64	3.52	137.8	85	111	0.47	[67, 74]
<i>PF</i> <sub>6</sub>	3.66	3.52	137.0	93	115	0.38	[67]
<i>AsF</i> <sub>6</sub>	3.64	3.54	144	84	114	0.53	[74]

TABLE 2.2 : Distances intra et inter-dimères, et intégrales de transfert pour différents sels (TMTTF)<sub>2</sub>X à température ambiante et pression ambiante [75].

Le tout forme des chaînes de spins fortement corrélés le long de la direction cristallographique  $\mathbf{a}$  avec un couplage intra-chaîne de l'ordre de  $J = 400$  K, comme nous allons le voir plus loin. Dans les deux autres directions, la valeur de couplage inter-chaînes n'est que de quelques kelvins. La figure 2.3 montre l'exemple d'une chaîne  $(TMTTF)_2X$ , où chaque paire de molécules TMTTF porte un spin  $S = 1/2$ .

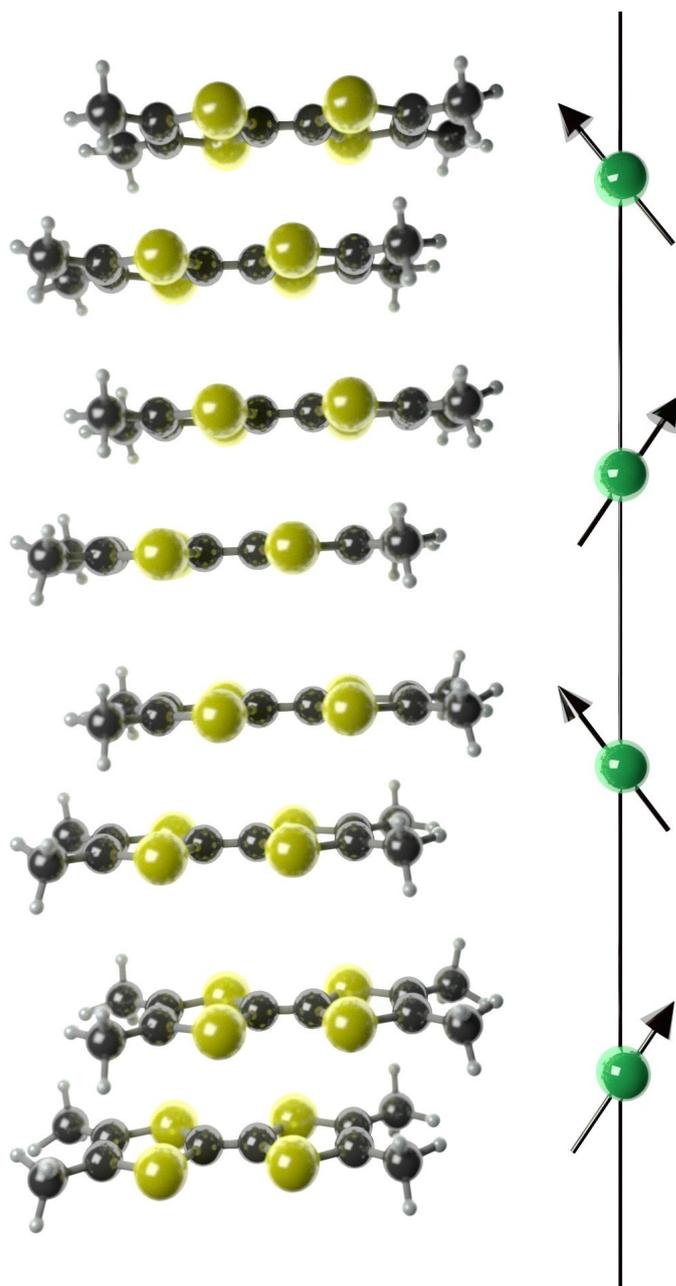


FIGURE 2.3 : Représentation schématique d'une chaîne  $(TMTTF)_2X$  de spins  $S=1/2$  couplée le long de la direction  $\mathbf{a}$ . Les contre anions  $X^-$  ne sont pas montrés ici. Les sphères vertes sont les sites magnétiques et les flèches représentent les spins.

### 2.1.1.2 Matériaux analogues : Sels de Bechgaard

Les sels de Bechgaard ont été les premiers composés de cette famille à être synthétisés. Ils présentent la même structure cristallographique que les sels de Fabre. Dans cette partie, nous allons simplement présenter les caractéristiques de ces sels. Les paramètres structuraux des sels de Bechgaard sont montrés dans le tableau 2.3.

X	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$t_{a1}(\text{meV})$	$t_{a2}(\text{meV})$	Référence
AsF <sub>6</sub>	7.277	7.711	13.651	83.16	86	71.27	-	-	-
ClO <sub>4</sub>	7.226	7.678	13.275	84.58	86.73	70.43	258	221	[76, 77]
SbF <sub>6</sub>	7.299	7.728	13.901	82.77	85.23	71.52	-	-	-
ReO <sub>4</sub>	7.284	7.751	13.483	83.23	86.56	70.08	248	215	[76, 77]
PF <sub>6</sub>	7.297	7.711	13.522	83.39	86.27	71.01	252	209	[78, 77]

TABLE 2.3 : Paramètres structuraux, et intégrales de transfert pour différents sels (TMTSF)<sub>2</sub>X à température ambiante et pression ambiante.  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres de mailles.  $\alpha = \widehat{(b, c)}$ ,  $\beta = \widehat{(a, c)}$ , et  $\gamma = \widehat{(a, b)}$  sont les angles de la maille élémentaire.

## 2.1.2 Structure de bande et propriétés de transport

Par un transfert de charge, ces matériaux forment des chaînes conductrices par recouvrement d'orbitales  $\pi$  des doubles liaisons entre les atomes de carbone (C=C) et il y a en moyenne un demi trou pour chaque molécule organique.

Du fait de cette topographie particulière, les électrons peuvent se déplacer librement le long des chaînes, dans la direction  $\mathbf{a}$ , avec une certaine probabilité de saut. Cette probabilité est de l'ordre de 10 fois supérieure à celle qu'a un électron de sauter d'une chaîne conductrice à une autre, dans la direction  $\mathbf{b}$  (autrement dit  $t_a$  est 10 fois supérieure à  $t_b$ ). Pour ce qui est de la direction  $\mathbf{c}$ , cette probabilité est 300 fois supérieure à celle qu'a un électron de sauter d'une molécule à une autre à travers les plans d'anions [79].

En 2003, B. Korin-Hamzić *et al* ont observé expérimentalement dans (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> la dépendance en température de la résistivité dans les trois directions cristallographiques [80]. Ils ont remarqué que la conductivité électrique est 100 fois plus importante dans la direction  $\mathbf{a}$  que dans la direction  $\mathbf{b}$ , et environ 10000 fois plus grande que dans la direction  $\mathbf{c}$  à température ambiante. C'est pour cela que l'on qualifie ces matériaux organiques de quasi-unidimensionnels.

### 2.1.2.1 Structure de bande

Pour décrire la structure de bande, il est d'usage de se placer dans l'approximation des liaisons fortes. La relation de dispersion d'un réseau cubique à trois dimensions est donnée par :

$$\epsilon(k) = -2t_a \cos(k_a a) - 2t_b \cos(k_b b) - 2t_c \cos(k_c c) \quad (2.3)$$

où  $t_a$ ,  $t_b$  et  $t_c$  sont les intégrales de transfert le long des directions a, b et c respectivement,  $k_i$  est le vecteur d'onde dans la direction i.

Ce qui caractérise les conducteurs quasi-unidimensionnels, c'est précisément l'anisotropie de ces intégrales de transfert. Dans le cas des sels de Bechgaard  $(TMTSF)_2X$ , nous avons :

$$\begin{cases} t_a \approx 3000K \\ t_b \approx 300K \\ t_c \approx 10K \end{cases} \quad (2.4)$$

Nous rappelons que  $1 K \approx 10^{-4} \text{ eV}/k_B$ . Le couplage dans la direction **c** est tellement faible qu'il est possible de le négliger la plupart du temps.

Connaissant la structure de bande, il ne nous reste plus qu'à en connaître son remplissage. En effet, le caractère métallique ou isolant d'un système électronique dépend de ce remplissage. Revenons plus précisément aux cas des conducteurs organiques  $(TMTCF)_2X$ . Dans chacune des molécules TMTCF, la dernière orbitale remplie est doublement occupée, or deux molécules TMTCF sont capables de céder un électron à l'anion  $X^-$  monovalent. Alors, on dit qu'il y a un trou pour deux molécules TMTCF.

La bande formée par le recouvrement des orbitales des molécules TMTCF, au lieu d'être complètement remplie ce qui correspondrait à deux électrons par molécule TMTCF, devient 3/4 remplie. C'est pourquoi ces systèmes sont des métaux. On dit qu'il y a eu transfert de charge entre les molécules TMTCF et les anions.

Les surfaces de Fermi pour les conducteurs unidimensionnels, bidimensionnels et tridimensionnels sont illustrées dans la figure 2.4. La forme de ces surfaces dépend fortement du rapport entre les intégrales de transfert le long des trois directions cristallographiques.

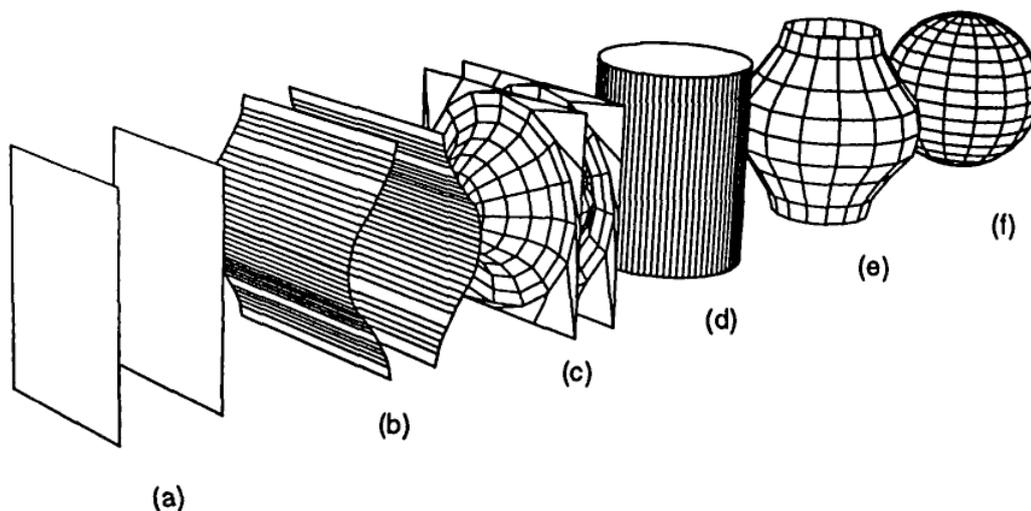


FIGURE 2.4 : *Effet de la dimensionnalité sur la surface de Fermi* : (a)  $t_b = t_c = 0$  (unidimensionnel), (b)  $t_a > t_b \gg t_c$  (quasi-unidimensionnel), (c)  $t_a > t_b \approx t_c$  (quasi-unidimensionnel isotropie transverse), (d)  $t_a \approx t_b \gg t_c$  (bidimensionnel isotrope), (e)  $t_a \approx t_b > t_c$  (quasi-bidimensionnel) et (f)  $t_a \approx t_b \approx t_c$  (tridimensionnel isotrope) [81].

La forme de la surface de Fermi a une grande importance pour expliquer et évaluer de nombreuses grandeurs physiques des solides et pour comprendre le principe de leur comportement. A titre d'exemple, la surface de Fermi du système unidimensionnel est constituée de deux plans parallèles séparés par le vecteur d'onde  $2k_F$ . Le vecteur d'onde pour un tel système est donné par  $Q_k = (2k_F, 0, 0)$ . Lorsque les intégrales de transfert transverses sont non négligeables, une déformation de la surface de Fermi se produit (figure 2.4.b) et le vecteur d'onde correspondant devient  $Q_k = (2k_F, \pi/b, \pi/c)$ . On parle alors de système quasi-unidimensionnel et la dimensionnalité augmente avec le rapport  $t_b/t_a$ .

### 2.1.2.2 Dépendance en température de la résistivité

Le premier cristal moléculaire présentant des propriétés fortement conductrices a été découvert en 1954 [82]. Dans leurs travaux, H. Akamatu *et al* ont étudié la résistivité électrique d'un complexe perylène-bromine. Ces travaux ont été réalisés bien avant la découverte du matériau TTF-TCNQ. Cependant, l'étude des composés organiques a réellement débuté dans les années 60-70 avec la découverte des molécules TCNQ [83, 84] et TTF [85].

La dépendance en température de la résistivité électrique dans la plupart des métaux ordinaires est principalement due aux collisions des électrons de conduction avec les phonons et avec les défauts. Mais dans les conducteurs organiques comme les sels de Fabre ou les sels de Bechgaard, cette contribution due aux phonons est plutôt faible et la résistivité

est dominée par les collisions électron-électron.

A température ambiante, la valeur de la conductivité  $\sigma$  le long de la direction  $\mathbf{a}$  est rapportée dans le tableau 2.4 pour différents sels de Fabre.

	$(\text{TMTTF})_2\text{X}$			
X	Br	$\text{BF}_4$	$\text{PF}_6$	SCN
$\sigma_a(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	240	50	40	40
$T_\rho(\text{K})$	100	210	230	250
Référence	[86]	[86]	[86]	[86]

TABLE 2.4 : Conductivité électrique dans la direction cristallographique  $\mathbf{a}$  et position de la température minimum de résistivité ( $T_\rho$ ) pour les sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ .

Les sels quasi-unidimensionnels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  montrent un accroissement rapide de leur résistivité électrique à basse température. Nous pouvons remarquer sur la figure 2.5 qu'à pression ambiante, leur résistivité électrique présente un minimum autour des températures notées  $T_\rho$  comprises entre 100 K et 300K. En dessous de  $T_\rho$ , la résistivité électrique croît rapidement et un gap d'énergie se crée entre le niveau fondamental et les états excités. Certaines valeurs de gap d'énergie sont données dans le tableau 2.5

	$(\text{TMTTF})_2\text{X}$		
X	$\text{AsF}_6$	$\text{SbF}_6$	$\text{ReO}_4$
$T_\rho(\text{K})$	250	240	250
$\Delta_\rho(\text{K})$	550	400	800
Référence	[87, 88]	[87, 88]	[87, 88]

TABLE 2.5 : Température de localisation du minimum de résistivité  $T_\rho$  et gap d'énergie correspondant pour les sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $X = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{ et } \text{ReO}_4$ .

Pour les sels ayant des anions non-centrosymétriques tels que SCN,  $\text{BF}_4$  et  $\text{ClO}_4$ , C. Coulon *et al* [86] ont remarqué que la courbe de résistivité admet un maximum local en dessous de  $T_\rho$ . Pour le  $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ , un maximum sur la courbe représentative de la dérivée de la conductivité en fonction de l'inverse de la température  $d\ln \sigma/d(1/T)$  est obtenu lorsque la température est égale à 160 K. Cette température correspond pour ce composé à la température de transition de phase *Anion-Ordering*. Le même comportement a été observé dans  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  à  $T = 19 \text{ K}$  (Br étant un anion centrosymétrique).

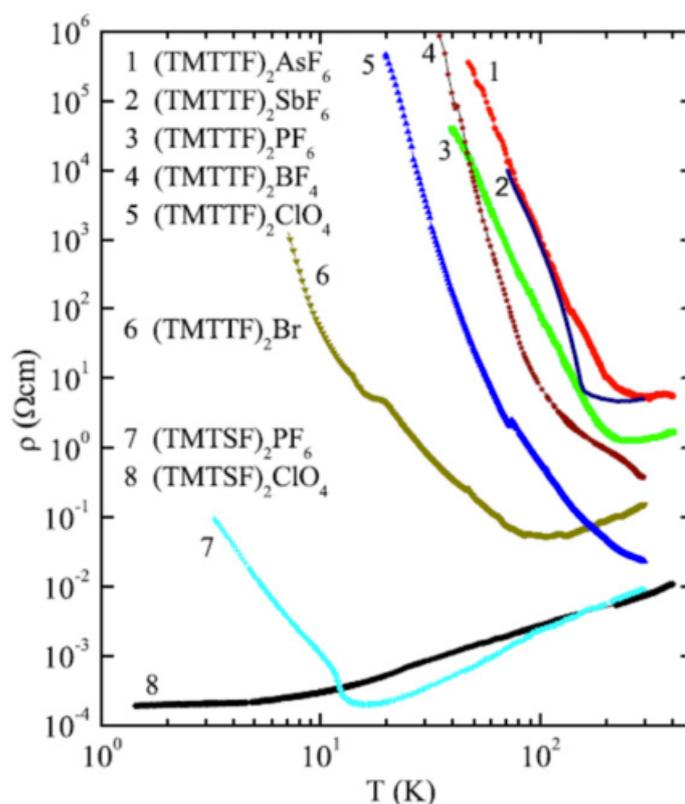


FIGURE 2.5 : Dépendance en température de la résistivité électrique pour certains sels organiques  $(TMTCF)_2X$ . [87]

### 2.1.3 Propriétés magnétiques et diagramme de phase

Les propriétés magnétiques des sels de Fabre ont été intensivement étudiées par différentes techniques telles que : la susceptibilité magnétique  $\chi$ , la Résonance de Spin Electronique (RSE), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), etc...

#### 2.1.3.1 Susceptibilité magnétique

La figure 2.6 montre la dépendance en température de la susceptibilité magnétique obtenue pour les trois sels entre  $T = 1.8$  K et  $T = 400$  K, que nous allons étudier, en utilisant un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

A haute température, la susceptibilité magnétique est presque indépendante du contre anion et a une valeur proche de  $6-8 \times 10^{-9}$  m<sup>3</sup>/mol [86, 89, 90, 91]. Un maximum est obtenu lorsque  $T = 269$  K pour  $PF_6$  [90] et  $T = 263$  K pour  $AsF_6$  [91]. Il a été observé que la susceptibilité magnétique décroît lentement lorsque la température baisse de 300 K jusqu'à une certaine température notée  $T_{SP}$  (avec  $T_{SP} \approx 19$  K et 13 K pour  $(TMTTF)_2PF_6$  et  $(TMTTF)_2AsF_6$  respectivement) sans changement brutal.

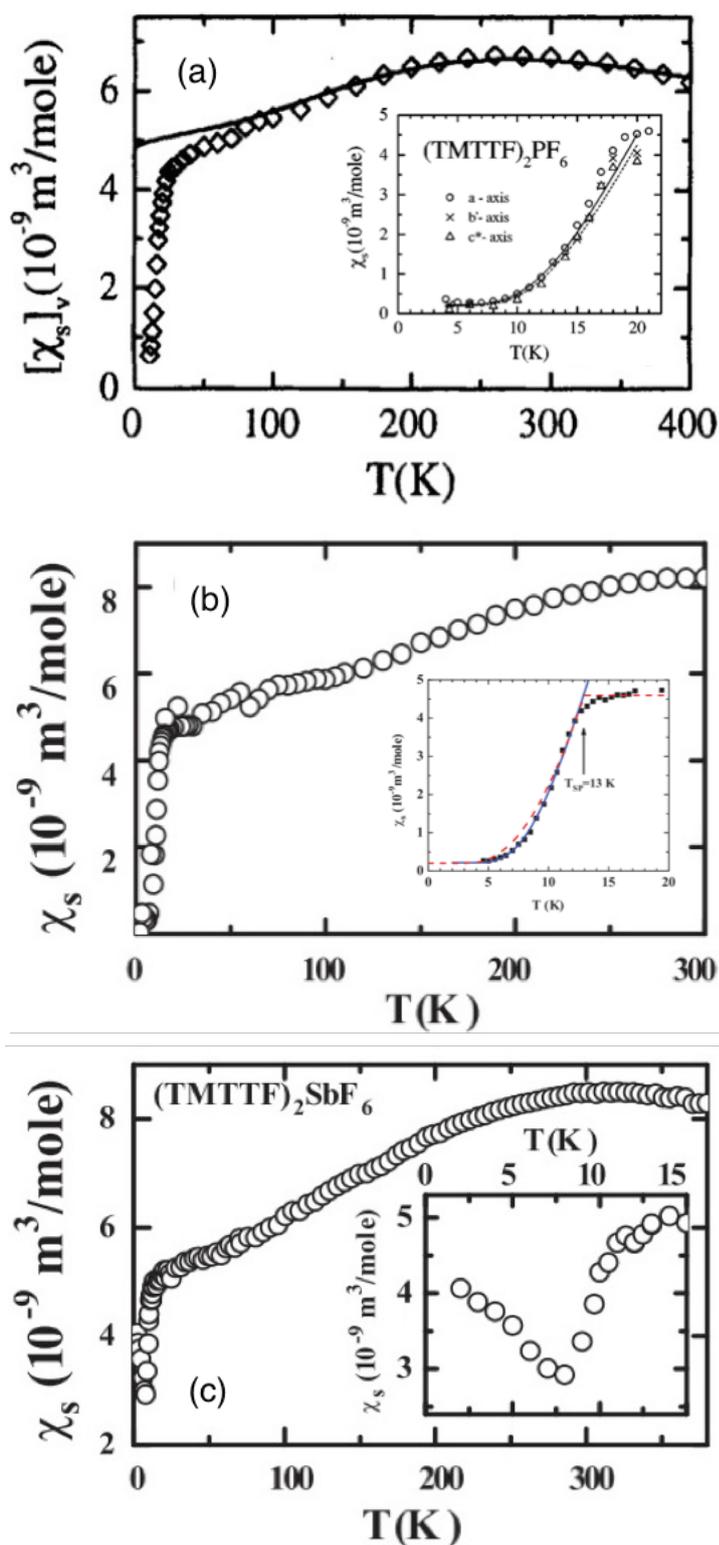


FIGURE 2.6 : (a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . (b) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ . (c) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , mesurées au SQUID [92, 91].

En dessous de cette température, la susceptibilité décroît brusquement jusqu'à une valeur proche de zéro sans pour autant disparaître. Ce comportement est caractéristique de l'apparition d'un état fondamental spin-Peierls.

A haute température, la susceptibilité de ces deux sels peut être décrite par le modèle de Eggert, Affleck, et Takahashi [33] et de Bonner et Fisher [9]. A partir de la valeur de la température pour laquelle la susceptibilité est maximum,  $T_{max} = 0.641|J|$ , il est possible de déterminer la valeur de l'intégrale d'échange le long de la chaîne de spins  $J$ . A l'aide de cette méthode, M. Dumm *et al* obtiennent une valeur de  $|J| = 420$  K pour le sel (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> [89]. En 2005, B. Salameh évalue la valeur d'échange du sel (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> à  $|J| = 410$  K [74].

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique du composé organique (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> est montrée sur la figure 2.6.c. Nous pouvons observer que le comportement de la susceptibilité à  $T > 16$  K est similaire à celui des sels précédemment présentés. A  $T = 255$  K, la susceptibilité montre un maximum et décroît lentement jusqu'à environ 16 K. Un comportement différent est néanmoins observé à  $T < 16$  K.

La susceptibilité décroît soudainement jusqu'à un minimum à  $T_N = 7$  K (température de la transition antiferromagnétique dite température de Néel) puis croît. Ce comportement est caractéristique d'un état fondamental antiferromagnétique comme observé par Z. He dans BaCu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [16]. B. Salameh détermine la valeur de la constante d'échange de ce sel à  $|J| = 400$  K [74].

### 2.1.3.2 Diffusion élastique par neutrons

Le neutron est une particule nucléaire (appelée nucléon) qui a été découverte par James Chadwick en 1932. Cette particule est caractérisée par : une masse de  $1.675 \times 10^{-27}$  kg, une charge électrique nulle, un spin  $S = 1/2$ , et un moment magnétique nucléaire  $\mu_N = -9.662 \times 10^{-27}$  J/T.

C'est une particule qui possède une charge électrique nulle et peut donc pénétrer en profondeur dans la matière sans être perturbée par une barrière coulombienne. C'est en 1946 que des expériences de diffusion par neutrons sont réalisées. Depuis, cette technique s'est énormément développée et concerne tous les aspects de la physique de la matière condensée (physique, chimie, science des matériaux, ...).

Les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques dans la matière par l'intermédiaire de la force nucléaire qui est de courte portée. Donc les neutrons ne perturbent que très

faiblement le système étudié, ils sont non destructifs et très pénétrants.

En 2004, des expériences de diffusion élastique par neutrons ont été effectuées sur des sels de Fabre. Ces expériences ont été réalisées par P.Foury-Leylekian *et al* [93]. Ils montrent la détection de la transition spin-Peierls dans  $(TMTTF)_2PF_6$  par diffusion élastique de neutrons. Cette transition spin-Peierls  $T_{SP}$  est observée pour la première fois en déterminant la dépendance en température de l'intensité de diffusion.

L'apparition d'une transition spin-Peierls est caractérisée par l'observation des réflexions de superstructure à  $T < 18$  K. La figure 2.7 montre la dépendance en température de l'intensité de superstructure obtenue pour le pic  $(-7/2, 3/2, 3/2)$  du réseau réciproque.

On remarque que l'intensité disparaît à une température proche de  $18 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ . Cette valeur de température de transition de phase est en accord avec celles obtenues par susceptibilité magnétique et correspond à  $T_{SP}$ .

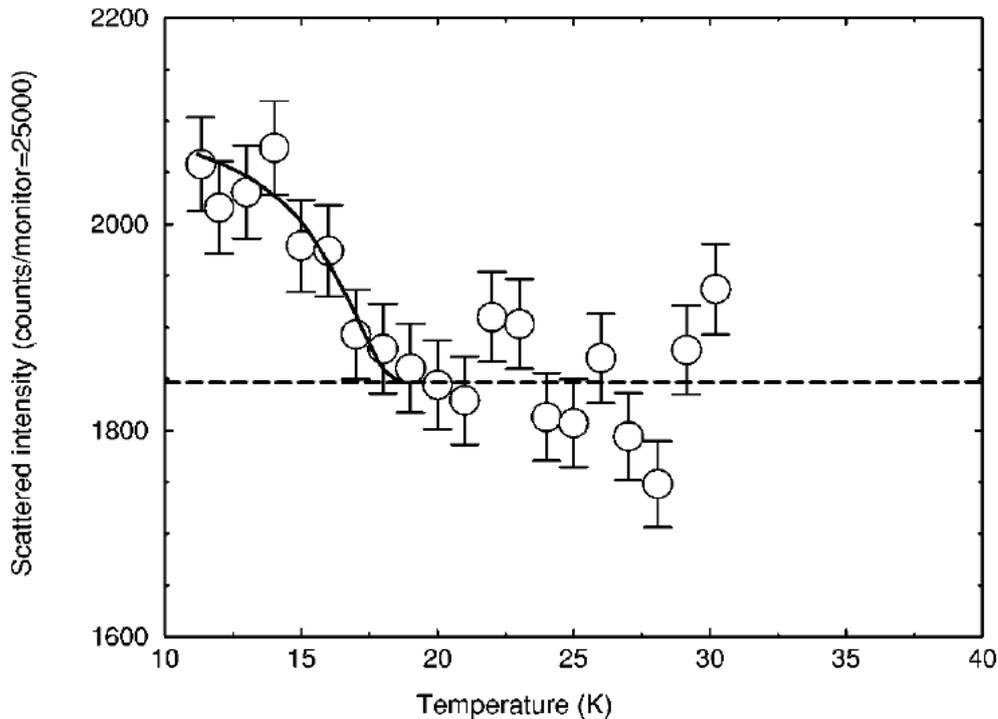


FIGURE 2.7 : Dépendance en température de l'intensité du pic  $(-7/2, 3/2, 3/2)$ . La ligne en pointillé représente l'intensité fondamentale. L'intensité diffusée chute à une température proche de  $18 \text{ K}$ , ce qui correspond à la température  $T_{SP}$  de ce système [93].

### 2.1.3.3 Mesures de permittivité diélectrique

Des mesures de permittivité ( $\epsilon$ ) diélectrique sur  $(TMTTF)_2X$  ont été réalisées par F.Nad *et al* [94, 95]. Ils ont étudié la dépendance en température et la dépendance en fréquence de  $\epsilon$  pour les systèmes  $(TMTTF)_2SbF_6$ ,  $(TMTTF)_2AsF_6$ ,  $(TMTTF)_2ReO_4$ ,  $(TMTTF)_2SCN$ . Quelques années avant, cette même équipe avait étudié la permittivité de  $(TMTTF)_2PF_6$  [96] et avait obtenu des résultats identiques à ceux que nous présentons ici.

La figure 2.8 montre la dépendance en température de  $\epsilon$  pour les sels à transfert de charge  $(TMTTF)_2AsF_6$ ,  $(TMTTF)_2SbF_6$ ,  $(TMTTF)_2ReO_4$  et  $(TMTTF)_2SCN$  dans une gamme de température allant de 10 K à 300 K.

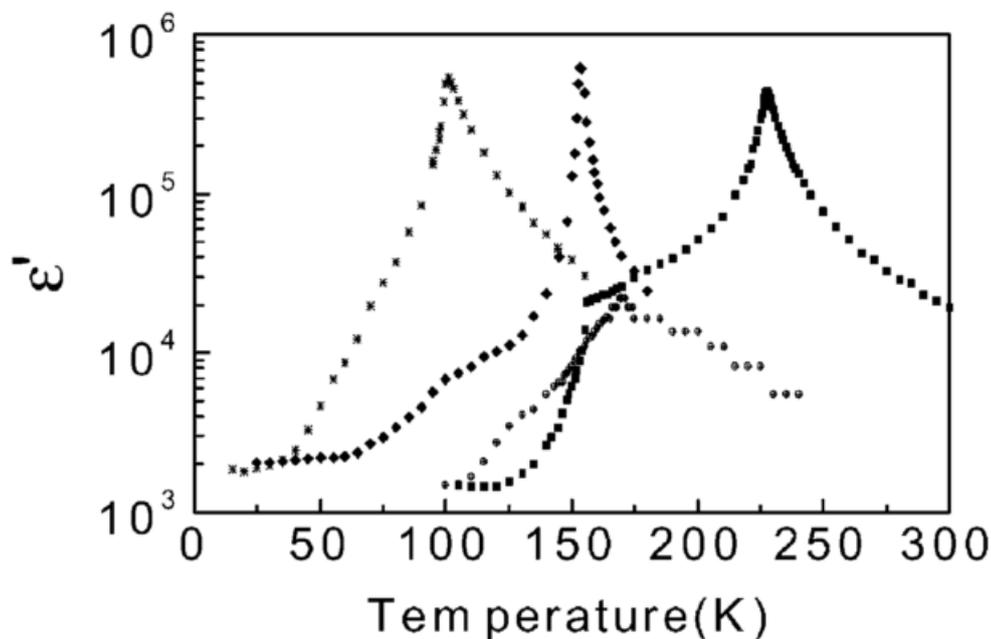


FIGURE 2.8 : Dépendance en température de la partie réelle de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  à la fréquence de 1 MHz pour les sels  $(TMTTF)_2AsF_6$  ( $\star$ ),  $(TMTTF)_2SbF_6$  ( $\blacklozenge$ ),  $(TMTTF)_2ReO_4$  ( $\blacksquare$ ), et  $(TMTTF)_2SCN$  ( $\bullet$ ) [95].

Ces mesures ont permis de mettre en évidence la transition d'ordre de charge. En effet, il a été observé que la permittivité diélectrique pour une série de sels organiques  $(TMTTF)_2X$  présentait un pic assez fin à la température de transition d'ordre de charge  $T_{CO}$ . Dans les sels centrosymétriques tels que  $AsF_6$  et  $SbF_6$ , qui sont ceux qui vont nous intéresser dans la suite, la divergence de  $\epsilon'$  à l'approche de la transition d'ordre de charge montre un caractère ferroélectrique [97, 94, 95] avec une transition de phase du second ordre. Un tel caractère peut normalement être révélé par un comportement en loi de Curie

défini par :

$$\epsilon' = \frac{A}{|T - T_{CO}|} \quad (2.5)$$

où A est une constante, et  $T_{CO}$  la température de transition d'ordre de charge qui est égale à 156 K, 102 K et 65 K pour les sels (TMMTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, (TMMTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> et (TMMTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> respectivement.

Ce caractère ferroélectrique provient de la disproportion de charge qui a lieu à la transition de phase d'ordre de charge, et qui va briser le centre de symétrie présent dans la structure cristalline à  $T > T_{CO}$ .

Pour les composés (TMTTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> et (TMTTF)<sub>2</sub>SCN, la dépendance en température de  $\epsilon'$  est un peu différente. Pour le premier cité, une divergence de la permittivité diélectrique est observée à l'approche de  $T_{CO} \approx 230$  K et le comportement peut être décrit de la même manière que pour les sels centrosymétriques.

Cependant, un deuxième pic est obtenu à  $T = 155$  K, cette température correspond à la transition d'ordre anionique qui est suivie d'une décroissance rapide de  $\epsilon'$ .

En ce qui concerne le deuxième matériau cité, un seul pic a été observé à  $T = 169$  K qui correspond à sa température d'ordre anionique. L'absence de caractéristique d'ordre de charge et la faible amplitude du pic peut résulter de l'influence de la forte anisotropie des anions. Même si  $\epsilon'$  montre un maximum proche de  $T_{AO}$ , sa dépendance en température ne peut pas être décrite par la loi de Curie.

D'autres techniques ont permis de détecter la transition d'ordre de charge, parmi elles, nous pouvons citer la résonance magnétique nucléaire dont nous allons présenter quelques résultats dans le paragraphe suivant.

#### 2.1.3.4 Etude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

D. S. Chow *et al* [98] ont été les premiers à mettre en évidence la transition de phase d'ordre de charge à l'aide de la spectroscopie RMN au carbone 13 sur les sels (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>.

Deux raies spectrales distinctes ont été observées en dessus de  $T_{CO}$  pour les deux sels considérés [98]. A température ambiante, toutes les molécules TMTTF sont équivalentes, mais les deux noyaux de <sup>13</sup>C dans chacune des molécules ont un couplage hyperfin inéquivalent, donnant deux raies spectrales. En refroidissant jusqu'à  $T_{CO}$ , la forme spectrale reste inchangée. En dessous de  $T_{CO}$  (65 K pour PF<sub>6</sub>, 102 K pour AsF<sub>6</sub> et 154 K pour SbF<sub>6</sub>), le signal spectral se décompose en quatre pics d'absorption comme montré sur la figure 2.9.a pour le sel (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>.

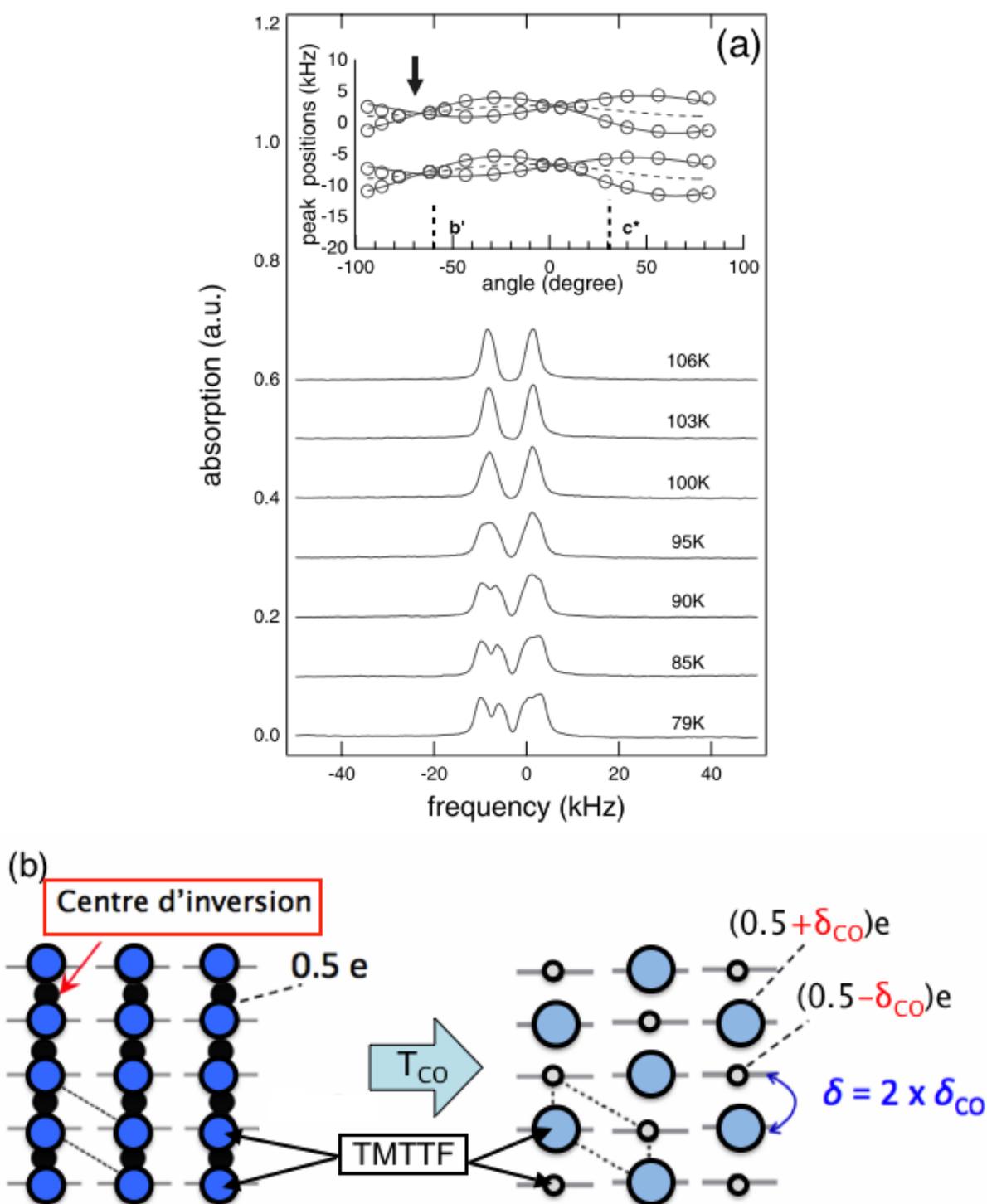


FIGURE 2.9 : (a) Spectres RMN pour  $(TMTTF)_2AsF_6$  enregistrés à différentes températures. La flèche noire représente la position angulaire des sept spectres RMN précédemment cités. (b) Représentation schématique de la transition d'ordre de charge. Les cercles représentent les molécules TMTTF.

D. S. Chow *et al* ont associé ce comportement à un effet de disproportion de charge entre les molécules TMTTF à basse température comme montré sur la figure 2.9.b (une molécule riche en électrons  $+\delta_{CO}$  et une molécule pauvre en électrons  $-\delta_{CO}$ ).

Plus tard, d'autres équipes ont mis en évidence la transition d'ordre de charge via des études par RMN sur d'autres sels de la même famille de composés [99, 100].

### 2.1.3.5 Diagramme de phase

Dans cette section, nous allons donner un aperçu du diagramme de phase généralisé température-pression des sels de Fabre et des sels de Bechgaard. La pression externe et la composition chimique (pression interne) de l'accepteur inorganique influencent fortement l'état fondamental des sels  $(TMTTF)_2X$ .

Pour se rendre compte de cette richesse, la figure 2.10 montre le diagramme de phase généralisé température-pression pour différents sels organiques.

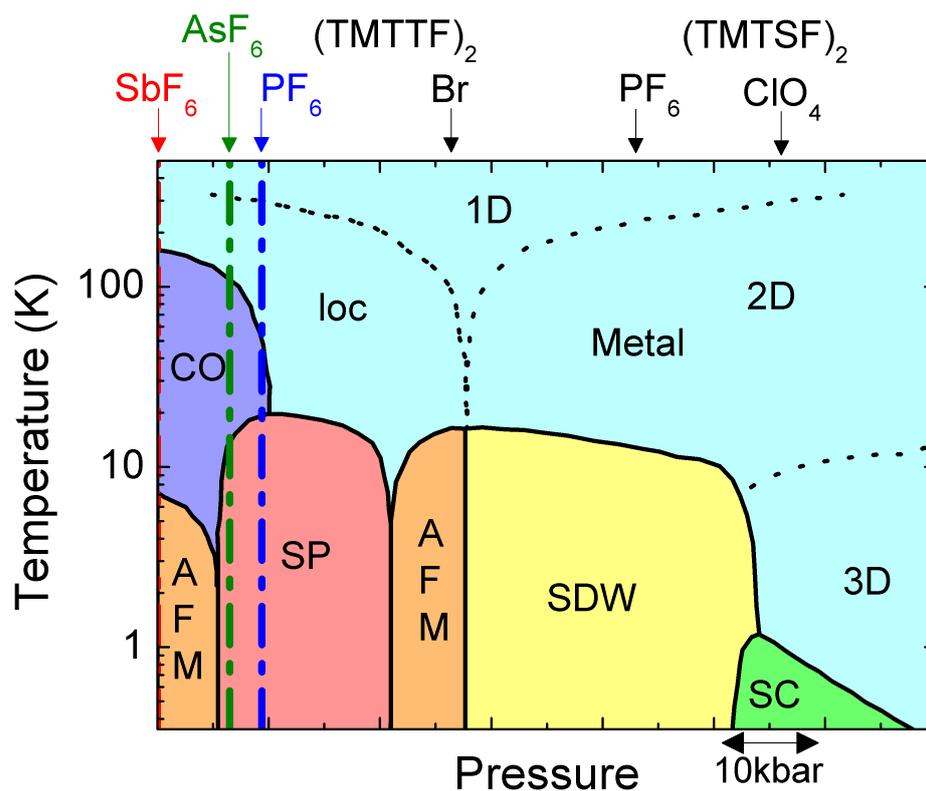


FIGURE 2.10 : Diagramme de phase généralisé température-pression de la famille des sels  $(TMTCF)_2X$  (avec  $C = S$  ou  $Se$ ). Les notations CO, AFM, SP, SDW, et SC représentent les différentes phases accessibles telles que charge ordering, antiferromagnetic, spin-Peierls, spin density wave et supraconductivity respectivement.

### Transition spin-Peierls :

La transition spin-Peierls a d'abord été largement étudiée dans les années 1970, expérimentalement et théoriquement. Cependant, le travail expérimental était assez restreint, car il n'y avait que très peu de systèmes organiques connus qui ont montré cette transition. Ainsi, l'observation d'une transition spin-Peierls dans CuGeO<sub>3</sub> en 1993 par M. Hase *et al* a attiré l'attention générale comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 1. L'apparition d'une transition spin-Peierls nécessite plusieurs conditions : tout d'abord, il faut que le cristal soit une chaîne de spins antiferromagnétique de Heisenberg  $S = 1/2$ . D'autre part, il faut un couplage magnéto-élastique fini, c'est-à-dire que l'interaction d'échange dépende de la distance entre les sites voisins.

L'état spin-Peierls est obtenu pour certains matériaux à basse température comme par exemple dans les matériaux (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> (respectivement  $T_{SP} = 19\text{K}$  et  $T_{SP} = 13\text{K}$ ). Cet état est caractérisé par une distorsion du réseau à  $2k_F$  et par une chute exponentielle de la susceptibilité magnétique jusqu'à zéro en dessous de  $T_{SP}$ . La figure 2.11 montre de façon schématique la transition de phase spin-Peierls dans une chaîne de spins. A haute température ( $T > T_{SP}$ ), les spins dans la chaîne sont séparés d'une distance équivalente et couplés entre proches voisins par une constante de couplage  $J$  uniforme. En dessous de  $T_{SP}$ , la chaîne forme des paires de singulets (dimérisation), et la distance entre les spins proches voisins n'est plus uniforme mais alternée avec deux constantes d'échanges antiferromagnétiques  $J_1$  et  $J_2$ . Un gap d'énergie apparaît entre l'état fondamental et le premier état excité. L'état fondamental est donc un état singulet dimérisé et "gappé" ( $S = 0$ ).

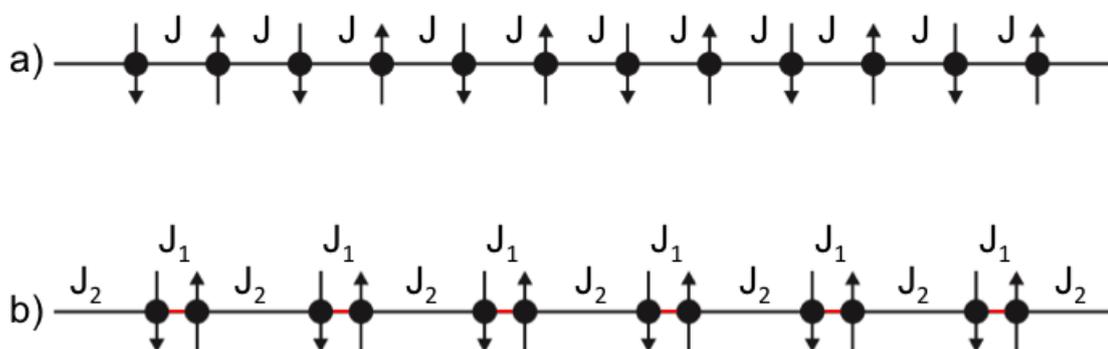


FIGURE 2.11 : Transition spin-Peierls. a) Chaîne de spins antiferromagnétique de Heisenberg  $S = 1/2$  avec un couplage uniforme. b) Chaîne de spins antiferromagnétique dimérisée avec couplages alternés  $J_1$  et  $J_2$ .

### Transition d'ordre de charge :

Une transition d'ordre de charge à la température  $T_{CO}$ , fréquemment désignée dans la littérature comme étant responsable d'une disproportion de charges, peut être définie comme un auto-agencement des porteurs de charge dans la structure considérée. Cette instabilité est une conséquence directe des répulsions électron-électron. En effet, à cette température, la répulsion de Coulomb le long des chaînes joue un rôle important. Dans certains composés de la famille des sels de Fabre, une transition d'ordre de charge est observée dans une gamme de température allant de 100 K à 200 K environ.

En 1997, H. Seo et H. Fukuyama [101] étudient de façon théorique l'effet de la répulsion coulombienne. Pour cela, ils définissent l'hamiltonien décrivant le modèle de Hubbard d'une chaîne de spins dimérisée pour un système ayant une bande de conduction 3/4 remplie, en y ajoutant le terme de répulsion de Coulomb, noté  $V$ . Un tel hamiltonien est défini par [101] :

$$\mathcal{H} = t_1 \sum_{\text{impaire}, \sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma} + h.c.) + t_2 \sum_{\text{impaire}, \sigma} (a_{i,\sigma}^\dagger a_{i+1,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_i n_i n_{i+1} \quad (2.6)$$

où  $t_1$  et  $t_2$  représentent les intégrales de transfert intra-dimère et inter-dimères respectivement,  $U$  et  $V$  sont les interactions de Coulomb intra-site et inter-sites,  $a_i^\dagger$  ( $a_i$ ) et  $n_i$  sont respectivement les opérateurs de création (d'annihilation) et l'opérateur de nombre du site  $i$ .

En traitant  $U$  et  $V$  à l'aide de l'approximation de champ moyen et en utilisant le traitement réalisé par Kino et Fukuyama [102, 103], Seo et Fukuyama ont prédit de façon théorique la transition d'ordre de charge dans les conducteurs organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Différents cas de figure ont été traités,  $V = 0$ ,  $V \neq 0$  dimérisé et non dimérisé.

Dans le premier cas ( $V = 0$ ), aucune disproportion de charge n'a été détectée. La charge est distribuée de façon égale entre les deux molécules TMTTF (chaque molécule TMTTF porte 50 % de la charge) comme nous l'illustrons dans la figure 2.12.a.

Dans le deuxième cas, une valeur finie de  $V$  a été considérée dans une chaîne dimérisée et non dimérisée. Seo et Fukuyama ont observé une distribution de charge entre les deux molécules TMTTF. La figure 2.13 montre un cas particulier de leur calcul. Nous remarquons qu'au dessus d'une certaine valeur critique de la répulsion de Coulomb, notée  $V_C$ , une disproportion de charge  $\delta$  est obtenue avec une différence d'amplitude absolue du moment de spin par site. Une molécule devient ainsi chargée  $0.5+\delta$  (sites riches) et l'autre  $0.5-\delta$  (sites pauvres) comme illustré dans la figure 2.12.b.

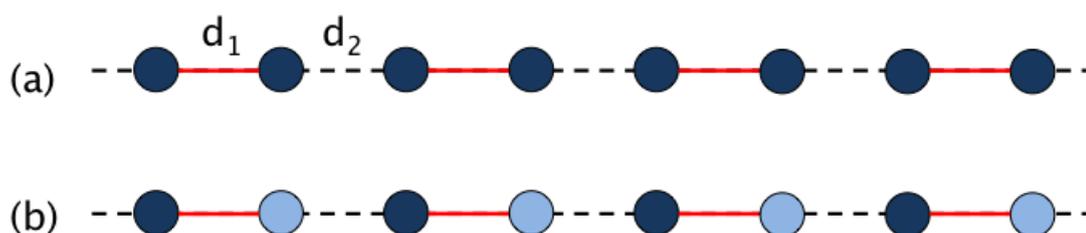


FIGURE 2.12 : (a) Présentation schématique d'une chaîne en l'absence de disproportion de charge. Les distances  $d_1$  et  $d_2$  sont définies dans la figure 2.2. (b) Présentation schématique d'une chaîne en présence d'une répulsion de Coulomb  $V$ . Le site bleu sombre représente une molécule riche en électrons, et le site bleu clair une molécule pauvre en électrons.

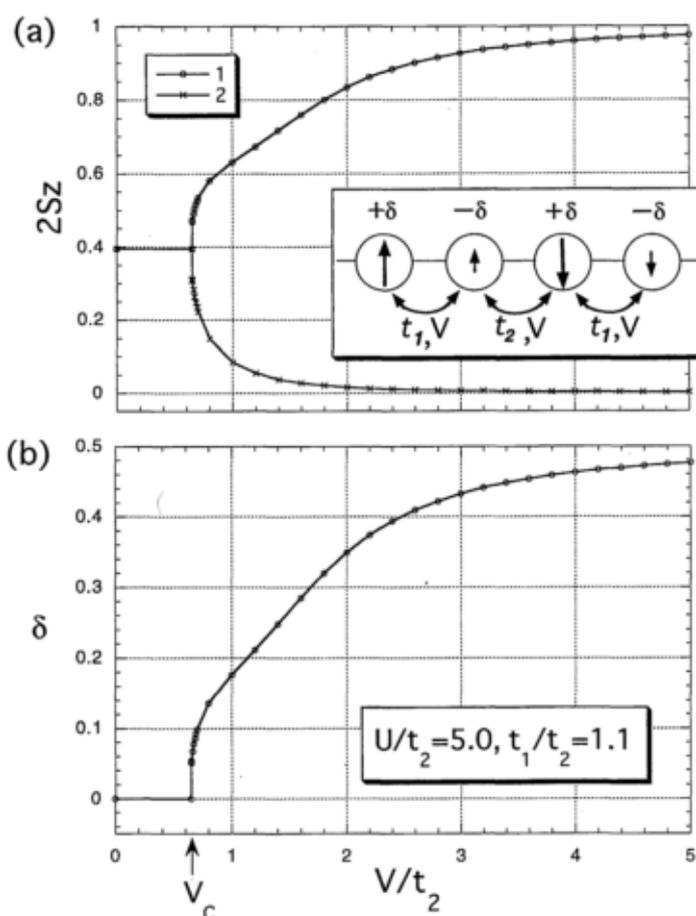


FIGURE 2.13 : Dépendance de l'amplitude absolue du moment de spin par molécule,  $S_z$  (a) et disproportion de charge,  $\delta$  (b) [101].

## 2.2 Transition d'ordre de charge dans $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ par RPE

Dans cette section, nous allons présenter les travaux réalisés par l'équipe de Martin Dressel de l'Université de Stuttgart. Pour cela, nous montrerons les différents résultats qu'ils ont obtenus sur la dépendance angulaire et la dépendance en température de ces sels en bande X et à plus hautes fréquences.

### 2.2.1 Etude en bande X et à température ambiante

L'étude à température ambiante sur les sels organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{SCN}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{AsF}_6$  et  $\text{SbF}_6$  leur a permis de déterminer la position des axes magnétiques principaux en examinant la dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur ( $\Delta\text{H}$ ) et du facteur  $g$ . Pour cela, ils ont introduit un système de coordonnées orthogonal  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}'$  et  $\mathbf{c}^*$  où  $\mathbf{a}$  est l'axe cristallographique et  $\mathbf{c}^*$  l'axe le plus long de la molécule TMTTF.

Ils trouvent que le facteur  $g$  et la demi-largeur à mi-hauteur montrent une anisotropie similaire (en dépendance angulaire). En effet, la plus grande valeur de  $\Delta\text{H}$  et la plus grande valeur du facteur  $g$  sont obtenues lorsque le champ magnétique statique est appliqué suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  du cristal. De plus la plus petite valeur de  $\Delta\text{H}$  et la plus petite valeur du facteur  $g$  sont observées lorsque le champ magnétique statique est appliqué suivant la direction  $\mathbf{a}$  du cristal.

Nous montrons dans la figure 2.14 les dépendances angulaires du facteur  $g$  et de la demi-largeur à mi-hauteur ( $\Delta\text{H}$ ) qu'ils ont obtenues. Yasin *et al* [74, 104] interprètent la similitude entre la dépendance angulaire du facteur  $g$  et de la demi-largeur à mi-hauteur comme étant l'indication que l'interaction spin-phonon est le processus de diffusion dominant à haute température où l'anisotropie du facteur  $g$  est issue du couplage spin-orbite, qui est le couplage entre le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital de l'électron de conduction. Yasin *et al* indiquent que les directions propres du facteur  $g$  sont uniquement déduites à partir de la symétrie moléculaire. Pour une molécule planaire telle que  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , la plus grande valeur du facteur  $g$  est observée lorsque le champ magnétique statique est appliqué suivant l'axe le plus long de la molécule TMTTF, noté  $\mathbf{c}^*$ .

### 2.2.2 Etude en bande X et à basse température

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus par B.Salameh et S.Yasin [74, 88] à basse température sur ces mêmes composés. Dans certaines publications, les axes principaux magnétiques ont été renommés par  $\tilde{\mathbf{a}}$ ,  $\tilde{\mathbf{b}}$  et  $\tilde{\mathbf{c}}$ . Par conséquent, dans la suite nous garderons leurs notations et nous nous rappellerons que  $\tilde{\mathbf{a}} = \mathbf{a}$ ,  $\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{b}'$  et  $\tilde{\mathbf{c}} = \mathbf{c}^*$ .

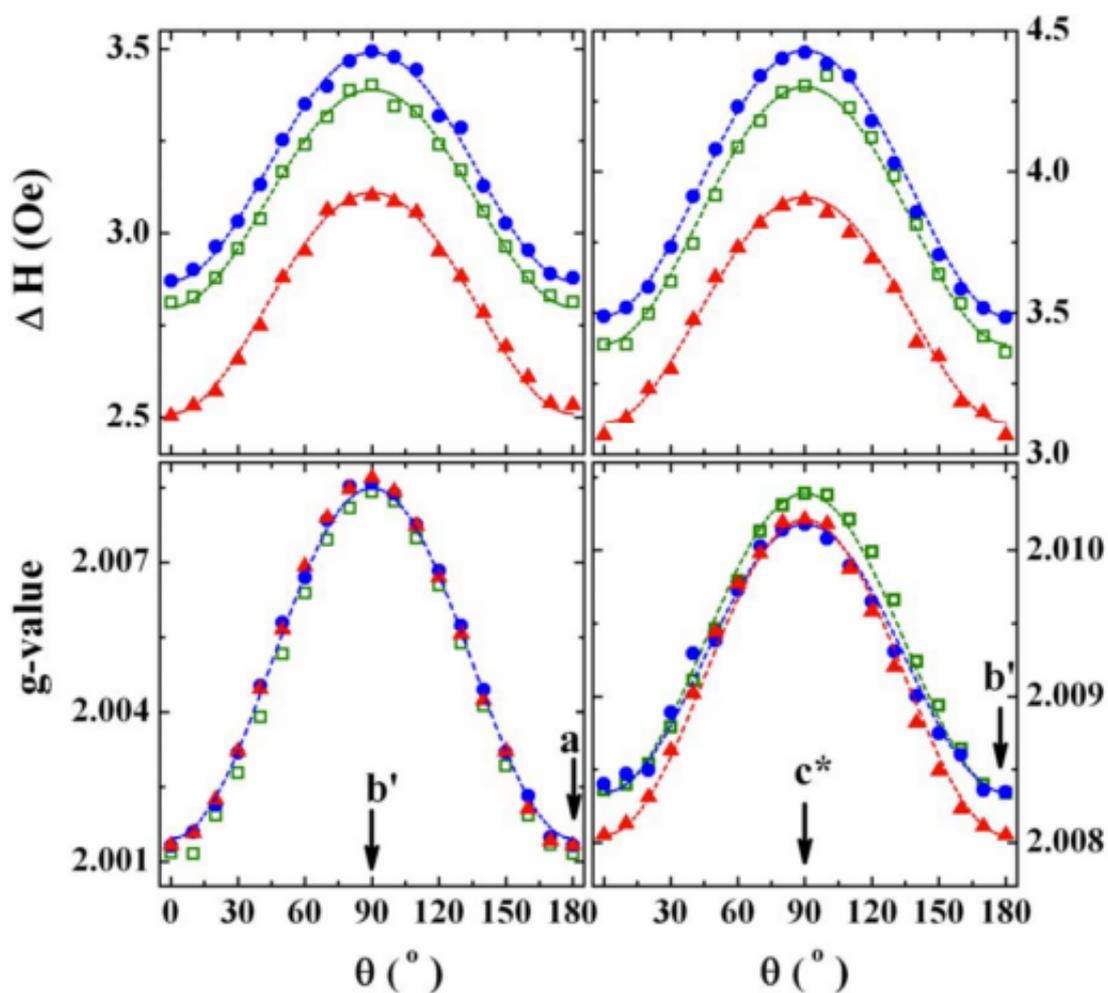


FIGURE 2.14 : Dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur (haut) et du facteur  $g$  (bas) à température ambiante quand le champ magnétique statique est appliqué dans le plan  $ab'$  (gauche) et  $b'c^*$  (droite) pour les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$  (rond bleu),  $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$  (carré vert) et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (triangle rouge). [74].

La dépendance en température du facteur  $g$  ainsi que la dépendance en température de la largeur de raie sont représentées dans la figure 2.15 lorsque le champ magnétique statique est appliqué suivant les trois directions du cristal et pour différents sels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Leurs résultats sur la largeur de raie sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement par T. Nakamura [105].

Dans le système  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , à haute température,  $\Delta H$  montre la même anisotropie discutée précédemment. Pour les trois directions,  $\Delta H$  diminue linéairement entre  $T = 300$  K et la température d'ordre de charge ( $T_{CO} = 156$  K). Entre  $T_{CO}$  et une température proche de 45 K, la pente change de comportement et décroît plus lentement lorsque la température est abaissée et l'anisotropie change. Dans leurs travaux, S. Yasin *et al* étudient également la variation du facteur  $g$  en utilisant le paramètre  $\Delta g = g - 2.002319$ .

$\Delta g$  pour les trois axes magnétiques principaux est presque indépendant de la température et montre la même anisotropie que la largeur de raie. A titre de comparaison, dans le cas des sels  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ,  $\Delta g$  est dix fois plus grand, ce qui est dû au fort couplage spin-orbite du sélénium [106].

En dessous de 45 K,  $\Delta H$  s'élargit dans les trois directions du cristal, ce changement de pente est accompagné par une décroissance rapide de  $\Delta g$  dans les directions  $\tilde{\mathbf{b}}$  et  $\tilde{\mathbf{c}}$  et d'une augmentation dans la direction  $\tilde{\mathbf{a}}$ . En dessous de  $T_N$ , ces deux comportements s'accroissent.

Pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ , la transition d'ordre de charge est identifiée dans les trois directions du cristal par une petite inclinaison de la pente de  $\Delta H$  à  $T = 102$  K comme montré sur la figure 2.15. Quand la température est réduite en dessous de  $T_{CO}$ , la largeur de raie décroît lentement jusqu'à 45 K. En dessous de 45 K, la raie RPE commence à s'élargir avant de se rétrécir en dessous de 16 K environ, température de la transition spin-Peierls.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la théorie de Kubo et Tomita n'est valide qu'à hautes températures et pour  $T \gg J$ . Dans nos systèmes, l'intégrale d'échange  $J$  est d'environ 400 K. Cette théorie ne peut donc pas être confrontée à l'étude de la largeur de raie dans nos matériaux même à température ambiante.

La théorie d'Oshikawa et Affleck n'est valide que pour  $T < T_{max}/2$  et  $T > T_N$  (et  $T > T_{SP}$  [53]). Ces deux bornes de températures nous donnent un intervalle pour lequel le comportement linéaire d'Oshikawa-Affleck peut avoir lieu. Pour le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , la valeur de  $T_{max}$  est de 252 K et  $T_N$  vaut 7 K. Dans la figure 2.15.a, nous pouvons clairement remarquer que  $\Delta H$  est linéaire pour  $T > T_{max}/2$ . Pour le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,

la valeur de  $T_{max}$  est de 258 K et  $T_{SP}$  vaut 13 K. Nous pouvons également observer sur la figure 2.15.b, que pour  $T > T_{max}/2$ , la dépendance en température de  $\Delta H$  est linéaire. L'intervalle de température dans lequel  $\Delta H$  est linéaire dépasse largement celui de validité du modèle d'Oshikawa et Affleck, et nos matériaux ne peuvent donc pas être confrontés à leur théorie.

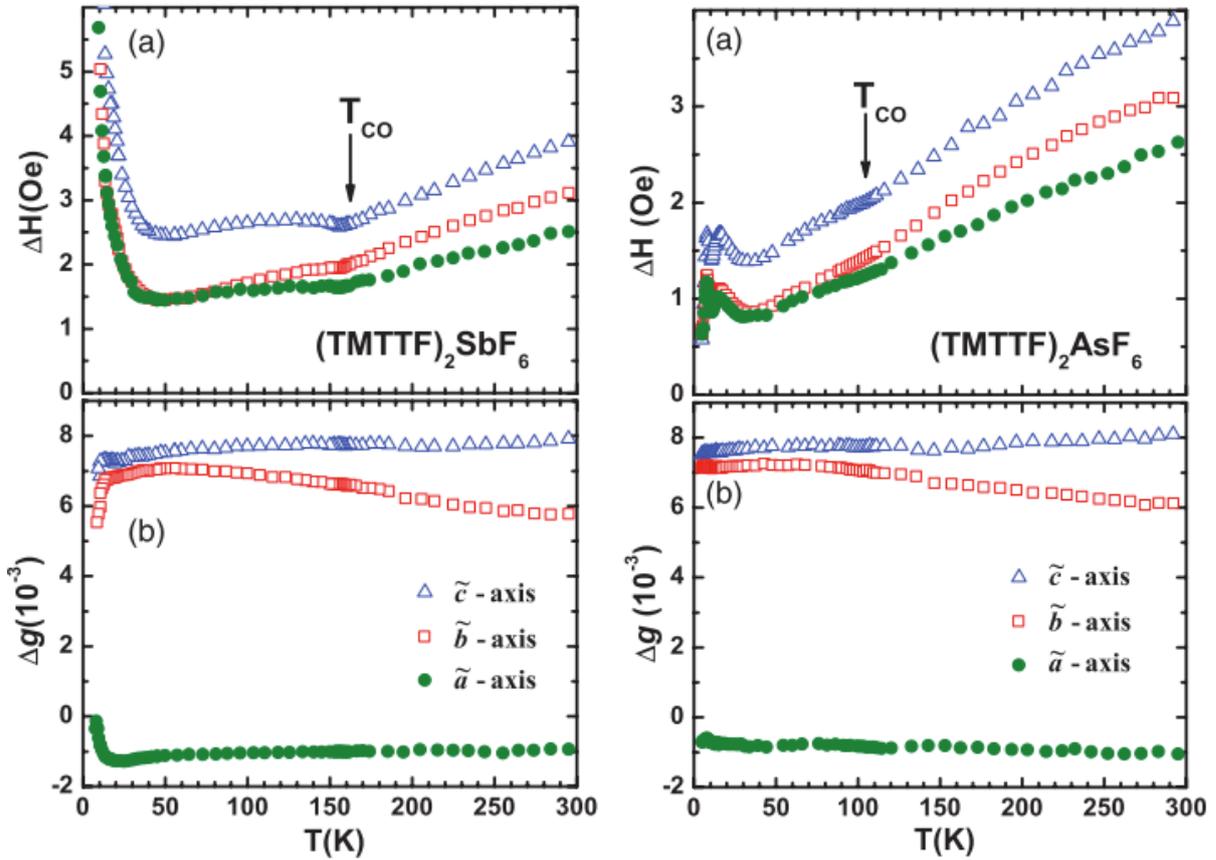


FIGURE 2.15 : Dépendance en température de la largeur de raie  $\Delta H$  et du facteur  $g$  défini par : ( $\Delta g = g - 2.002319$ ) le long des trois directions du cristal des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  mesurés par spectroscopie RPE en bande X [104].

### 2.2.3 Étude de la transition d'ordre de charge en bande X

À la transition d'ordre de charge, S. Yasin *et al* ont observé que l'anisotropie de la largeur de raie était différente de celle à haute température, avec en dessous de  $T_{CO}$  :  $\Delta H_{\tilde{c}} > \Delta H_{\tilde{b}} \approx \Delta H_{\tilde{a}}$ . Cette observation montre clairement que le processus de relaxation n'est pas le même à haute température et à basse température. Pour illustrer l'effet de la transition d'ordre de charge sur l'anisotropie de la largeur de raie, B. Salameh [74] introduit une largeur de raie spécifique à l'ordre de charge qu'il nomme  $\Delta H_{CO}$ . Il calcule à l'aide de

l'équation (2.7)  $\Delta H_{CO}$  pour tous les sels étudiés et dans les trois directions du cristal,

$$\Delta H_{CO}(x) = \Delta H(x) - \Delta H_{model}(x) \quad (2.7)$$

avec  $x = \tilde{\mathbf{a}}, \tilde{\mathbf{b}},$  ou  $\tilde{\mathbf{c}},$   $\Delta H(x)$  la largeur de raie mesurée pour tous les sels et  $\Delta H_{model}(x)$  est la largeur de raie du sel  $(TMTTF)_2PF_6$  normalisée par la valeur de la largeur de raie dans les trois directions du cristal obtenues à température ambiante.

La dépendance en température de  $\Delta H_{CO}$  est montrée dans la figure 2.16. A l'aide de cette méthode, B. Salameh met en évidence l'élargissement de la raie RPE dû à la transition d'ordre de charge. La figure 2.16 montre également que l'anisotropie de la largeur de raie est la même pour tous les sels centrosymétriques.

De plus, il remarque que la largeur de raie  $\Delta H_{CO}$  du sel  $(TMTTF)_2SbF_6$  croît beaucoup plus que celle du sel  $(TMTTF)_2AsF_6$  lorsque la température décroît, ce qui indique un degré plus élevé de disproportion de charge dans le sel  $(TMTTF)_2SbF_6$ , en accord avec les conclusions tirées de l'étude par RMN [100] et infra-rouge [107, 108].

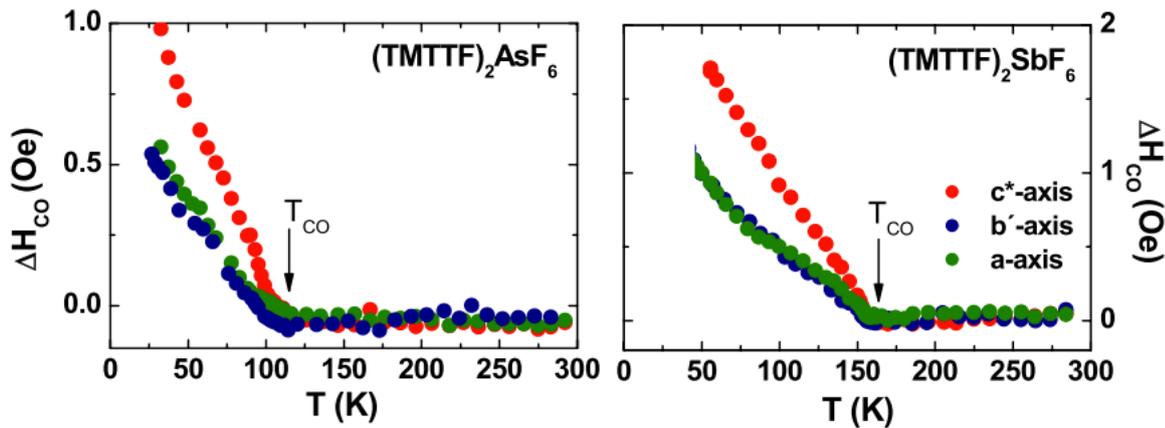


FIGURE 2.16 : Dépendance en température en bande X de la largeur de raie due à l'ordre de charge pour les sels  $(TMTTF)_2AsF_6$  et  $(TMTTF)_2SbF_6$  le long des trois directions du cristal [88].

## 2.2.4 Etudes en bande Q et bande W

Afin de mieux comprendre le comportement en température de la largeur de raie, une étude à hautes fréquences (34 GHz et 95 GHz) a été réalisée par S. Yasin *et al* [88, 104, 109] en fonction de la température et de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique statique. En bande Q et W, et pour toutes les orientations du cristal, S. Yasin *et al* ont observé que la dépendance angulaire à température ambiante de  $\Delta H$  et celle de

$\Delta g$  étaient similaires aux résultats obtenus en bande X. Aucun changement brutal dans la dépendance en température du facteur  $g$  n'a été détecté en bande Q et W, excepté une diminution de l'anisotropie quand la température décroît. De plus, le facteur  $g$  ne semble pas dépendre de la fréquence d'excitation.

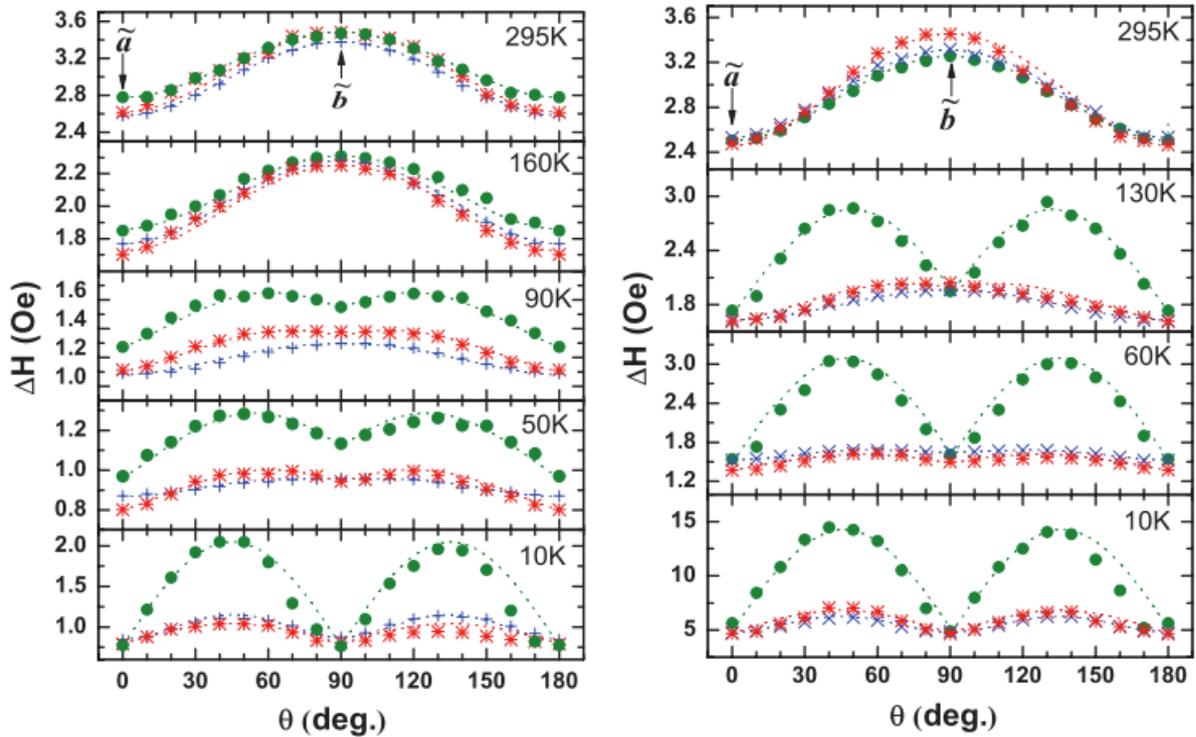


FIGURE 2.17 : Dépendance angulaire de la largeur de raie  $\Delta H$  dans le plan  $\tilde{a}\tilde{b}$  des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  (gauche) et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (droite) mesurée par spectroscopie RPE en bande X (croix bleu), en bande Q (étoile rouge) et bande W (point vert) [104].

La figure 2.17 montre la dépendance angulaire de la largeur de raie des sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à différentes températures lorsque que le champ magnétique statique est appliqué dans le plan c. Ici, il est utile de rappeler les températures de transition d'ordre de charge des deux sels considérés :  $T_{CO} = 102$  K pour  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $T_{CO} = 156$  K pour  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . S. Yasin *et al* mettent en évidence des changements caractéristiques dans la dépendance angulaire de la largeur de raie pour les deux sels.

En effet, pour une température supérieure à  $T_{CO}$ , la plus petite valeur de la largeur de raie est obtenue lorsque le champ magnétique statique est appliqué dans la direction  $\tilde{a}$  ( $\theta = 0^\circ$ ), et la plus grande valeur dans la direction  $\tilde{b}$  ( $\theta = 90^\circ$ ). A la température de transition de l'ordre de charge et pour des températures inférieures, deux valeurs maxi-

males apparaissent à  $\theta = 45^\circ$  et  $\theta = 135^\circ$  alors que dans la direction  $\tilde{\mathbf{b}}$ , un minimum se développe pour la largeur de raie à basse température. Ce comportement de la largeur de raie est plus prononcé à basse température et à hautes fréquences. A titre de comparaison, S. Yasin *et al* n'obtiennent pas le même résultat avec le composé (TMTTF)<sub>2</sub>SCN.

S. Yasin *et al* ajustent numériquement cette dépendance angulaire de la largeur de raie en utilisant l'expression :

$$\Delta H_{SP}(\theta) = \sqrt{\Delta H_{SP}^2(\tilde{\mathbf{a}})\cos^2(\theta) + \Delta H_{SP}^2(\tilde{\mathbf{b}})\sin^2(\theta)} \quad (2.8)$$

où  $H_{SP}^2(\tilde{\mathbf{a}})$  et  $H_{SP}^2(\tilde{\mathbf{b}})$  sont les largeurs de raies le long de la direction  $\tilde{\mathbf{a}}$  et  $\tilde{\mathbf{b}}$  respectivement, et  $\theta$  est l'angle entre le champ magnétique statique et l'axe  $\tilde{\mathbf{a}}$ .

Cette équation purement empirique leur permet d'obtenir les valeurs maximales et minimales de la largeur de raie. En dessous de la température de l'ordre de charge, la largeur de raie est, quant à elle, ajustée numériquement en ajoutant les expressions (2.8) et (2.9).

$$\Delta H(\theta) = \Delta H(45^\circ)|\sin(2\theta)| \quad (2.9)$$

où  $\Delta H(45^\circ)$  représente la valeur de la largeur de raie à  $45^\circ$ .

Dans leurs travaux, B. Salameh et S. Yasin interprètent cette double périodicité de la largeur de raie en dessous de  $T_{CO}$  comme un nouveau processus de relaxation dans les sels centrosymétriques dépendant de la fréquence.

Afin de comprendre la nature du processus de relaxation dans l'état d'ordre de charge, S. Yasin propose d'étudier l'augmentation de la largeur de raie  $\Delta H_{enhanced}$  le long de la direction à  $45^\circ$  pour les mesures en bande X, Q et W. Pour cela, il utilise l'expression suivante :

$$\Delta H_{enhanced} = \Delta H_{45^\circ} - \left(\frac{\Delta H_{\tilde{\mathbf{a}}} + \Delta H_{\tilde{\mathbf{b}}}}{2}\right) \quad (2.10)$$

La figure 2.18 montre les résultats de S. Yasin *et al* [104] obtenus en calculant  $\Delta H_{enhanced}$  à partir des largeurs de raie obtenues expérimentalement dans les directions  $\tilde{\mathbf{a}}$  et  $\tilde{\mathbf{b}}$  à différentes températures et à différentes fréquences.

Pour expliquer le comportement de la largeur de raie en fréquence, S. Yasin *et al* font un parallèle entre leurs résultats sur les sels (TMTTF)<sub>2</sub>X et ceux sur des systèmes inorganiques CuGeO<sub>3</sub> de Pilawa [19] et CuSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> de Heinrich *et al* [110]. Dans leurs travaux, Pilawa et Heinrich attribuent la double périodicité de la largeur de raie à la coexistence de deux sites Cu<sup>2+</sup> magnétiquement inéquivalents dans le système. En 2001, Riera et Poilblanc [111] étudient l'influence de l'anion sur la transition d'ordre de charge dans les sels à transfert de charge quasi-unidimensionnels de Fabre. Ils suggèrent que la transition

d'ordre de charge dans les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  est un effet combiné entre l'interaction de Coulomb et le couplage électronique des empilements d'anions ; un petit déplacement des anions, le long de directions arbitraires, change l'énergie électronique sur le même site, ce qui produit des sites magnétiques inéquivalents.

Dans la figure 2.18, S. Yasin a ajusté numériquement ses points expérimentaux à l'aide d'une expression proche de celle définie par A. Bencini et D. Gatteschi [112] :

$$\Delta H_{enhanced}(\nu) = A + B\nu^2 \quad (2.11)$$

où A et B sont des paramètres ajustables et  $\nu$  la fréquence appliquée au système. D'après S. Yasin *et al*, l'ajustement de leurs points expérimentaux à l'aide de l'équation (2.11), indique que la double périodicité de la largeur de raie est due à l'interaction Zeeman anisotrope (hypothèse déduite des résultats de Pilawa sur des inorganiques).

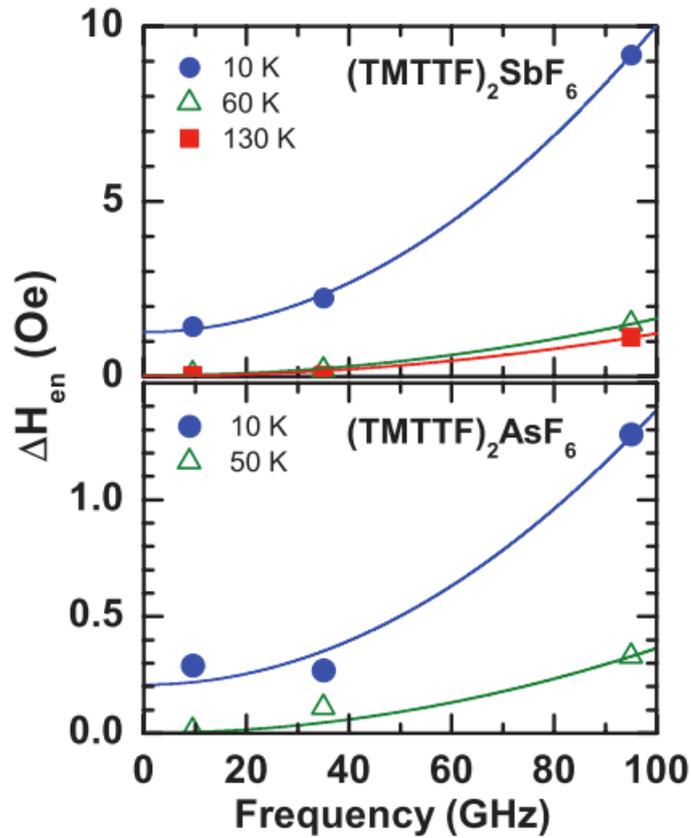


FIGURE 2.18 : Dépendance en fréquence de l'augmentation de la largeur de raie  $\Delta H_{enhanced}$  le long de la direction à  $45^\circ$  dans le plan  $\tilde{\mathbf{a}}\tilde{\mathbf{b}}$  pour les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  [104].

## 2.3 Conclusion

Les composés organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ont été largement étudiés au cours des dernières décennies. Nous venons de voir dans ce chapitre la structure cristallographique des sels de Fabre qui présente peu d'éléments de symétrie. Ce sont des matériaux à chaînes de spins fortement corrélées le long de la direction cristallographique  $\mathbf{a}$ . Dans ce chapitre, nous avons également détaillé les propriétés électroniques et magnétiques de nos échantillons ce qui nous a permis de distinguer différents états magnétiques accessibles. Enfin, nous avons présenté une description des études antérieures qui ont été réalisées sur ces sels, avec en particulier l'étude de la largeur de raie de ces matériaux. A notre avis, la théorie de Kubo et Tomita ne peut pas être utilisée pour interpréter la largeur de raie des systèmes  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  qui n'est valable qu'à  $T \gg J$ . En analysant les données expérimentales de M. Dressel *et al* sur la largeur de raie, nous nous sommes rendu compte que la variation en température de la largeur de raie ne peut pas être décrite par la modèle d'Oshikawa-Affleck.

Cet état de l'art nous permet d'aborder le chapitre suivant dans lequel nous allons présenter nos travaux originaux. Dans le chapitre 4, nous allons montrer nos résultats sur l'étude de l'ordre de charge des sels de Fabre. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie RPE à basse et haute résolution. Cette étude est motivée par les récents travaux de J. P. Pouget *et al* [67, 113] qui ont prédit une transition structurale à  $T < T_{CO}$  dans ces systèmes. Notre objectif est donc de détecter des signes de cette transition structurale. Dans le chapitre 5, nous allons présenter nos études RPE sur les défauts corrélés dans les chaînes de spins  $S = 1/2$ . L'objectif de ces études est de réaliser les premières oscillations de Rabi de solitons piégés dans les systèmes fortement corrélés pouvant offrir une nouvelle approche sur l'utilisation de spin-qubits.

# Chapitre 3

## Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos travaux originaux en commençant par décrire les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour étudier la transition d'ordre de charge dans les sels organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ , et  $\text{SbF}_6$ . Une première étude à basse fréquence a été réalisée à l'aide d'un simple spectromètre RPE fonctionnant en onde continue et à la fréquence fixe de 9.4 GHz. A hautes fréquences, un spectromètre RPE quasi-optique superhétérodyne opérant en onde continue à 120 GHz, 240 GHz et 336 GHz a été utilisé.

### 3.1 Les spectromètres RPE en onde continue

Nous avons utilisé deux spectromètres différents dont les caractéristiques seront développées dans des sections bien distinctes. Les mesures en bande X ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre RPE conventionnel de marque Bruker EMX qui se trouve à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) à Marseille. Le deuxième spectromètre fonctionnant à hautes fréquences se trouve, quant à lui, au National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) à Tallahassee en Floride.

#### 3.1.1 Le spectromètre RPE en bande X

Ce spectromètre RPE fonctionne à une fréquence fixe de 9.4 GHz et peut balayer en champ magnétique de façon continue entre -12 kOe à 12 kOe. Comme la plupart des spectromètres, il est composé des éléments suivants : une source de fréquence micro-onde, un guide d'onde, une cavité résonante, et un électro-aimant. La figure 3.1 illustre un tel spectromètre.

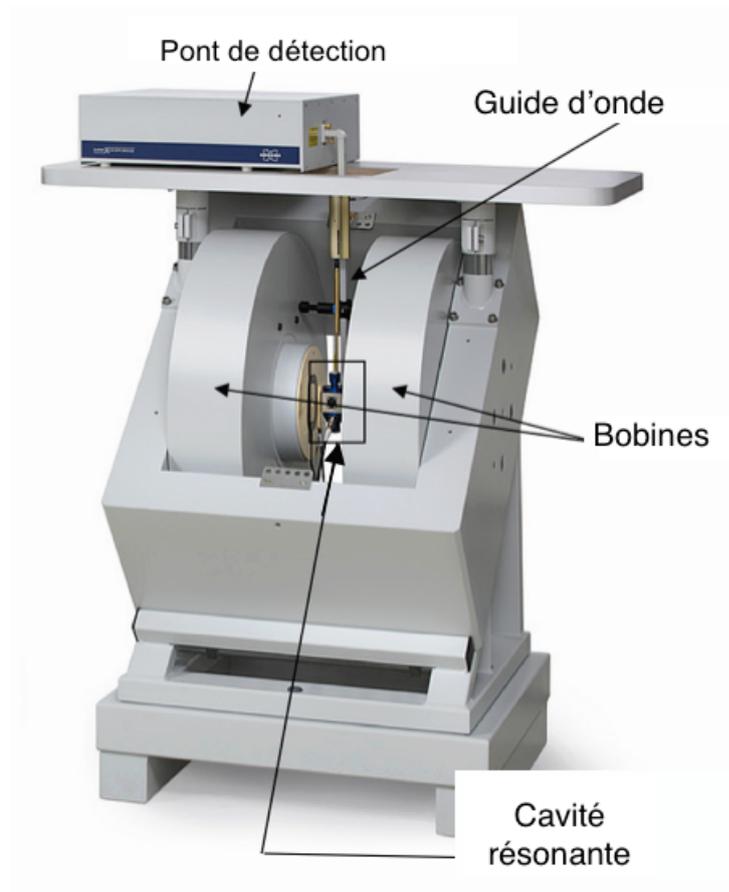


FIGURE 3.1 : Spectromètre RPE Bruker conventionnel. La source micro-onde se trouve dans le pont de détection.

L'échantillon est placé au centre d'une cavité résonante rectangulaire afin d'augmenter la sensibilité. Une telle cavité à micro-onde est représentée par une boîte métallique fortement conductrice avec des dimensions comparables à celle de la longueur d'onde, à l'intérieur de laquelle l'onde électromagnétique est stationnaire. Le facteur de qualité de cette cavité est défini par l'expression suivante :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie maximale stockée dans la cavité}}{\text{énergie perdue par cycle en perte diélectrique}} \quad (3.1)$$

La cavité que nous avons utilisée sur ce spectromètre est une cavité permettant d'obtenir un mode perpendiculaire  $TE_{102}$  dont la fréquence de résonance est de 9.4 GHz.

La figure 3.2 représente la géométrie de la cavité rectangulaire utilisée avec ce spectromètre. Au centre de la cavité, la composante électrique de l'onde est nulle alors que sa composante magnétique est maximale.

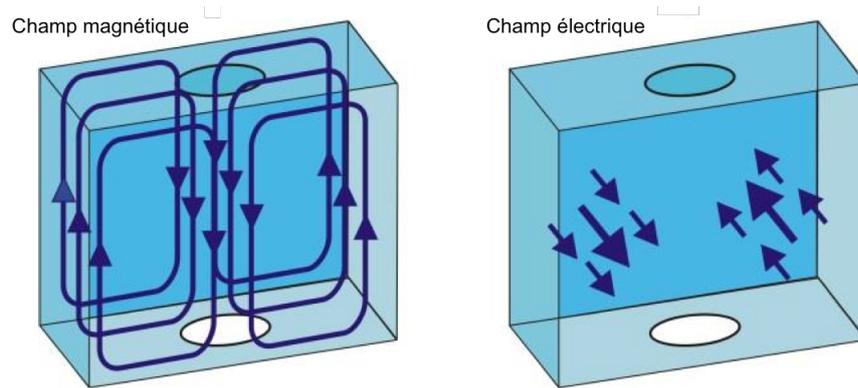


FIGURE 3.2 : Cavité rectangulaire en bande X. Sur la figure de gauche, les flèches représentent le champ magnétique. Sur la figure de droite, les flèches représentent le champ électrique.

Le principe de fonctionnement d'un tel spectromètre est décrit comme suit : la source micro-onde stable issue d'une diode Gunn émet une onde électromagnétique, dite onde hyperfr equance, qui est dirigée vers un guide d'onde. Ce guide d'onde est directement reli e à la cavité résonante dont la géométrie a déjà été discutée plus haut par l'intermédiaire d'un système mécanique de type iris qui sert d'adaptateur d'impédance (voir figure 3.3). Lorsque le couplage est dit critique, la cavité emmagasine de l'énergie et il n'y a plus d'onde réfléchie à l'entrée de la cavité. A la résonance, l'échantillon absorbe une partie de l'énergie présente dans la cavité et le couplage critique est rompu.

Il est également possible d'assimiler une cavité résonante à un circuit RLC dont la fréquence de résonance est donnée par :

$$\nu_{res} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0C}} \quad (3.2)$$

où  $L_0$  et  $C$  sont respectivement l'inductance et la capacité et dont l'impédance d'entrée, lorsque la cavité est vide, est définie par :

$$\mathcal{Z}(\omega) = R + jL_0\omega - j\frac{1}{C\omega} \quad (3.3)$$

où  $R$  est la résistance. A la résonance, l'échantillon absorbe une partie de l'énergie présente dans la cavité, l'impédance est modifiée et, comme nous l'avons déjà mentionné, le couplage critique est rompu. La résonance paramagnétique d'une substance de susceptibilité complexe  $\chi = \chi' - j\chi''$  change l'inductance  $L_0$  du circuit RLC [114] :

$$L = L_0(1 + \eta_0\chi) \quad (3.4)$$

où  $\eta_0$  représente le taux de remplissage de l'échantillon. L'impédance définie par l'expression (3.3) devient donc :

$$\mathcal{Z}(\omega) = R + jL_0 \left( \frac{\omega^2 - \omega_r^2}{\omega} \right) + jL_0\omega\eta_0\chi \quad (3.5)$$

En remplaçant l'expression de  $\chi$  dans l'équation précédente, la représentation complexe de l'impédance s'écrit :

$$\mathcal{Z}(\omega) = R + j \left[ L_0 \left( \frac{\omega^2 - \omega_r^2}{\omega} \right) + L_0\omega\eta_0\chi' \right] + L_0\omega\eta_0\chi'' \quad (3.6)$$

Nous remarquons lors de la résonance, qu'un terme proportionnel à  $\chi''$  s'ajoute à l'impédance (terme résistif), et qu'un terme proportionnel à  $\chi'$  change la fréquence propre de la cavité (terme réactif). Un décalage dû à  $\chi'$  fait apparaître un déphasage  $\phi$  de l'onde électromagnétique par rapport au signal de référence (issu du bras de référence) du détecteur synchrone. Le signal obtenu est donc la combinaison d'un signal en phase, aussi appelé signal d'absorption  $\chi''(\omega)$ , et d'un signal en déphasage appelé signal de dispersion  $\chi'(\omega)$ .

Or le signal observé lors d'une expérience RPE n'est autre que le signal d'absorption seul. Cela est dû à la présence d'un système d'asservissement (Automatic Frequency Control) de la source micro-onde, dont la fréquence suivra la fréquence propre de la cavité pendant la mesure. Enfin, dans le but d'augmenter la sensibilité au montage expérimental, on a recours à une détection synchrone. La détection synchrone (lock-in) permet de gagner en rapport signal/bruit. Le principe est de moduler sinusoidalement le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  à l'aide de deux bobines de modulation placées dans l'entre fer de l'électroaimant. Ainsi, tout autre bruit à une fréquence différente sera filtré et n'affectera pas le signal. Cette modulation, dont la fréquence est de l'ordre de 100 kHz, est de faible amplitude ( $h_{mod} \sim$  quelques mT) et vient s'ajouter au champ magnétique statique. Ces modulations sont suffisamment petites pour que le signal détecté soit la dérivée du spectre d'absorption en fonction du champ (voir figure 3.4).

Pour des mesures à basse température, un cryostat (tube en quartz) à flux d'hélium continu est utilisé. Avec ce type de cryostat et à l'aide d'un contrôleur de température de type ITC, il est possible d'atteindre une gamme de températures stables allant de la température ambiante jusqu'à 4.2 K environ.

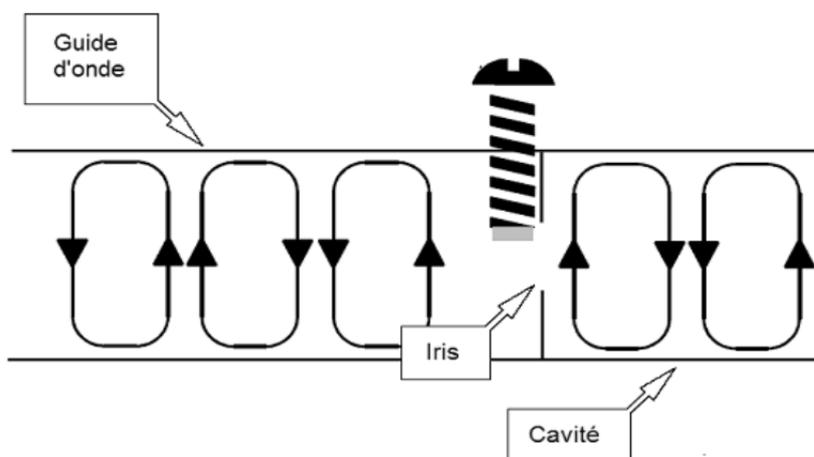


FIGURE 3.3 : Schéma de couplage entre le guide d'onde et la cavité résonante.

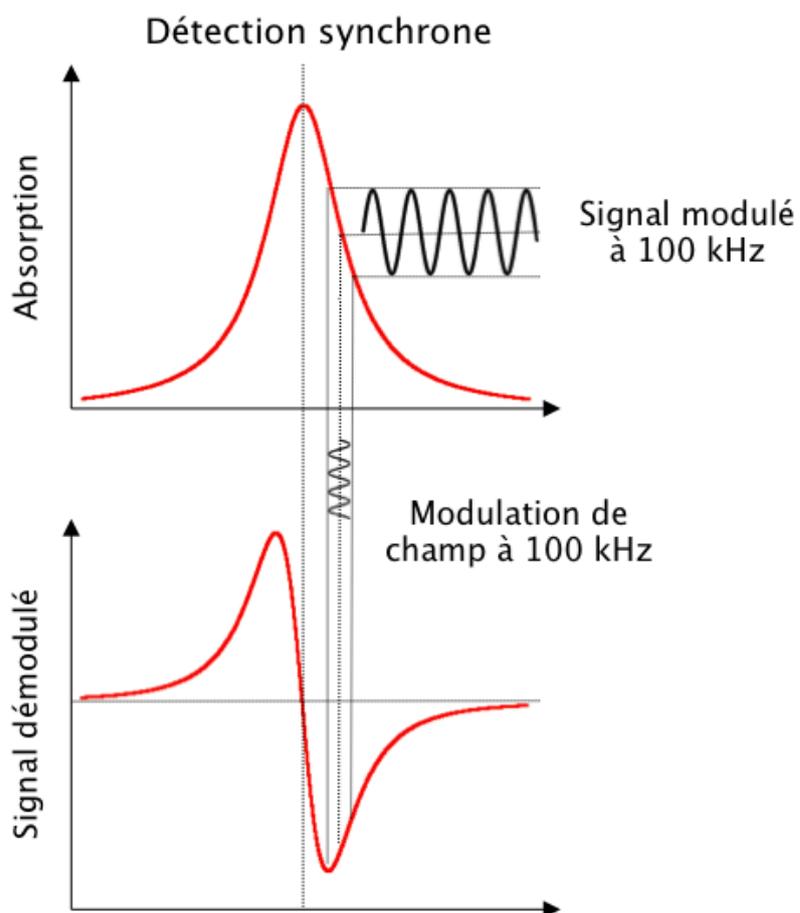


FIGURE 3.4 : Signal d'absorption détecté et effet du champ de modulation de faible amplitude afin d'obtenir la dérivée de l'absorption.

L'une des pièces importantes d'un spectromètre RPE conventionnel est le pont de détection (Figure 3.5).

La source micro-onde (A) émet des ondes électromagnétiques de fréquence micro-onde  $\nu$  intense (voir figure 3.5) en direction d'un atténuateur (B) qui permet d'atténuer la puissance micro-onde. Un circulateur (C) est placé à la sortie de l'atténuateur et permet de transmettre une partie de la puissance micro-onde à la cavité (D). A la résonance, une partie de la puissance est réfléchie puis est envoyée en direction d'une diode de détection (E) appelée : *diode Schottky*. La diode Schottky est préalablement polarisée via le bras de référence (F) de façon à ne fonctionner que dans le régime linéaire et non pas dans le régime quadratique.

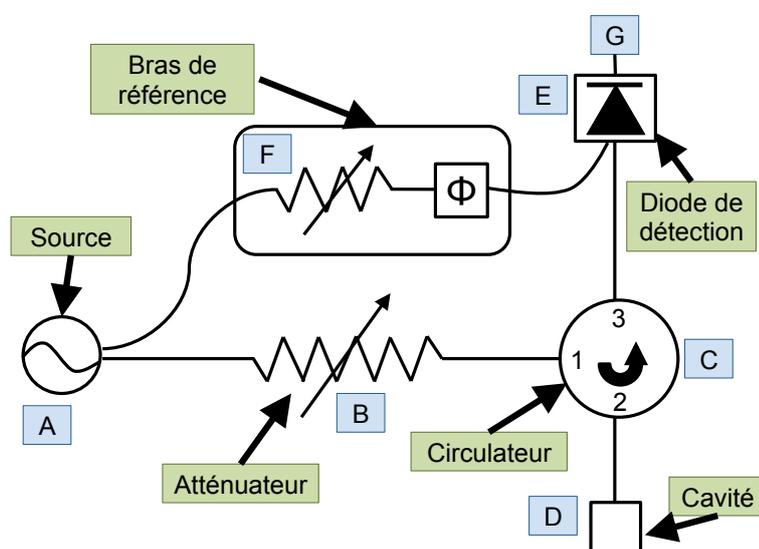


FIGURE 3.5 : Représentation schématique du pont de détection pour les spectromètres RPE conventionnels.

### 3.1.2 Le spectromètre RPE hautes fréquences

La spectroscopie RPE joue un rôle croissant dans le domaine de la recherche, que ce soit pour la physique du solide, la chimie moléculaire et la biologie. Une des raisons principales d'utilisation des champs magnétiques élevés repose sur l'augmentation de la résolution spectrale quand on augmente le champ magnétique et la fréquence d'excitation micro-onde.

En 2004, Johan van Tol, Louis-Claude Brunel et Richard Wylde ont collaboré afin de construire un spectromètre RPE fonctionnant à hautes fréquences avec des techniques quasi-optiques (voir figure 3.6). Ce spectromètre se trouve au National High Magnetic Field Laboratory à Tallahassee en Floride [115, 116]. Il est composé de :

Une bobine supraconductrice, des sources micro-onde, un pont quasi-optique multi-fréquences, un guide d'onde ondulé, un porte-échantillon, une diode Schottky mixeur/détecteur, un amplificateur à faible bruit, un mixeur 6 GHz, un amplificateur Lock-in, une modulation de champ, un système de contrôle de la température.

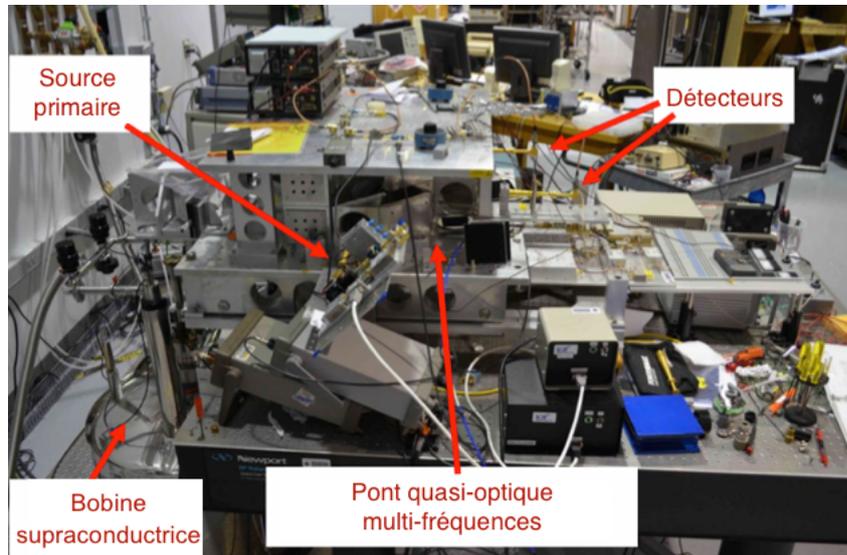


FIGURE 3.6 : Spectromètre RPE hautes fréquences superhétérodyne quasi-optique du National High Magnetic Field Laboratory.

La bobine supraconductrice, de marque Oxford, est capable de balayer en champ entre -12.5 Tesla et 12.5 Tesla, et est équipée d'un cryostat à flux d'hélium permettant de mesurer les spectres sur une gamme de température allant de 3 K à 300 K. L'excitation quasi-optique est produite à l'aide d'une diode Gunn qui génère des micro-ondes. Ce spectromètre est capable de fonctionner aux fréquences de 120 GHz et 240 GHz en utilisant un doubleur et 336 GHz en utilisant un tripleur (Radiometer Physics GmbH).

Le pont multi-fréquences, les éléments quasi-optiques, ainsi que le guide d'onde ondulé ont été fabriqués par Thomas Keating, Ltd. Le spectromètre est basé sur une méthode de détection superhétérodyne où une source est utilisée comme signal source et une seconde comme oscillateur local (LO) correspondant à une fréquence de référence.

A partir de cônes ondulés, la radiation entre dans le pont d'onde millimétrique quasi-optique multi-fréquences (pointillé sur la figure 3.7). L'onde passe par un atténuateur variable (0-30 dB) et un circulateur consistant en un rotateur de Faraday positionné entre une paire de polariseurs en grille. Un interféromètre Martin-Puplett [117] est placé entre la sortie du circulateur et l'échantillon. Cet interféromètre sert à convertir la polarisation de l'onde d'excitation. Il divise essentiellement le faisceau polarisé linéairement entrant en deux faisceaux polarisés  $\pm 45^\circ$  et les recombine avec un décalage de phase variable. Le faisceau entrant polarisé linéairement peut donc être converti dans une polarisation

circulaire (droite ou gauche) ou dans une polarisation linéaire perpendiculaire. Dans la géométrie utilisée ici, les ondes millimétriques se déplacent le long de la direction du champ magnétique statique et pour un système de spin  $S = 1/2$ , l'utilisation de la polarisation circulaire appropriée se traduit par l'absorption la plus forte.

La figure 3.7 montre de façon schématique le fonctionnement d'un tel spectromètre.

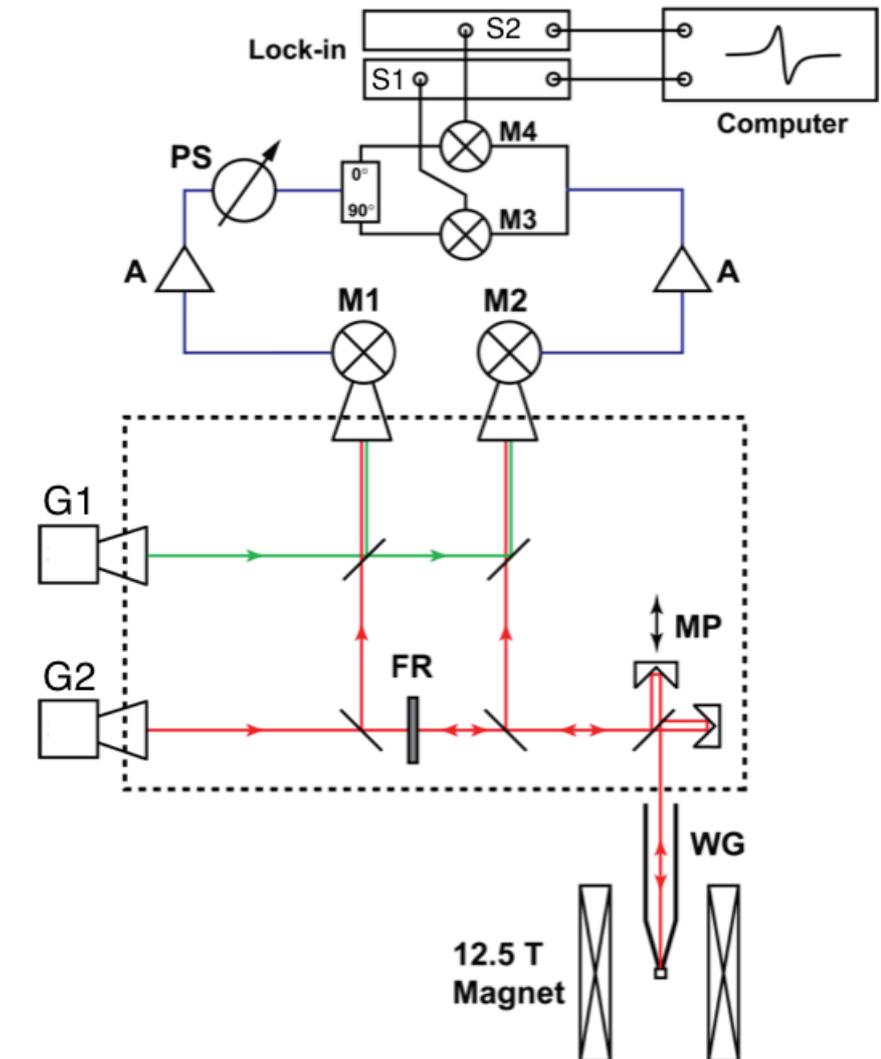


FIGURE 3.7 : Schéma du spectromètre RPE quasi-optique fonctionnant à hautes fréquences.  $G_1$  : Diode gunn LO,  $G_2$  : Diode gunn signal source, FR : Rotateur de Faraday, MP : Interféromètre Martin-Puplett,  $S_1$  et  $S_2$  : sortie du signal en quadrature,  $M_1$  et  $M_2$  : Diode Schottky/Mixeur,  $M_3$  et  $M_4$  : Mixeur 6 GHz, PS : phase shift [115].

La radiation de retour est séparée en deux composantes par un polariseur en grille. Le faisceau polarisé parallèlement retourne au circulateur et est dirigé vers la diode Schottky/Mixeur  $M_1$ . Le faisceau polarisé perpendiculairement est lui dirigé vers la diode Schottky/Mixeur  $M_2$ .

Un autre faisceau provenant du LO (diode  $G_1$  sur la figure 3.7) est directement dirigé vers les deux diodes Schottky  $M_1$  et  $M_2$ . Cette deuxième diode Gunn opère à 6 GHz en dessous de la source d'excitation (114 GHz, 234 GHz et 330 GHz). La fréquence de l'oscillateur local  $f_{LO}$  et la fréquence d'excitation  $f_{ex}$  sont mixées aux détecteurs et donnent trois composantes hautes fréquences ( $f_{ex}+f_{LO}$ ,  $2f_{ex}$  et  $2f_{LO}$ ) et une à basse fréquence ( $f_{ex}-f_{LO}$ ). Les composantes hautes fréquences sont filtrées et seule la composante basse fréquence est enregistrée (appelée fréquence intermédiaire  $f_{I.F}$ ). Les signaux résultants à 6 GHz sont amplifiés par un amplificateur bas bruit et détectés à l'aide des diodes  $M_3$  et  $M_4$ .

## 3.2 Théorie de la RPE pulsée

Dans cette section, nous allons présenter le principe de la RPE pulsée, ainsi que le spectromètre que nous avons utilisé durant nos études.

Avant tout, pour bien comprendre la RPE pulsée, il faut comprendre la nature de l'équilibre des spins d'électrons dans un champ magnétique statique avant le comportement des spins pendant et après une impulsion de micro-ondes. Tous les électrons ont la propriété intrinsèque de spin, ce qui donne lieu à un moment magnétique. Quand un spin de l'électron (par exemple  $S = 1/2$ ) est placé dans un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , un couple est exercé sur le spin, provoquant la précession de son moment magnétique autour du champ magnétique statique comme une toupie autour du champ gravitationnel. La fréquence angulaire de cette précession est, comme nous l'avons vu précédemment, appelée fréquence de Larmor.

Maintenant, si nous considérons un grand nombre de spins  $S = 1/2$  en précession autour du champ magnétique statique aligné suivant la direction  $z$ , chaque spin de l'électron assumera l'un des deux états quantiques, soit aligné parallèlement à  $\mathbf{H}$  (nombre quantique  $m_s = -1/2$ ), soit antiparallèlement (nombre quantique  $m_s = 1/2$ ). L'état parallèle a une énergie inférieure, à l'équilibre thermique; un "sur plus" de spins d'électrons est présent dans l'état parallèle selon la distribution de Boltzmann. On obtient ainsi une aimantation nette le long de l'orientation  $+z$ .

Pour perturber l'équilibre thermique, nous avons besoin d'un champ micro-onde  $\mathbf{h}_{mw}$ . En outre, les bobines de détection doivent se trouver dans le plan  $xy$  de sorte que les effets magnétiques de l'échantillon, après perturbation de l'équilibre, ne soient pas masqués par le champ magnétique statique qui est lui dirigé suivant l'axe  $z$ . Ainsi, seule l'aimantation transverse, ou aimantation ayant une composante  $xy$ , donnera un signal. Typiquement  $\mathbf{h}_{mw}$  est très inférieur à  $\mathbf{H}$  et l'idée des expériences RPE impulsives réside dans la manipulation de l'aimantation par impulsions  $\mathbf{h}_{mw}$ , puis la détection ultérieure du comportement magnétique lors de son retour à l'équilibre.

Les impulsions sont souvent désignées par leurs orientations suivant l'axe des  $z$ , et les plus

couramment employées sont  $\pi/2$  et  $\pi$ . Une impulsion  $\pi/2$  permet de basculer l'aimantation dans le plan  $xy$ , et est également appelée impulsion de saturation car l'aimantation le long de l'axe  $z$  tend vers zéro (la différence de population entre les états parallèles et antiparallèles tend vers une valeur nulle). Une impulsion  $\pi$ , aussi appelée impulsion d'inversion, échange les populations des états quantiques (voir figure 3.8). L'utilité d'une impulsion  $\pi$  sera rendue évidente par la suite.

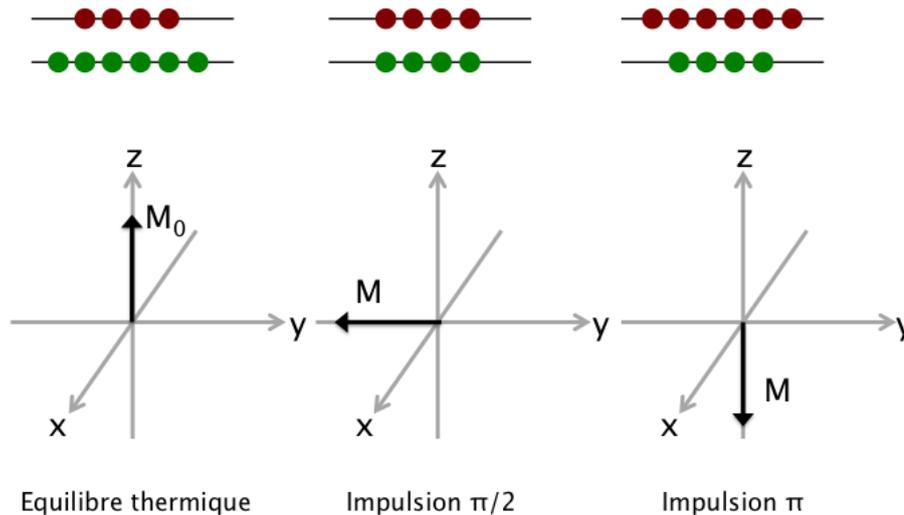


FIGURE 3.8 : Orientation de l'aimantation en fonction des pulses appliqués.

Après une impulsion micro-onde intense, l'aimantation va interagir avec son environnement et revenir à l'équilibre. Ce processus est appelé relaxation, et est caractérisé par deux constantes de temps,  $T_1$  et  $T_2$ . Pour représenter la relaxation, les mouvements des moments magnétiques de spin et de l'aimantation résultante peuvent être dessinés dans un repère  $xyz$  fixe (appelé repère du laboratoire). Cependant, les mouvements étant complexes notamment à cause du mouvement angulaire, il peut être utile d'utiliser pour simplifier les choses un autre repère  $XYZ$  appelé repère tournant qui, comme son nom l'indique, tourne avec une fréquence égale à la fréquence micro-onde. Ceci a pour effet d'annuler (pour l'observateur dans ce repère) les mouvements angulaires. A l'arrêt de l'excitation micro-onde, l'aimantation résultante écartée de sa position d'origine revient à l'équilibre. Comme nous l'avons mentionné plus haut, on distingue deux temps de relaxation : le temps  $T_1$  (temps de relaxation longitudinal le long de l'axe parallèle à  $\mathbf{H}$ ) et le temps  $T_2$  (temps de relaxation transversal le long de l'axe  $Y$  ou  $X$ ). Lors de la relaxation, la projection sur l'axe  $z$  de  $M_z$  augmente de sa valeur minimale à sa valeur d'origine  $M_0$ . Sur l'axe  $X$ ,  $M_x$  diminue de sa valeur maximale vers sa valeur nulle. Ceci est appelé précession libre (Free Induction Decay), qui code le spectre dans le domaine fréquentiel. On peut

se demander pourquoi différencier les deux temps de relaxation puisqu'ils semblent varier d'une façon inversement proportionnelle l'un par rapport à l'autre. Quand  $M_z$  augmente,  $M_x$  diminue.

La figure 3.9 montre une séquence d'impulsion permettant de générer une telle FID.

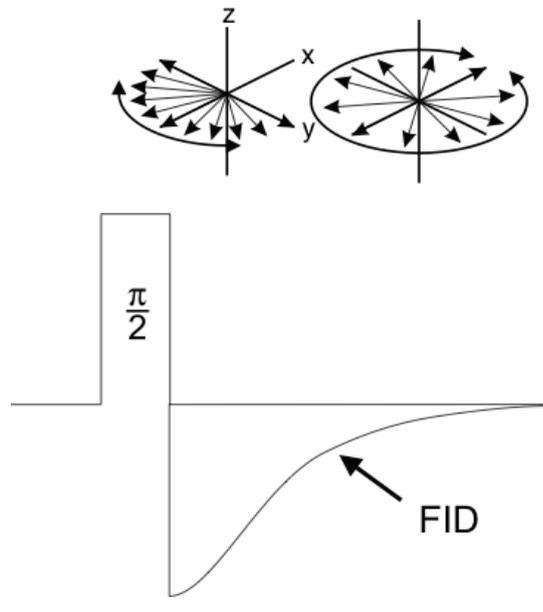


FIGURE 3.9 : Evolution de l'aimantation après une impulsion  $\pi/2$  illustrant la formation d'une FID avec une défocalisation.

### 3.3 Les temps de relaxation

Nous avons introduit deux temps caractéristiques,  $T_1$  et  $T_2$ , respectivement appelés temps de relaxation spin-réseau et temps de relaxation spin-spin définis par les équations de Bloch. Nous allons maintenant les présenter plus en détails.

#### 3.3.1 Le temps de relaxation spin-réseau $T_1$

Le temps de relaxation  $T_1$  correspond au retour à l'équilibre thermique de la composante longitudinale  $M_z$  après l'application d'une impulsion  $\pi$  décrite dans la figure 3.8. A la suppression du champ micro-onde, l'aimantation résultante revient vers sa position d'équilibre. Le retour de  $M_z$  à sa valeur de départ  $M_0$  est exponentiel et est décrit par l'équation suivante :

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.7)$$

### 3.3.2 Le temps de relaxation spin-spin $T_2$

En revanche, le retour à l'équilibre des composantes transverses  $M_x$  et  $M_y$  impliquent que ces deux aimantations redeviennent égales à zéro. Ceci implique donc un retour à une équi-répartition qui ne nécessite pas de changement d'énergie du système. Ce processus est appelé relaxation spin-spin et est défini par une constante de temps  $T_2$ . Le retour de  $M_x$  et  $M_y$  à leur valeur initiale, est décrit par l'équation suivante :

$$M_i(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (3.8)$$

avec  $i = x, y$ .

Donc, l'intérêt de faire de la RPE pulsée est la génération d'impulsions micro-ondes de formes appropriées. Dans ce type de mesure, les paramètres importants sont la puissance de l'impulsion, la précision du temps pendant lequel chaque impulsion est activée, et les intervalles entre les impulsions. La forme de l'impulsion en soi est moins importante.

Typiquement, chaque impulsion dure des dizaines voire des centaines de nanosecondes. Les difficultés dans la réalisation de courtes impulsions expliquent pourquoi les techniques RPE pulsées ont pris plus de temps à se développer. Comme pour la RPE en onde continue, la source micro-onde stable est émise à partir d'une diode Gunn. Aucune modulation de champ n'est nécessaire pour la détection, mais le même spectromètre RPE peut être utilisé pour une étude en onde continue.

## 3.4 Echo de spin

Nous venons de voir qu'une impulsion micro-onde produit un signal qui décroît (FID). Si la raie RPE est inhomogène et large, la décroissance de la FID sera trop rapide et il ne sera pas possible de mesurer le temps de relaxation  $T_2$ . Il convient donc d'utiliser d'autres séquences d'impulsion. L'une des propriétés intéressantes des moments magnétiques est qu'ils peuvent être refocalisés à l'aide d'une seconde impulsion. Un écho de spin apparaît. L'écho de spin le plus connu est l'écho de Hahn découvert en 1950 [118].

La figure 3.10 montre la séquence d'un écho de spin. L'aimantation de l'échantillon, initialement alignée suivant la direction  $z$ , est tout d'abord basculée dans le plan  $xy$  par l'application d'une impulsion  $\pi/2$ . Les moments magnétiques se déphasent rapidement à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique. Une seconde impulsion  $\pi$  permet de refocaliser les moments magnétiques qui forment un écho de spin.

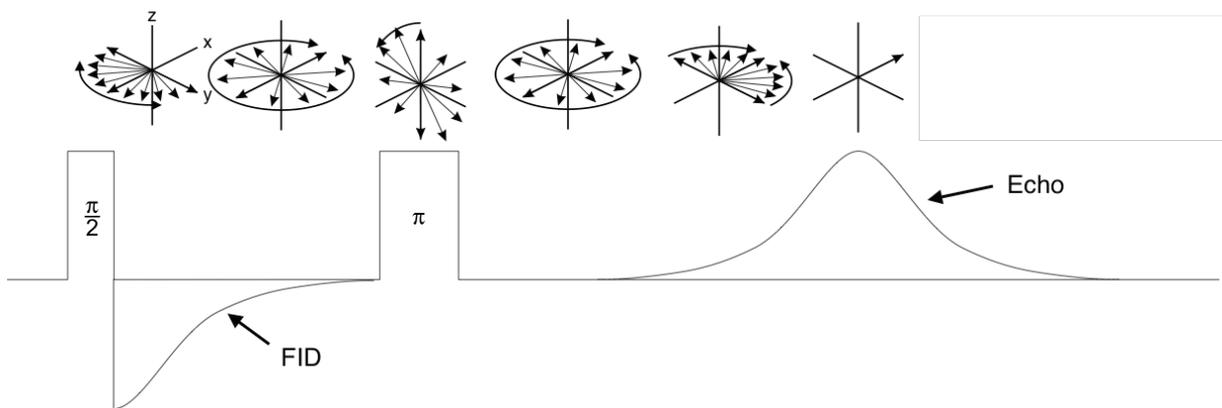


FIGURE 3.10 : Evolution de l'aimantation au cours d'une séquence d'écho de spin à deux impulsions.

### 3.5 Spectromètre RPE pulsée et séquences d'impulsions réalisées

Les études par RPE pulsée ont été effectuées au laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP) de Marseille, sur un spectromètre de marque commerciale Bruker ELEXSYS E580. Ce spectromètre fonctionne en bande X.

L'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique statique est contrôlée par un goniomètre identique à celui utilisé en onde continue.

Pour toutes les mesures pulsées réalisées en résonance, nous avons orienté l'échantillon de telle sorte que l'axe  $\mathbf{a}$  du cristal soit dirigé parallèlement au champ micro-onde  $\mathbf{h}_{mw}$ . La gamme de température est comprise entre 1.5 K et 300 K.

La première séquence d'impulsions que nous avons utilisée est schématisée sur la Figure 3.11. Elle consiste en l'application d'une impulsion pour faire basculer l'aimantation dans le plan transverse. Pour ce faire, nous avons appliqué une impulsion micro-onde pendant un temps noté  $t_p$ . Afin de trouver le temps nécessaire pour basculer l'aimantation d'un angle  $\pi/2$ , nous avons répété cette séquence en augmentant le temps d'impulsion jusqu'à obtenir la valeur maximale de l'aimantation  $M_0$  juste après  $t_d$  ( $\sim 80$  ns). La durée de l'impulsion micro-onde est trouvée égale à 16 ns et le nombre de répétition est fixé à 1000. Le temps d'attente entre chaque acquisition est d'une centaine de micro-secondes. Contrairement à l'exemple montré dans la figure 3.9, dans nos systèmes l'aimantation ne se défocalise pas après l'impulsion mais sa valeur suivant le plan transverse diminue.

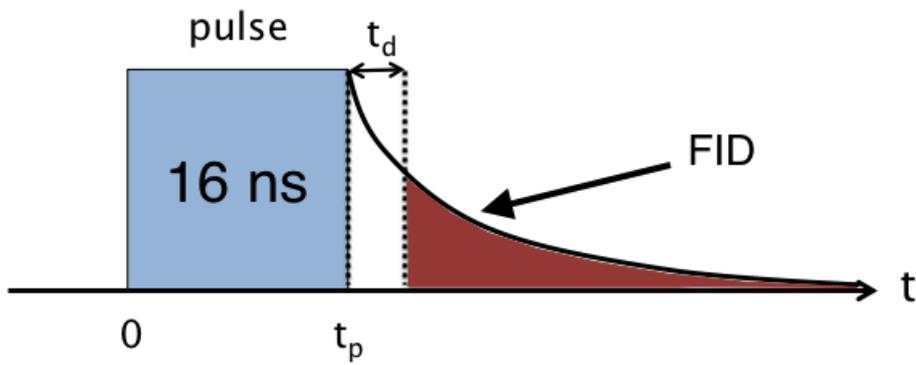


FIGURE 3.11 : Représentation schématique d'une impulsion permettant d'obtenir une simple FID. Le temps  $t_p$  correspond à la durée de l'impulsion, ici égale à 16 ns pour basculer l'aimantation d'un angle  $\pi/2$ .  $t_d$  est le temps dit mort pendant lequel nous ne pouvons pas détecter de signal.

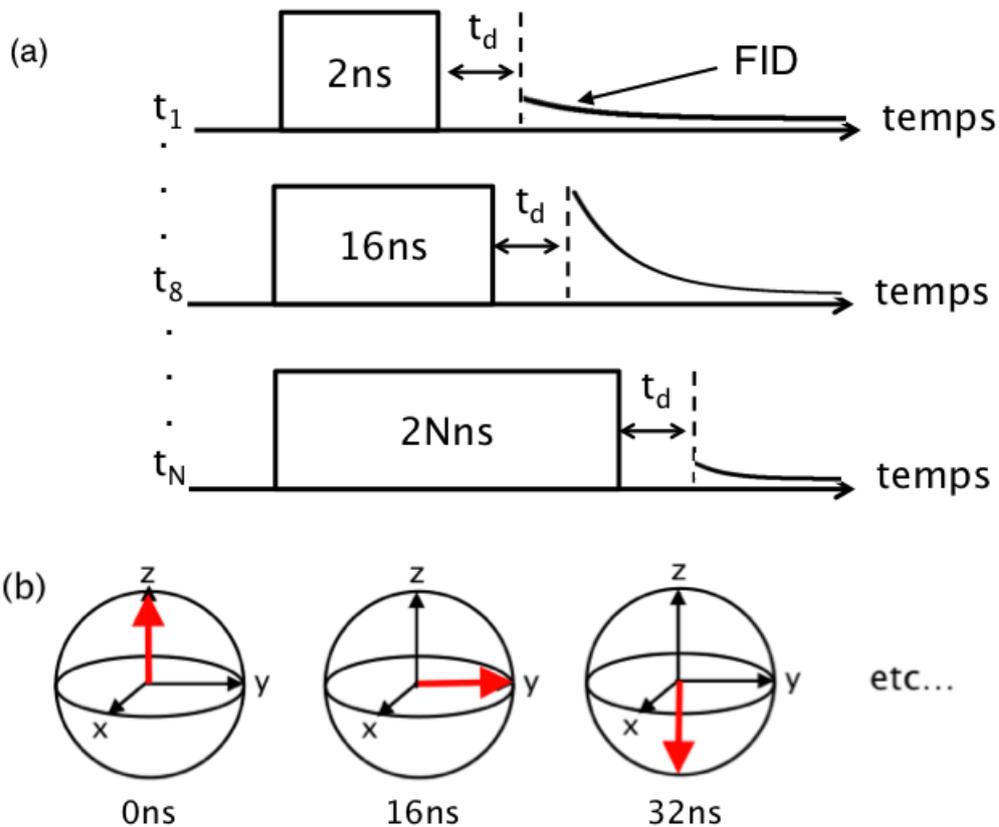


FIGURE 3.12 : (a) Exemple d'une série d'impulsions que nous avons réalisée pour obtenir des oscillations de Rabi. (b) Représentation de l'aimantation (flèches rouges) dans la sphère de Bloch en fonction du temps de l'impulsion appliquée.

Comme nous allons le montrer dans le chapitre 5, nous avons réalisé des mesures d'oscillations de Rabi. La définition des oscillations de Rabi sera présentée dans le chapitre 5. Nous allons ici présenter uniquement la séquence d'impulsions que nous avons utilisée durant nos mesures en RPE pulsée et qui est basée sur la méthode de la FID.

La figure 3.12 montre de façon schématique un exemple de séquence d'impulsions que nous avons utilisée. Elle est constituée d'une série d'impulsions de temps  $t_N$  correspondant chacune à un basculement de l'aimantation. La première impulsion que nous avons appliquée est de 2 ns. Cette séquence d'impulsions est répétée, en augmentant le temps  $t_N$  de 2 ns. Après chaque impulsion, on relève la valeur de l'aimantation et on laisse le système relaxer librement.

On observe ainsi des oscillations de Rabi qui disparaissent au bout d'un certain temps appelé temps de décohérence. Dans nos expériences, les oscillations de Rabi sont obtenues par l'intégration de 1000 FID.

## 3.6 Techniques expérimentales

### 3.6.1 Echantillons

Les cristaux de  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$  et  $\text{PF}_6$  ont été préparés à l'aide d'une technique électrochimique [119] et ont une forme d'aiguille avec des dimensions maximales de  $2 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  (voir figure 3.13).

Dans la plupart des expériences, les échantillons sont placés sur une tige en quartz de sorte que l'axe  $\mathbf{a}$  soit aligné parallèlement à la direction du champ micro-onde  $\mathbf{h}_{mw}$ , correspondant à l'axe de rotation. Une petite quantité de DPPH est utilisée afin de calibrer le champ avec une meilleure précision.

Pour étudier l'anisotropie de nos composés, le porte-échantillon est relié à un goniomètre ayant une précision de  $0.25^\circ$  pour les mesures en bande X. A hautes fréquences, le goniomètre utilisé est formé de deux tiges reliées entre elles par une paire de roues dentées et a une précision de  $1^\circ$ . Ce dispositif permet de réaliser une rotation de l'échantillon dans le plan horizontal [115].

Afin d'analyser nos résultats expérimentaux, nous avons introduit un système de coordonnées orthogonales ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ ) de telle sorte que  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  représentent les axes principaux du facteur  $g$ .

Nous choisissons l'axe  $\mathbf{a}^*$  de notre système comme étant parallèle à l'axe du cristal le plus long en accord avec une précédente étude réalisée par S. Yasin *et al* [104]. De plus, nous supposons que l'axe  $\mathbf{a}^*$  est dirigé suivant l'axe cristallographique  $\mathbf{a}$  (défini dans la figure

2.2). Dans une telle configuration, nous avons sondé les propriétés magnétiques de nos matériaux dans le plan perpendiculaire à l'axe  $\mathbf{a}^*$  dénoté  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ .

On note que les axes  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  ne sont pas fixés par les éléments de symétrie du groupe d'espace de nos cristaux.

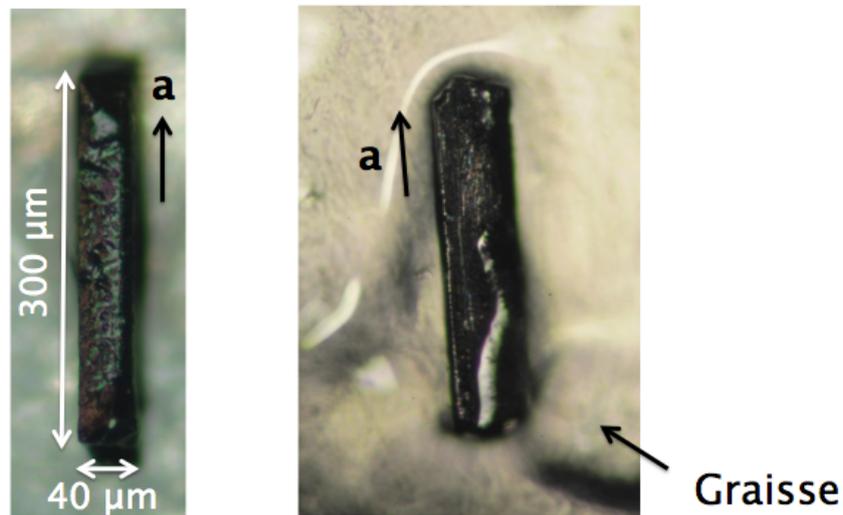


FIGURE 3.13 : Exemples d'échantillons utilisés durant nos expériences par RPE.

Les figures 3.14 et 3.15 montrent une représentation schématique de la position des cristaux sur le porte-échantillon. Lorsque l'échantillon est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}^*$ , l'angle  $\theta$  est défini comme l'angle entre le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{b}^*$ . Lorsque l'échantillon est tourné dans le plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$ , l'angle  $\theta$  est défini comme l'angle entre le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{a}^*$ .

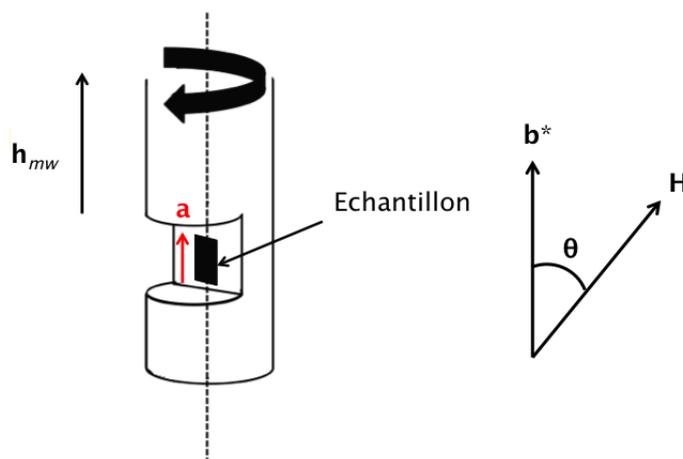


FIGURE 3.14 : Représentation schématique de l'orientation de l'échantillon sur le porte-échantillon lorsque le champ statique  $\mathbf{H}$  est appliqué dans la plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ .

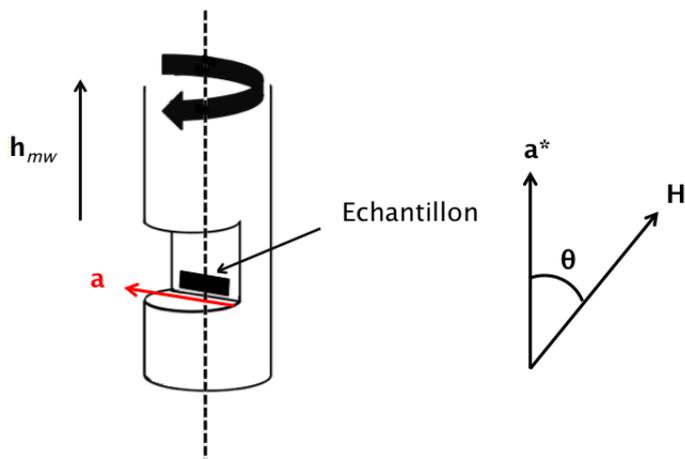


FIGURE 3.15 : Représentation schématique de l'orientation de l'échantillon sur le porte-échantillon lorsque le champ statique  $\mathbf{H}$  est appliqué dans le plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$ .

### 3.6.2 Difficultés rencontrées

#### Détériorations des échantillons et choix du collage :

Durant nos expériences par RPE, nous avons rencontré deux difficultés majeures. La première provient directement de la manipulation des échantillons. En effet, ceux-ci présentent une extrême fragilité mécanique ce qui les rend difficiles à manipuler lors de la phase de collage sur le porte échantillon.

Nous nous sommes également rendu compte que nos échantillons avaient tendance à se détériorer après une première étude à basse température. A notre avis, le collage des échantillons avec la graisse apiezon amène des contraintes supplémentaires. En effet, nous avons observé que lors d'une deuxième série de mesures à basse température et sur un même échantillon, le facteur  $g$  devenait presque isotrope. L'application d'une quantité de graisse apiezon "normale", qui est utilisée avec les échantillons inorganiques, combinée avec l'extrême fragilité de nos cristaux  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  est très certainement responsable de cette détérioration. Pour vérifier l'effet de la graisse apiezon sur le signal RPE observé, nous avons réalisé une fixation d'échantillon plus sophistiquée qu'un simple collage par apiezon. Pour cela, un cristal de  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  a été placé, sans collage, dans un tube capillaire de 1 mm de diamètre et de longueur d'environ 10 mm. Ce tube a ensuite été glissé dans un trou percé dans un porte-échantillon en plexiglas (voir figure 3.16). Ce montage, dans lequel l'échantillon est libre, nous a permis de réaliser un nombre important de mesures (jusqu'à 5-7) en fonction de l'angle  $\theta$  et en température (4-300 K) sur le même cristal

et sans aucune variation de spectres observés. Une étude de comparaison a ensuite été menée entre les données RPE obtenues pour un échantillon collé de différentes façons et un échantillon libre et ce pour toutes les expériences présentées dans cette thèse (RPE en onde continue en bande X et à hautes fréquences, RPE pulsée en bande X).

Par conséquent, dans la plupart de nos expériences nous avons établi un protocole expérimental tel que :

- Pour chaque mesure à basse température, choisir un nouvel échantillon de petite taille ( de l'ordre de  $2 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  pour la bande X) ;
- Fixer le cristal sur le porte échantillon avec une petite quantité de graisse, en appliquant celle-ci sur maximum 50% de la surface du cristal ;

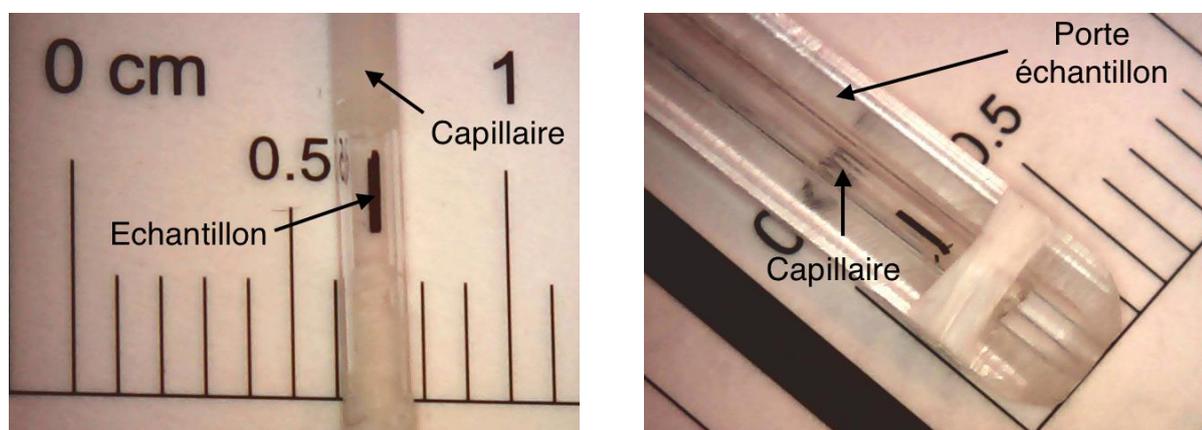


FIGURE 3.16 : Photos du montage expérimental d'un simple cristal de  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . (Gauche) L'échantillon est placé sans collage dans un tube capillaire. (Droite) Le tube capillaire est glissé dans un trou percé dans un porte échantillon en plexiglas. L'unité de la règle graduée est le centimètre.

Ce protocole nous a permis d'obtenir des spectres RPE sur des cristaux fixés (collés) identiques à ceux obtenus lorsque l'échantillon était libre. Grâce à cette méthode, nous avons obtenu une très bonne statistique de mesures RPE, puisque un très grand nombre d'échantillons a été exploré dans ce travail de thèse.

Nous estimons qu'entre 40 et 50 échantillons ont été utilisés pour nos mesures en bande X et environ une vingtaine dans les expériences à hautes fréquences.

### Taille de l'échantillon :

L'un des problèmes majeurs que nous avons rencontrés durant nos études à très hautes fréquences était lié aux effets de propagation de l'onde dans un échantillon étudié [120].

Pour une étude en bande X, la longueur d'onde de l'excitation est d'environ 3 cm et un

échantillon de taille typique  $2 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  peut être utilisé. Mais pour une fréquence d'excitation de 120 GHz, 240 GHz et 336 GHz les longueurs d'onde correspondantes sont de 2.5 mm, 1.25 mm et moins de 1 mm respectivement, ce qui est comparable avec les dimensions d'un cristal utilisé. Dans ces conditions, un cristal avec des facettes bien parallèles comme c'est le cas dans nos systèmes  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , devient un résonateur Fabry-Perot avec les conséquences qu'on voit très bien sur la figure 3.17.

Cette figure 3.17 montre un exemple de spectre d'absorption obtenu pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  à  $T = 12 \text{ K}$ . Nous pouvons observer que ce spectre a une forme assez particulière et présente une multitude de raies. C'est typiquement le genre de spectre qui nous a posé problème durant nos expériences à hautes fréquences et dans la majeure partie du temps nous nous sommes rendu compte que l'échantillon était trop volumineux après avoir réalisé une série de mesures à basses températures. Nous avons donc réalisé une étude détaillée de la taille des échantillons pour nos expériences à hautes fréquences afin d'éviter le plus possible ces effets. Nous pouvons conclure que l'utilisation de cristaux de taille typique de  $0.6 \times 0.05 \times 0.1 \text{ mm}^3$  est suffisant pour éviter les effets de propagation.

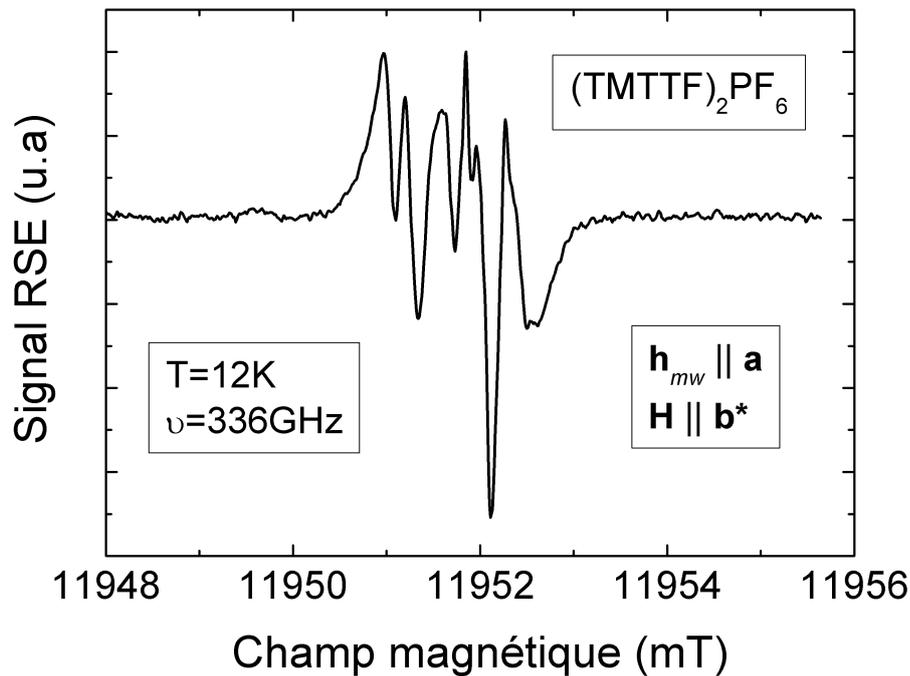


FIGURE 3.17 : Exemple de spectre RPE du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  obtenu à 336 GHz, à basse température et présentant des effets de propagation.

C'est pour toutes ces raisons qu'à hautes fréquences nous n'avons pas pu réaliser des études sur tous les composés à toutes les fréquences d'excitation.



# Chapitre 4

## Etude par RPE en onde continue de la transition d'ordre de charge

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats que nous avons obtenus sur l'étude de la transition d'ordre de charge des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$ . Nous nous intéressons principalement aux positions des raies RPE puisque l'étude de la largeur de raie a été réalisée par T. Nakamura [105] et a été récemment reprise par M. Dressel *et al* [109, 104].

Dans un premier temps, une étude cristallographique par rayons X a été réalisée afin de déterminer les coordonnées du plan qui a été pris comme référence. Dans un second temps, nous présentons une étude détaillée effectuée en température, en fréquence et pour plusieurs orientations du cristal dans le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ .

Motivés par les récents travaux de J. P. Pouget *et al* [113, 67] qui ont prédit une transition structurale à  $T < T_{CO}$ , nous proposons d'observer, pour la première fois, la modification de la structure cristallographique en utilisant la RPE à très hautes fréquences.

### 4.1 Etudes cristallographiques

Nous avons préalablement réalisé une étude cristallographique de nos composés à l'aide de la diffraction par rayons X. L'objectif de cette étude n'est pas de déterminer les positions atomiques qui sont accessibles dans de nombreuses publications, mais simplement de déterminer les coordonnées cristallographiques du plan correspondant à la plus grande face de notre échantillon (voir figure 4.1.a).

Cette face sera utilisée comme référence, et sera fixée sur le porte-échantillon lors de nos mesures RPE. Grâce à cette étude, les coordonnées du plan de référence que nous avons obtenu à l'aide des indices de Miller sont (0,-1,8).

Il est bien connu que la transition d'ordre de charge est rapidement détruite après l'irra-

diation de l'échantillon par les rayons X [67]. Nous avons donc pris soin de découper nos cristaux en deux petits fragments, un servant à l'étude par rayons X et l'autre servant aux mesures par RPE.

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante. En utilisant les coordonnées cristallographiques de notre structure, et en positionnant le plan de référence (0,-1,8) à l'aide d'un logiciel moléculaire 3D, nous avons pu mettre en évidence une relation d'angle entre les axes de la molécule de TMTTF notés  $\mathbf{c}_M$  (pour l'axe le plus long) et  $\mathbf{b}_M$  (pour l'axe le plus court) et le plan de référence. En effet, l'angle entre le plan de référence et l'axe  $\mathbf{c}_M$  est de  $45^\circ$ , il vaut également  $45^\circ$  entre le plan de référence et l'axe  $\mathbf{b}_M$ .

La figure 4.1.b montre un fragment de structure moléculaire du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  nous permettant d'observer la position du plan de référence par rapport aux axes de la molécule  $\mathbf{b}_M$  et  $\mathbf{c}_M$ .

Cette étude nous a également permis de nous rendre compte de l'absence de macles dans certains de nos matériaux, et nous avons ainsi pu sélectionner uniquement les cristaux de haute qualité. De plus, cette étude va nous permettre de comparer la position des axes de la molécule TMTTF avec les axes principaux du facteur g à température ambiante.

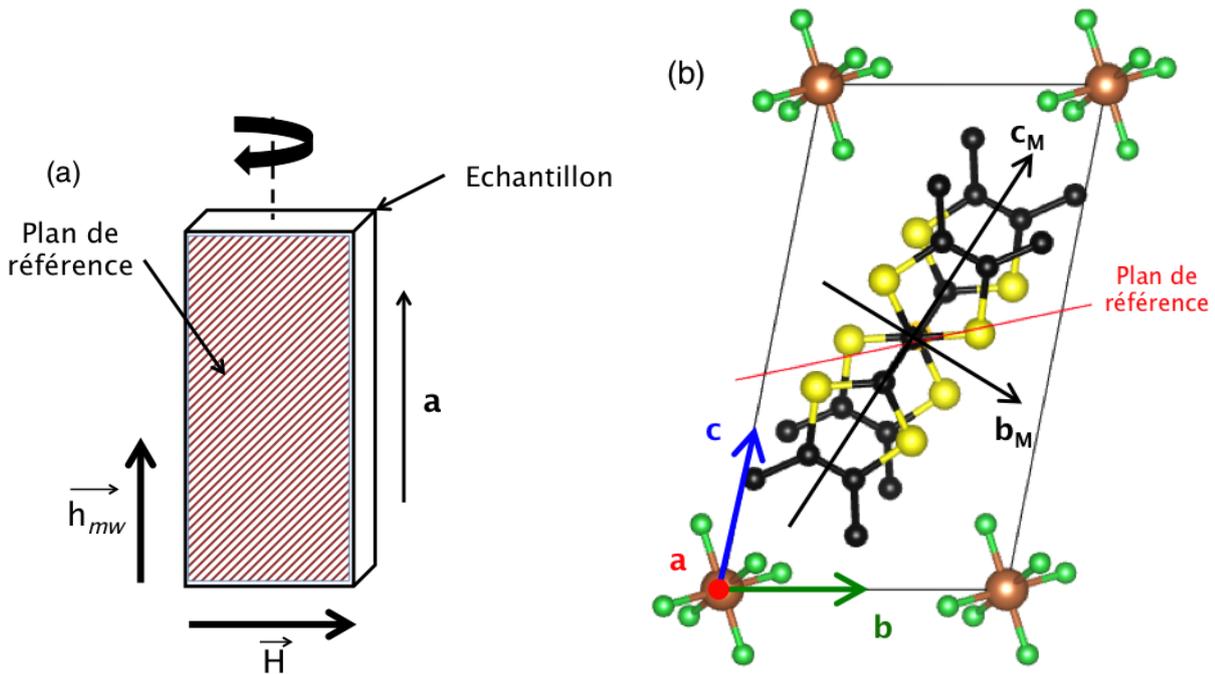


FIGURE 4.1 : (a) Schéma des cristaux utilisés montrant la face prise comme référence durant les mesures RPE. (b) Position du plan de référence et des axes  $\mathbf{c}_M$ ,  $\mathbf{b}_M$  dans la structure cristalline du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .

## 4.2 Approche numérique et ajustement numérique

Afin d'analyser et d'extraire au mieux les données issues des mesures RPE, nous avons dû réaliser un ajustement numérique des spectres.

Un exemple de raie RPE obtenue est montré dans la figure 4.2. Nous remarquons que ce signal d'absorption est de la forme d'une dérivée de lorentzienne dont la demi-largeur à mi-hauteur est reliée à la largeur de raie pic à pic par :  $\Gamma = \frac{\sqrt{3}}{2} \Delta H_{p-p}$ . Une telle lorentzienne peut donc être définie à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathcal{P}_{abs} = \frac{\Gamma}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \quad (4.1)$$

où  $H_{res}$  est le champ de résonance.

Or nous avons vu que le signal détecté est la dérivée du spectre d'absorption en fonction du champ. Finalement, l'expression numérique que nous avons utilisée est donnée par :

$$\frac{d\mathcal{P}_{abs}}{dH} = A_0 + A_1 \frac{d}{dH} \left[ \left( \frac{\Gamma}{(H - H_{res})^2 + \Gamma^2} \right) \right] \quad (4.2)$$

où  $A_0$  est la correction du zéro en champ nul,  $A_1$  est l'intensité du signal RPE.

Cette correction  $A_0$  n'est pas sans fondement. En effet, sur certains spectres, nous avons observé qu'en champ nul le spectromètre transmettait un signal, ce qui normalement ne devrait pas être le cas, et en champ fort, que la ligne de base ne revenait pas à zéro. Ce phénomène, bien que rarement observé dans nos mesures mais néanmoins non négligeable, est causé par un couplage de la cavité résonante qui n'est pas 100% optimal ainsi que d'autres effets mécaniques.

Nous remarquons également qu'à l'exception de  $A_0$ , l'équation (4.2) dispose de trois paramètres ajustables. Ces paramètres sont indépendants les uns des autres et sont indispensables pour extraire les informations provenant des spectres RPE. Une grande attention a été portée dans l'analyse numérique des spectres RPE afin d'estimer ces paramètres ainsi que leur marge d'erreur. Egalement, nous avons pris soin de vérifier que nos spectres RPE n'étaient pas saturés, ni surmodulés.

Un exemple d'ajustement numérique réalisé à l'aide de l'équation (4.2) est montré dans la figure (4.2). Nous pouvons constater que le signal RPE s'ajuste parfaitement avec l'équation (4.2). Dans la plupart des figures présentant nos résultats expérimentaux, les incertitudes sont représentées dans la taille des symboles utilisés. Dans le cas contraire, elles sont directement représentées sur les figures.

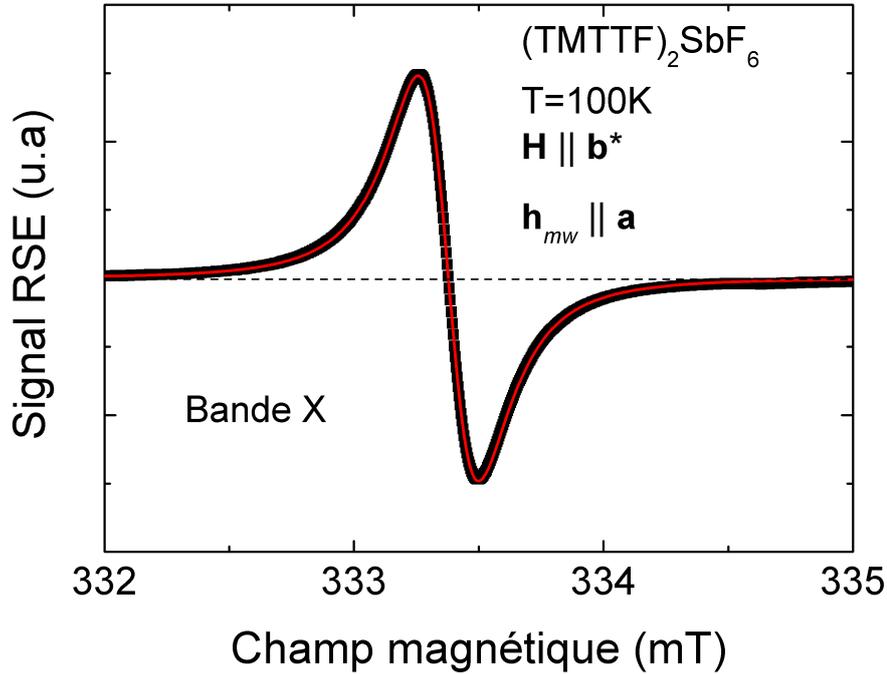


FIGURE 4.2 : Spectre RPE mesuré en bande X. Le champ magnétique statique est orienté dans la direction de l'axe  $\mathbf{b}^*$  et le champ magnétique micro-onde suivant l'axe  $\mathbf{a}$ . La courbe continue représente l'ajustement numérique utilisé à l'aide d'une dérivée de lorentzienne.

### 4.3 Etude par RPE de la transition d'ordre de charge

Dans le but d'examiner la transition d'ordre de charge, nous nous sommes intéressés à l'étude des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$ ) par RPE en onde continue.

Dans cette section, nous présentons une étude détaillée effectuée à des températures allant de 4 K à 300 K, sur une gamme de fréquences comprises entre 9.5 GHz et 336 GHz et pour plusieurs orientations du cristal dans le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ . Deux nouveaux phénomènes ont été découverts en dessous de la température d'ordre de charge  $T_{CO}$ . Tout d'abord, nous avons observé une forte rotation des axes principaux du facteur  $g$  quand la température décroît en dessous de  $T_{CO}$ . Afin de comprendre l'origine possible de cette rotation, nous avons analysé celle-ci à l'aide d'un modèle numérique. Ensuite, un dédoublement du signal d'absorption a été observé en dessous de  $T_{CO}$ , suggérant une transition structurale de ces sels à basse température. Afin de nous assurer une bonne reproductibilité des résultats, nous avons effectué nos mesures sur plusieurs échantillons et sur des périodes différentes.

### 4.3.1 Facteur $g$ à température ambiante et en bande X

Nous avons préalablement réalisé une étude à température ambiante de nos trois composés afin de déterminer la dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur ainsi que du facteur  $g$ . A température ambiante, et pour toutes les orientations du cristal dans  $\mathbf{H}$ , les spectres RPE résultants sont tous de forme lorentzienne et nous avons donc pu utiliser l'expression décrite par l'équation (4.2).

La figure 4.3 montre un exemple de spectres RPE obtenus sur le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à température ambiante pour différentes orientations du cristal dans le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ . Sur cette figure, il est possible de remarquer la présence de deux raies d'absorption. En réalité, nous avons utilisé une petite quantité de DPPH afin d'extraire avec une grande précision la position de la raie d'absorption de nos sels. Dans la littérature, il est bien connu que le facteur  $g$  du composé DPPH est isotrope ( $g_{\text{DPPH}} \approx 2.0036$  [121]) et peut donc servir de référence. Lors de nos ajustements numériques, nous avons pris en compte cette deuxième raie d'absorption en utilisant deux dérivées de lorentzienne et nous avons pu déterminer la valeur précise du facteur  $g$  des sels de Fabre. Les mesures de dépendance angulaire du facteur  $g$  et de la demi-largeur à mi-hauteur des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  quand l'échantillon est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}$  ( $\mathbf{H}$  appliqué dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ ) sont montrées dans les figures 4.4, 4.5 et 4.6 respectivement. Nous remarquons que le facteur  $g$  et la demi-largeur à mi-hauteur ont une anisotropie similaire. En effet, la plus grande valeur du facteur  $g$  est obtenue lorsque le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  et la plus petite valeur lorsque le champ  $\mathbf{H}$  est dirigé suivant l'axe  $\mathbf{b}^*$ . De même, la plus grande valeur de la demi-largeur à mi-hauteur est obtenue lorsque le champ magnétique statique est appliqué dans la direction  $\mathbf{c}^*$  alors que la raie la plus fine est obtenue lorsque  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant l'axe  $\mathbf{b}^*$ . L'anisotropie du facteur  $g$  est bien connue pour ces matériaux et est due au couplage spin-orbite [122]. Afin d'extraire la valeur et la position angulaire des axes principaux du facteur  $g$  appelés  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$ , nous avons ajusté numériquement la dépendance angulaire du facteur  $g$  à l'aide de l'équation suivante :

$$g = \sqrt{(g_x \sin \phi \cos \theta)^2 + (g_y \sin \phi \sin \theta)^2 + (g_z \cos \phi)^2} \quad (4.3)$$

où  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  représentent les valeurs principales du facteur  $g$ ,  $\theta$  est l'angle azimutal dans le plan  $xy$  avec  $0 \leq \theta \leq 2\pi$  et  $\phi$  est l'angle polaire par rapport à l'axe  $z$  avec  $0 \leq \phi \leq \pi$ . Si l'échantillon est tourné dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ , alors l'angle  $\theta$  est l'angle entre le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{b}^*$  et  $\phi$  représente l'angle entre le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{a}^*$ .

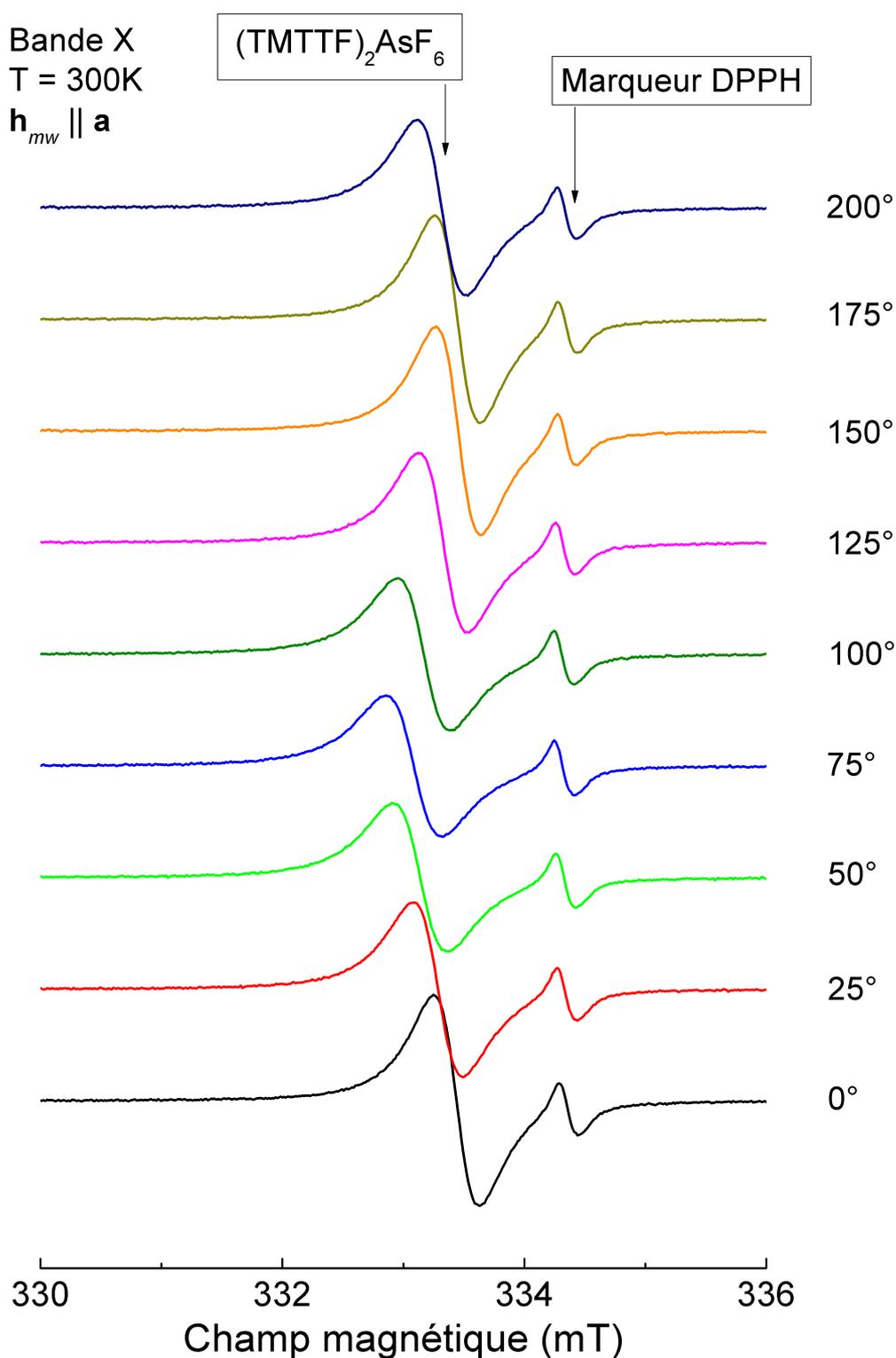


FIGURE 4.3 : Exemple de spectres RPE de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  obtenus en bande X, à température ambiante, pour un champ micro-onde dirigé suivant l'axe  $\mathbf{a}$  et en faisant varier l'angle  $\theta$  défini dans le texte.

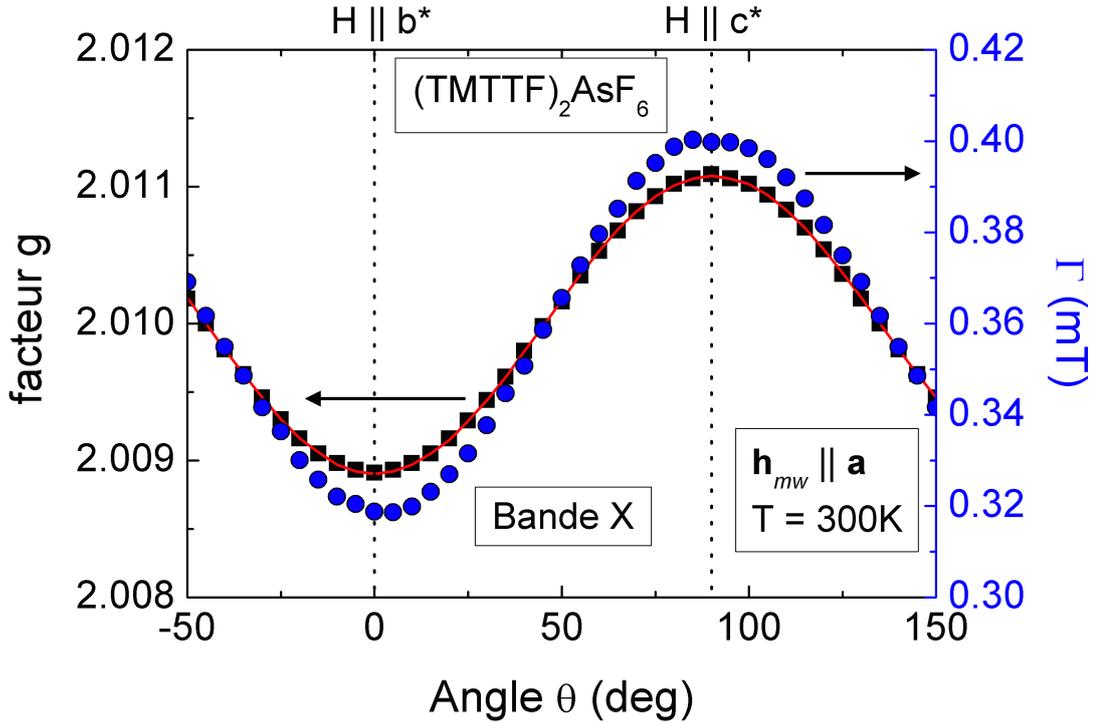


FIGURE 4.4 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  (■) et de la demi-largeur à mi-hauteur (●) de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  obtenue en bande X à température ambiante. La courbe continue représente l'ajustement numérique décrit par l'équation (4.4).

Lors de cette première étude par RPE, nous avons choisi l'axe  $\mathbf{a}^*$  comme étant l'axe de rotation de nos matériaux. Dans ce cas, l'angle  $\phi$  est égal à  $\pi/2$ , et l'expression (4.3) devient :

$$g = \sqrt{(g_{b^*} \sin \theta)^2 + (g_{c^*} \cos \theta)^2} \quad (4.4)$$

Les valeurs propres du facteur  $g$  obtenues à partir de la dépendance angulaire et les valeurs de la demi-largeur à mi-hauteur de chacun des trois sels sont montrées dans le tableau 4.1.

En comparant la position angulaire des axes principaux du facteur  $g$  avec les résultats cristallographiques que nous avons obtenus et qui sont présentés dans la section 4.1, nous pouvons confirmer les observations de K. Furukawa *et al* [123] sur le fait que les axes principaux du facteur  $g$  sont confondus avec les axes de la molécule à température ambiante. Nous avons obtenu des résultats similaires pour l'ensemble des cristaux que nous avons utilisés. Il est également important de noter ici que les axes principaux du facteur  $g$  noté  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  ne correspondent en aucun cas aux axes cristallographiques  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$ .

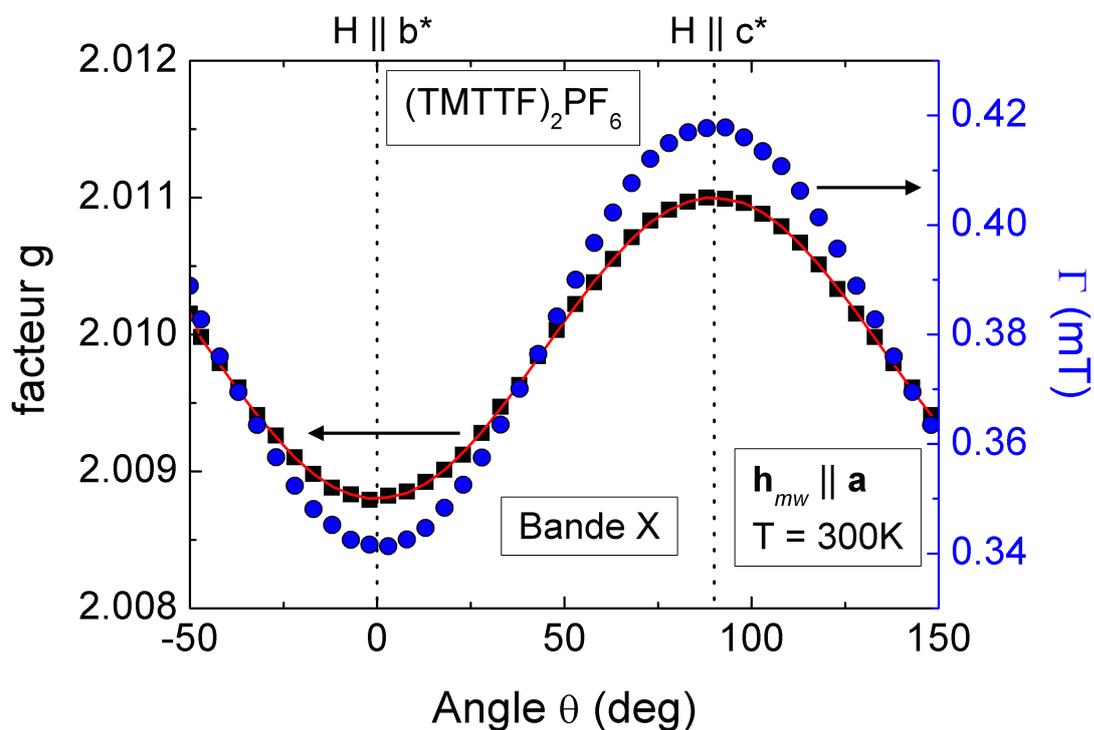


FIGURE 4.5 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  (■) et de la demi-largeur à mi-hauteur (●) de  $(TMTTF)_2PF_6$  dans le plan  $b^*c^*$  obtenue en bande X à température ambiante. La courbe continue représente l'ajustement numérique décrit par l'équation (4.4).

	$g_{b^*}$	$g_{c^*}$	$\Gamma_{b^*}$ (mT)	$\Gamma_{c^*}$ (mT)
$(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$	2.0089	2.0111	0.32	0.40
$(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$	2.0088	2.0110	0.34	0.42
$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$	2.0089	2.0110	0.31	0.39

TABLE 4.1 : Valeurs du facteur  $g$  et de la demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  obtenues lorsque le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  est dirigé suivant l'axe  $\mathbf{b}^*$  et lorsque  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant la direction  $\mathbf{c}^*$  pour les trois sels de Fabre considérés et pour  $T = 300$  K.

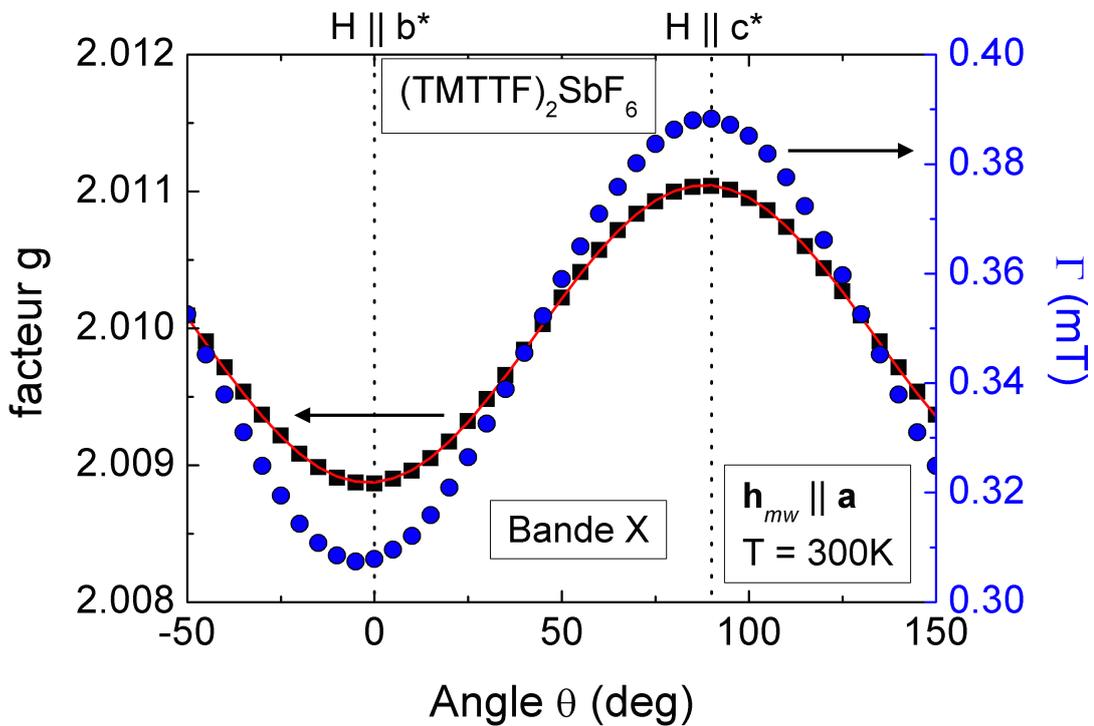


FIGURE 4.6 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  (■) et de la demi-largeur à mi-hauteur (●) de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  obtenue en bande X à température ambiante. La courbe continue représente l'ajustement numérique décrit par l'équation (4.4).

### 4.3.2 Etude à basse température et en bande X

Nous venons de voir que les axes principaux du facteur  $g$  pour les trois sels sont obtenus à partir des valeurs extrêmes de la dépendance angulaire du facteur  $g$ . Pour simplifier notre analyse, la dépendance angulaire du facteur  $g$  à température ambiante est prise comme référence et nous définissons  $\theta = 0$  comme  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$ . Nous avons tout d'abord réalisé une étude en température des spectres RPE. Pour cela, à température ambiante, nous avons

orienté le champ statique  $\mathbf{H}$  suivant l'axe  $\mathbf{b}^*$ . Nous avons ensuite fixé cette position et nous avons diminué la température.

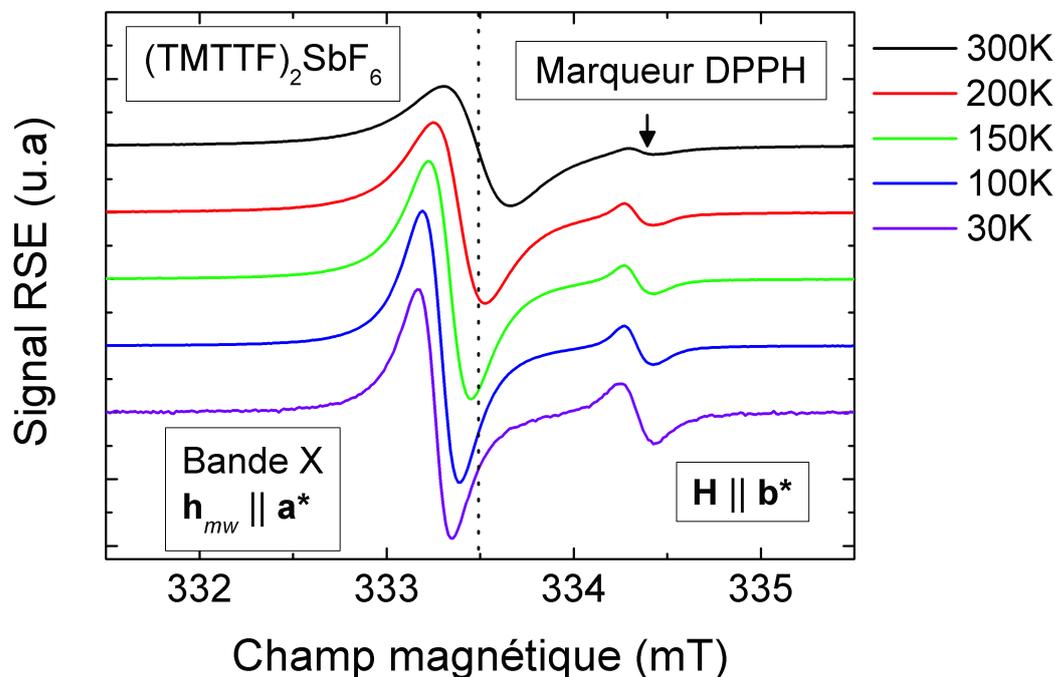


FIGURE 4.7 : Exemple de spectres RPE de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  pour différentes températures obtenus en bande X lorsque  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$ . La droite en pointillé représente la position du champ de résonance sur le spectre RPE à température ambiante.

La figure 4.7 montre un exemple d'évolution en température des spectres RPE obtenus pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . A température ambiante, nous avons vu que les raies RPE sont de forme lorentzienne, et nous remarquons que ces courbes d'absorption gardent ce même profil lorentzien lorsque la température décroît.

La première remarque que nous pouvons faire est qu'en baissant la température, la valeur de l'axe principal  $g_{b^*}$  a tendance à croître (le champ de résonance décroît) et la raie RPE s'affine. En revanche, lorsque  $\mathbf{H}$  est appliqué dans la direction  $\mathbf{c}^*$ , la valeur de  $g_{c^*}$  a tendance à décroître. La figure 4.8 présente la dépendance en température des axes principaux du facteur  $g$  pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Sur cette figure, nous avons placé  $T_{CO}$  comme repère. Les courbes continues ne sont que des guides pour les yeux. Le comportement en température du facteur  $g$  ne révèle aucun changement brutal à  $T_{CO}$ . Le même comportement est obtenu pour les deux autres sels dans le même intervalle de température.

La figure 4.9 montre la variation en température de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie RPE de deux de nos systèmes,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  (haut) et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (bas)

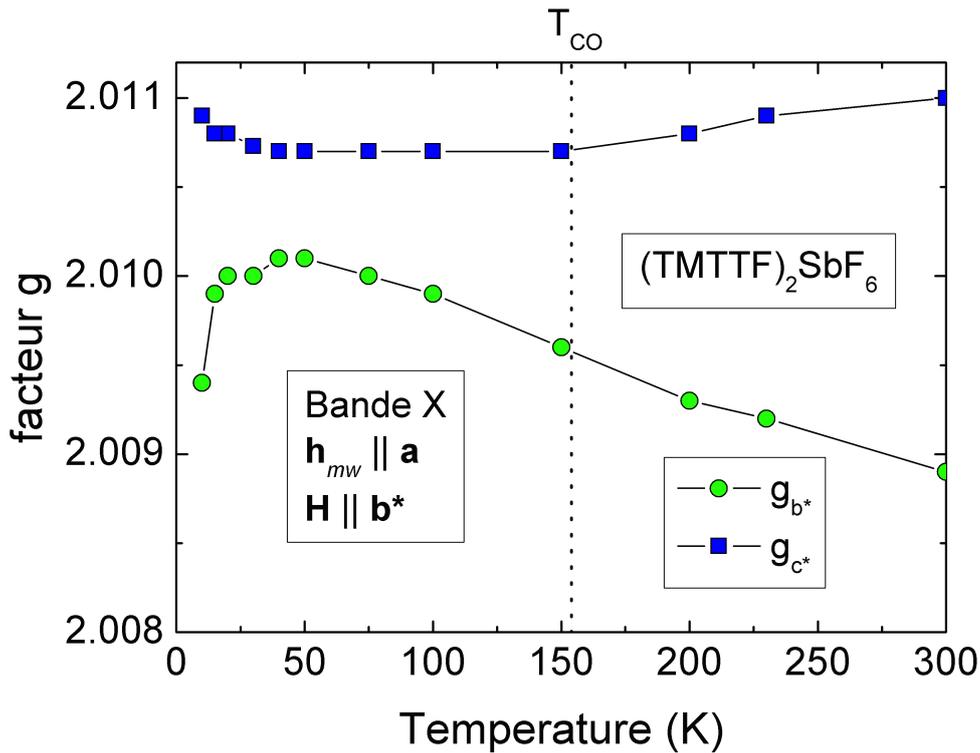


FIGURE 4.8 : Dépendance en température du facteur  $g$  du sel  $(TMTTF)_2SbF_6$  obtenue lorsque  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Les axes  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  sont déterminés à  $T=300$  K. Voir texte pour plus de détail. La variation du facteur  $g$  des autres sels est montrée en annexe C.

respectivement, obtenue en bande X et pour un champ statique  $\mathbf{H}$  appliqué suivant les axes  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  définis à température ambiante.

Dans la région hautes températures, la raie est plus large suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$  par rapport à l'axe  $\mathbf{b}^*$ . Nous pouvons observer que la largeur de raie décroît presque linéairement quand la température diminue pour les deux directions excepté à très basse température ( $T \sim 30$  K pour  $(TMTTF)_2PF_6$  et  $T \sim 50$  K pour  $(TMTTF)_2SbF_6$ ) où la raie RPE s'élargit. Ces résultats sont en parfait accord avec les études antérieures de la dépendance en température de la largeur de raie que nous avons présentées dans le chapitre précédent. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la variation en température de la largeur de raie de ces systèmes ne peut pas être comparée à la théorie d'Oshikawa et Affleck. La figure 4.9 montre la variation en température de  $\Gamma$  dans  $(TMTTF)_2PF_6$  et  $(TMTTF)_2SbF_6$ . Nous pouvons clairement observer un comportement presque linéaire de  $\Gamma$  au dessus de  $T_{max}/2$  ( $T_{max}/2 \sim 130$  K pour  $(TMTTF)_2PF_6$  et  $T_{max}/2 \sim 125$  K pour  $(TMTTF)_2SbF_6$ ) alors que la théorie d'Oshikawa et Affleck n'est valide qu'à  $T < T_{max}/2$ . Comme nous l'avons mentionné au début de cette section, l'étude en température a été réalisée en fixant la position des axes  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  à température ambiante et en faisant décroître la température.

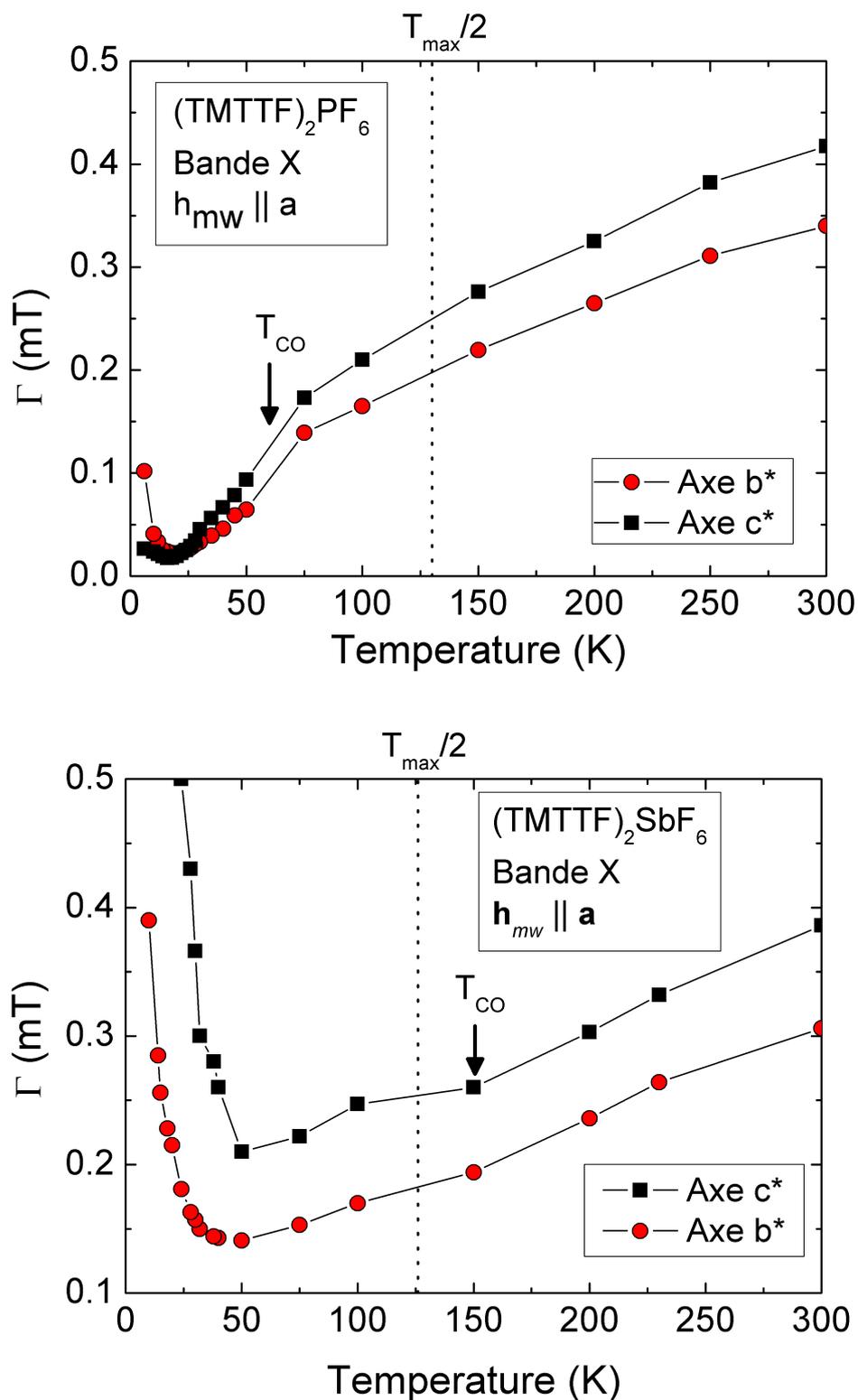


FIGURE 4.9 : Variation en température de la demi-largeur à mi-hauteur des spectres RPE de  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  (haut) et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (bas) obtenue en bande X et suivant les axes  $b^*$  et  $c^*$  définis à température ambiante.

Néanmoins, nous allons maintenant montrer que cette méthode ne permet pas de suivre l'évolution en température des axes principaux du facteur  $g$  comme cela a été considéré jusqu'à présent. Pour cela, nous avons réalisé des études détaillées multi-fréquences (9.5 GHz à 336 GHz) de la dépendance angulaire du facteur  $g$  pour des températures comprises entre 4 K et 300 K, et pour différentes valeurs de  $\theta$ . Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 montrent la dépendance angulaire du facteur  $g$  obtenue dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  pour les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à différentes températures. Les droites en pointillé représentent la position des axes  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  à température ambiante et nous permettent de mieux visualiser l'évolution de ces deux axes en fonction de la température. Sur ces trois figures, nous pouvons tout d'abord observer une claire anisotropie du facteur  $g$  à toutes les températures. Comme nous l'avons vu à température ambiante, nous attribuons le minimum de la valeur du facteur  $g$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  à l'axe  $\mathbf{b}^*$  et le maximum à l'axe  $\mathbf{c}^*$ . Cela nous permet de remarquer que la position des valeurs extrêmes du facteur  $g$  change lorsque la température décroît. Ce changement est représenté sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12 par une courbe pointillé-trait et par les flèches. Nous observons clairement que les axes principaux du facteur  $g$  tournent autour de l'axe  $\mathbf{a}$  lorsque la température décroît. Ce comportement a été obtenu sur l'ensemble de nos cristaux. La diminution de l'anisotropie du facteur  $g$  lorsque la température décroît a été maintes fois étudiée [74, 88, 123, 104, 109] et nous choisissons de ne pas y revenir ici.

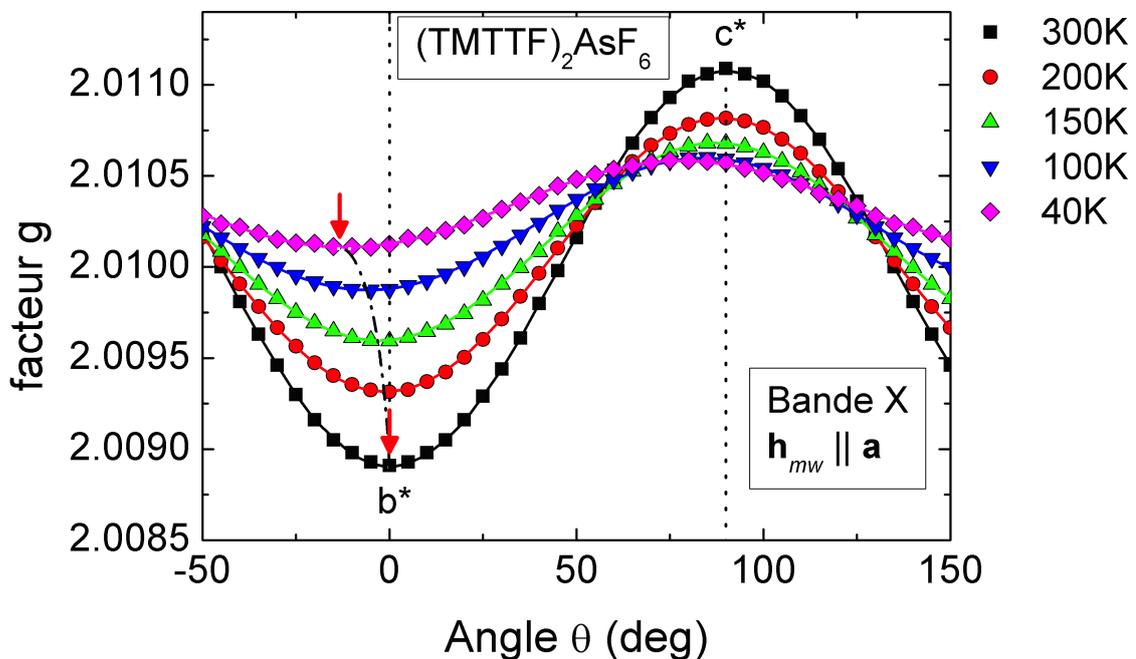


FIGURE 4.10 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de la position de l'axe  $\mathbf{b}^*$  est représentée par la courbe pointillé-trait et par les flèches.

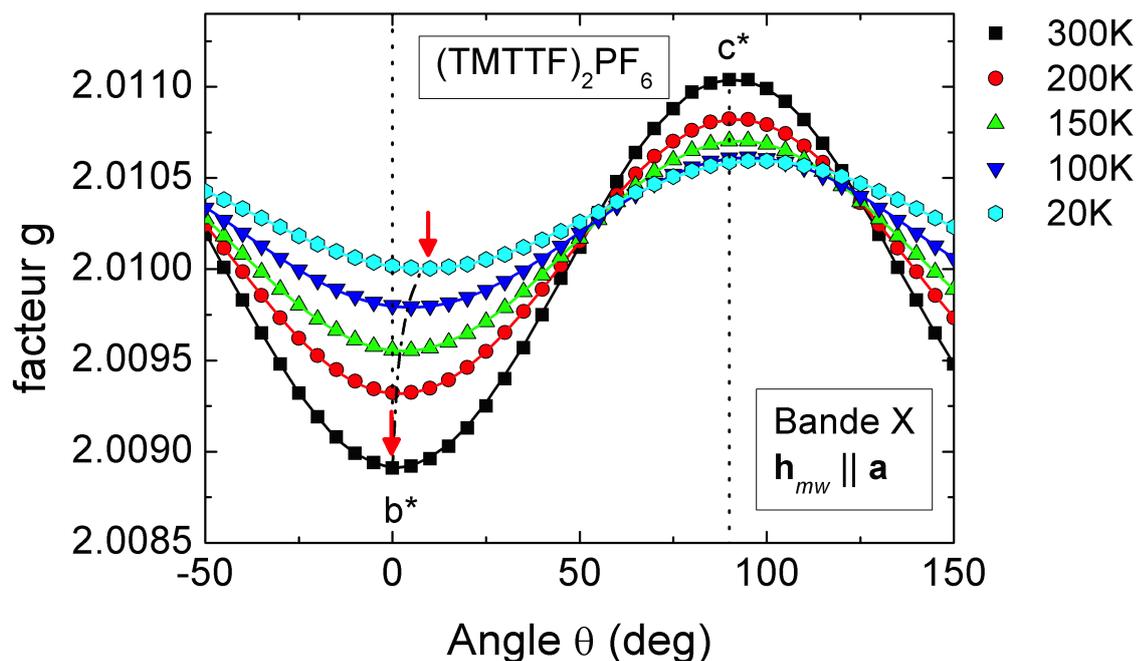


FIGURE 4.11 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  obtenue à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de la position de l'axe  $\mathbf{b}^*$  est représentée par la courbe pointillé-trait et par les flèches.

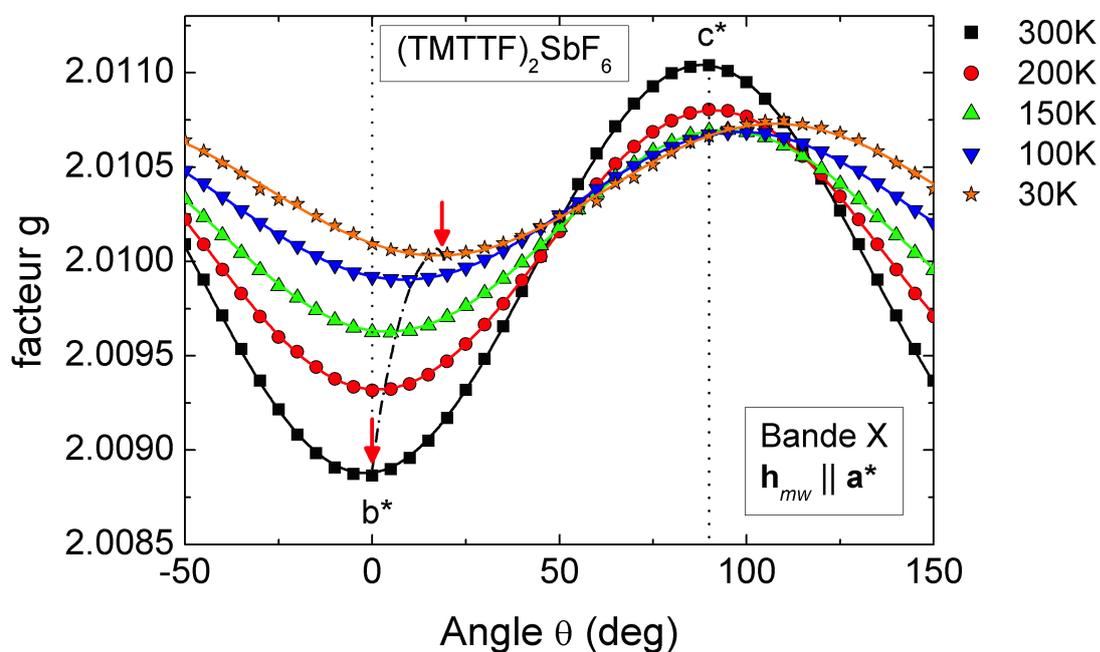


FIGURE 4.12 : Dépendance angulaire du facteur  $g$  pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  obtenue à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de la position de l'axe  $\mathbf{b}^*$  est représentée par la courbe pointillé-trait et par les flèches.

### 4.3.3 Etude à basse température et à hautes fréquences

Forts de nos premiers résultats en bande X, nous avons étudié l'évolution angulaire des axes principaux du facteur  $g$  à hautes fréquences. La figure 4.13 montre un exemple de spectre RPE obtenu à 240 GHz. Nous pouvons observer la présence de deux raies RPE. Contrairement aux mesures en bande X, nous n'avons pas utilisé de marqueur DPPH à hautes fréquences. Le détail expérimental de l'apparition de deux signaux RPE à hautes fréquences sera présenté dans la section suivante.

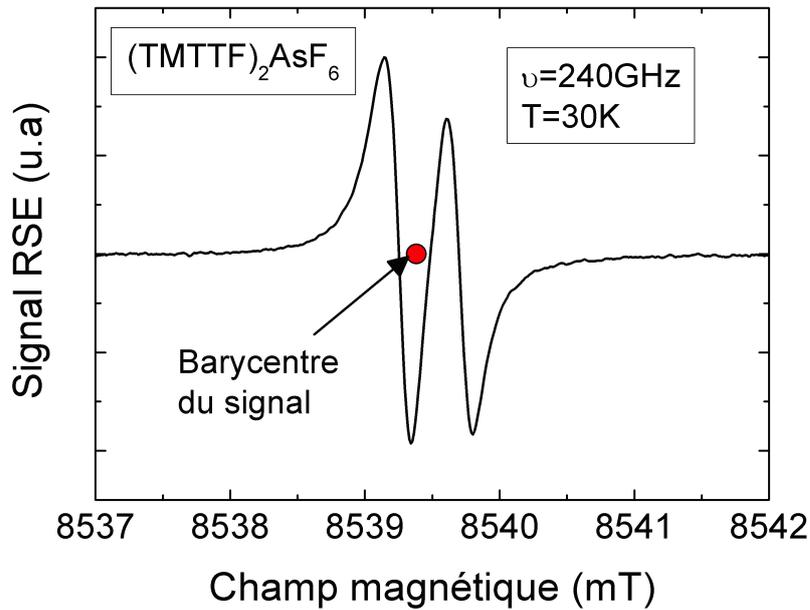


FIGURE 4.13 : Exemple de spectre RPE obtenu à hautes fréquences et pour  $H$  dirigé à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . La flèche indique la position du barycentre du signal.

Les figures 4.14, 4.15 et 4.16 montrent la dépendance angulaire des champs de résonance des trois sels organiques (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>, (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> et (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> obtenue à la fréquence d'excitation de 336 GHz et à différentes températures pour  $\theta$  compris entre  $-100^\circ$  et  $80^\circ$ . Pour  $T < T_{CO}$  où deux raies RPE ont été observées expérimentalement, leurs positions sur les figures 4.14, 4.15 et 4.16 sont représentées par la position du barycentre du signal (comme montré sur la figure 4.13). Le champ de résonance étant inversement proportionnel au facteur  $g$ , nous pouvons assez facilement assimiler la rotation du champ de résonance à celui du facteur  $g$ . Nous pouvons remarquer que la rotation des axes principaux du facteur  $g$  est également observable à hautes fréquences, ce qui confirme que celle-ci n'est pas due à une erreur de mesure mais est bien issue de l'échantillon lui-même. Cette rotation correspond au premier phénomène que nous avons annoncé au début de cette section.

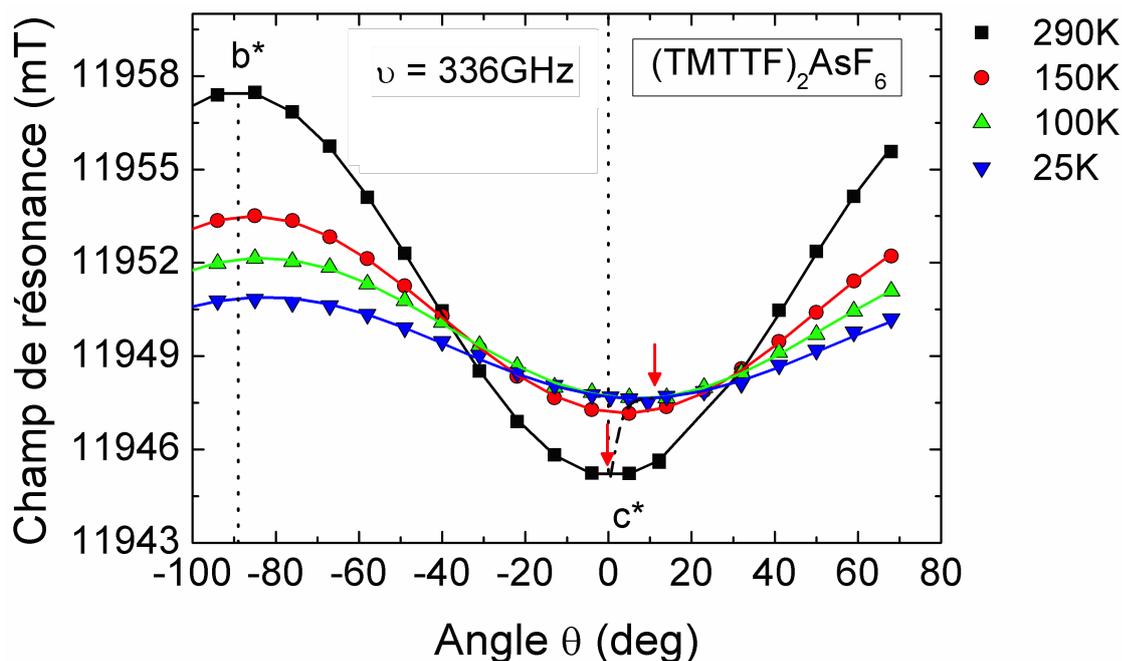


FIGURE 4.14 : Dépendance angulaire du champ de résonance pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à 336 GHz et à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de l'axe  $\mathbf{c}^*$  est représentée en pointillé-trait et par les flèches.

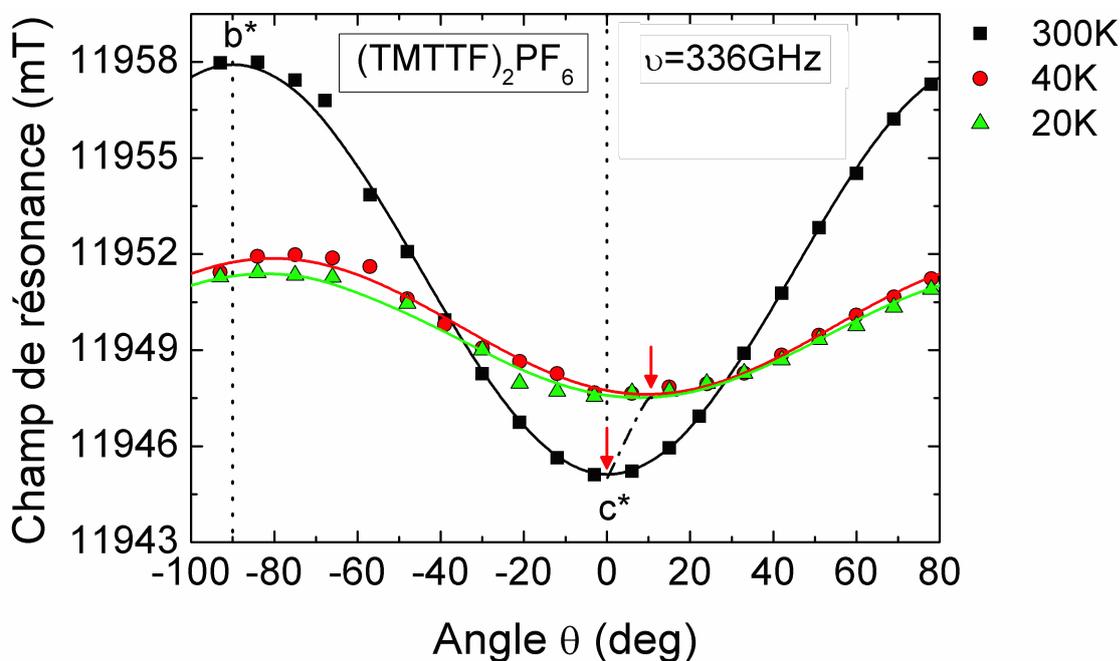


FIGURE 4.15 : Dépendance angulaire du champ de résonance pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  obtenue à 336 GHz et à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de l'axe  $\mathbf{c}^*$  est représentée en pointillé-trait et par les flèches.

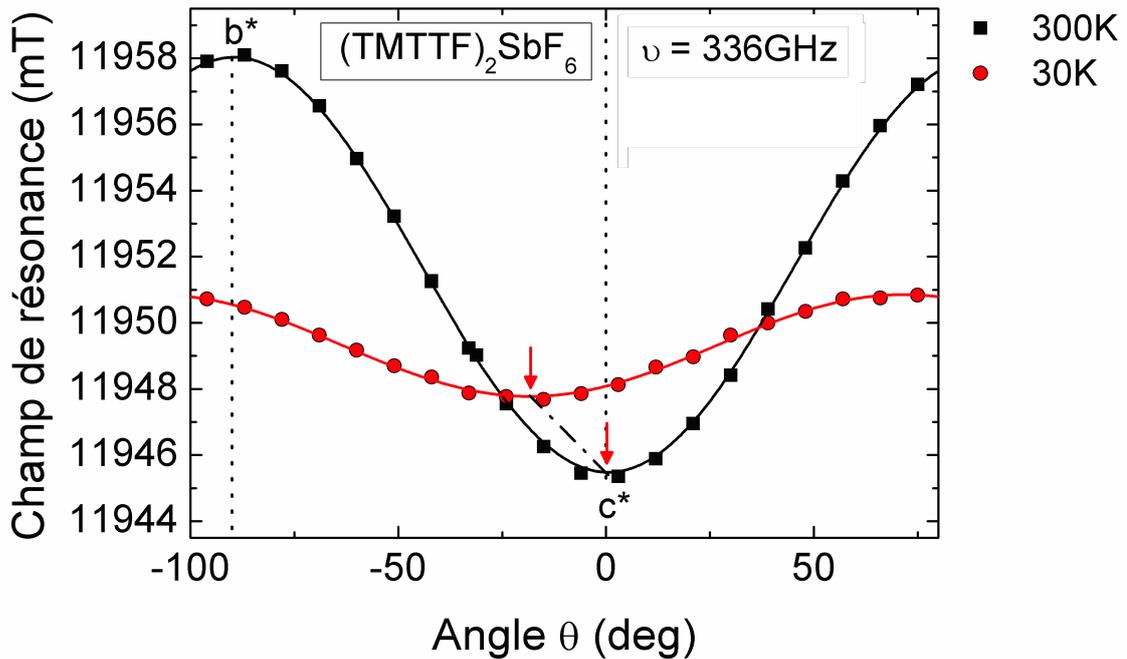


FIGURE 4.16 : Dépendance angulaire du champ de résonance pour le sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  obtenue à 336 GHz et à différentes températures dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . L'évolution en température de l'axe  $\mathbf{c}^*$  est représentée en pointillé-trait et par les flèches.

#### 4.3.4 Etude angulaire dans la plan contenant l'axe principal $\mathbf{a}^*$

La figure 4.17 montre la variation angulaire du champ de résonance à la fréquence d'excitation de 120 GHz obtenue dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à température ambiante et lorsque l'échantillon est tourné dans le plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$ . Conformément à la figure 3.15, l'angle  $\theta$  est l'angle entre le champ magnétique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{a}^*$ . Sur cette figure, le maximum de la courbe correspond à l'axe  $\mathbf{a}^*$ , ce qui est en parfait accord avec les études antérieures [123, 109, 104], et nous choisissons de nommer le minimum du champ de résonance ( $\sim 4271.5$  mT) par la lettre grecque  $\zeta$ . La figure 4.18 montre la dépendance en angle du champ de résonance dans le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à 120 GHz lorsque le cristal est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}^*$  à  $T = 300$  K. Dans cette expérience, l'angle  $\theta$  est l'angle entre le champ magnétique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{b}^*$  (voir figure 3.14). Sur cette figure, nous avons déterminé la position de l'axe  $\zeta$  en accord avec sa valeur de champ de résonance. Nous pouvons observer que cet axe ne correspond pas à l'axe  $\mathbf{b}^*$  ni à l'axe  $\mathbf{c}^*$  mais se trouve être à  $\sim 60^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  et  $\sim 30^\circ$  de  $\mathbf{c}^*$ . Cette étude vient contredire les résultats de S. Yasin *et al* [104]. La figure 4.19 montre la dépendance angulaire du champ de résonance dans le plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$  du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à 120 GHz et à différentes températures. L'axe  $\mathbf{a}^*$  est représenté par la droite en pointillé et nous pouvons clairement observer que sa position angulaire ne change pas lorsque la température décroît.

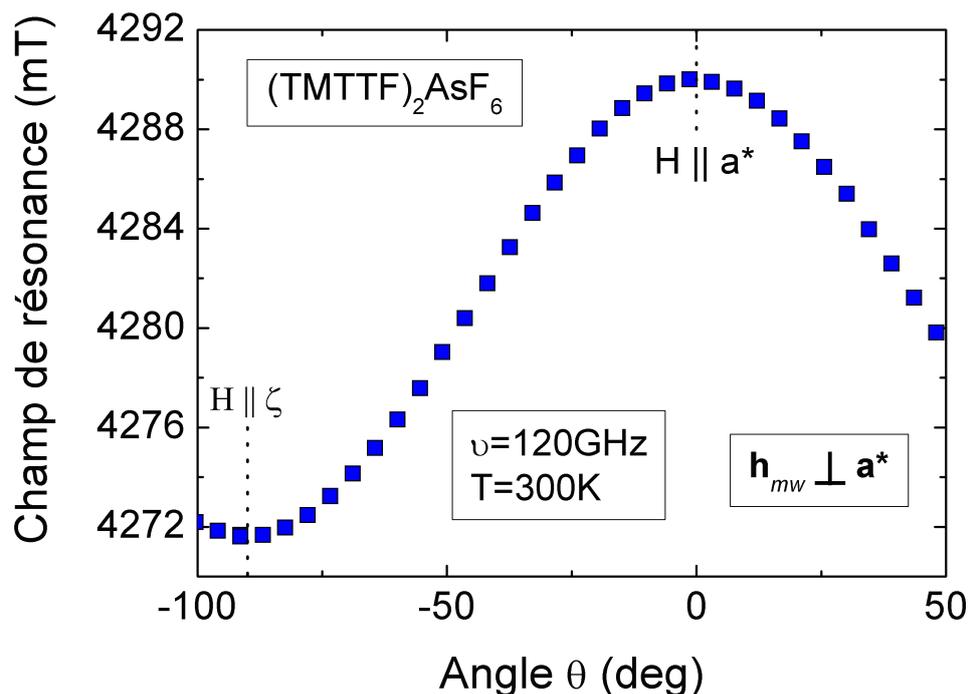


FIGURE 4.17 : Dépendance angulaire du champ de résonance dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à 120 GHz, à  $T = 300\text{K}$  et lorsque l'échantillon est tourné dans un plan contenant l'axe  $a^*$ .

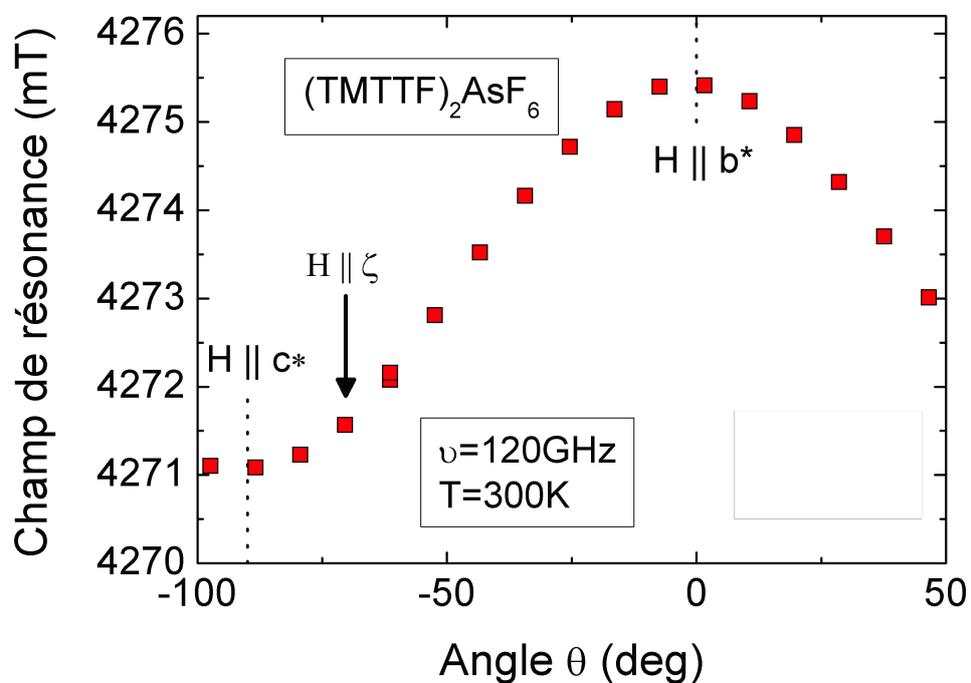


FIGURE 4.18 : Dépendance angulaire du champ de résonance dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à 120 GHz, à  $T = 300\text{K}$  et lorsque l'échantillon est tourné autour de l'axe  $a^*$ .

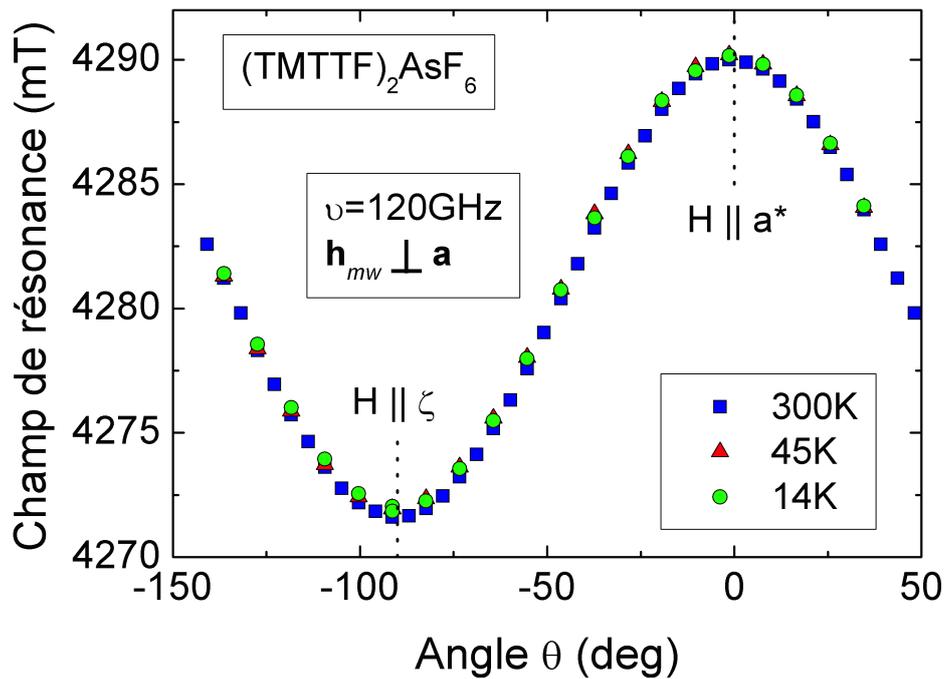


FIGURE 4.19 : Dépendance angulaire du champ de résonance dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à 120 GHz et à différentes températures lorsque le cristal est tourné dans un plan contenant l'axe  $\mathbf{a}^*$ .

Nous montrons pour la première fois qu'il n'y a pas de rotation de l'axe principal  $\mathbf{a}^*$  lorsque la température décroît. De plus, nous pouvons remarquer que la valeur du facteur  $g_{a^*}$  ne change pas avec la température comme cela a été observé dans des études antérieures [123, 109, 104].

Nous allons maintenant présenter la première étude détaillée de la RPE des sels de Fabre effectuée à des températures allant de 4 K à 300 K, en fonction de l'orientation des cristaux dans le champ magnétique et à très hautes fréquences ( $>100$  GHz).

### 4.3.5 Variation en température du champ de résonance à très hautes fréquences

La figure 4.20 présente un exemple d'évolution en température des spectres RPE obtenus à 240 GHz pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et pour  $\mathbf{H}$  dirigé à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . Nous pouvons clairement observer un dédoublement du signal RPE à une température proche de 80 K. Afin de se rendre compte de la forme véritable du signal RPE enregistré, nous avons ajusté numériquement nos spectres à l'aide de deux dérivées de lorentzienne.

La figure 4.21 montre un exemple de spectre RPE ajusté numériquement et nous pouvons constater que nos deux signaux ont bien une forme lorentzienne.

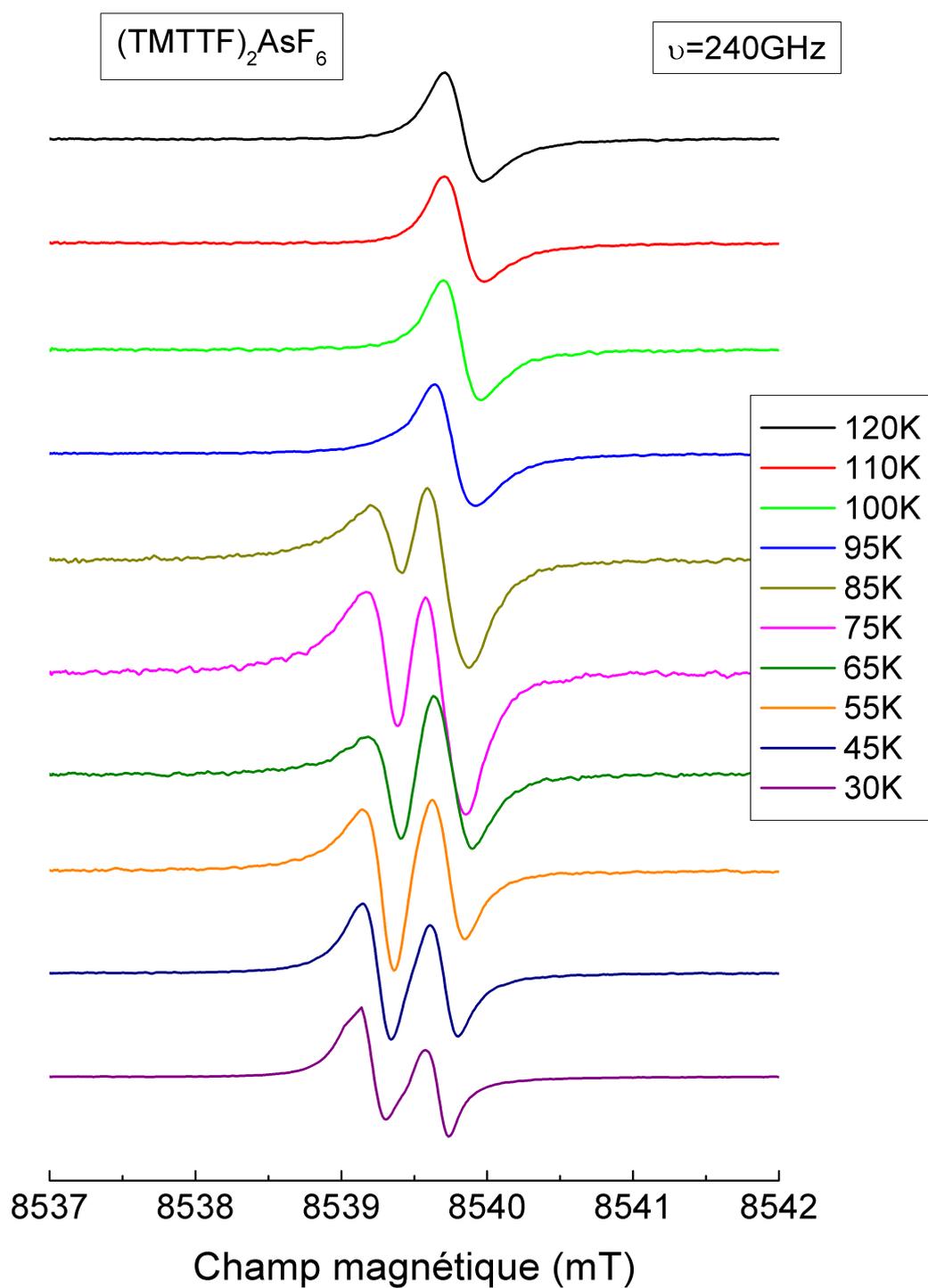


FIGURE 4.20 : Dépendance en température des spectres RPE de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à une fréquence d'excitation de 240 GHz et pour un champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  dirigé à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ .

La figure 4.22 (haut) montre la dépendance en température du champ de résonance des raies RPE de la figure 4.20. Les barres d'erreur représentent les demi-largeurs à mi-hauteur de nos raies. La droite en pointillé représente la position de la température de transition d'ordre de charge. Nous pouvons clairement observer un dédoublement de la raie principale à  $T = 95$  K ce qui est proche de  $T_{CO}$ .

Cette détection du dédoublement de raie devient plus difficile à observer dans le composé organique  $(TMTTF)_2SbF_6$  puisque la raie RPE est plus large dans ce composé que dans les deux autres sels. Un travail minutieux a donc été nécessaire afin de détecter cette transition de phase. La figure 4.22 (bas) montre l'évolution en température du champ de résonance du sel de Fabre  $(TMTTF)_2SbF_6$  à 240 GHz. Nous pouvons remarquer que le dédoublement de raie se produit à une température d'environ 150 K, ce qui est également en accord avec la température de transition d'ordre de charge de ce composé.

Enfin, dans un souci de rigueur, nous avons étudié la dépendance en température des deux raies RPE à une fréquence de 336 GHz. La figure 4.23 montre les résultats que nous avons obtenus sur le sel  $(TMTTF)_2AsF_6$ . Encore une fois, nous pouvons observer un dédoublement de raie à une température  $T \sim 100$  K proche de  $T_{CO}$  pour le système  $(TMTTF)_2AsF_6$ .

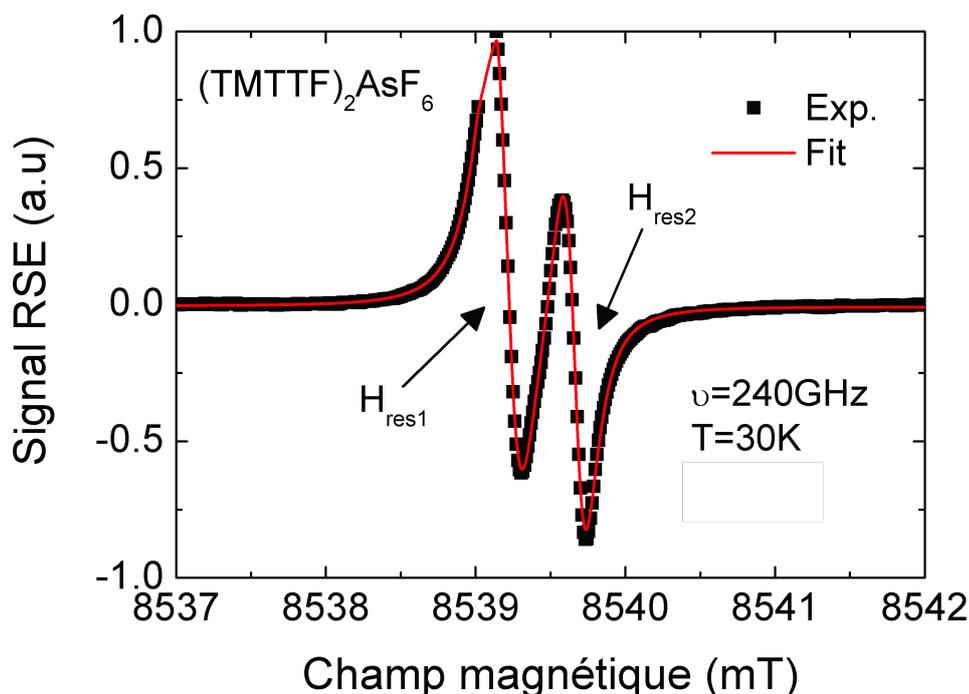


FIGURE 4.21 : Dépendance en température des spectres RPE de  $(TMTTF)_2AsF_6$  obtenue à une fréquence d'excitation de 240 GHz et pour un champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  dirigé à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  dans le plan  $\mathbf{b}^*c^*$ .

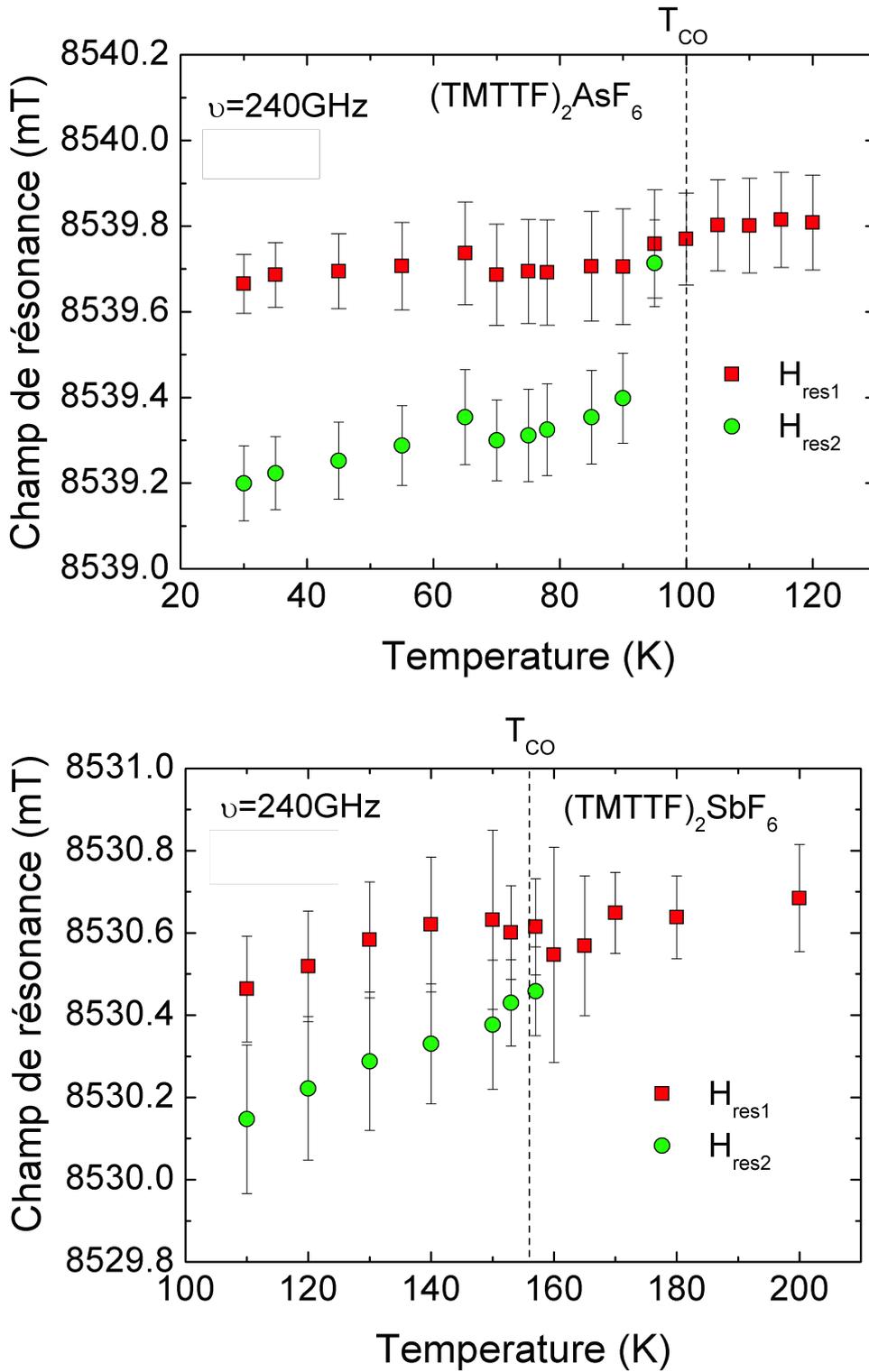


FIGURE 4.22 : Dépendance en température des champs de résonance de  $(TMTTF)_2AsF_6$  (haut) et  $(TMTTF)_2SbF_6$  (bas) à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$ , dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  obtenue à une fréquence d'excitation de 240 GHz et pour un champ micro-onde dirigé suivant l'axe  $\mathbf{a}$ .

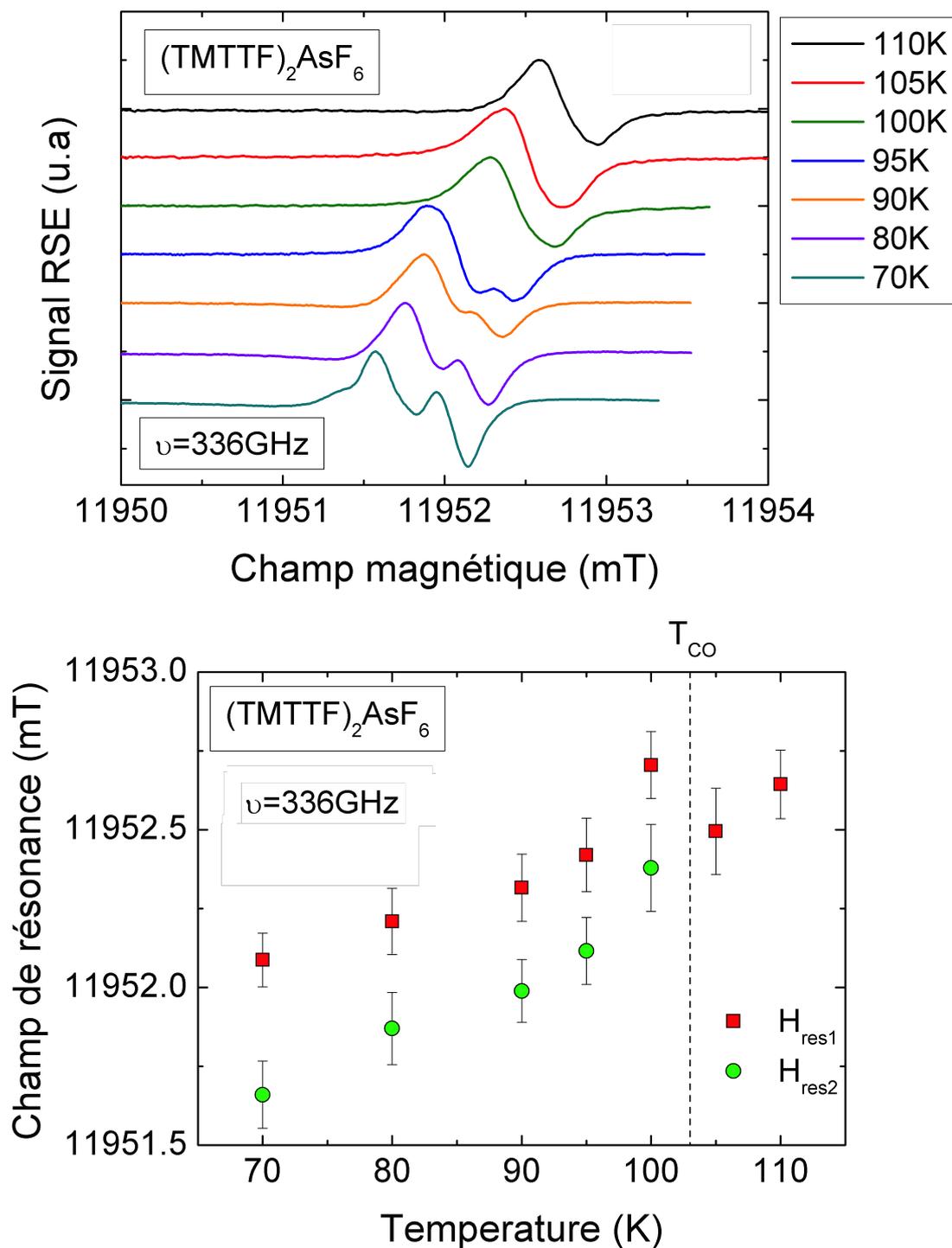


FIGURE 4.23 : Variation en température des spectres RPE (haut) et du champ de résonance (bas) dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  obtenue à une fréquence d'excitation de 336 GHz.

Il est également important de noter que les intensités et les demi-largeurs à mi-hauteur de ces deux signaux sont très proches, ce qui prouve que ces deux signaux ont la même origine.

Ceci nous permet d'émettre une première hypothèse quant à l'origine de ce dédoublement. En effet l'apparition du dédoublement de raie en dessous de  $T_{CO}$  et le fait que les caractéristiques de ces raies soient très proches, nous permettent de supposer que la transition d'ordre de charge dans ces systèmes est accompagnée d'une modification de leur structure cristallographique.

### 4.3.6 Variation angulaire du champ de résonance à $T < T_{CO}$ et à hautes fréquences

Afin de se rendre compte de l'origine de cette deuxième raie d'absorption, nous avons réalisé une étude de dépendance angulaire des spectres RPE. Rappelons ici que le minimum de la valeur du facteur  $g$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  est attribué à l'axe  $\mathbf{b}^*$  et le maximum à l'axe  $\mathbf{c}^*$ . La figure 4.24 montre un exemple d'évolution en angle des spectres RPE obtenus pour le sel organique  $(TMTTF)_2AsF_6$  à  $T = 50$  K. Nous pouvons clairement observer que les deux raies collapsent tous les  $90^\circ$  environ ( $-8^\circ$  et  $82^\circ$ ). De même, les deux raies RPE semblent s'écarter au maximum lorsque  $\mathbf{H}$  est dirigé à  $45^\circ$  de  $\mathbf{b}^*$  (et donc également à  $45^\circ$  de  $\mathbf{c}^*$ ).

L'évolution angulaire des deux champs de résonance, est montrée dans la figure 4.25. Les courbes continues représentent un ajustement numérique du champ de résonance obtenu à l'aide de l'équation (4.4) dans laquelle  $g$  a été remplacé par  $H_{res}$ . Les droites en pointillé représentent les axes principaux du facteur  $g$  obtenus en bande X à la même température.

Nous remarquons que la variation angulaire des deux champs de résonance est assez similaire et est semblable à celle obtenue en bande X. Cette observation nous renseigne sur la nature de ces deux raies. Le fait que l'anisotropie de leur champ de résonance soit identique prouve que celles-ci ont la même origine.

D'après les résultats de cette figure, le décalage angulaire de ces deux raies de résonance montre que deux systèmes de chaînes de spins non équivalentes sont présents à  $T < T_{CO}$ . Ce dédoublement de raie est le deuxième phénomène important que nous avons évoqué au début de cette section.

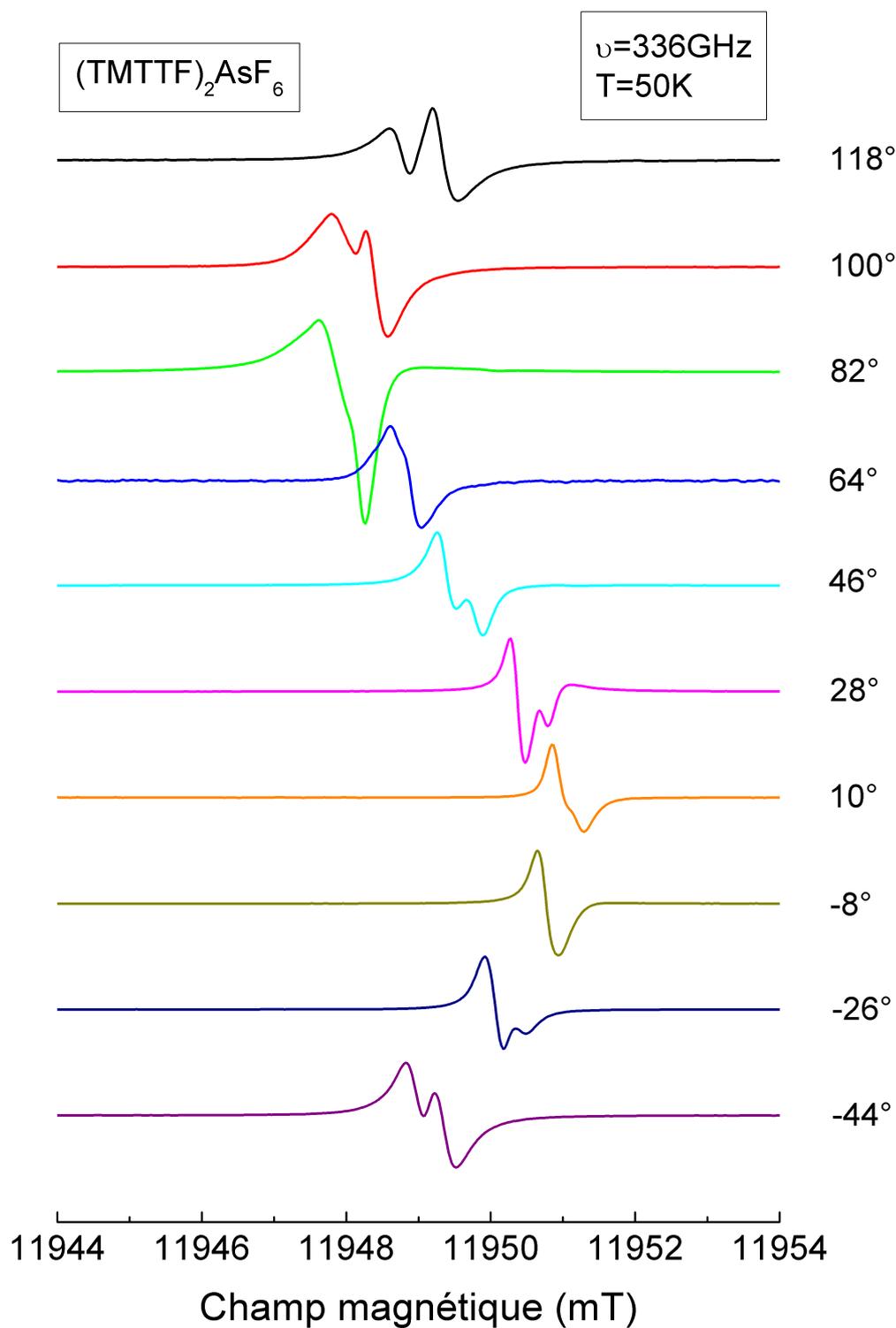


FIGURE 4.24 : Exemple de variation angulaire des spectres RPE dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue à 336 GHz, à  $T = 50 \text{ K}$ , lorsque le cristal est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}$ . Les valeurs angulaires de  $\theta$  sont définis à droite de la figure.

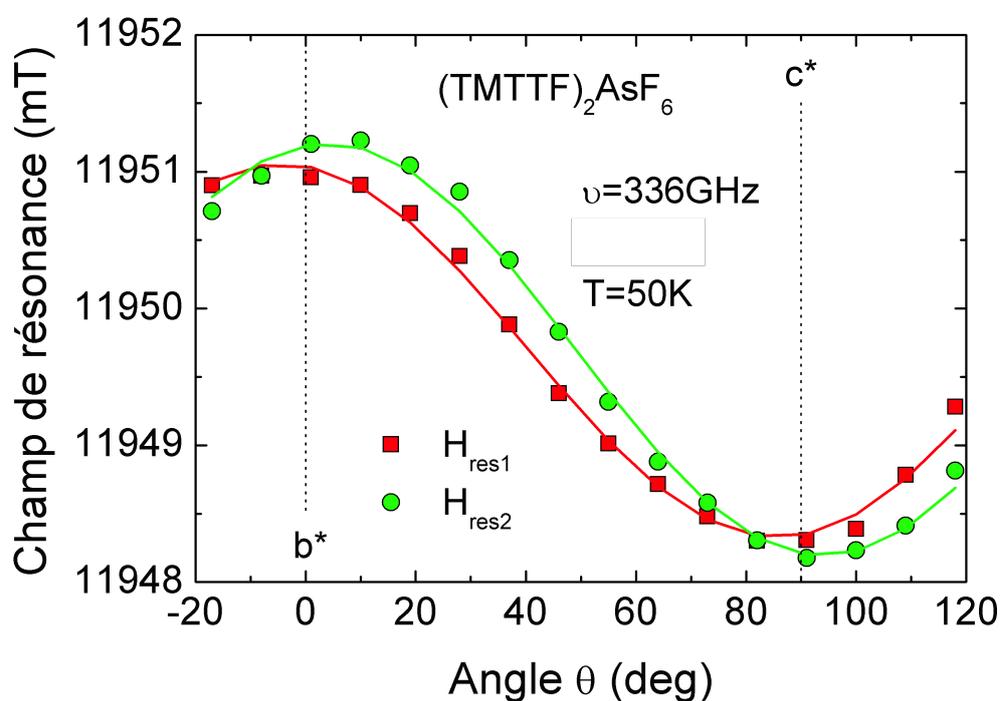
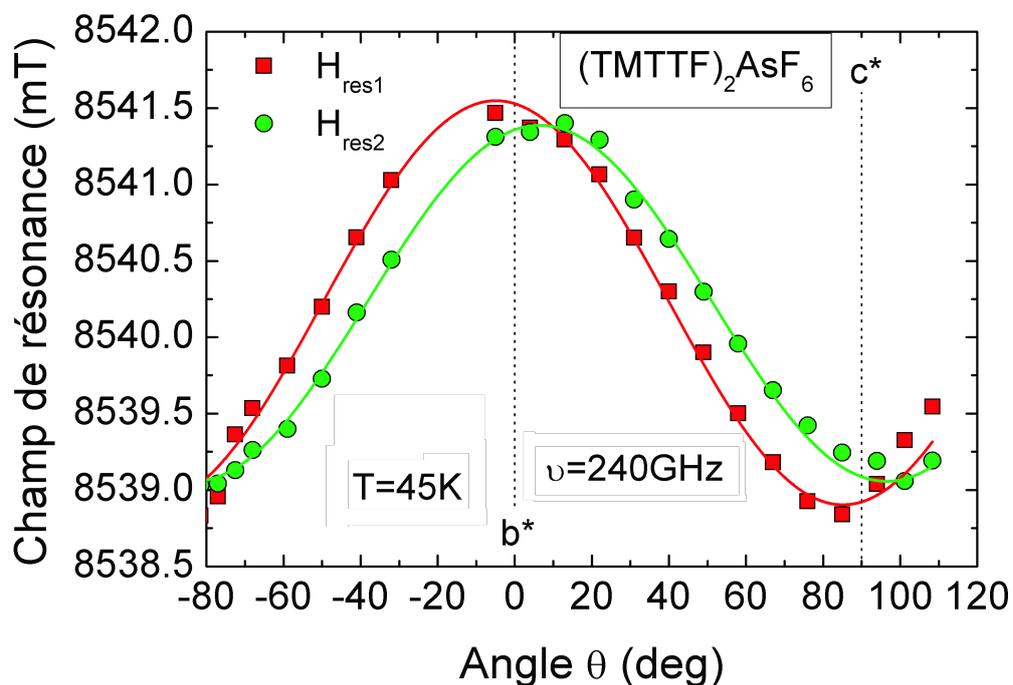


FIGURE 4.25 : Dépendance angulaire des champs de résonance des deux raies RPE de  $(TMTTF)_2AsF_6$  obtenue lorsque le cristal est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}$  à 240 GHz (haut) et 336 GHz (bas).

### 4.3.7 Analyse et discussion

Afin de clarifier les deux phénomènes que nous avons observés en bande X et à hautes fréquences, nous avons paramétré la rotation des axes principaux du facteur g à l'aide de la variable  $\theta_R(T)$ , qui n'est autre que la différence angulaire de la position de  $\mathbf{b}^*$  à température ambiante par rapport à celle obtenue à toutes les autres températures.

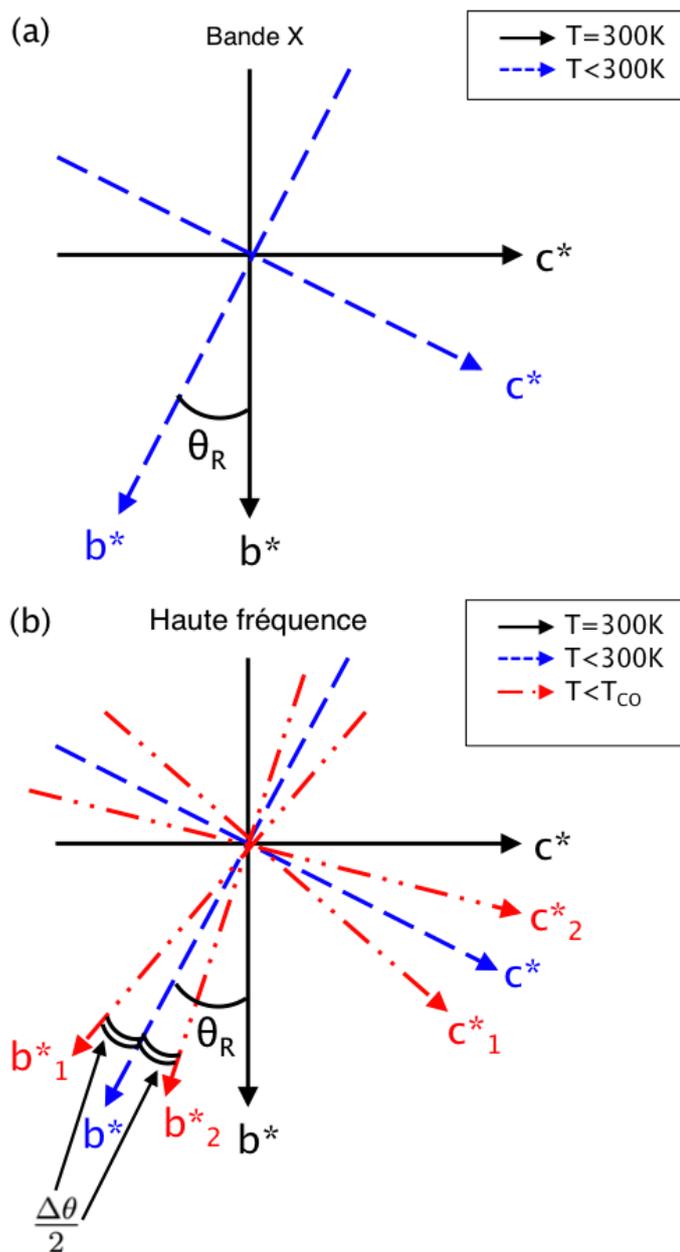


FIGURE 4.26 : Schéma explicatif des deux phénomènes observés par RPE. (a) correspond au cas obtenu en bande X et à hautes fréquences pour  $T > T_{CO}$ . (b) représente le cas à hautes fréquences et à  $T < T_{CO}$ .

La figure 4.26 montre de façon très schématique les deux situations que nous avons rencontrées durant nos mesures. Cette figure va nous permettre de bien visualiser les deux phénomènes nouveaux que nous avons détectés en RPE. Le cas (a) représente la situation que nous avons observée en bande X pour  $T > T_{CO}$  et  $T < T_{CO}$  et à hautes fréquences pour  $T > T_{CO}$ , à savoir une rotation des axes principaux du facteur g lorsque la température décroît. Ce cas illustre parfaitement le comportement observé sur les figures 4.27 et 4.28. Le cas (b) représente quant à lui la situation observée à hautes fréquences lorsque  $T < T_{CO}$ . En effet, à 240 GHz et 336 GHz, en plus de la rotation des axes principaux du facteur g, nous avons détecté un dédoublement de raie en dessous de  $T_{CO}$ . Ce cas de figure est représenté sur la figure 4.25.

Le premier phénomène important que nous avons détecté est la rotation des axes principaux du facteur g. La figure 4.27 montre l'évolution en température de  $\theta_R$  pour le sel  $(TMTTF)_2SbF_6$ . Nous pouvons clairement observer que  $\theta_R$  présente une rotation continue de la position de  $\mathbf{b}^*$  quand la température décroît.

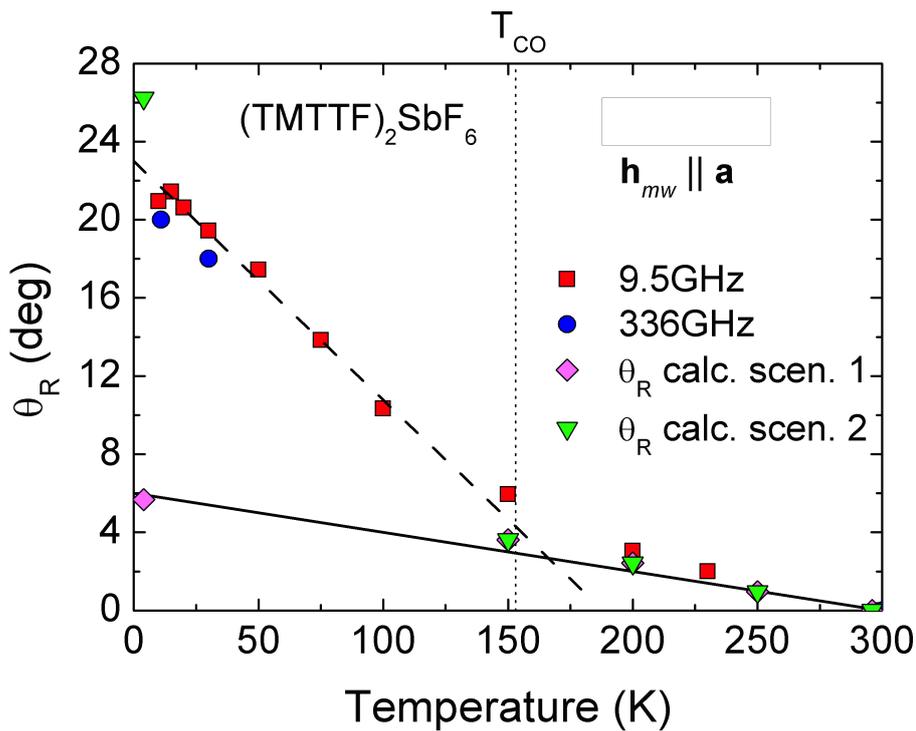


FIGURE 4.27 : Dépendance en température de  $\theta_R$  comparée à sa position à température ambiante pour le sel  $(TMTTF)_2SbF_6$ .

Sur cette figure, nous avons comparé les valeurs de  $\theta_R$  obtenues en bande X avec celles obtenues à hautes fréquences (pour  $T < T_{CO}$  c'est le barycentre du signal qui est pré-

senté). La première conclusion que nous pouvons tirer est que les valeurs de  $\theta_R$  sont très proches à toutes les fréquences d'excitation, ce qui montre que cette rotation n'est pas due à une erreur de mesure. Nous remarquons en outre que la dépendance en température de  $\theta_R$  n'est pas monotone et est caractérisée par deux pentes différentes dans deux intervalles de température distincts représentés par la courbe discontinue et la courbe pleine sur la figure 4.27. Ces deux pentes ont été réalisées afin de mieux se rendre compte de l'évolution en température de  $\theta_R$ . En analysant ces deux pentes, nous nous sommes rendu compte que  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.02$  deg/K pour la courbe continue et  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.12$  deg/K pour la courbe discontinue, soit une pente 6 fois plus forte à  $T < T_{CO}$ . Cette deuxième caractéristique montre que la rotation des axes principaux du facteur g n'est pas uniforme mais s'accélère brutalement en dessous de  $T_{CO}$ . De plus, nous remarquons qu'entre  $T = 300$  K et une température proche de  $T_{CO}$ ,  $\theta_R$  indique une petite variation de l'ordre de 5-6°. En revanche pour des températures en dessous de  $T_{CO}$ , la dépendance en température de  $\theta_R$  est beaucoup plus importante et à très basse température ( $T \sim 10$  K), cette variation atteint la valeur de 22°. La figure 4.28 présente la dépendance en température de  $\theta_R$  de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  (haut) et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  (bas).

Toutes ces observations suggèrent que la transition d'ordre de charge qui est obtenue pour les trois sels à  $T \approx 65$  K,  $T \approx 105$  K, et  $T \approx 154$  K pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  respectivement est responsable de cette rotation.

Les mesures à hautes fréquences ont également montré la rotation des axes principaux du facteur g dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  pour des températures comprises entre 4 K et 300 K. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déterminés en bande X et suggèrent que cette rotation est indépendante de la fréquence. Ces résultats confirment également la présence de deux régimes de variation de  $\theta_R$ . De plus, pour des fréquences d'excitation supérieures à 240 GHz, nous avons observé un deuxième phénomène important qui est l'apparition de deux raies RPE distinctes en dessous de  $T_{CO}$  équitablement écartées du centre de gravité du signal d'absorption obtenu à  $T > T_{CO}$ . Ce dernier résultat nous indique que  $T_{CO}$  est la température d'une transition de phase structurale avec la formation de deux systèmes de chaînes de spins non équivalentes ayant leurs axes magnétiques tournés d'un petit angle  $\pm\Delta\theta/2$  (entre 5° et 10°) dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$  par rapport à leurs positions initiales à  $T > T_{CO}$ . Ce changement structural est lié à un dédoublement de la maille cristallographique. Un tel phénomène est schématisé sur la figure 4.26.b.

Pour comprendre le phénomène de rotation des axes principaux du facteur g que nous avons observé expérimentalement, des calculs de chimie quantique ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT). La méthode DFT fait partie de la famille des approches calculatoires couramment appelées *ab initio*.

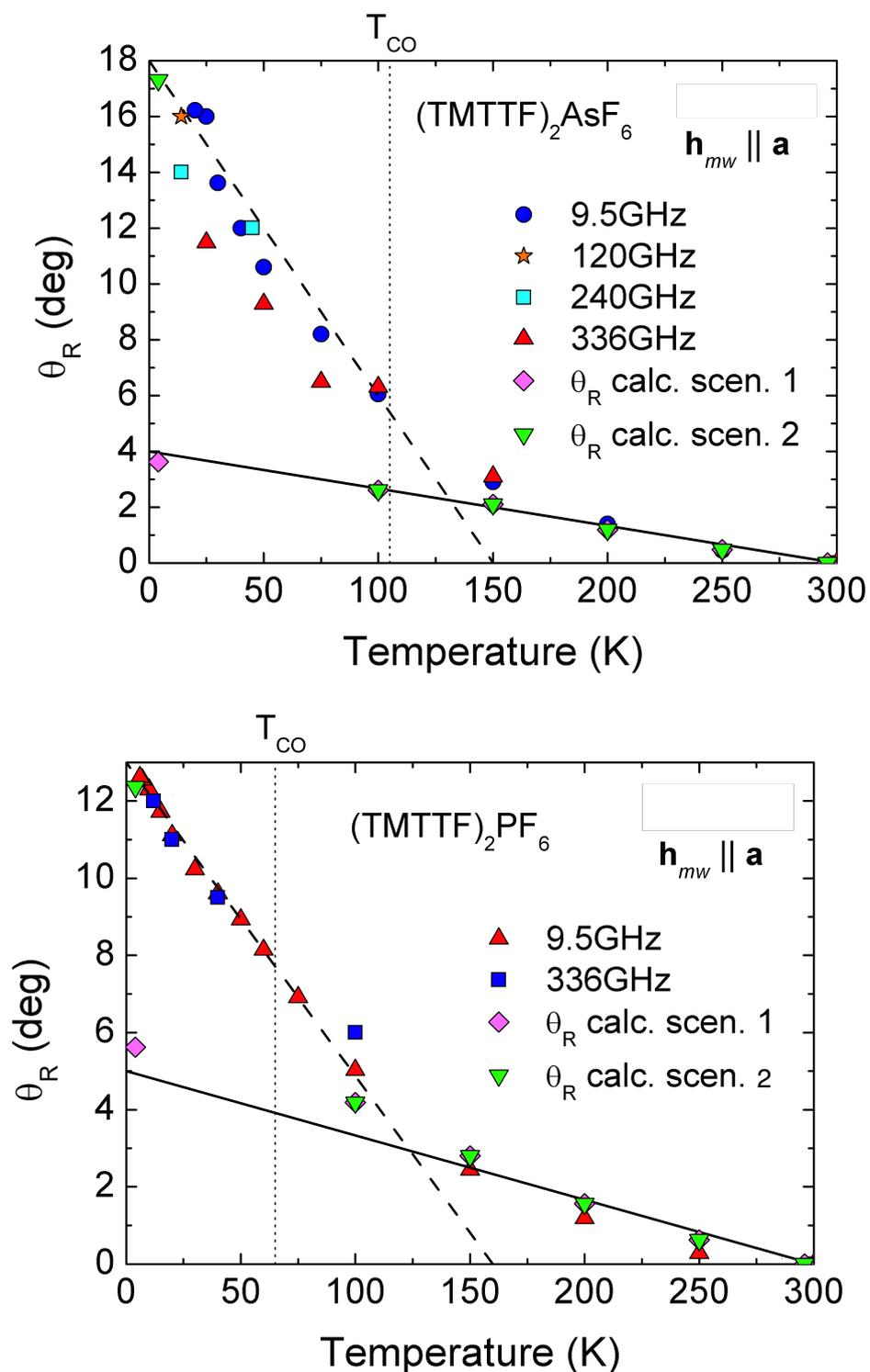


FIGURE 4.28 : Dépendance en température de  $\theta_R$  comparée à sa position à température ambiante pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  (haut) avec  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.12$  deg/K pour la courbe discontinue et  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.013$  deg/K pour la courbe continue et le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  (bas) avec  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.08$  deg/K pour la courbe discontinue et  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.016$  deg/K pour la courbe continue.

C'est une technique de calcul puissante, rapide et de bonne précision qui permet d'accéder facilement à la structure électronique et aux propriétés d'un système donné. La densité électronique occupe la place centrale de cette théorie : la fonction d'onde à  $N$  corps et l'énergie exacte d'un système sont fonctions de cette quantité clé. Les pères fondateurs de cette théorie sont Hohenberg et Kohn : en 1964, ils posent les bases de ce qui deviendra la théorie de la DFT [124]. Un an plus tard, Kohn et Sham proposent un schéma pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger dépendant de la densité électronique [125].

La mise en oeuvre d'un calcul de chimie quantique basé sur la DFT implique le choix de quatre paramètres : un modèle moléculaire, une géométrie, une fonctionnelle et une base. Tous nos calculs sont réalisés avec la suite de programmes ORCA [126] et utilisent comme point de départ des données cristallographiques ayant été obtenues à différentes températures lors de précédentes études [123, 127]. Ce sont ces données qui définissent notre modèle moléculaire et fournissent les géométries initiales. Le choix de la fonctionnelle et de la base se fait en fonction du domaine d'étude et des résultats obtenus lors de travaux antérieurs. Les systèmes que nous étudions dans cette thèse sont des radicaux organiques pour lesquels il a été montré que la fonctionnelle hybride B3LYP [128] et la base spécifique EPR-II [129] donnaient les meilleurs résultats lorsqu'il s'agissait de corrélérer des données expérimentales avec des données théoriques. Le paramètre clé qui est au coeur de ce chapitre est le facteur  $g$ . Dans le cadre de la méthode DFT, cette quantité est obtenue en utilisant la théorie de la réponse linéaire [130] qui permet de décrire le comportement et la réponse d'un système lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs perturbations. En spectroscopie RPE, ces perturbations peuvent être de trois types : champ magnétique statique, spin électronique et/ou spin nucléaire. Le facteur  $g$  s'exprime comme la dérivée seconde de l'énergie totale du système par rapport au champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  et au spin électronique [131, 132, 130, 133]. Dans la pratique, le résultat d'un calcul DFT nous donnera accès à trois composantes du facteur  $g$  ainsi qu'à l'orientation des axes principaux de celui-ci en fonction des axes moléculaires du système étudié.

Pour l'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre, nous avons effectué le calcul du facteur  $g$  et évalué l'orientation de ses trois axes principaux. Comme nous l'avons vu précédemment, cette orientation est définie par le paramètre  $\theta_R$  qui va nous permettre de comparer nos résultats théoriques avec nos données expérimentales.

Pour ce faire, nous avons considéré deux cas de figure bien différents. Dans le premier scénario (voir figure 4.29), les structures utilisées comme géométries de départ sont issues des données cristallographiques pour lesquelles nous avons seulement pris en compte une contraction thermique qui se produit naturellement entre  $T = 300$  K et  $T_{CO}$ . Dans ce cas de figure, la variation de  $\theta_R(T)$  varie seulement de 4-5° lorsque la température décroît.

Cette variation est représentée dans les figures 4.27 et 4.10 par les symboles notés " $\theta_R$  calc. scen. 1". Nous pouvons remarquer que ce scénario ne permet pas d'expliquer à lui seul la forte rotation des axes principaux du facteur g.

Dans le second scénario (voir figure 4.30) nous avons considéré, en plus de la contraction thermique, un déplacement uniforme des anions d'environ 10% suivant la plus petite distance entre un atome de soufre et un contre-anion (représenté par une ligne verte entre deux plans de TMTTF sur la figure 4.30). Ceci a été défini conformément aux observations de M. de Souza *et al* [134] et P. Foury-Leylekian *et al* [113] qui ont mis en évidence une déformation du réseau cristallin à la transition d'ordre de charge dans les sels de Fabre. Ce déplacement uniforme des contre-anions est représenté sur la figure 4.30 par de grandes flèches rouges. Dans ce cas, la variation de  $\theta_R(T)$  est nettement plus significative et est représentée dans les figures 4.27 et 4.28 par les symboles notés " $\theta_R$  calc. scen. 2". Avec ce scénario et en se plaçant à  $T < T_{CO}$ ,  $\theta_R(T)$  montre une variation d'environ  $18^\circ$  pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $12^\circ$  pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $26^\circ$  pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Ces résultats théoriques sont donc en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

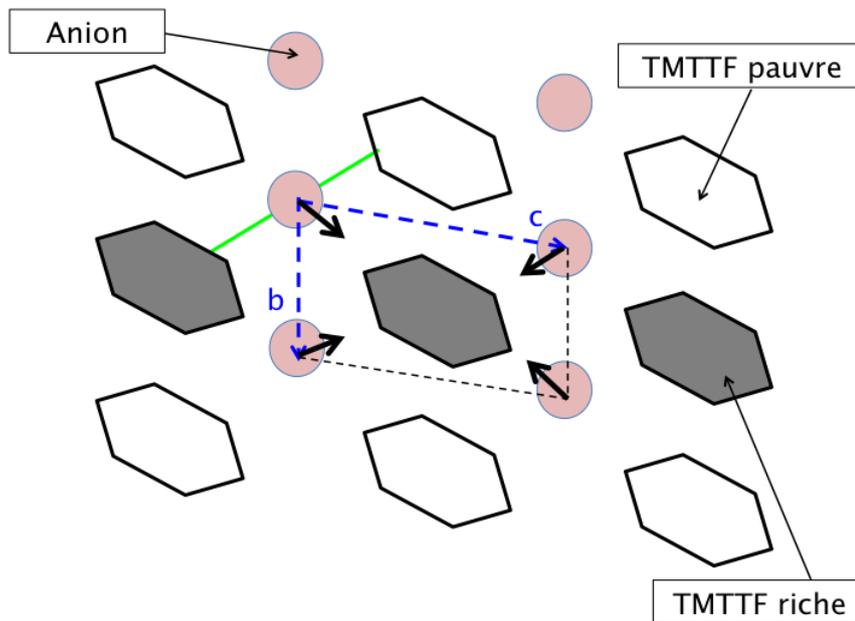


FIGURE 4.29 : Représentation schématique de la contraction thermique de la maille élémentaire. La ligne verte représente la plus petite distance S-F. Les flèches noires représentent une simple contraction thermique de la maille.

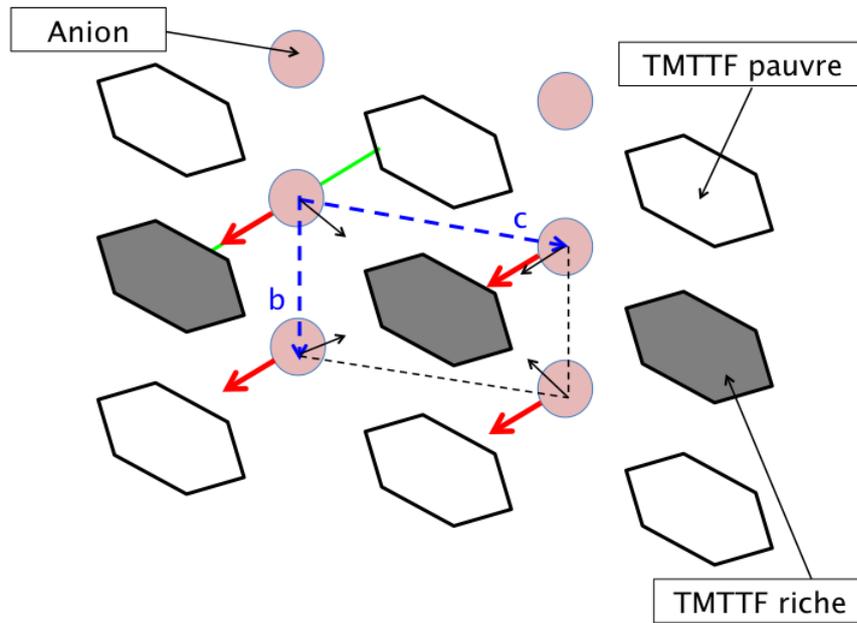


FIGURE 4.30 : Représentation schématique du déplacement uniforme des anions dans la maille élémentaire. La ligne verte représente la plus petite distance S-F. Les grandes flèches rouges représentent le déplacement uniforme des contre-anions. Les flèches noires fines représentent une simple contraction thermique de la maille.

Nos résultats expérimentaux ne sont cependant pas en accord avec les travaux de M. Dressel *et al* [109]. En effet, dans le chapitre 2, nous avons présenté les résultats obtenus par l'équipe de M. Dressel sur la variation de la largeur de raie. En bande Q et en bande W, ils ont étudié la dépendance angulaire de la largeur de raie lorsque l'échantillon est tourné dans le plan contenant l'axe  $\tilde{\mathbf{a}}$  (cet axe correspond à notre axe principal  $\mathbf{a}^*$ ) et ont observé un changement de comportement en dessous de  $T_{CO}$ . Ce changement est caractérisé par un élargissement du spectre RPE dans une direction à  $45^\circ$  de l'axe  $\tilde{\mathbf{a}}$ . Ils supposent qu'à  $T < T_{CO}$ , la disproportion de charge entre les plaquettes TMTTF mène à la formation de deux sites magnétiques non-équivalents. Ils supposent également que leur élargissement spectral est dû à un dédoublement du signal RPE, qu'ils ne peuvent observer à cause de la limite de résolution de leurs spectromètres.

Ce dédoublement est causé par une modification locale de l'arrangement structural qui tourne le facteur  $g$  autour de l'axe  $\tilde{\mathbf{c}}$  (ce qui correspond à notre axe  $\mathbf{c}^*$ ) par un angle  $\pm\phi$  (voir figure 4.31). Ils obtiennent  $\phi = \pm 22^\circ$  pour  $X = \text{PF}_6$  et  $\phi = \pm 32^\circ$  pour  $X = \text{SbF}_6$  [109].

Nous montrons dans cette thèse la première observation du dédoublement du spectre RPE à  $T < T_{CO}$ . Mais contrairement à M. Dressel *et al*, nous montrons que ce dédou-

blement de raie est observé lorsque le cristal est tourné dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ . De plus, nous montrons que nos deux systèmes à chaînes de spins non équivalentes ont leurs axes magnétiques tournés d'un petit angle  $\pm\Delta\theta/2$  (correspondant à l'angle  $\phi$  pour M. Dressel *et al*) compris entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$ .

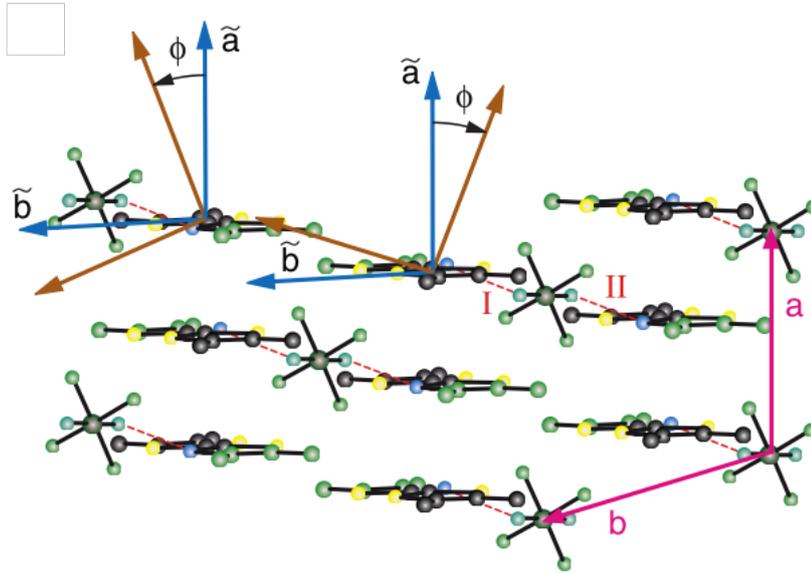


FIGURE 4.31 : Structure cristalline de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  vue le long de la direction  $c$ . Les couplages forts entre les anions et les atomes de soufre sont indiqués par des traits discontinus rouges I et II, qui sont liés par symétrie d'inversion pour  $T > T_{CO}$ . A la transition d'ordre de charge, les molécules de TMTTF développent une disproportion de charge avec une alternance de molécules riches et pauvres en charge le long des piles. La symétrie d'inversion est levée et le contact I devient plus court que le contact II. On voit également la configuration entre la structure moléculaire et les axes principaux du facteur  $g$  (flèches bleues indiquent les directions principales magnétiques  $(\tilde{\mathbf{a}}, \tilde{\mathbf{b}}$  et  $\tilde{\mathbf{c}}$ ). Pour  $T < T_{CO}$ , les axes principaux du facteur  $g$  tournent autour de l'axe  $\tilde{\mathbf{c}}$  d'un angle  $\pm\phi$  dans des directions opposées (flèches marrons) [104].

## 4.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats que nous avons obtenus sur les sels à transfert de charge  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$  par RPE.

Pour cela, nous avons réalisé une étude détaillée de la transition d'ordre de charge à des températures comprises entre 4 K et 300 K, à des fréquences d'excitation allant de 9.5 GHz à 336 GHz et pour différentes orientations des cristaux dans le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ .

Une multitude d'échantillons a été utilisée afin de s'assurer de la bonne reproductibilité de nos résultats. Nous avons observé deux nouveaux phénomènes à basse et hautes fréquences : la rotation des axes principaux du facteur g et un dédoublement du signal d'absorption à  $T < T_{CO}$ .

Dans un premier temps, nous avons observé expérimentalement la rotation des axes principaux du facteur g autour de l'axe **a** lorsque la température décroît et à toutes les fréquences. Dans un souci de clarté, nous avons paramétré cette rotation à l'aide de  $\theta_R$  qui présente deux comportements différents dans deux intervalles de température bien distincts. Ces deux régimes en température sont caractérisés par deux pentes ayant des coefficients directeurs bien différents.

En effet, nous avons obtenu, pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , une pente de  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.02$  deg/K entre 300 K et  $T_{CO}$  et une pente de  $\Delta\theta_R/\Delta T \sim 0.12$  deg/K entre  $T_{CO}$  et 4 K, soit une pente 6 fois plus forte à  $T < T_{CO}$ . Cette caractéristique montre que la rotation des axes principaux du facteur g s'accélère brutalement en dessous de  $T_{CO}$ . A ce stade de l'étude, nous pouvons supposer que la transition d'ordre de charge dans les cristaux  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  provoque une forte rotation des axes principaux du facteur g autour de l'axe **a**.

Dans un second temps et dans la limite de résolution du spectromètre RPE en bande X, nous avons réalisé une étude en température, en angle et à hautes fréquences de la transition d'ordre de charge dans ces sels de Fabre. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence un deuxième nouveau phénomène : une transition de phase structurale à  $T_{CO}$  détectée par la RPE comme un dédoublement de raie. Cette étude vient confirmer les travaux de J. P. Pouget *et al* qui ont prédit une transition de phase structurale à  $T < T_{CO}$  dans ces systèmes. En effet, au dessus de  $T_{CO}$ , une simple raie RPE de forme lorentzienne a été observée tandis qu'en dessous de  $T_{CO}$ , nous avons observé deux raies RPE. Nous avons ensuite étudié la dépendance angulaire de ces deux signaux RPE en dessous de  $T_{CO}$  ce qui nous a permis d'observer qu'ils avaient le même comportement angulaire.

Afin d'expliquer ces observations, des calculs de chimie quantique ont été réalisés en utilisant la méthode DFT. Cette étude théorique a également révélé deux comportements en température différents de  $\theta_R$ , ce qui est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons considéré deux cas de figure. Tout d'abord, une simple contraction thermique de la structure moléculaire entre  $T = 300$  K et  $T_{CO}$  a été considérée.

Ce premier cas a déjà été considéré par K. Furukawa *et al* [123] mais nous avons pu nous rendre compte que cette simple contraction ne peut expliquer la rotation des axes principaux du facteur g. En effet, ce modèle a montré une variation de  $\theta_R$  de 4-5° lorsque la

température décroît. Dans un second cas, et en nous appuyant sur les travaux de l'équipe J. P. Pouget, nous avons considéré, en plus de la contraction thermique, un déplacement uniforme d'environ 10% des anions vers la molécule TMTTF suivant la plus petite distance entre un atome de soufre et un contre-anion.

Avec ce dernier modèle, nous avons pu observer une variation de  $\theta_R$  d'environ  $18^\circ$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $12^\circ$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $26^\circ$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , ce qui est comparable avec nos résultats expérimentaux.

Finalement, nous pouvons conclure que la transition d'ordre de charge dans les cristaux  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  induit une forte rotation des axes principaux du facteur  $g$  autour de l'axe  $\mathbf{a}$  qui est accompagnée par un dédoublement de raie dû à la formation de deux systèmes de chaînes de spins non équivalentes.

# Chapitre 5

## Etude par RPE des défauts corrélés

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la RPE des sels de Fabre à très basse température. Nous présentons ici une étude détaillée effectuée à des températures comprises entre 3 K et 30 K, en angle, à des fréquences d'excitation allant de 9.5 GHz à 120 GHz et pour des champs micro-onde compris entre 0 mT et 2 mT. Nous avons observé des raies RPE très fines (0.01 mT) pour certaines orientations de  $\mathbf{H}$  dans le plan  $\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*$ , en plus de la raie principale que nous avons étudiée en détail dans le chapitre précédent. Nous montrons que ces raies RPE fines proviennent de défauts corrélés naturels présents dans nos systèmes de chaînes de spins et portent un spin  $S = 1/2$ . Pour valider notre hypothèse, une série de mesures de RPE en onde continue et en onde pulsée a été réalisée. Afin de nous assurer une bonne reproductibilité des résultats, nous avons effectué nos mesures sur plusieurs dizaines d'échantillons et sur des périodes différentes.

### 5.1 Etudes par RPE en onde continue

#### 5.1.1 Variation en température des spectres RPE

Les figures 5.1 et 5.2 montrent un exemple de spectres RPE que nous avons obtenus pour les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  lorsque  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Au dessus de  $T \sim 30$  K, le signal RPE est constitué d'une simple raie d'absorption parfaitement lorentzienne comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. En revanche, en dessous de 30 K et pour certaines orientations, nous pouvons remarquer que la raie de la chaîne de spin se déforme et une seconde raie RPE apparaît. Même si la raie principale est déjà fine ( $\sim 0.1$  mT), celle du second signal est beaucoup plus étroite que la raie principale (d'un facteur  $\sim 10$ ), ce qui indique qu'elle provient de défauts. Dans la suite, nous appellerons ce signal RF pour raie fine. Notons que ces défauts sont présents naturellement dans nos composés et qu'aucun dopage n'a été effectué. Pour  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et en dessous de  $T_{SP} = 13$  K, l'intensité de la raie principale chute brutalement et le signal RF est observé plus nettement.

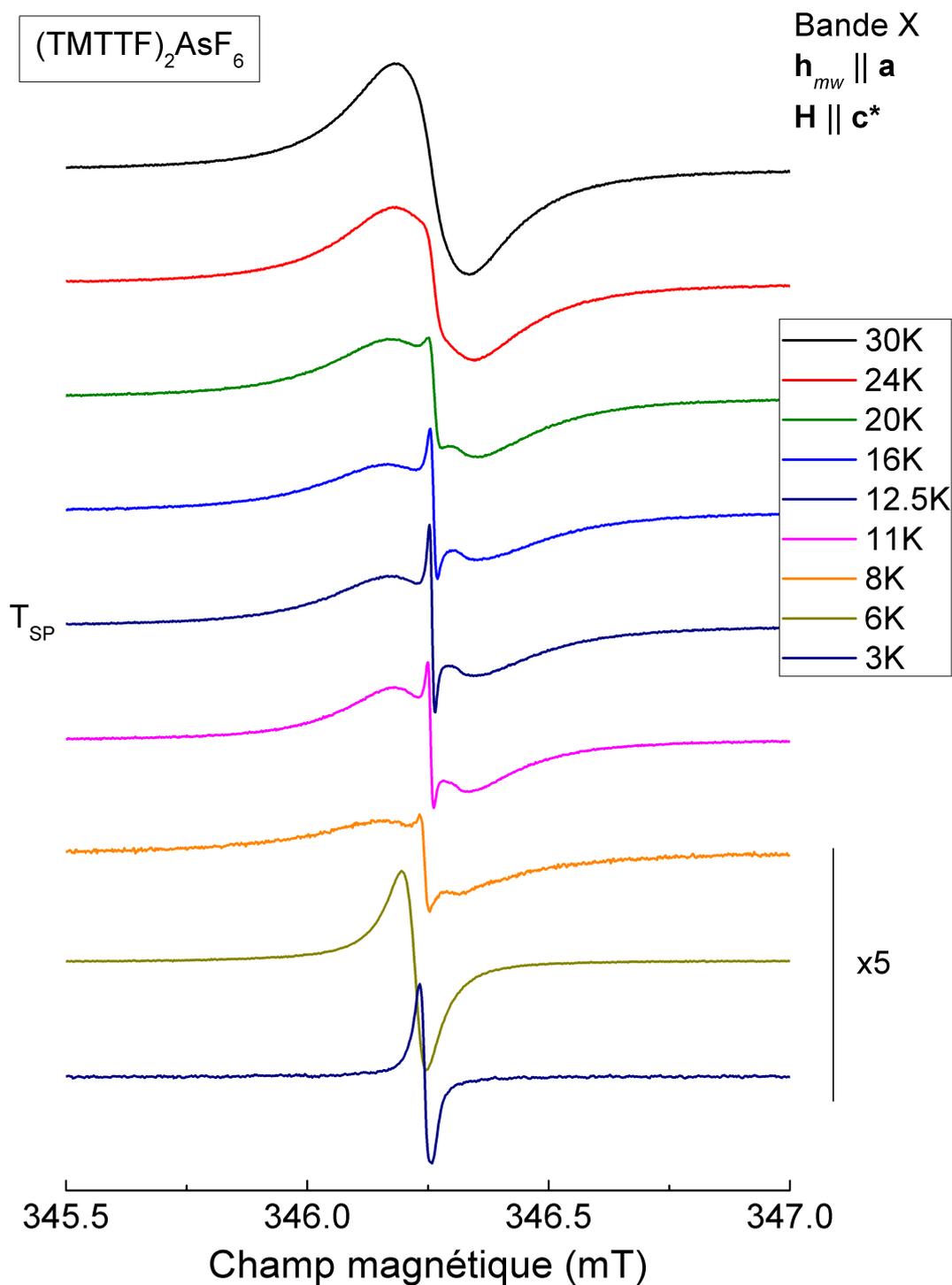


FIGURE 5.1 : Exemple de spectres RPE obtenus en onde continue pour le sel  $(TMTTF)_2AsF_6$  quand la température décroît et lorsque le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ . Dans ce système,  $T_{SP} \sim 13$  K et à  $T < 6$  K seul la raie fine est observée.

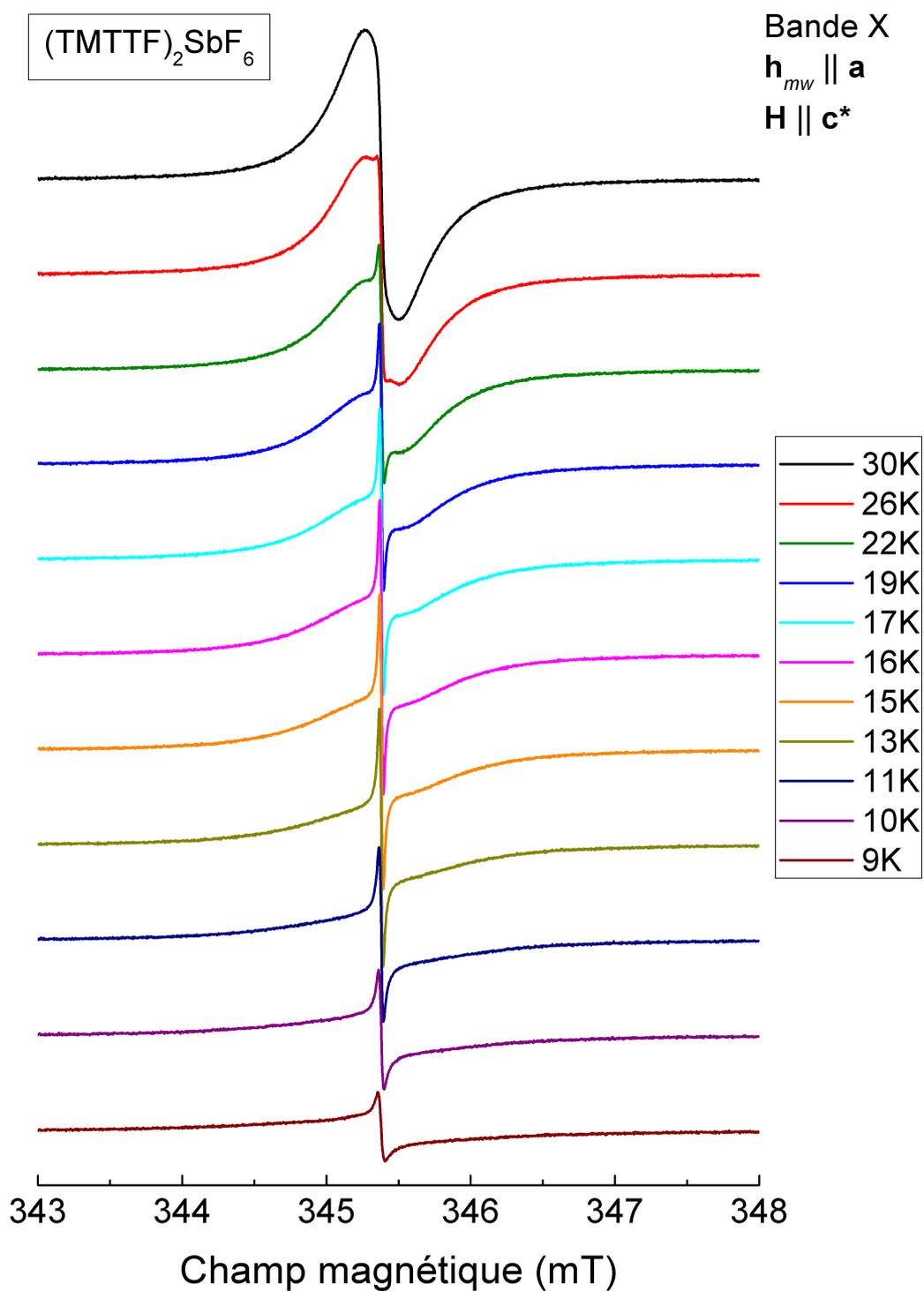


FIGURE 5.2 : Exemple de spectres RPE obtenus en onde continue pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  quand la température décroît et lorsque le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ . Dans ce système,  $T_N \sim 7$  K

En revanche, la raie principale de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  s'élargit fortement à  $T < T_N \sim 7$  K et le signal détecté est donc toujours constitué des deux raies d'absorption. Sur la figure 5.2, nous pouvons bien observer un pic d'absorption très fin au centre du signal. A notre connaissance, ce signal RF n'a jamais été étudié par RPE dans ces systèmes. Nous allons maintenant voir que le signal RF est directement lié à la chaîne de spins. Pour cela, nous avons considéré deux dérivées de lorentzienne pour ajuster nos raies. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de redéfinir l'angle  $\theta$  comme étant l'angle entre le champ magnétique  $\mathbf{H}$  et l'axe  $\mathbf{c}^*$ .

### 5.1.2 Variation angulaire des spectres RPE

La figure 5.3 montre un exemple de variation angulaire des spectres RPE dans le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à 15 K et pour un champ magnétique  $\mathbf{H}$  proche de l'axe  $\mathbf{c}^*$ . Dans cette section, nous allons étudier la dépendance angulaire de ces spectres. La largeur de raie est un bon indicateur de la nature des signaux. La figure 5.4 montre un exemple de spectre d'absorption RPE que nous avons obtenu en bande X dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . Nous pouvons clairement observer la forme et la position du signal RF par rapport à la raie principale. L'ajustement numérique, représenté par une courbe continue sur la figure 5.4, montre clairement que la largeur de raie des deux signaux diffère d'un facteur 10 ( $\sim 0.1$  mT pour la raie principale et  $\sim 0.01$  mT pour le signal RF).

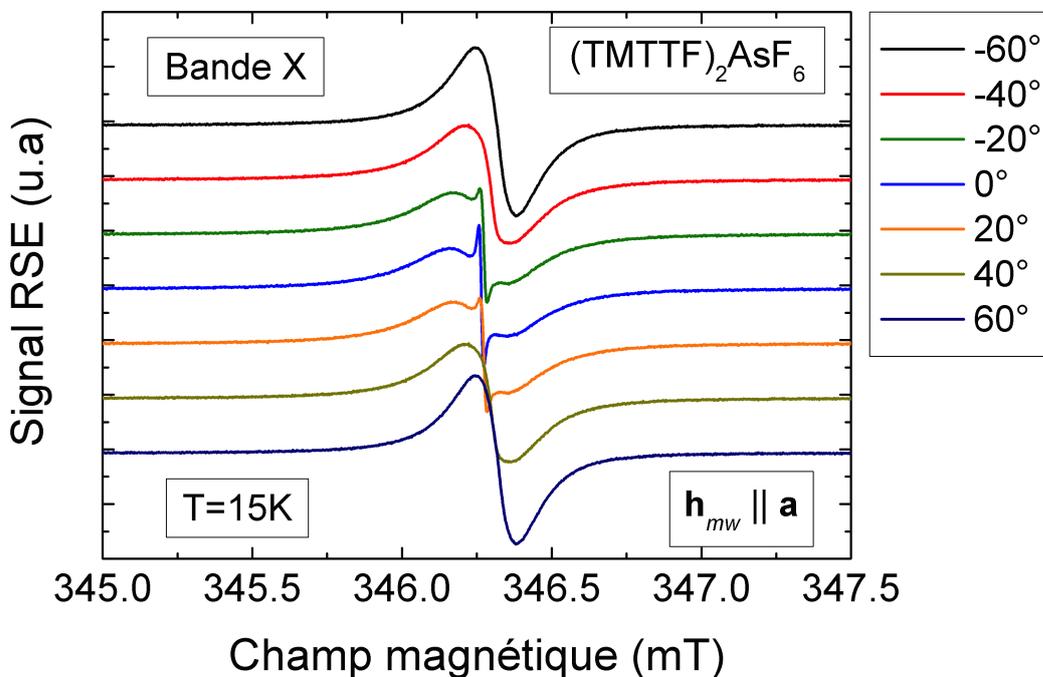


FIGURE 5.3 : Variation angulaire des spectres RPE dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à  $T = 15$  K et à 9.5 GHz, lorsque l'échantillon est tourné autour de l'axe  $\mathbf{a}$ .

La figure 5.5 montre l'évolution en angle de la demi-largeur à mi-hauteur des deux raies RPE présentées dans la figure 5.3. Le rapport entre les deux demi-largeurs à mi-hauteur est bien proche d'un facteur 10 comme nous l'avons mentionné auparavant.

Nous pouvons remarquer qu'à  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ , la raie RPE du signal principal est très large alors que celle du signal RF est très étroite. Nous pouvons également observer que la variation angulaire de la largeur de raie du signal principal suit un comportement bien connu d'une chaîne de spins uniforme qui est proportionnelle à  $1 + \cos^2 \theta$ , avec une valeur maximale de  $\Gamma$  pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  ( $\theta = 0^\circ$ ), l'axe d'anisotropie, comme prévu par la théorie d'Oshikawa et Affleck [53]. En revanche, le fait qu'un minimum de  $\Gamma$  soit obtenu à  $\theta = 0^\circ$  pour le signal RF montre que son origine est bien due à des défauts corrélés dans la chaîne de spins.

La figure 5.7 montre les différents résultats obtenus pour  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  en bande X. Là aussi, nous pouvons remarquer que lorsque  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ , la raie de la chaîne de spins est plus large alors que la raie RF est la plus étroite. Dans cette figure et dans la figure 5.6, nous pouvons également observer que les champs de résonance de la raie principale et de la raie RF sont les mêmes et ont une anisotropie identique suggérant que nos défauts corrélés dans nos systèmes sont liés aux chaînes de spins  $S = 1/2$ .

Afin d'améliorer la résolution spectrale, nous avons réalisé des mesures RPE à 120 GHz.

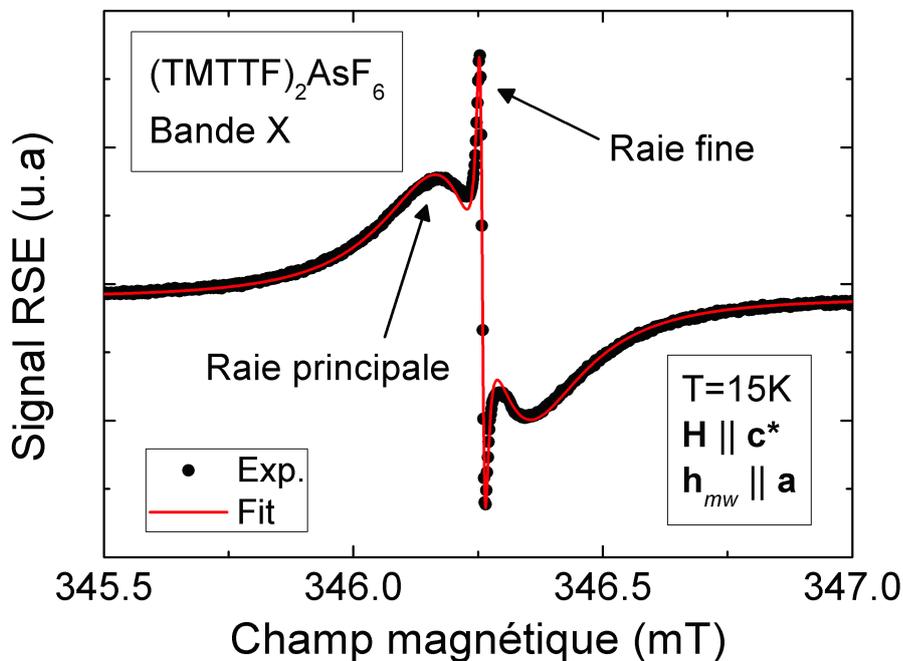


FIGURE 5.4 : Spectre RPE obtenu en onde continue pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  à  $T = 15 \text{ K}$  et à  $9.5 \text{ GHz}$ , lorsque  $\mathbf{H}$  est appliqué suivant l'axe  $\mathbf{c}^*$ .

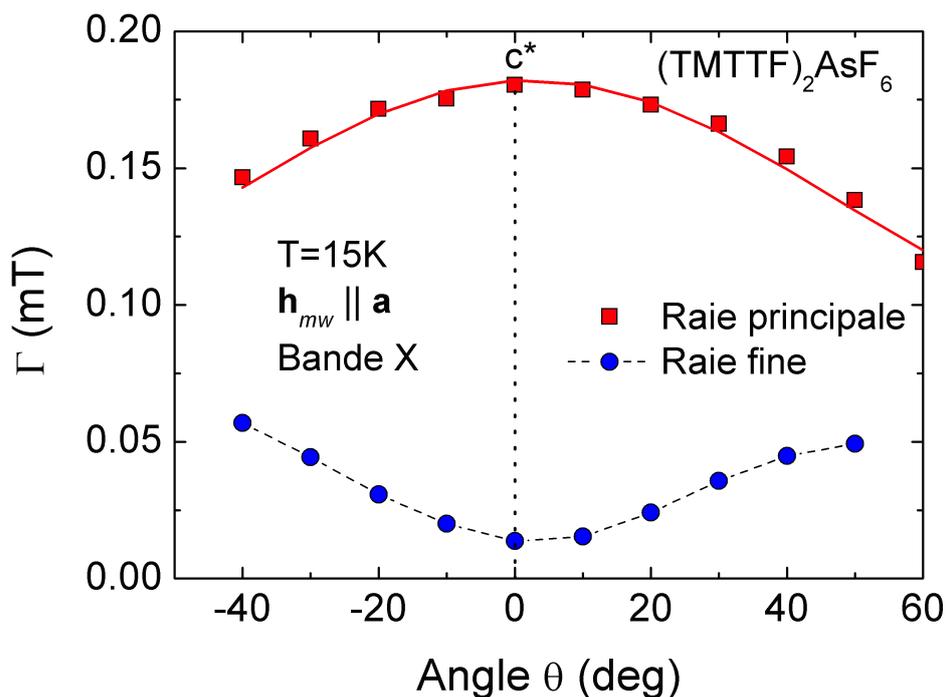


FIGURE 5.5 : Dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur obtenue à  $T = 15\text{ K}$ , à  $9.5\text{ GHz}$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ . La courbe discontinue est un guide pour les yeux.

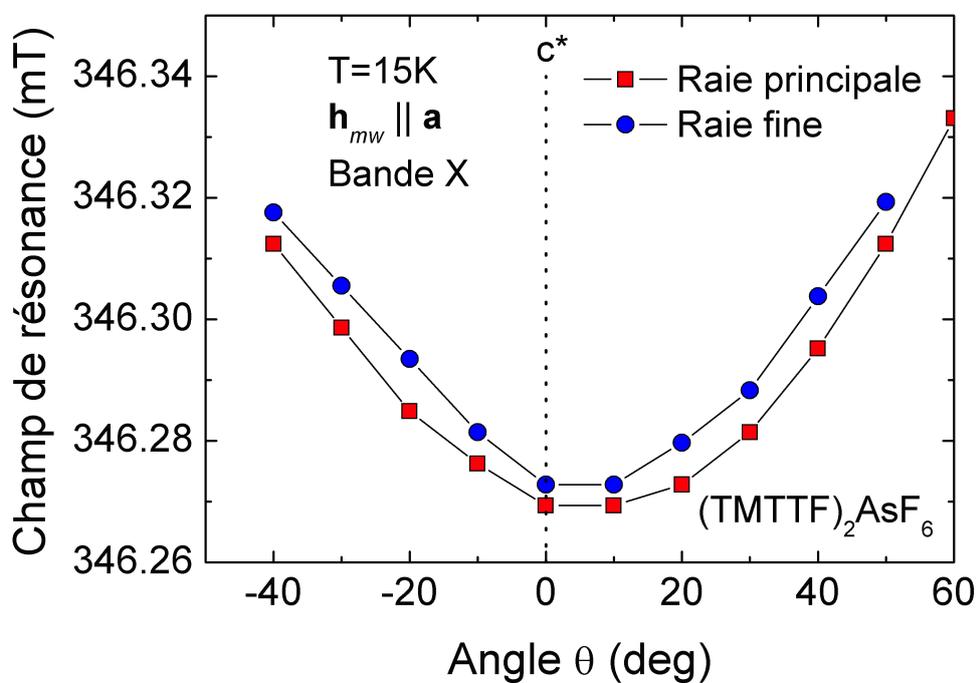


FIGURE 5.6 : Dépendance angulaire du champ de résonance obtenue à  $T = 15\text{ K}$ , à  $9.5\text{ GHz}$  dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ . Les courbes continue sont des guide pour les yeux.

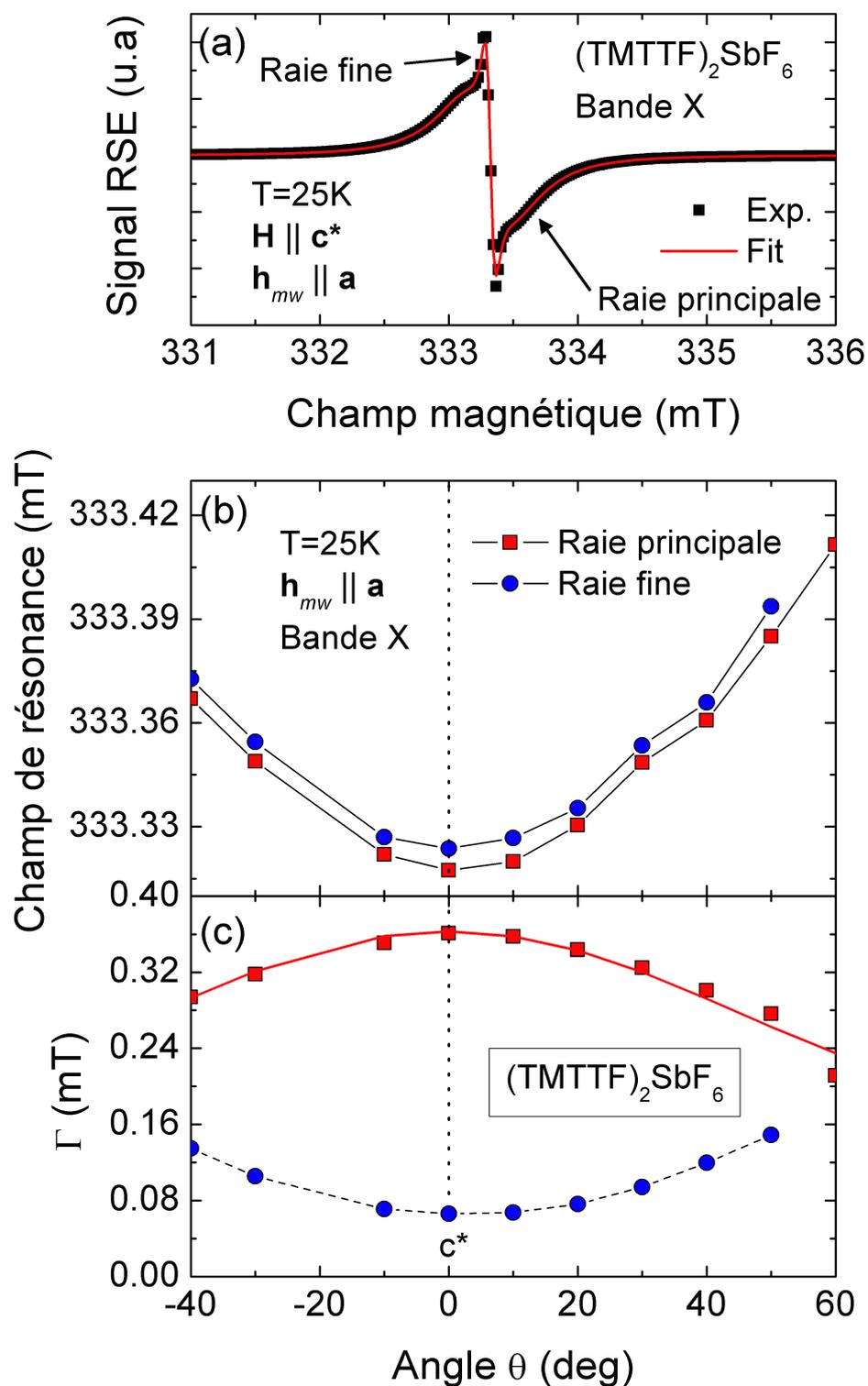


FIGURE 5.7 : Etude en onde continue du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à 9.5 GHz et à  $T = 25\text{ K}$ . (a) Exemple de spectre RPE obtenu pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ . (b) Dépendance angulaire du champ de résonance de la raie principale et du signal RF. (c) Dépendance angulaire de  $\Gamma$  de la raie principale et du signal RF.

La figure 5.8 montre un exemple de spectre RPE obtenu à cette fréquence et à  $T = 15$  K (a) ainsi que la dépendance angulaire du champ de résonance (b) du système  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ . Nous pouvons remarquer qu'avec une meilleure résolution, les deux champs de résonance restent identiques pour toutes les orientations du champ appliqué  $\mathbf{H}$ .

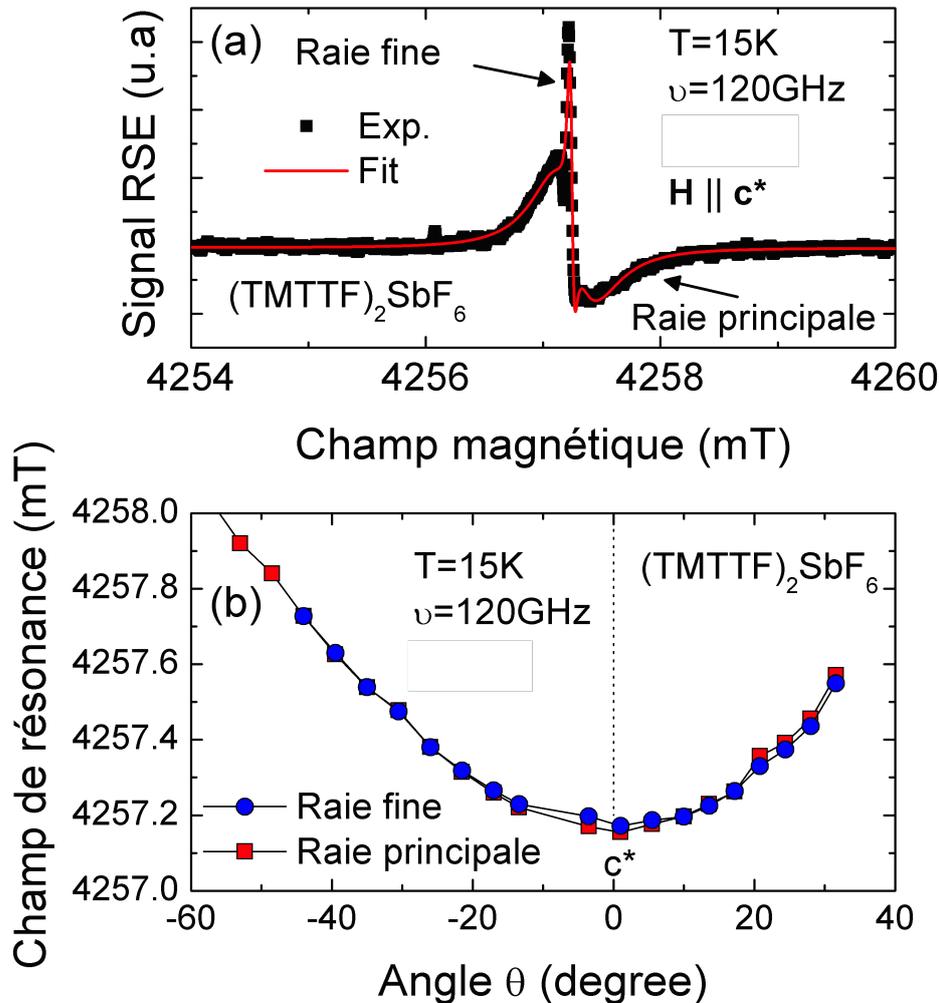


FIGURE 5.8 : Etude en onde continue du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à 120 GHz et à  $T = 15$  K. (a) Exemple de spectre RPE obtenu pour  $\mathbf{H} \parallel c^*$ . (b) Dépendance angulaire du champ de résonance de la raie principale et du signal RF (les courbes sont des guides pour les yeux).

La raie RF a été observée uniquement pour certaines orientations de  $\mathbf{H}$  proche de l'axe principal  $c^*$  comme nous le montrons sur les figures 5.3 et 5.9, ce qui la rend très difficile à observer. Il faut donc que le champ statique  $\mathbf{H}$  soit parfaitement aligné suivant  $c^*$  (où la raie RF est la plus fine) ce qui demande une étude angulaire minutieuse surtout à hautes fréquences où l'incertitude du goniomètre est proche de  $1^\circ$ .

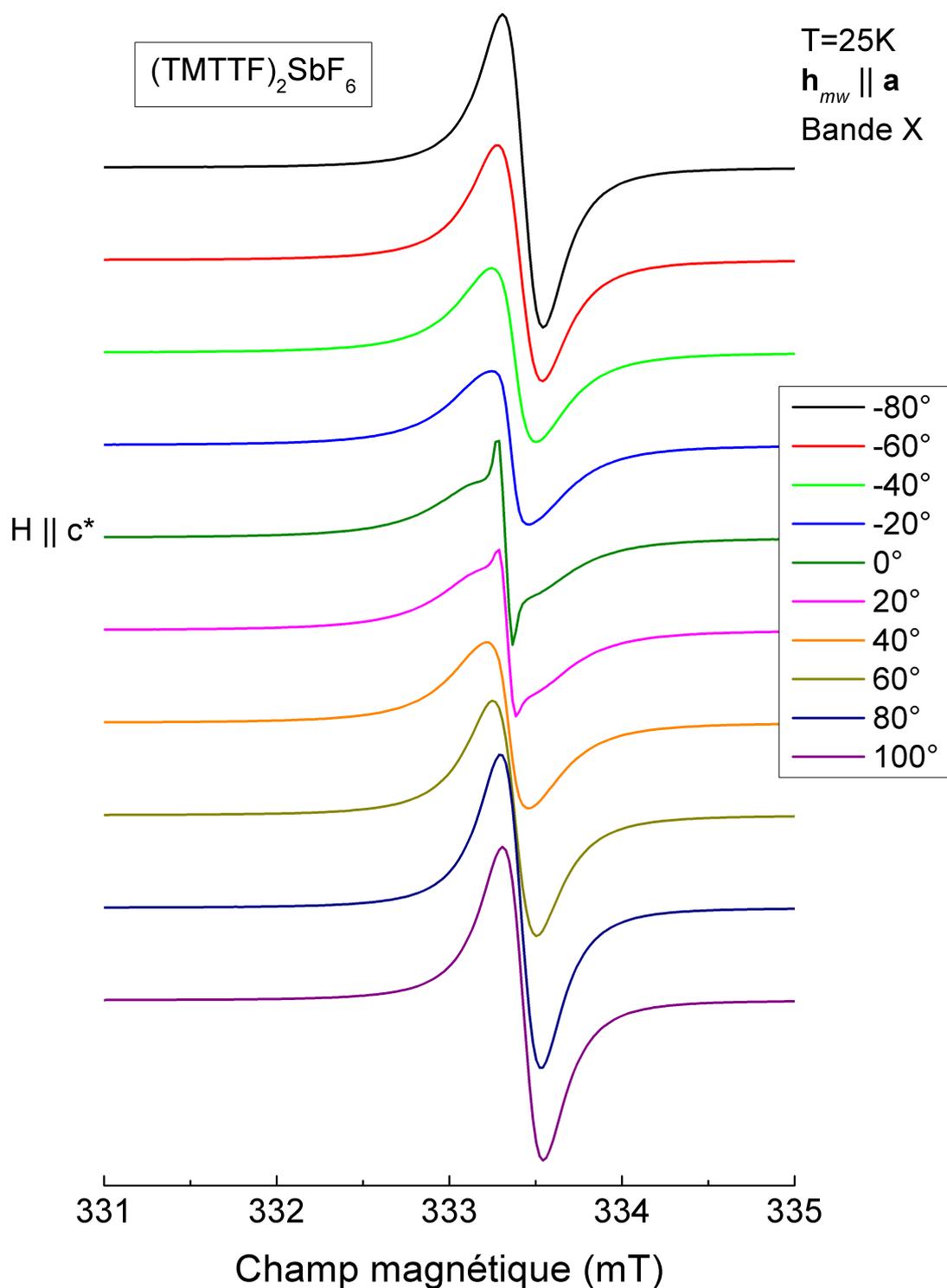


FIGURE 5.9 : Exemple de variation angulaire des spectres RPE du sel  $(TMTTF)_2SbF_6$  à 25 K et en bande X. La raie RPE obtenue pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$  est montrée sur la figure.

La figure 5.10 montre deux exemples de spectres RPE de  $(TMTTF)_2AsF_6$  (haut) et

$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (bas) obtenus à 336 GHz et respectivement à  $T = 25$  K et  $T = 10$  K. Nous pouvons voir la présence d'une raie très fine correspondant à notre signal RF pour le même champ de résonance que la raie principale. A ces fréquences, il a été très difficile de les observer sur tous les échantillons en partie à cause des effets de propagation que nous avons définis dans la sous-section 3.6.2.

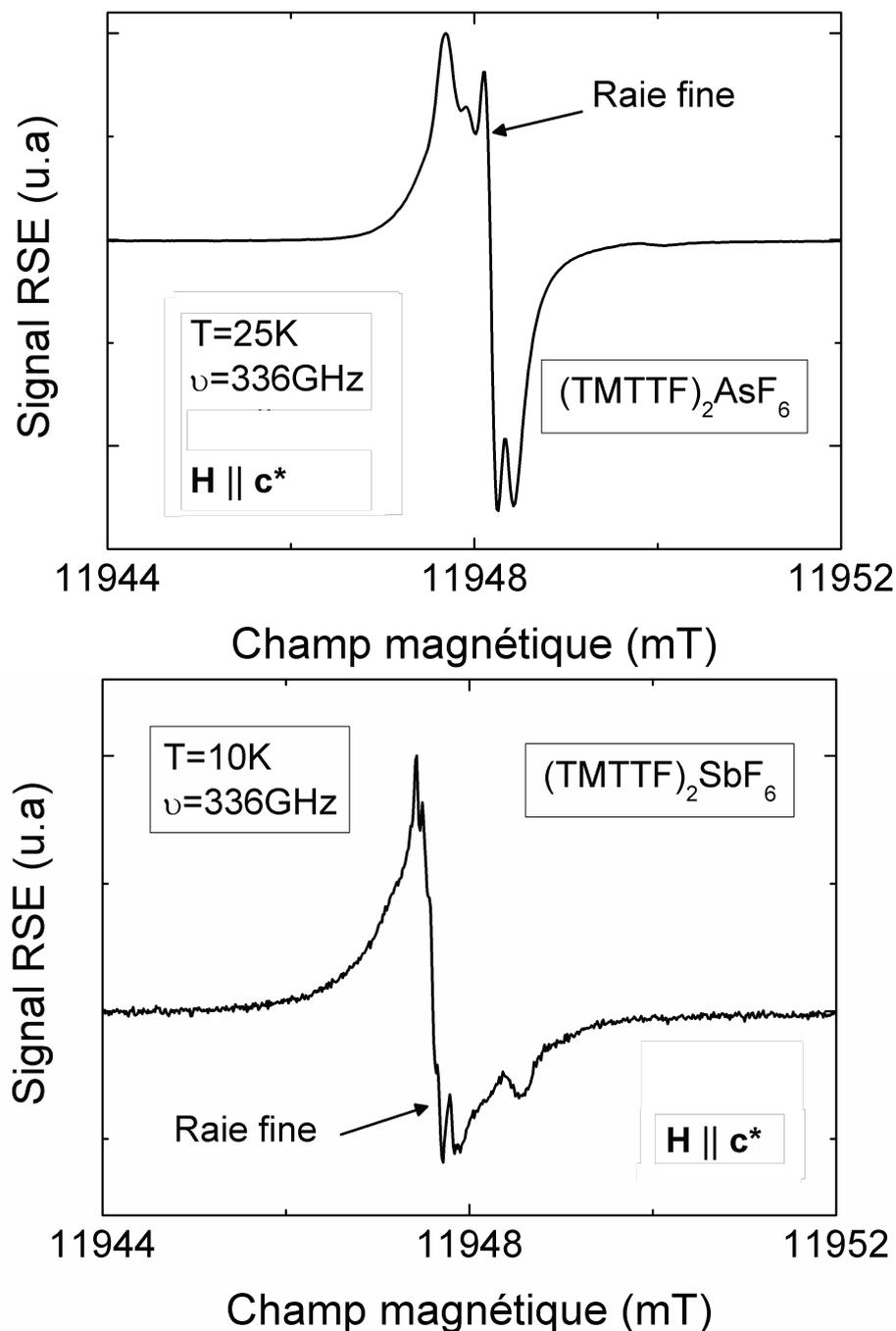


FIGURE 5.10 : Exemples de spectres RPE de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à 25 K et 10 K obtenus à 336 GHz.

### 5.1.3 Intensité et largeur de raie des spectres RPE

La technique de la RPE est un outil extrêmement complet qui permet d'obtenir, en plus de la position et de la largeur de raie des spectres RPE, la susceptibilité magnétique des espèces étudiées. Afin d'obtenir la susceptibilité statique à partir des spectres d'absorption, nous devons mentionner ici la relation de Kramers-Krönig qui relie l'absorption à la susceptibilité magnétique.

$$\chi(0) = \chi'(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (5.1)$$

Or en RPE conventionnelle, nous travaillons à fréquence fixe et nous balayons en champ. L'expression (5.1) devient alors :

$$\chi(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{I}(H) dH \quad (5.2)$$

Tous les termes de ces deux équations sont définis dans le paragraphe 1.4. Une double intégration du signal RPE que nous mesurons permet de retrouver le comportement de la susceptibilité magnétique. Dans notre cas, la raie RPE étant relativement étroite, nous avons pu obtenir assez facilement la forme de la susceptibilité pour nos trois composés organiques. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle ne distingue pas les différents signaux observés.

Afin de déterminer séparément les susceptibilités RPE des deux signaux, nous avons utilisé deux dérivées de lorentzienne, en accord avec l'équation (4.2), dans lequel nous avons relevé le paramètre  $A_1$  (intensité spectrale) de chacune de nos deux raies RPE.

Les figures 5.11 et 5.13 montrent le comportement de la susceptibilité magnétique des composés organiques  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  respectivement. Nous pouvons observer que l'évolution en température de la susceptibilité de la raie principale des deux composés suit le comportement d'une chaîne de spins spin-Peierls dans  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  avec une chute brutale à  $T < T_{SP}$  et d'une chaîne de spins  $S = 1/2$  de Heisenberg à fort couplage d'échange  $J$  antiferromagnétique pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  [33].

Pour ce qui est du signal RF, le comportement est totalement différent. Tout d'abord, l'intensité de sa raie est beaucoup plus petite que celle de la raie principale (facteur  $10^2$ - $10^3$ ), ce qui indique explicitement la présence de défauts dans nos chaînes de spins  $S = 1/2$ . Il est bien connu que pour des impuretés paramagnétiques, l'intensité du signal doit suivre une loi de Curie ( $\chi \sim 1/T$ ). Pour le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ , nous remarquons que l'intensité diminue légèrement entre 30 K et une température proche de 7 K. Son comportement est proche de celui de la raie principale, indiquant une forte corrélation entre les défauts dans la chaîne de spins. En revanche, à  $T < 7$  K, l'intensité de la raie fine augmente. La figure 5.12 montre la dépendance en température de  $1/\chi_{ESR}$  de la raie fine. Nous pouvons observer que le comportement de  $1/\chi_{ESR}$  n'est pas linéaire en température, ce qui montre que le signal de nos défauts ne suit pas une loi de Curie.

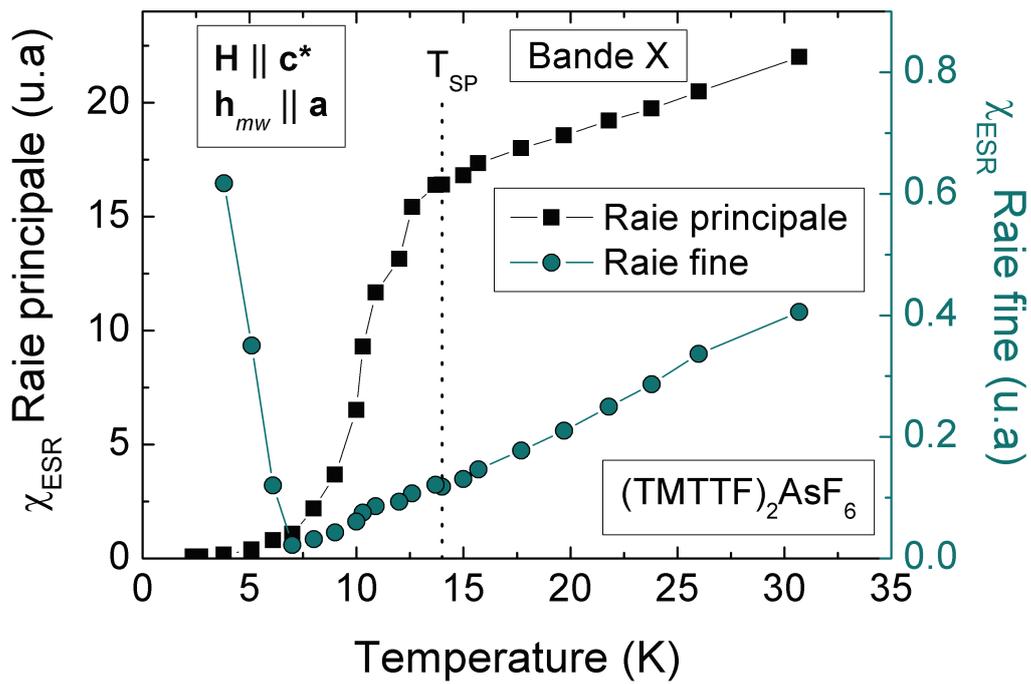


FIGURE 5.11 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique du sel de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue en bande X entre 30 K et 3 K, pour  $\mathbf{h}_{mw} \parallel \mathbf{a}$  et  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ .

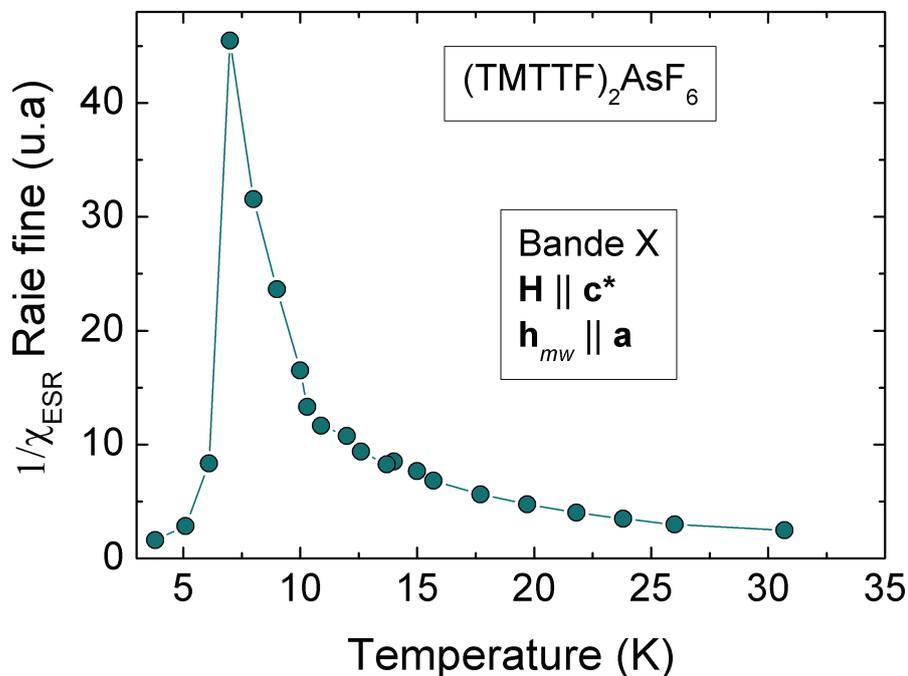


FIGURE 5.12 : Dépendance en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la raie fine du sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  obtenue en bande X entre 30 K et 3 K. La ligne continue est un simple guide pour les yeux.

Pour le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , l'intensité du signal RF diminue légèrement avec la température, indiquant ici aussi une forte corrélation entre les défauts dans la chaîne de spins. Notons que pour ce composé, il est très difficile de bien distinguer l'évolution en température de la susceptibilité en dessous de la température de Néel  $T_N = 7$  K puisque en dessous de cette température, la raie principale s'élargit fortement. Bien que la nature des défauts reste peu claire, nous pensons qu'il s'agit de défauts de translations pendant le processus de cristallisation.

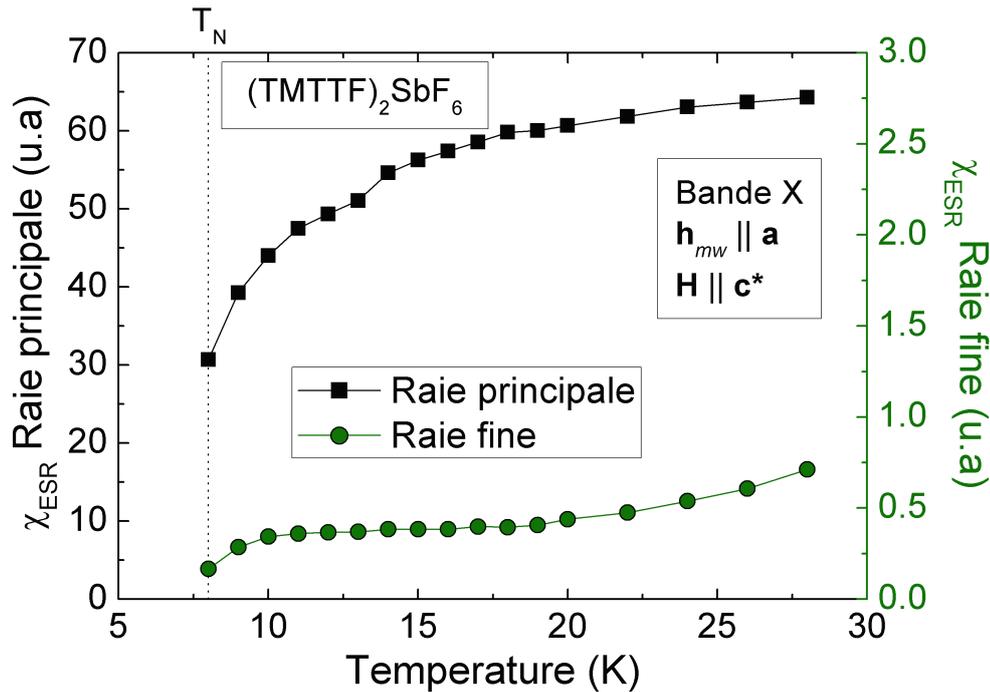


FIGURE 5.13 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique du sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  obtenue en bande X entre 30 K et 8 K.

En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.15, la demi-largeur à mi-hauteur du signal principal a tendance à s'élargir fortement en dessous de la température de Néel ( $T_N \approx 7$  K). S. Yasin *et al* ont également observé un élargissement de la raie dans le sel de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  (voir figure 2.15), ce qui confirme que cet élargissement est bien dû au composé lui-même. Un tel comportement de la largeur de raie d'une chaîne de spins antiferromagnétique est bien connu et a été observé dans beaucoup d'autres matériaux. Dans le composé organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , il est très difficile d'observer le signal RF à basse température puisque sa raie est aussi large que celle de la raie principale comme nous le montrons sur la figure 5.14. Afin de se rendre compte de la présence de défauts dans le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , nous avons étudié la dépendance angulaire de  $\Gamma$  pour différentes températures. La figure 5.16 montre cette dépendance angulaire que nous avons obtenue pour des températures comprises entre 6 K et 300 K. Nous pouvons

remarquer que pour des températures supérieures à 50 K, le comportement angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie RPE est similaire pour toutes les températures. En revanche, à  $T \sim 6$  K, le système est dans l'état spin-Peierls et le comportement de cette demi-largeur change avec un minimum pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ , suggérant la présence de la raie RF. Ce comportement est similaire à celui observé pour les deux autres composés (voir figure 5.5 et 5.7).

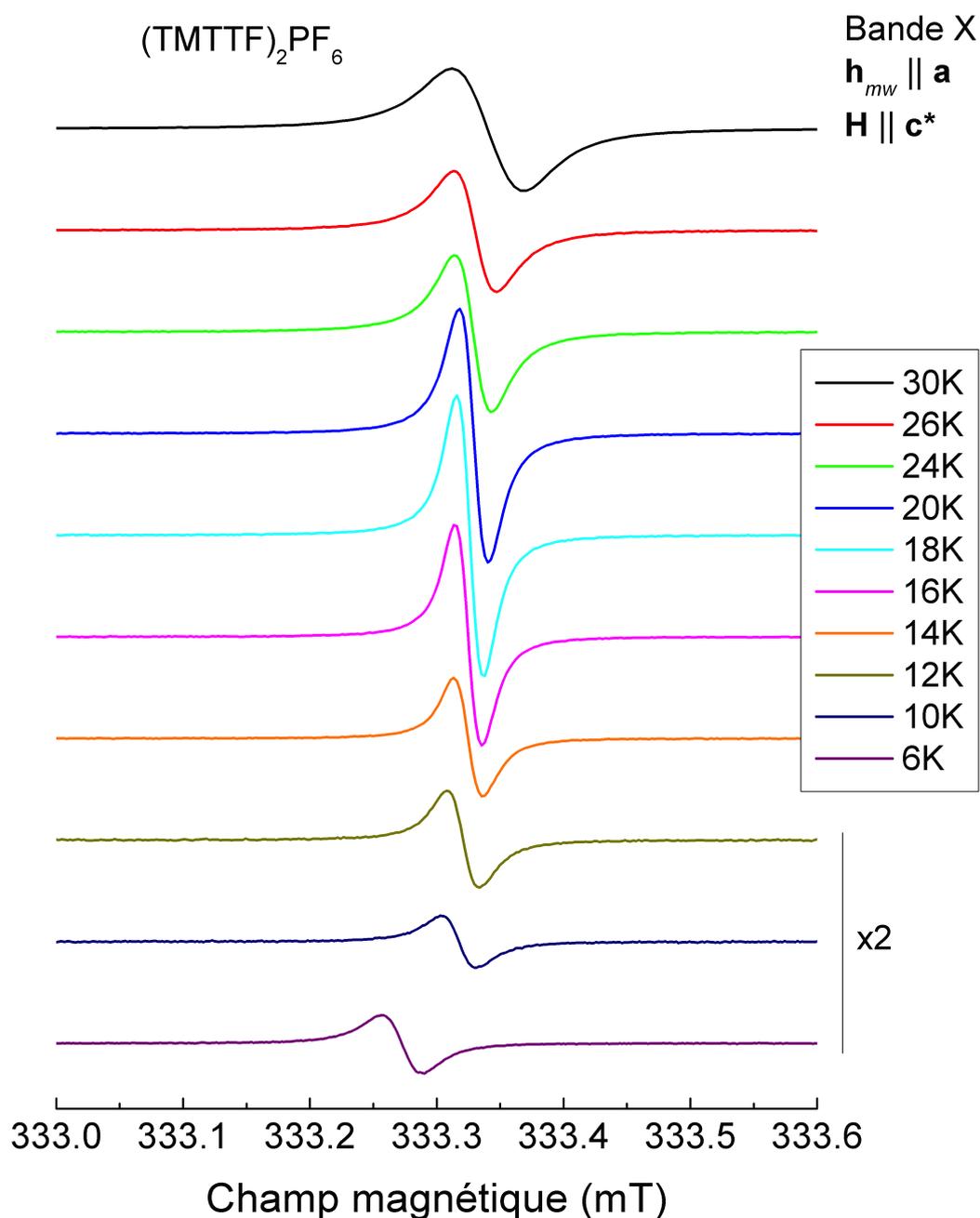


FIGURE 5.14 : Exemple d'évolution en température des spectres RPE obtenus en onde continue pour le sel  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , en bande X et pour  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ .

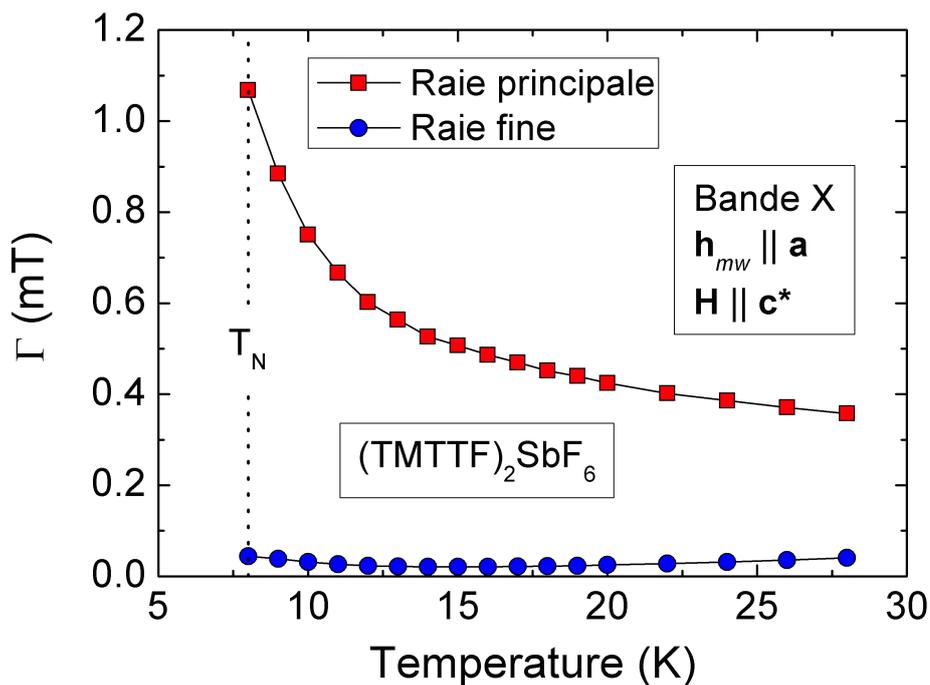


FIGURE 5.15 : Dépendance en température des demi-largeurs à mi-hauteur du signal principal et du signal RF, obtenue en bande X entre 30 K et 8 K de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .

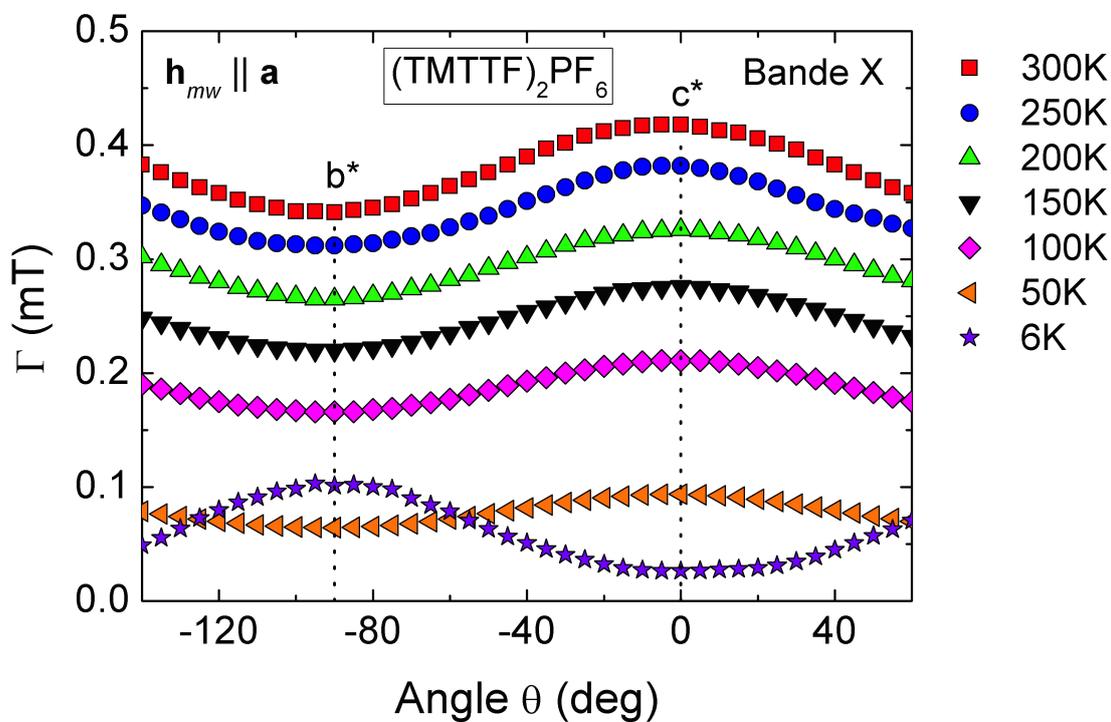


FIGURE 5.16 : Dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur du signal RPE détecté en bande X entre 300 K et 6 K dans  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  à différentes températures.

## 5.2 Analyse et discussion

Pour résumer, la dépendance angulaire et la dépendance en température de la raie RF ont montré un comportement tout à fait inhabituel par rapport à un signal d'impureté paramagnétique isolée. Une des propriétés les plus remarquables de systèmes de spins fortement corrélés est leur réponse tout à fait non conventionnelle à une rupture locale de la symétrie de translation (ou à l'introduction d'une inhomogénéité locale) qui consiste souvent en la formation d'une structure magnétique locale.

En particulier, dans les chaînes de spins où les effets quantiques jouent un rôle crucial, la formation de structure magnétique locale induite par des défauts cristallographiques conduit à une polarisation des spins proche des défauts. Une telle distribution du moment magnétique local est souvent appelée solitons et portent un spin total  $S = 1/2$ .

Nous supposons que l'origine de cette raie RPE fine est la présence de solitons piégés dans nos chaînes de spins qui polarisent de nombreux spins autour d'eux. Nous allons maintenant montrer quelques études permettant de valider cette hypothèse.

L'hypothèse de solitons piégés est tout à fait compatible avec une image physique que l'on peut suggérer pour décrire la formation de défauts dans les chaînes TMTTF. Le signal RPE observé dans ce cas ne viendra pas d'un centre d'impureté lui-même (un ion localisé quelque part dans la molécule TMTTF), mais d'une précession collective d'une centaine de spins qui forment un soliton piégé. Tout naturellement, cette précession se caractérise par le même facteur  $g$  que le signal RPE principal.

Nous allons maintenant expliquer plus en détail l'apparition de solitons piégés près des défauts dans les chaînes de spins  $S = 1/2$ . Pour cela, nous avons effectué des études de DMRG (Density Matrix Renormalization Group) numériques. Dans l'étude des systèmes unidimensionnels, la méthode DMRG s'est imposée comme étant un outil indispensable [135, 136]. Elle est fondée sur la sélection, à l'aide d'une procédure itérative, d'un nombre  $M$  d'états électroniques pour la description d'un système,  $M$  étant inférieur au nombre total d'états accessibles. La sélection se fait selon un critère basé sur la matrice densité, permettant ainsi de conserver uniquement les états représentant le mieux le système. De ce fait, il est possible de gagner du temps de calcul tout en ayant une très bonne précision des résultats obtenus.

La réponse de l'aimantation à la présence de défauts de liaison dans les chaînes de spins à couplage uniforme et à couplage alterné a été largement étudiée [137, 138, 139] et nous illustrons ici l'exemple d'une chaîne de spins alternée dans laquelle les liaisons successives sont  $J_1 = J(1 + \delta)$  et  $J_2 = J(1 - \delta)$  avec  $J_1 > J_2$ .

Dans nos calculs, nous avons tout d'abord défini notre chaîne de spins  $S = 1/2$  à l'aide

de l'hamiltonien magnétique suivant :

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1} [(1 - \delta) \mathbf{S}_{2i-1} \mathbf{S}_{2i} + (1 + \delta) \mathbf{S}_{2i} \mathbf{S}_{2i+1}] \quad (5.3)$$

où  $\mathbf{S}_i$  représente les opérateurs de spins  $S = 1/2$ ,  $J$  est le couplage d'échange et  $\delta$  est le paramètre de dimérisation.

Le cas  $\delta = 0$  décrit une chaîne de Heisenberg uniforme antiferromagnétique dont l'état fondamental est un doublet  $S = 1/2$  sans gap. Cela décrit parfaitement le cas de  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  quand  $T > T_N$ . Si  $\delta > 0$ , l'hamiltonien 5.3 décrit une chaîne dimérisée spin-Peierls, dont l'état fondamental est un singulet  $S = 0$  séparé des niveaux excités par un gap d'énergie. C'est le cas de  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  à  $T < T_{SP}$ . Dans le préambule de cette thèse, nous avons introduit de telles chaînes de spins et montré la forme de leur susceptibilité magnétique. Dans nos calculs, nous avons posé  $\delta = 0.03$  ce qui mène à un gap d'énergie  $\Delta = 35$  K [91].

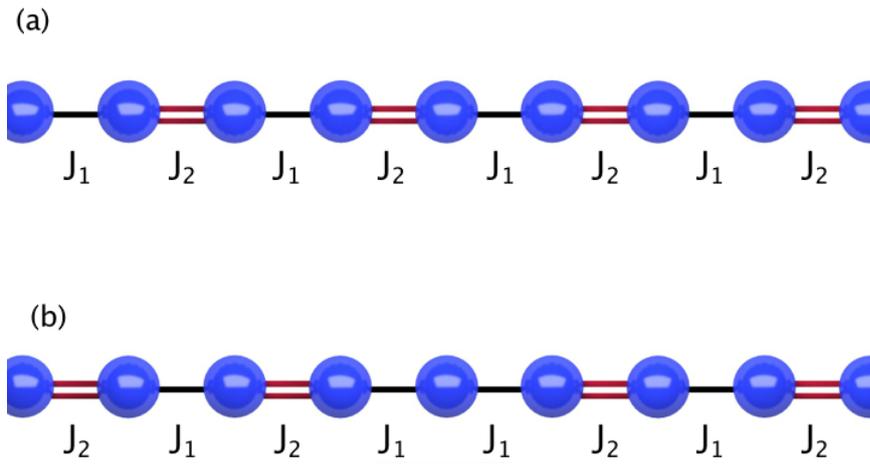


FIGURE 5.17 : Représentation schématique d'une chaîne à couplages alternées  $J_1$  et  $J_2$ . (a) en l'absence de défauts. (b) en présence d'un défaut de translation au centre de la chaîne

La figure 5.17.a est une représentation schématique d'une telle chaîne de spins alternée  $\dots J_1 J_2 J_1 J_2 J_1 J_2 J_1 \dots$ . Cependant, pour expliquer la formation de solitons piégés dans nos chaînes de spins  $S = 1/2$ , il faut prendre notre hypothèse de défauts de translations. La figure 5.19 montre le profil typique de la distribution du moment magnétique que nous avons obtenu en imposant un défaut de liaisons, et donc de translation, au centre de la chaîne de spins telle que  $\dots J_1 J_2 \underline{J_1 J_1} J_2 J_1 \dots$  (voir figure 5.17.b). Alors que l'aimantation locale est nulle loin du défaut, comme cela est attendu dans une chaîne de spins antiferromagnétique, les fortes corrélations proches du défaut polarisent les spins environnants.

Cette figure correspond parfaitement à un soliton piégé, et après intégration nous obtenons que l'aimantation totale vaut  $S = 1/2$ .

Ce résultat est en parfait accord avec des études antérieures réalisées sur les chaînes de spins à couplages alternés comme nous pouvons le voir sur la figure 5.20. L'état fondamental est ainsi constitué d'un doublet qui est séparé d'un quasi continuum d'énergie, provenant de la chaîne de spins, par un gap d'énergie  $\Delta$ . A très basse température, rigoureusement à  $T \ll \Delta$ , seul l'état fondamental est peuplé et il est protégé de l'environnement par le gap d'énergie. Une telle situation est montrée de façon schématique sur la figure 5.18. Des solitons, bien que rarement observés, ont déjà été étudiés par RPE dans le composé  $\text{CuGeO}_3$  par Smirnov *et al* [140]. En revanche, contrairement à nos systèmes, les raies RPE de ces matériaux inorganiques sont très larges.

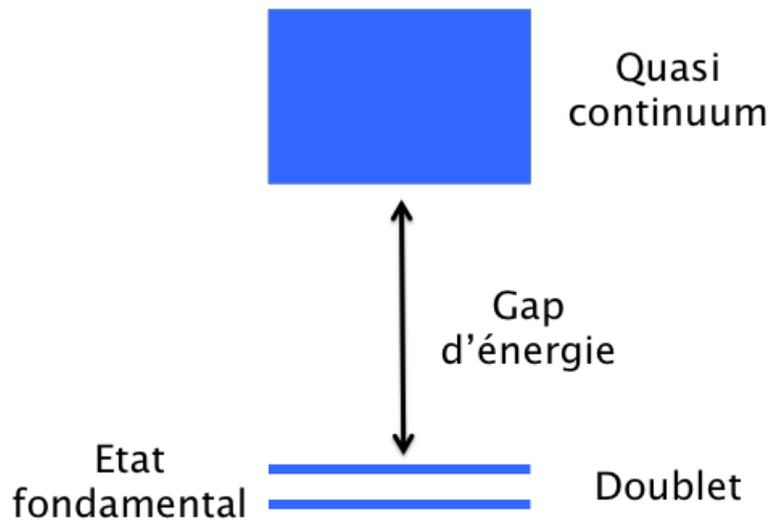


FIGURE 5.18 : Représentation schématique du diagramme d'énergie d'une chaîne de spins dimérisée spin-Peierls avec un défaut de translation. Dans cette situation, l'état fondamental n'est plus un singulet mais un doublet qui est séparé d'un quasi continuum, provenant de la chaîne, par un gap d'énergie  $\Delta$ . A  $T \ll \Delta$ , seul le doublet est peuplé.

Nous venons de présenter les résultats que nous avons obtenus en RPE onde continue. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette section, le fait que la raie RPE provenant des défauts soit très fine suggère des temps de cohérence longs. Nous allons maintenant montrer les résultats que nous avons obtenus par RPE pulsée. Cette étude présente la première observation d'oscillation cohérente, aussi appelée oscillation de Rabi, des solitons piégés dans les chaînes de Heisenberg isotropes (antiferromagnétique et spin-Peierls) pouvant être manipulés comme un simple spin  $S = 1/2$  (qubit).

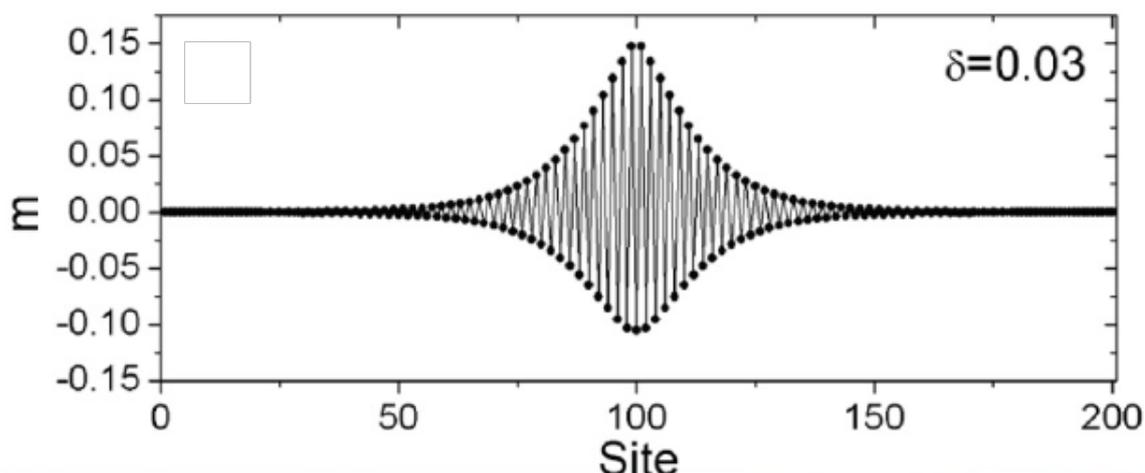


FIGURE 5.19 : Profil de l'aimantation locale d'une chaîne de spins à couplage alterné. Au centre de la chaîne de spins un couplage est légèrement modifié ce qui induit un défaut de translation. Les spins proches de ce défaut se polarisent et forment une enveloppe composée de nombreux spins corrélés mais de spin total  $S = 1/2$  que nous appelons : soliton. Ce profil est calculé par DMRG.

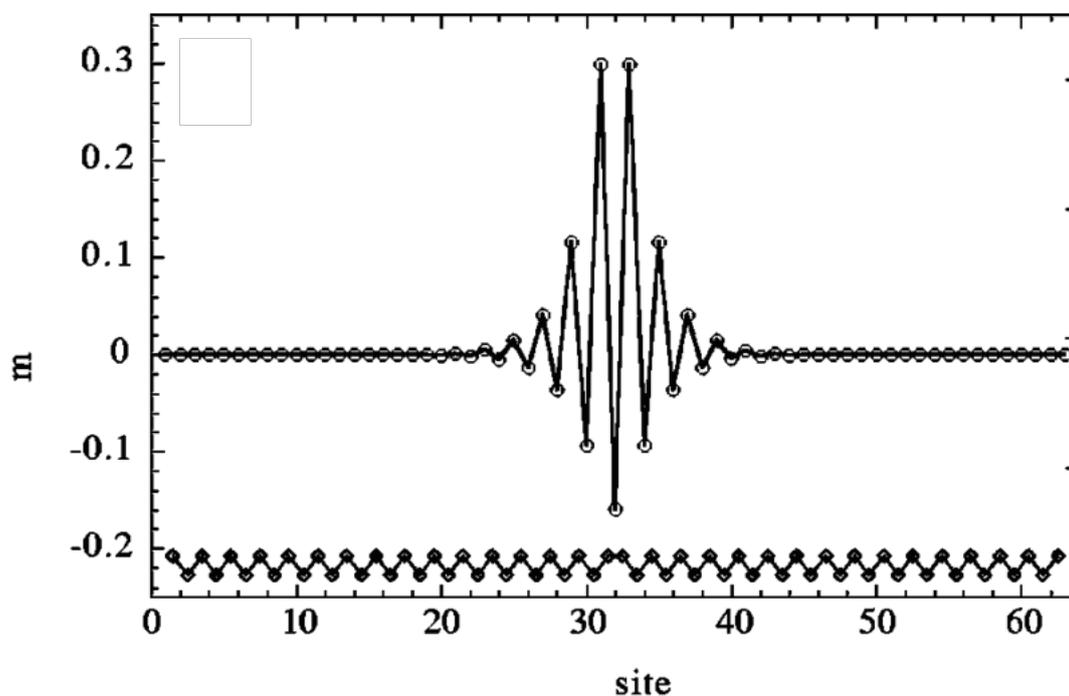


FIGURE 5.20 : Profil de l'aimantation  $m$ , obtenu à l'aide de la méthode Monte Carlo, d'une chaîne à couplages alternés composée de 63 spins (ou sites). Au centre de la chaîne, un défaut de liaison de type  $\dots J_1 J_2 \underline{J_1} J_1 J_2 J_1 \dots$  est considéré [138].

A ce stade de nos études, nous pouvons établir une première conclusion. Les mesures par RPE en onde continue nous apportent une multitude d'informations concernant la nature du signal RF que nous observons dans nos systèmes de chaînes de spins  $S = 1/2$  :

1. Nous avons observé que l'intensité du signal RF est beaucoup plus petite que la raie principale ce qui montre que cette raie très étroite provient de défauts
2. Dans notre étude de la susceptibilité magnétique, nous avons montré que contrairement aux impuretés paramagnétiques diluées dont la susceptibilité suit une loi de Curie, celle de nos défauts suit celle de la raie principale.
3. Nous avons montré que les champs de résonances de la raie principale et du signal RF sont les mêmes en bande X et à hautes fréquences ce qui prouve que les défauts sont liés à la chaîne de spins.
4. La variation angulaire de la largeur de raie du signal RF est opposée à celle de la raie principale ce qui prouve que ce sont des défauts corrélés sur plusieurs spins.

Tous ces résultats suggèrent que le signal RF provient de défauts de translations fortement corrélés qui polarisent les spins environnants qui sont appelés solitons piégés.

### 5.2.1 Etude par RPE pulsée

La figure 5.21 montre un exemple de FID que nous avons obtenu dans  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  à une température de 12 K. Pour cela, nous avons appliqué une impulsion de 16 ns avec, en moyenne, un taux de répétition de 1000. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 ce temps d'impulsion correspond à un basculement de l'aimantation dans le plan transverse.

Le modèle le plus simple qui décrit nos résultats est celui des équations de Bloch qui font intervenir les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Après une impulsion  $\pi/2$  de l'aimantation, la FID que nous obtenons peut être décrite par la relation suivante :

$$S_x(t) = S_x(0)e^{-t/T_2} \quad (5.4)$$

Dans cette section, nous nous proposons d'étudier le temps de relaxation spin-spin de ces matériaux. Pour cela, nous avons réalisé une série de mesures de dépendance angulaire et de dépendance en température.

La figure 5.22 montre la dépendance en température du temps de relaxation spin-spin  $T_2$  déduit de l'ajustement numérique (5.4) ainsi que la dépendance en température de la largeur à mi-hauteur des deux raies RPE du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .

Il est bien connu que la largeur à mi-hauteur et le temps de relaxation  $T_2$  sont reliés entre eux par la relation :

$$2\Gamma = \frac{h}{\pi g\mu_B T_2} \quad (5.5)$$

avec  $\Gamma$  la demi-largeur à mi-hauteur. Sur cette figure, nous comparons les résultats obtenus en onde continue avec ceux obtenus à l'aide de la FID.

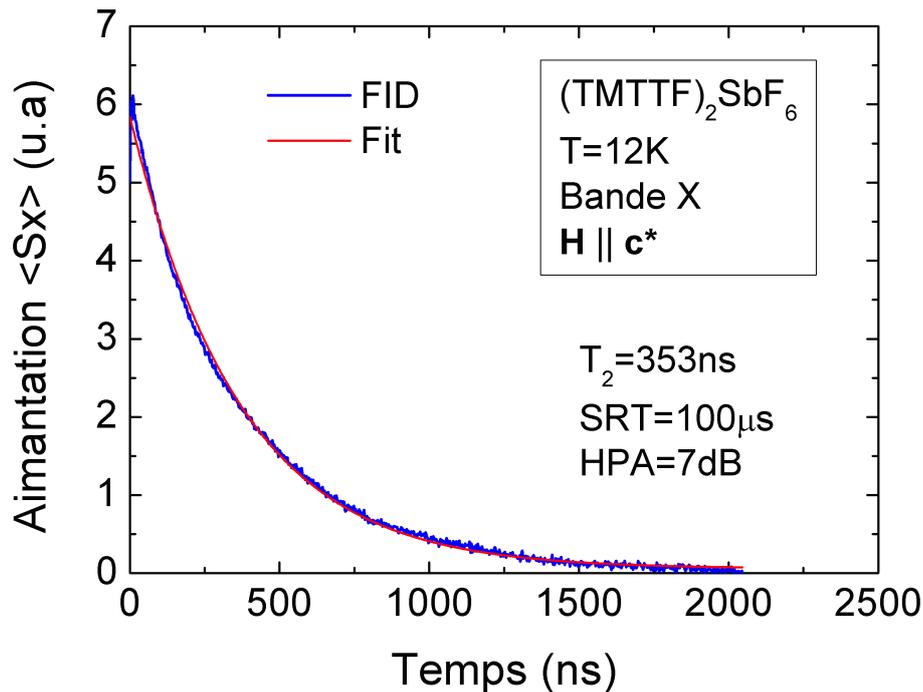


FIGURE 5.21 : Exemple de FID obtenu sur le composé organique  $(TMTTF)_2SbF_6$  après l'application d'une impulsion de 16 ns avec un taux de répétition de 1000. Le temps d'attente entre chaque acquisition est de  $100\mu s$  (SRT) et l'atténuation est de 7 dB (HPA).

Nous pouvons remarquer que le comportement en température du temps de cohérence  $T_2$  (ainsi que la largeur à mi-hauteur qui en découle) est très proche du comportement en température du signal issu des impuretés. Ceci peut être facilement expliqué par le fait que la largeur de raie provenant de la chaîne de spins est particulièrement large et ne peut donc pas être détectée par une simple FID (décroissance trop rapide de sa FID). La figure 5.23 montre, quant à elle, la dépendance angulaire de  $T_2$  et de la largeur à mi-hauteur correspondante. Cette dépendance angulaire vient confirmer notre hypothèse précédente. Cette première étude de la FID de nos matériaux est très enrichissante et nous permet d'avoir la certitude que tous les résultats de FID en dessous de  $\sim 20$  K seront issus du signal RF.

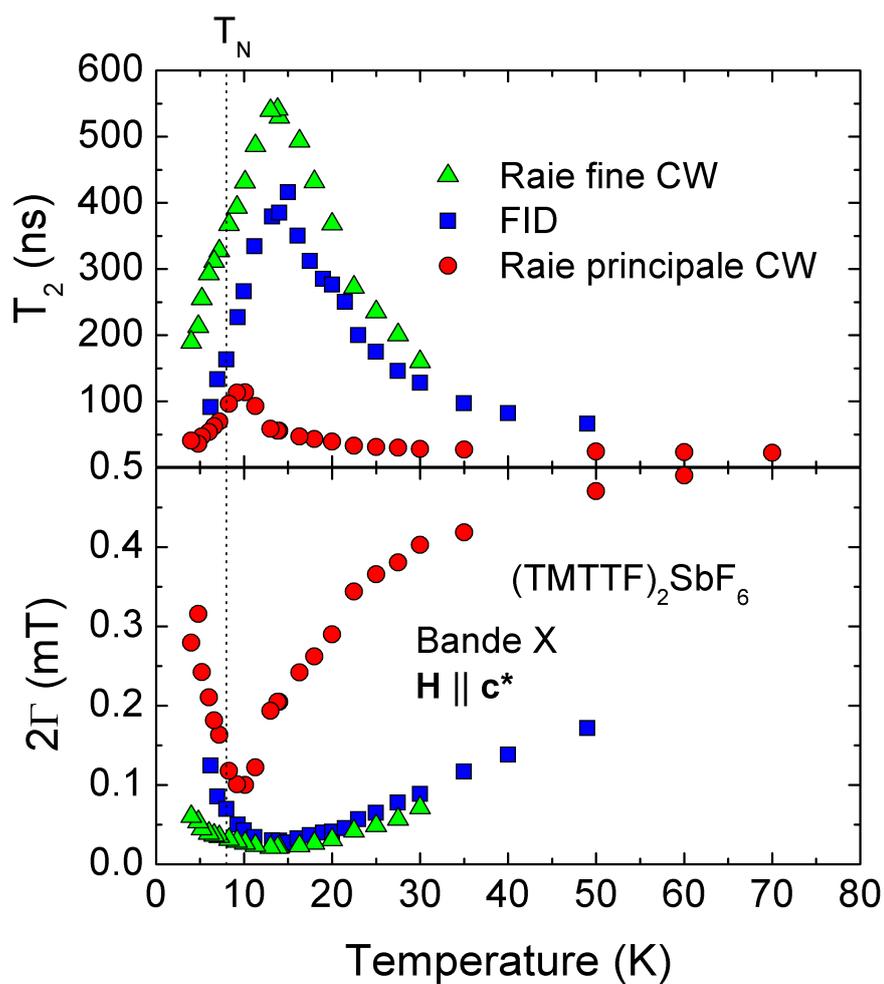


FIGURE 5.22 : Dépendance en température du temps de relaxation spin-spin ainsi que celle de la largeur à mi-hauteur correspondante, obtenues par FID et en onde continue (CW) sur le composé organique  $(TMTTF)_2SbF_6$ .

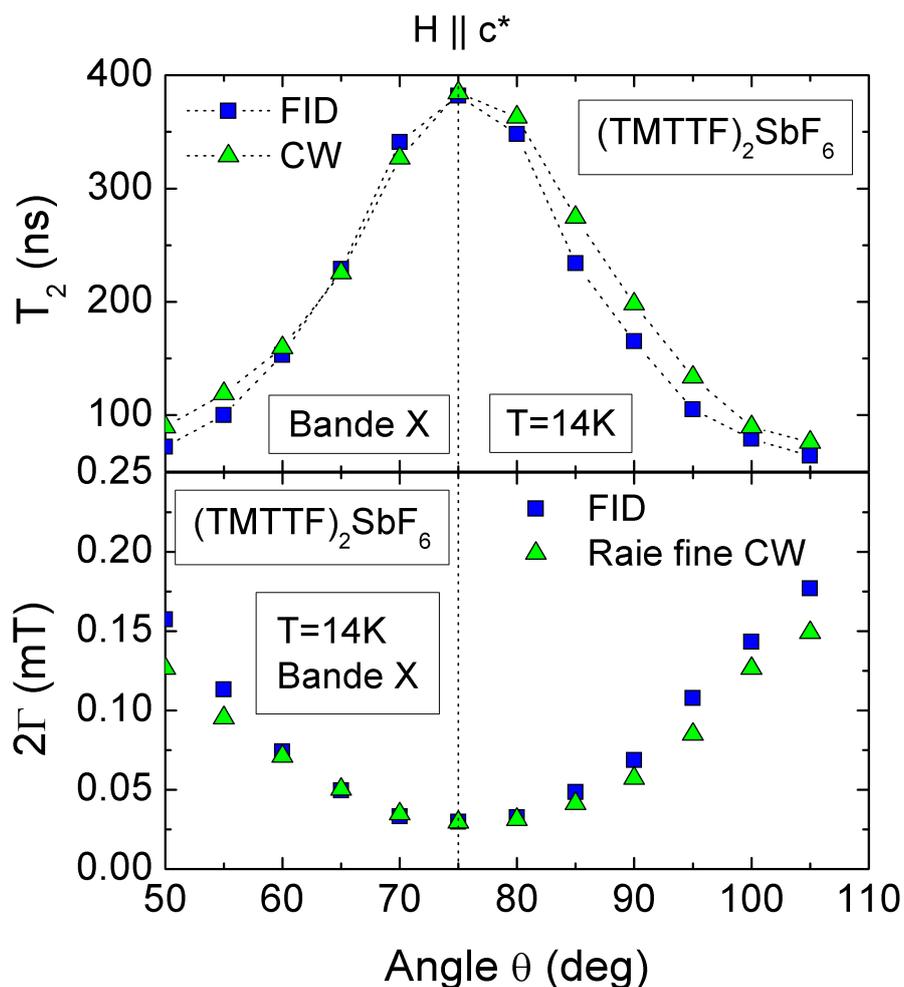


FIGURE 5.23 : Dépendance angulaire du temps de relaxation spin-spin ainsi que celle de la largeur à mi-hauteur correspondante, obtenues par FID et en onde continue (CW) obtenue par FID.

Nous avons également réalisé un certain nombre de mesures d'écho de spin en utilisant la méthode de l'écho de Hahn [118] que nous avons décrite dans le chapitre 3. Lors de l'analyse de nos signaux, nous n'avons cependant pas détecté de signal d'écho.

Dans cette section nous avons présenté nos résultats expérimentaux sur l'étude par RPE pulsée des sels de Fabre. Nous avons observé des spectres de FID, en décroissance exponentielle, dont la transformée de Fourier correspond à notre signal RF. Cette raie RF a une forme lorentzienne comme nous pouvons le voir sur la figure 5.1 et plus en détail dans l'annexe D.

Tous ces résultats reliés entre eux montrent que le signal du soliton est homogène, ce qui est cohérent avec la présence de fortes corrélations dans ces matériaux.

### 5.2.2 Modèle de Rabi

Le modèle de Rabi a été introduit par Isidor Rabi dans les années 30. Rabi a construit son modèle de manière semi-classique, la matière étant traitée quantiquement et le champ électromagnétique classiquement. Pour rappel, lors d'une expérience de RPE, le spin électronique est plongé dans un champ magnétique statique et homogène afin de lever la dégénérescence de spins. Ensuite, est ajouté un champ micro-onde qui a pour effet d'induire des transitions entre les états de spins. Les oscillations de Rabi sont utilisées pour mesurer le renversement de l'état de spins qui se fait de façon cohérente. Il s'agit d'oscillations de la probabilité de transition entre deux états, par exemple spin "up" spin "down", à une fréquence particulière qui est la fréquence de Rabi  $\nu_R$ . Cette fréquence est définie pour un système de spins  $S = 1/2$  par [141] :

$$h\nu_R = g\mu_B h_{mw} \quad (5.6)$$

### 5.2.3 Oscillations de Rabi dans nos composés organiques

Les expériences de RPE pulsée ont été réalisées sur les deux composés  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  en faisant varier le champ micro-onde de 0.1 mT à 1.5 mT. Le choix de ces deux composés n'est pas anodin et provient du fait que ces sels organiques ont un état fondamental spin-Peierls qui se traduit par une chute brutale de la susceptibilité magnétique de la chaîne de spins.

A température suffisamment basse, seul le signal issu des défauts corrélés est observable et des mesures d'oscillations de Rabi peuvent donc être effectuées uniquement sur ce signal. En revanche, il n'a pas été possible de réaliser ce genre de mesure sur le composé organique  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  car à basse température, le signal RPE détecté est toujours formé des deux signaux (celui de la chaîne de spins uniforme et celui des impuretés). Le signal cohérent issu de la raie RPE RF observée en onde continue a été obtenu à l'aide de la méthode de la FID et une description de la séquence utilisée est présentée dans le chapitre 3. Dans nos composés fortement corrélés il n'est, à notre connaissance, pas possible de réaliser des mesures d'écho de spin à cause du fait que les raies RPE sont homogènes. Dans la suite, nous montrerons que le caractère homogène de la raie RF est validé par nos résultats expérimentaux.

Les figures 5.24 et 5.25 montrent des exemples d'oscillations de Rabi que nous avons mesurées. Les oscillations de Rabi du composé organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  ont été obtenues à une température de  $T = 3$  K où le système étudié est dans l'état spin-Peierls et où le signal de la chaîne est inexistant.

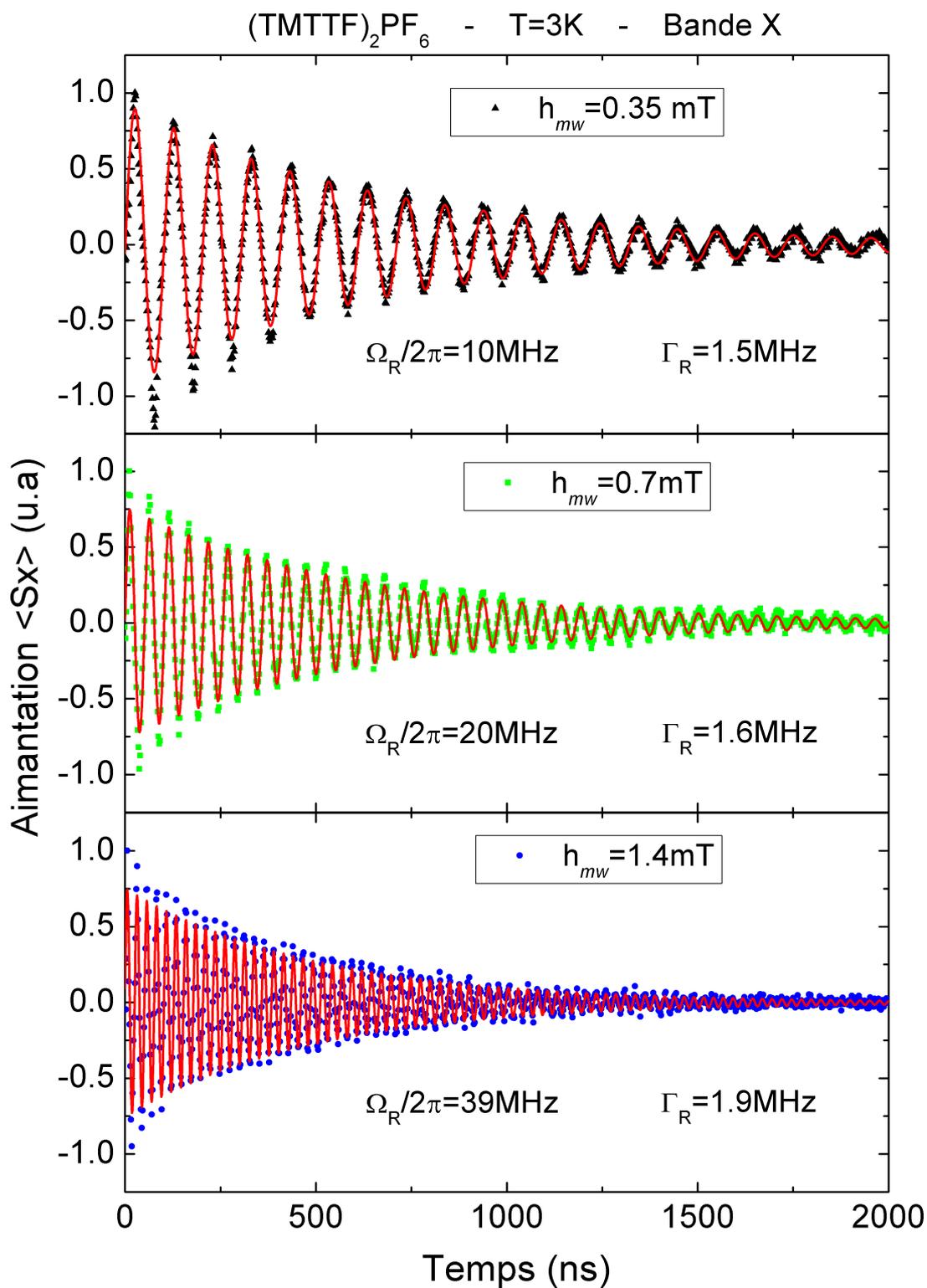


FIGURE 5.24 : Oscillations de Rabi de nos solitons obtenues dans (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> en bande X et à  $T = 3 \text{ K}$  par integration de 1000 FID. Les trois courbes correspondent à trois valeurs de champ micro-ondes. Les symboles sont les mesures expérimentales et les courbes continues rouge sont les ajustements numériques.

La courbe continue rouge représente l'ajustement numérique que nous avons utilisé afin d'extraire le maximum d'information de ces FID. Pour cela, nous avons considéré une fonction sinusoïdale amortie exponentiellement et définie par :

$$\langle S_x(t) \rangle \propto \sin(\Omega_R t) \exp(-t/\tau_R) \quad (5.7)$$

où  $\Omega_R$  représente la pulsation de Rabi et  $\tau_R$  le temps caractéristique de l'amortissement de Rabi.

Les mesures d'oscillations de Rabi sur le composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  ont été réalisées en augmentant la puissance micro-onde. Le but de telles mesures est de s'assurer que les oscillations que nous détectons sont bien des oscillations de Rabi. Si ces oscillations sont des oscillations de Rabi, on s'attend à obtenir une dépendance linéaire de  $\nu_R$  en fonction de  $h_{mw}$ . En effet, dans la littérature, il est bien connu que la fréquence de Rabi ( $\nu_R$ ) croît de façon linéaire avec l'augmentation du champ micro-onde [142, 143] (cf : équation 5.6).

La figure 5.26 présente l'évolution de la fréquence de Rabi ainsi que de l'amortissement de Rabi en fonction du champ micro-onde appliqué. Nous pouvons remarquer que la fréquence de Rabi croît linéairement avec le champ micro-onde. Le coefficient directeur de cette pente linéaire vaut :  $d(\nu_R)/dh_{mw} \sim 28$  MHz/mT et est proche de la valeur attendue pour des spins  $S = 1/2$  [141, 144]. La courbe continue représente l'évolution de la fréquence de Rabi en fonction du champ micro-onde obtenue à partir de l'expression définie dans la sous section 5.2.2. Cette valeur de la pente nous fournit une information importante quant à la nature des défauts détectés. En effet, ce résultat est une preuve supplémentaire en faveur de notre hypothèse d'un soliton piégé avec  $S = 1/2$ .

Cette figure présente également la dépendance en champ micro-onde de l'amortissement de Rabi que nous avons extrait des oscillations de Rabi. Nous pouvons constater que la dépendance en champ micro-onde de l'amortissement de Rabi  $\Gamma_R = (1/\tau_R)$  est assez faible, ceci est dû au fait que nos raies RPE sont homogènes. La courbe rouge discontinue montre l'évolution en champ micro-onde de l'amortissement de Rabi qui est obtenu à l'aide de l'expression suivante [145] :

$$\Gamma_R = \Gamma_0 + \gamma h_{mw} \quad (5.8)$$

où  $\Gamma_0$  représente l'amortissement de Rabi en champ micro-onde nu et  $\gamma$  est le coefficient d'homogénéité.

A l'aide de cette expression, la valeur de  $\gamma = d(1/\tau_R)/dh_{mw}$  trouvée est de 0.4 MHz/mT, ce qui est 10 à 50 fois plus petit que dans les systèmes d'ions dilués [144, 145].

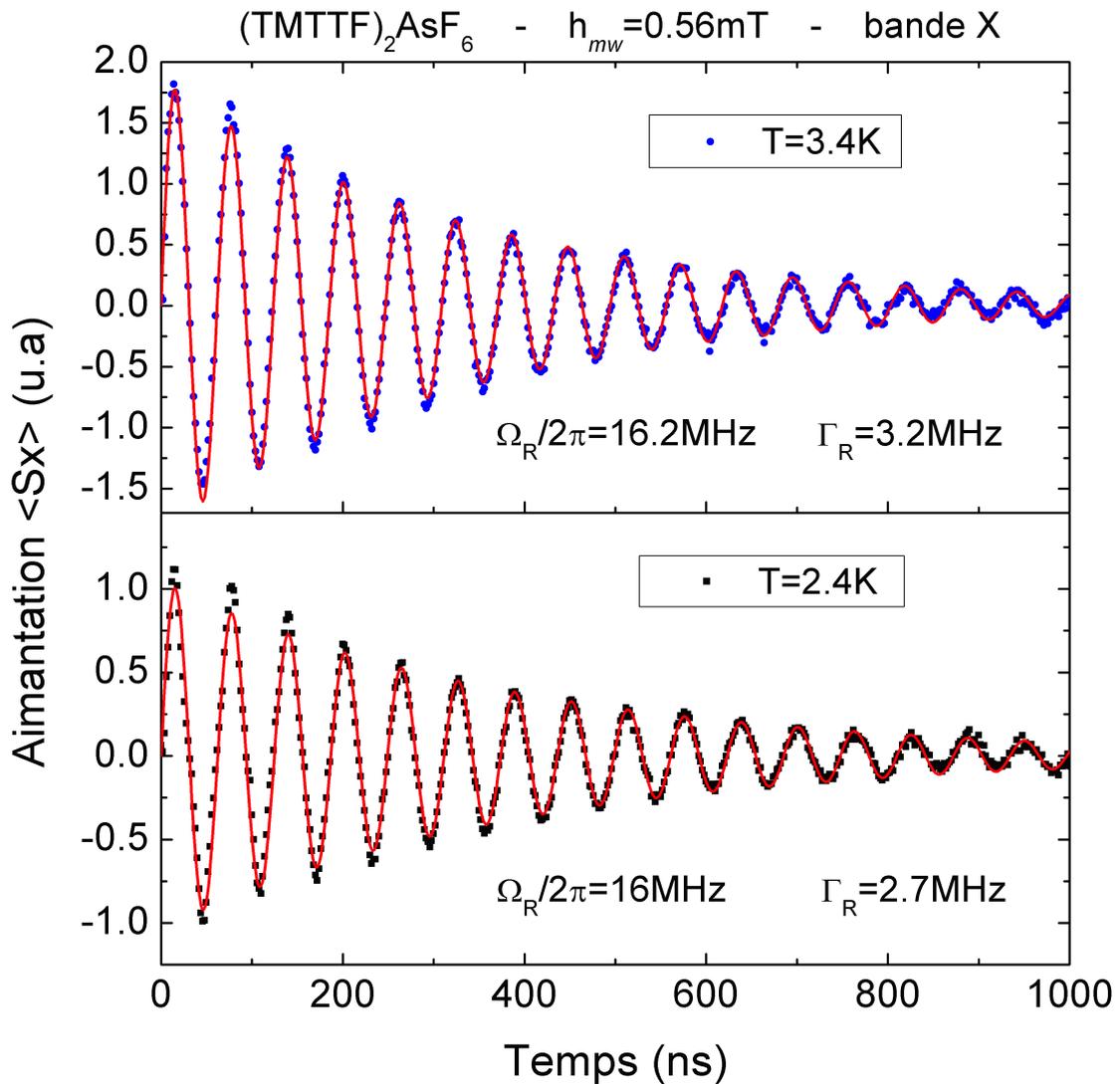


FIGURE 5.25 : Exemple d'oscillations de Rabi du sel (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> mesurées en bande X, à  $T = 3.4\text{ K}$  et  $T = 2.4\text{ K}$ , utilisant la méthode de la FID.

Il semble donc que, contrairement au cas des défauts paramagnétiques dilués, l'amortissement de Rabi de nos systèmes est quasiment indépendant de la puissance micro-onde. De plus, dans les impuretés paramagnétiques, l'amortissement de Rabi se trouve réduit en baissant la température et atteint une valeur minimale de saturation appelée "plateau" due à l'inhomogénéité du champ micro-onde [145]. Dans nos solitons piégés, l'amortissement de Rabi ne cesse de baisser lorsque la température décroît (voir figure 5.27). Ce comportement est la preuve que la dynamique de ces défauts corrélés est radicalement différente de celle des impuretés paramagnétiques et que sa nature fortement corrélée protège la cohérence de l'environnement de spins.

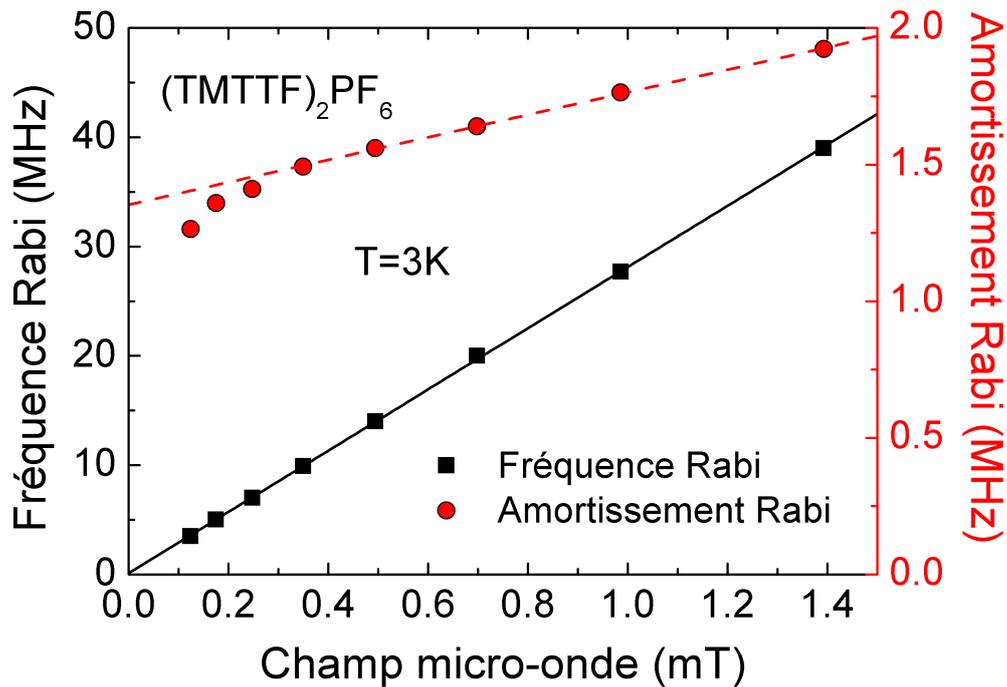


FIGURE 5.26 : Fréquence de Rabi et amortissement de Rabi en fonction du champ micro-onde appliqué dans le cas du sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , obtenus en bande X et à  $T = 3 \text{ K}$ . La courbe continue représente un ajustement numérique de la fréquence de Rabi pour un système  $S = 1/2$  et la courbe discontinue représente l'ajustement numérique de l'amortissement de Rabi défini par  $\Gamma_0 + \gamma h_{mw}$  avec  $\Gamma_0 = 1.35 \text{ MHz}$  (amortissement pour  $h_{mw} = 0$ ) et  $\gamma = 0.41 \text{ MHz/mT}$  (effet du champ micro-onde sur l'amortissement de Rabi).

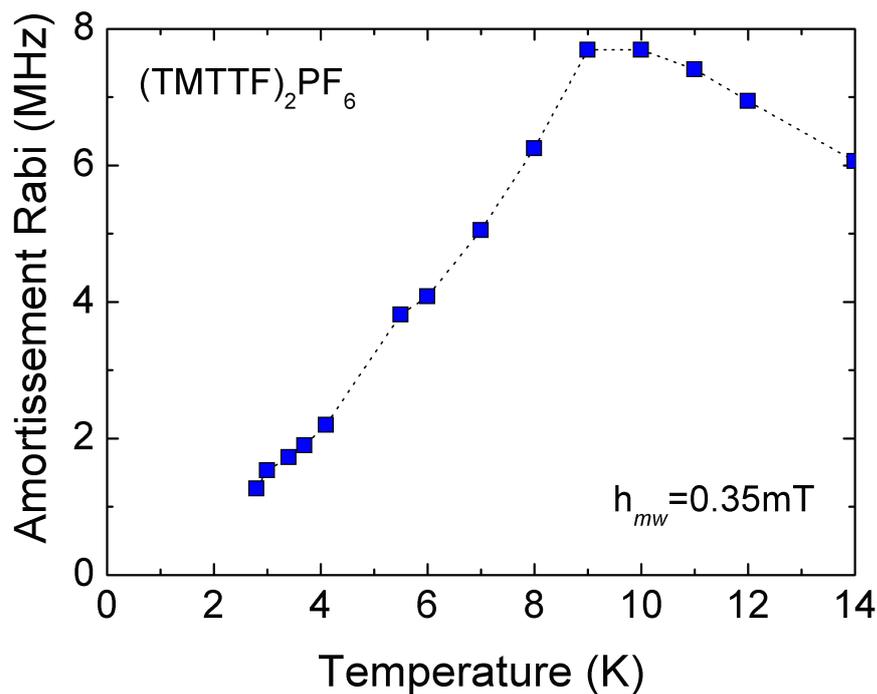


FIGURE 5.27 : Evolution en température de l'amortissement de Rabi du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ . La courbe en pointillé représente un guide pour les yeux.

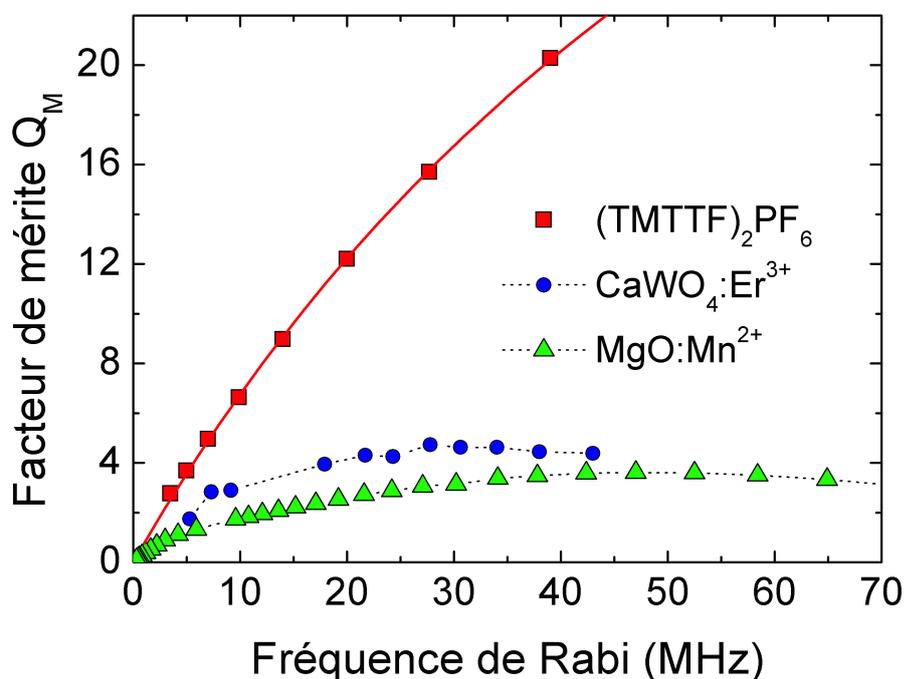


FIGURE 5.28 : Facteur de mérite du sel  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  obtenu en bande X et à  $T = 3 \text{ K}$ , comparé à d'autres systèmes d'ions dilués. Les courbes en pointillé sont des guides pour les yeux. La courbe continue est l'ajustement numérique défini par :  $Q_M = \nu_R / (1.35 + 0.015\nu_R)$ .

### 5.2.4 Facteur de mérite

Enfin, nous avons comparé le facteur de mérite de nos composés à celui d'autres systèmes à deux niveaux. Le facteur de mérite est une quantité utilisée pour caractériser les performances du système et s'exprime par  $Q_M = \nu_R/\Gamma_R$ .

Il permet donc de se rendre compte de l'effet de la décohérence induite par les micro-ondes.

La figure 5.28 montre une comparaison du facteur de mérite du système que nous avons étudié avec celui de deux autres systèmes,  $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$  et  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ , qui sont des systèmes dilués. Nous pouvons noter que le facteur de mérite du composé organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  ne sature pas lorsque la fréquence de Rabi augmente, dans la gamme de fréquence mesurée, contrairement aux deux autres systèmes.

Nous remarquons également que le profil de  $Q_M$  de notre composé est différent de celui des systèmes dilués, ce qui apporte une preuve supplémentaire que les défauts dans nos échantillons ne sont pas des impuretés paramagnétiques. En 2007, S. Bertaina *et al* proposent une expression phénoménologique liant l'amortissement de Rabi aux champs micro-ondes [146]. A partir de leurs résultats, il est possible d'ajuster numériquement l'évolution de  $Q_M$  en fonction de la fréquence de Rabi, afin de se rendre compte de l'effet de l'inhomogénéité dans nos systèmes. La courbe continue sur la figure 5.28, montre l'ajustement numérique que nous avons obtenu à partir de l'équation suivante :

$$Q_M = \frac{\nu_R}{1/T_2 + \gamma\nu_R} \quad (5.9)$$

A l'aide de cette expression, nous avons obtenu une valeur de  $\gamma = 0.015$ . Afin de comparer cette valeur à celle des deux autres matériaux, il convient d'analyser l'équation 5.9. Dans le régime  $1/T_2 \ll \gamma\nu_R$ , le facteur de mérite  $Q_M$  ne dépend plus de la fréquence de Rabi, et atteint une valeur de saturation égale à  $1/\gamma$ . Sur la figure 5.28, nous pouvons remarquer que les valeurs de saturation des composés  $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$  et  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$  sont respectivement  $1/\gamma \sim 5$  et  $1/\gamma \sim 4$ . Il est maintenant possible de déterminer les valeurs  $\gamma$  de ces deux composés et nous trouvons  $\gamma = 0.2$  pour  $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$  et  $\gamma = 0.25$  pour  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ .

Ce dernier résultat montre que la raie RF du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  est, 10 à 20 fois moins sensible à l'inhomogénéité du champ micro-onde que les deux autres systèmes.

De plus,  $Q_M$  provenant de nos solitons piégés est beaucoup plus important que celui des deux autres systèmes. Cela signifie que, dans nos systèmes, le nombre d'inversions de population possible avant la perte de la cohérence augmente lorsque le champ micro-onde croît.

## 5.3 Solitons qubits

Les chaînes de spins quantiques constituent l'un des modèles les plus fondamentaux de la physique. Elles montrent une grande variété de phases exotiques comme par exemple la phase de Haldane pour les spins entiers [4], la phase spin-Peierls ou encore la phase Néel antiferromagnétique [3]. Après les travaux de D. Loss et D. P. DiVincenzo sur l'utilisation de spins-qubits [147], un nombre impressionnant de propositions a été fait au cours de ces dernières décennies montrant théoriquement comment les chaînes de spins peuvent servir de qubits. L'une des possibilités vient du concept de soliton dans une chaîne de spins antiferromagnétique [3, 148]. Les solitons, qui sont des excitations quantiques fondamentales bien connues dans les chaînes de spins, sont souvent considérés comme des parois de domaines mobiles classiques étendues sur un grand nombre de spins corrélés avec en moyenne  $S = 1/2$  (dans les systèmes de Heisenberg). Des défauts cristallographiques (défauts de couplages, extrémités de la chaîne, etc ...), s'ils sont présents, piègent habituellement ces solitons afin qu'ils puissent servir de qubits et sont appelés solitons qubits. Par nature, ces qubits font partie intégrante du système de chaînes et sont couplés entre eux grâce à une forte interaction d'échange isotrope, ce qui est contraire à la plupart des autres qubits. Toutes ces caractéristiques décrivent parfaitement nos résultats expérimentaux et nous pensons donc que nos solitons qubits pourraient être de bons candidats pour la réalisation d'information quantique.

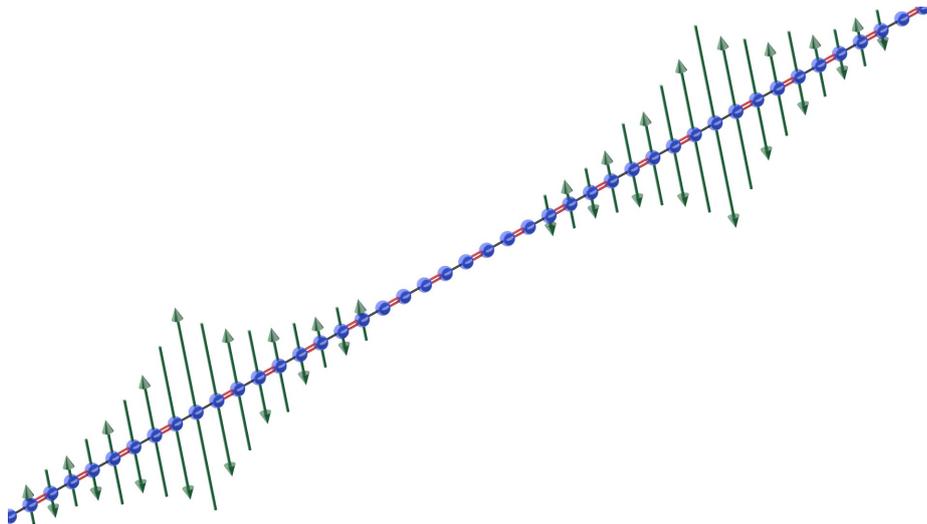


FIGURE 5.29 : Représentation schématique des solitons piégés dans une chaîne de spins  $S = 1/2$  à couplages alternés. Les sphères bleues sont les sites magnétiques couplés entre eux. Lorsqu'un couplage est localement modifié, un soliton est piégé et polarise les sites environnants (flèches vertes).

## 5.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a été consacré à l'étude des défauts corrélés dans les systèmes de chaînes de spins  $S = 1/2$ . Nous avons présenté les résultats que nous avons obtenus sur les sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$  par RPE en onde continue et en onde pulsée à des températures très basses comprises entre 3 K et 30 K, et à des fréquences d'excitation allant de 9.5 GHz à 120 GHz, pour des champs micro-onde compris entre 0 mT et 2 mT ainsi qu'en fonction de l'angle  $\theta$ . Une multitude de cristaux a été utilisée afin de s'assurer de la bonne reproductibilité de nos résultats et parce que ceux-ci se dégradent après une série de mesures à basses températures.

Une étude détaillée en température, en fréquence et en angle nous a permis de mettre en évidence la présence d'une raie RPE très fine en dessous de  $T = 30$  K. En effet, nous nous sommes rendu compte que la largeur du signal RF est dix fois plus petite que celle de la raie principale ( $\sim 0.1$  mT pour la raie principale et  $\sim 0.01$  mT pour le signal RF). L'étude de la susceptibilité magnétique nous a permis d'établir que l'intensité de la raie RPE fine est beaucoup plus petite que celle de la raie principale (d'un facteur  $10^2$ - $10^3$ ) suggérant que nous observons des défauts dans les chaînes de spins. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une étude angulaire du facteur  $g$  et de la largeur de raie des deux signaux observés. Curieusement, alors que le facteur  $g$  des deux pics d'absorption est identique et a le même comportement angulaire, l'évolution en angle de leur largeur de raie est opposée. La largeur de raie du signal principal suit un comportement en  $1 + \cos^2 \theta$ , avec un maximum à  $\theta = 0^\circ$ , alors que celle du signal fin montre un minimum à  $\theta = 0^\circ$ , comme cela peut être attendu pour des défauts dans les systèmes de spins. Toutes ces observations expérimentales nous conduisent à conclure que le signal RF observé est dû à la présence de défauts corrélés dans les systèmes de chaînes de spins organiques. Ces défauts de translations représentent des structures magnétiques locales que nous appelons solitons piégés.

A la suite de cela, nous avons expliqué plus en détail la condition d'apparition de ces solitons piégés proches des défauts dans les chaînes de spins. Pour cela, nous avons réalisé une étude de défauts de translations dans une chaîne de spins à l'aide d'une étude numérique DMRG d'une chaîne de spins alternée avec successivement un couplage  $J_1$  et  $J_2$ . Nous avons observé une forme assez particulière menant à une aimantation alternée au centre de la chaîne. Après intégration, nous avons trouvé que cette forme mène à une valeur de  $S = 1/2$ , en accord avec l'hypothèse de solitons piégés.

Forts de cette découverte des défauts dans les composés organiques étudiés, nous avons entrepris une étude par RPE pulsée. Pour la première fois, nous avons observé les oscil-

lations de Rabi des solitons piégés dans les chaînes de spins à couplages alternés. L'étude des solitons piégés dans nos systèmes organiques nous a permis de mettre en évidence que leurs dynamiques ne sont pas sensibles aux différentes perturbations du système (champ micro-onde inhomogène, facteurs  $g$ , ...) qui, dans d'autres systèmes à deux niveaux, sont des sources majeures de décohérence.

Dans nos systèmes TMTTF, les spins sont fortement corrélés avec une interaction d'échange  $J \sim 400$  K beaucoup plus grande que l'interaction dipôle-dipôle. Cette forte interaction d'échange entre les spins a tendance à éliminer la décohérence par un processus bien connu qui est le rétrécissement par échange. Ceci explique pourquoi le temps de cohérence de nos qubits est assez grand même à haute puissance. Enfin, ces défauts à longue durée de vie, même s'ils sont éloignés, sont facilement couplés aux autres et sont contrôlés par une interaction d'échange isotrope le long de la chaîne de spins.

En conclusion, en observant une longue durée de vie des oscillations de Rabi des solitons qubits dans les systèmes spin-Peierls, nous fournissons la première observation de cohérence des solitons piégés par des défauts dans les chaînes de spins. En raison d'une interaction d'échange isotrope inter-qubits très forte, les raies RPE observées sont homogènes et rétrécies. Ceci élimine la plupart des mécanismes de décohérence associés. Nous pensons que nos solitons qubits  $S = 1/2$  présents dans nos chaînes de spins fortement corrélées peuvent ouvrir une nouvelle voie de recherche pour le traitement quantique de l'information.



# Conclusion générale et perspectives

Les travaux exposés dans ce manuscrit de thèse sont dédiés à l'étude des composés  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$  à chaînes de spins  $S = 1/2$ . Ces matériaux appartiennent à la famille de conducteurs organiques appelés sels de Fabre. Ce sont des composés analogues aux sels de Bechgaard qui possèdent un diagramme de phase température-pression extrêmement riche.

Afin d'étudier les propriétés magnétiques de ces sels organiques, nous avons utilisé la technique de la résonance paramagnétique électronique, qui est une méthode puissante permettant de sonder la dynamique de spins. Pour cela, trois spectromètres RPE ont été utilisés. Les deux premiers sont des spectromètres RPE fonctionnant en onde continue, en bande X et à hautes fréquences et se trouvent respectivement à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence à Marseille et au National High Magnetic Field Laboratory à Tallahassee en Floride. Le troisième, quant à lui, fonctionne en onde pulsée et se trouve au laboratoire de Bioénergétique et d'Ingénierie des Protéines à Marseille. Une revue de l'état de l'art de ces composés nous a permis d'identifier certaines caractéristiques jamais observées dans ces matériaux.

Nous avons préalablement réalisé une première étude par rayons X de la structure cristallographique de nos composés (chapitre 4) et nous avons pu déterminer une relation entre les axes de la molécule TMTTF et les axes principaux du facteur  $g$  à température ambiante. Pour cela, nous avons défini un plan de référence correspondant à la face la plus grande de nos échantillons. En analysant la dépendance angulaire du facteur  $g$  lorsque l'axe  $\mathbf{a}$  est orienté suivant la direction  $\mathbf{h}_{mw}$  et à température ambiante, nous nous sommes rendu compte que les axes principaux du facteur  $g$  notés  $\mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{c}^*$  correspondaient aux axes  $\mathbf{b}_M$  et  $\mathbf{c}_M$  de la molécule TMTTF. Cette étude nous a également permis de vérifier la qualité de nos échantillons en s'assurant que ceux-ci ne présentaient pas de macles.

Les mesures en onde continue ont été d'une richesse incroyable. Dans le chapitre 4, nous avons présenté les différents résultats que nous avons obtenus par RPE en onde continue de l'étude de la transition d'ordre de charge des chaînes de spins organiques quasi-

unidimensionnelles  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Nous avons réalisé la première étude détaillée multi-fréquences de cette transition de phase en température (4 K et 300 K) ainsi qu'en fonction de l'orientation des cristaux dans le champ magnétique statique  $\mathbf{H}$ . Il est important de souligner qu'une grande quantité d'échantillons a été utilisée afin de s'assurer de la bonne reproductibilité de nos résultats. Dans cette étude, nous avons mis en lumière deux nouveaux phénomènes : la rotation des axes principaux du facteur  $g$  autour de l'axe  $\mathbf{a}$  et un dédoublement de la raie RPE en dessous de  $T_{CO}$ . Pour mieux se rendre compte de la rotation des axes principaux du facteur  $g$ , nous avons défini un angle appelé  $\theta_R$  comme étant la différence entre la position de l'axe  $\mathbf{b}^*$  à température ambiante et la position de  $\mathbf{b}^*$  à  $T < 300$  K. Nous avons ainsi pu observer deux comportements dans deux intervalles de température différents. Nous avons analysé ces deux régimes en température à l'aide de deux pentes ayant des coefficients directeurs bien différents. Cette première analyse montre clairement qu'à  $T_{CO}$ , la rotation des axes principaux du facteur  $g$  s'accroît brutalement. Il semble donc que la transition d'ordre de charge induise une forte rotation des axes principaux du facteur  $g$  autour de l'axe  $\mathbf{a}$ .

Nous avons ensuite réalisé une étude multi-fréquences en température et en angle de la transition d'ordre de charge dans ces sels. En étudiant l'évolution en température des spectres RPE, nous avons observé une simple raie RPE de forme lorentzienne au dessus de  $T_{CO}$ . En revanche, en dessous de  $T_{CO}$ , nous avons observé deux signaux RPE dans les directions des axes principaux du facteur  $g$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ ). L'étude de l'intensité, de la largeur de raie et de la dépendance angulaire de ces deux signaux en dessous de  $T_{CO}$  a montré des valeurs et des comportements très similaires. Ce dernier résultat nous indique que  $T_{CO}$  est la température d'une transition de phase structurale avec la formation de deux systèmes de chaînes de spins non équivalentes ayant leurs axes magnétiques tournés d'un petit angle  $\pm\Delta\theta/2$  (entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$ ) en dessous de  $T_{CO}$ .

Pour comprendre l'origine de la rotation des axes principaux du facteur  $g$  autour de l'axe  $\mathbf{a}$ , nous avons réalisé des calculs de chimie quantique à l'aide de la méthode DFT. Dans ces calculs, nous avons considéré deux scénarios possibles. Dans notre premier scénario, une simple contraction thermique de la maille élémentaire entre  $T = 300$  K et  $T_{CO}$  a été considérée. Ce scénario a montré une variation de  $\theta_R$  de seulement  $4-5^\circ$  lorsque la température diminue. Il semble donc qu'une simple contraction ne peut pas expliquer à elle seule la rotation des axes principaux du facteur  $g$ . Dans le deuxième scénario, nous avons pris en compte l'effet de la transition d'ordre de charge sur le réseau cristallin. En s'appuyant sur les travaux de l'équipe de J. P. Pouget qui a étudié par diffusion de neutrons la transition d'ordre de charge du sel organique  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , nous avons considéré un déplacement uniforme des anions d'environ 10% le long de la plus courte distance entre un atome de soufre et un contre-anion en plus de la contraction thermique. Avec ce dernier modèle, nous avons pu déterminer une variation plus significative de  $\theta_R$  d'environ  $18^\circ$

pour  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $12^\circ$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $26^\circ$  pour  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ , ce qui est en excellent accord avec nos résultats expérimentaux.

Dans le chapitre 5, nous avons mis en évidence la présence de défauts corrélés dans les sels de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{AsF}_6$ ,  $\text{PF}_6$  et  $\text{SbF}_6$  observée par RPE en onde continue et en onde pulsée. Cette étude multi-fréquences, à basses températures et en puissance, nous a permis de mettre en lumière la présence d'une raie RPE très fine (RF) en plus de la raie principale en dessous de  $T = 30\text{K}$ . Afin de comprendre l'origine de l'apparition d'une raie très fine en dessous de cette température, nous avons réalisé une étude détaillée de ce signal. Nous avons pu nous rendre compte que la raie RF est dix fois plus étroite que la raie principale ( $0.1\text{ mT}$  pour la raie principale et  $0.01\text{ mT}$  pour le signal RF). L'étude de la susceptibilité magnétique nous a permis de constater que l'intensité de la raie RPE fine était  $10^2$  à  $10^3$  fois plus petite que celle de la raie principale suggérant la présence de défauts dans nos systèmes de chaînes de spins  $S = 1/2$ . Nous avons également étudié l'évolution angulaire du facteur  $g$  et de la largeur de raie des deux signaux. Nous avons observé que le facteur  $g$  des deux pics d'absorption est le même. En revanche, la dépendance angulaire de leur largeur de raie est totalement opposée. Toutes ces observations expérimentales nous conduisent à la conclusion que le signal RF observé est dû à la présence de défauts fortement corrélés dans les chaînes de spins organiques. Notre hypothèse est la présence de défauts de translations le long des chaînes de spins formant ainsi des structures magnétiques locales que nous avons appelées solitons piégés. Afin d'expliquer la présence de solitons piégés proches des défauts, nous avons réalisé une étude numérique DMRG des défauts dans une chaîne de spins alternée avec successivement un couplage  $J_1$  et  $J_2$ . Pour cela, nous avons simplement défini l'hamiltonien d'une telle chaîne de spins. Nous avons ensuite étudié la réponse du système à la présence d'un défaut de liaison au centre de la chaîne. Pour cela, nous avons étudié l'aimantation locale de chaque site. Nous nous sommes rendu compte que la présence d'un défaut de liaison conduit à la formation d'une structure magnétique locale assez particulière. Après intégration, nous avons trouvé que cette forme mène à une valeur de  $S = 1/2$ , ce qui est en accord avec l'hypothèse de solitons piégés. Nous avons également réalisé la première étude par RPE pulsée des sels de Fabre. Nous avons principalement étudié les oscillations de Rabi des solitons piégés dans les chaînes spin-Peierls. Cette étude nous a permis de mettre en évidence le caractère robuste de nos solitons qubits les protégeant de la décohérence. Dans nos systèmes TMTTF, les spins sont fortement corrélés avec une forte interaction d'échange  $J$  ce qui a tendance à éliminer la décohérence par le processus de rétrécissement par échange. Ceci explique pourquoi le temps de cohérence de nos qubits est assez grand. Ces solitons qubits à longue durée de vie sont facilement couplés aux autres et sont contrôlés par une interaction d'échange isotrope le long de la chaîne de spins.

Dans la suite, il serait intéressant d'étudier tout d'abord la rotation des axes principaux du facteur  $g$  dans d'autres systèmes ayant une transition d'ordre de charge. Ainsi, nous pourrions valider notre hypothèse sur l'ensemble des composés possédant un tel état. De plus, il serait intéressant d'étudier la transition d'ordre de charge à différentes fréquences pour ainsi remonter jusqu'à la constante de couplage  $J$  entre les chaînes de spins (dans la direction  $\mathbf{c}^*$  dans notre cas). Enfin, en ce qui concerne la présence de solitons piégés dans nos composés, une étude sur la formation de ces défauts pourrait nous permettre, à l'avenir, de les contrôler.

# Annexe A

## Théorie de Kubo et Tomita et approche de la diffusion de spin

### A.1 Théorie de Kubo et Tomita

Le calcul de la fonction de corrélation en présence d'anisotropie dans le système a été traité en 1954 par Kubo et Tomita [42]. Leur développement s'appuie sur une approche perturbative du calcul de  $\langle S^x(t)S^x \rangle$  en s'intéressant aux résultats des mesures d'Anderson et Weiss [43] et en faisant l'hypothèse d'un processus stochastique à température infinie.

En présence d'anisotropie dans le système, que nous noterons  $\mathcal{H}'$ , le calcul de la fonction de corrélation n'est plus si facile. En effet, les composantes  $S^\alpha$  que nous avons définies plus haut ne vont pas commuter avec l'hamiltonien d'anisotropie  $\mathcal{H}'$ . Les équations d'évolution (1.28) deviennent :

$$\dot{S}^\pm = \pm i\omega_0 S^\pm + [S^\pm, \mathcal{H}'] \quad (\text{A.1})$$

Dans la plupart des expériences de RPE, la forme spectrale est constituée de deux lorentziennes centrées en  $\omega = \pm\omega_0$ . Afin de comprendre cette forme, Kubo et Tomita développent l'hamiltonien anisotrope comme une perturbation. Cette perturbation  $\mathcal{H}'$  est supposée être proportionnelle à une constante d'interaction notée  $\epsilon$ . Dans la limite où  $\epsilon = 0$ , la fonction de corrélation qui est donnée par l'équation  $G(t) = \langle S^x(t)S^x \rangle$  n'est autre que celle obtenue dans le cas sans anisotropie.

Dans cette nouvelle configuration (présence d'anisotropie), la fonction de corrélation est donnée par  $G(\epsilon, t)$  et est définie par :

$$G(\epsilon, t) = \langle S^x(\epsilon, t) S^x \rangle \quad (\text{A.2})$$

$$= \frac{1}{4} \langle S^+ S^- \rangle e^{i\omega_0 t} e^{\phi(t)} + c.c \quad (\text{A.3})$$

où c.c désigne le complexe conjugué.

En tenant compte de l'hypothèse de stochasticité de Kubo et Tomita et en effectuant un calcul perturbatif à l'ordre 2 du terme  $e^{\phi(t)}$ , on obtient à température infinie :

$$G(\epsilon, t) = \frac{1}{4} \langle S^+ S^- \rangle e^{i\omega_0 t} (1 + \phi_1(t) - \phi_2(t) + \dots) + c.c \quad (\text{A.4})$$

Dans leur calcul, Kubo et Tomita montrent qu'à température infinie le terme du premier ordre dans l'anisotropie est nul ( $\phi_1(t) = 0$ ) et que  $\phi_2(t)$  vaut :

$$\phi_2(t) = \int_0^t (t - \tau) \Psi(\tau) d\tau \quad (\text{A.5})$$

avec

$$\Psi(t) = \frac{\langle [S^-, H'](t) [H', S^+] \rangle}{\langle S^- S^+ \rangle} \quad (\text{A.6})$$

L'équation (A.6) est appelée fonction de mémoire de Kubo et est une fonction de corrélation à quatre spins. Le problème majeur dans l'expression de l'intensité spectrale en présence d'anisotropie est donc la connaissance de la fonction mémoire. Kubo et Tomita supposent que le développement limité de la fonction mémoire est celui d'une exponentielle notée  $e^{-\phi_2(t)}$ , on obtient donc :

$$G(\epsilon, t) = \frac{1}{4} \langle S^+ S^- \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-\phi_2(t)} + c.c \quad (\text{A.7})$$

Comme nous venons de la voir, la fonction mémoire de Kubo provient de la présence d'anisotropie dans le système considéré. Dans leur développement, Kubo et Tomita supposent que cette anisotropie  $H'$  est issue de l'interaction dipôle-dipôle. De ce fait, elle peut être décomposée comme suit :

$$H' = \sum_{\alpha=-2}^2 H'_\alpha \quad (\text{A.8})$$

Cette nouvelle écriture de l'anisotropie fait intervenir les opérateurs  $S_i^+$ ,  $S_i^-$ , et  $S_i^z$  définis dans l'expression de  $H'_\alpha$ , mais également les parties séculaires et non-séculaires de l'anisotropie  $H'_{\alpha=0}$  et  $H'_{\alpha \neq 0}$  respectivement. A l'aide de l'équation (A.8), il est possible de réécrire la fonction mémoire de Kubo :

$$\Psi(t) = \sum_{\alpha=-2}^2 \frac{\langle [S^-, H'_\alpha](t) [H'_\alpha, S^+] \rangle}{\langle S^- S^+ \rangle} e^{i\alpha\omega_0 t} \quad (\text{A.9})$$

Afin de résoudre ce problème, Kubo et Tomita s'appuient sur les travaux d'Anderson qui suggère une forme gaussienne de la fonction mémoire de temps caractéristique  $\tau_c = 1/J$ . Cette suggestion s'appelle l'hypothèse du rétrécissement par échange (exchange narrowing en anglais) :

$$\Psi(t) = \Psi(0)e^{-\frac{1}{2}\omega_e^2 t^2} \quad (\text{A.10})$$

avec

$$\omega_e^2 = \frac{\langle [H_{ex}, [S^-, H']] [[H', S^+], H_{ex}] \rangle}{\hbar^2 \langle [S^-, H'] [H', S^+] \rangle} \quad (\text{A.11})$$

et où  $\Psi(0)$  représente le moment d'ordre 2 de la raie d'absorption due à l'interaction dipolaire (la raie RPE possède une largeur de raie).

L'équation (A.11) montre que  $\omega_e^2 \sim J^2$ . Dans ce cas il est possible de réécrire (A.10) en faisant explicitement apparaître la constante J :

$$\Psi(t) = \Psi(0)e^{-J^2 t^2} \quad (\text{A.12})$$

En injectant (A.10) dans (A.5), et en considérant des comportements aux temps longs de  $\phi_2(t)$  (fréquences proches de la fréquence de résonance), nous obtenons :

$$\phi_2(t) = -t \int_0^\infty \Psi(t) dt \quad (\text{A.13})$$

$$= -t\Psi(0) \int_0^\infty e^{-J^2 t^2} dt \quad (\text{A.14})$$

$$= -\frac{Ct}{J} \quad (\text{A.15})$$

où  $C = \sqrt{\pi}\Psi(0)$ .

Avec cette dernière expression, il est possible d'exprimer la fonction de corrélation définie à l'aide de l'équation (A.7), on obtient :

$$G(\epsilon, t) = \frac{1}{4} \langle S^+ S^- \rangle e^{i\omega_0 t} e^{-\frac{Ct}{J}} \quad (\text{A.16})$$

Finalement, comme nous l'avons mentionné avant, pour obtenir le signal RPE, il suffit de calculer la transformée de Fourier de la fonction de corrélation (A.16) :

$$\mathcal{TF}[G(\epsilon, t)] = \frac{1}{4} \langle S^+ S^- \rangle \int_{-\infty}^\infty e^{i(\omega - \omega_0)t} e^{-\frac{Ct}{J}} dt + cc \quad (\text{A.17})$$

La forme spectrale est donc constituée de deux lorentziennes centrées en  $\omega = \pm\omega_0$  dont la demi-largeur à mi-hauteur est notée  $\Gamma$  :

$$\frac{\mathcal{I}(\omega)}{\omega^2} \sim \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{A.18})$$

avec l'estimation de la demi-largeur à mi-hauteur :

$$\Gamma \sim \frac{\Psi(0)}{J} \quad (\text{A.19})$$

### Etude de la largeur de raie RPE

La largeur de raie joue un rôle extrêmement important puisqu'elle renseigne en partie sur la dynamique des spins. Dans l'hypothèse de Kubo et Tomita (rétrécissement par échange et température infinie), la dépendance angulaire de la largeur de raie est donnée par :

$$\Gamma \sim \frac{d^2}{J}(1 + \cos^2(\theta)) \quad (\text{A.20})$$

## A.2 Approche de la diffusion de spin

La première étude ayant permis de comprendre le comportement des propriétés magnétiques du composé unidimensionnel TMMC a été réalisée par P. M. Richards [45] en 1971. Sa théorie s'appuie sur la question suivante : que devient l'expression de la fonction mémoire de Kubo dans le cas d'un comportement aux temps longs ( $t > 1/J$ ) ?

La difficulté majeure est la présence de la fonction mémoire à quatre spins dans la fonction de corrélation. Afin de résoudre ceci, ainsi que la dépendance temporelle de la fonction mémoire dans le cas d'une décroissance moins rapide, P. M. Richards *et al* proposent d'utiliser un découplage RPA (Random Phase Approximation) isotrope [149] de  $\Psi(t)$  (??). Le découplage RPA nous mène à [150, 151] :

$$\langle S_i^z(t) S_j^+(t) S_k^z S_l^- \rangle \approx \langle S_i^z(t) S_k^z \rangle \langle S_j^+(t) S_l^- \rangle \quad (\text{A.21})$$

Cette transformation nous ramène à l'étude d'une fonction de corrélation à deux spins. Dans le cas d'une chaîne de spins pure, et dans l'espace des impulsions nous avons :

$$S_q^\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n S_n^\alpha e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (\text{A.22})$$

P. M. Richards suppose que la fonction de corrélation à deux spins est gouvernée, pour un comportement aux temps longs (limite hydrodynamique), par un phénomène de diffusion satisfait par l'équation diffusive, c'est l'hypothèse de diffusion de spins :

$$\langle S_q^\alpha(t) S_{-q}^\alpha \rangle = \langle S_q^\alpha S_{-q}^\alpha \rangle e^{-q^2 D t} \quad (\text{A.23})$$

Il est donc possible de redéfinir la fonction mémoire, qui devient :

$$\Psi(t) \sim t^{-\frac{d}{2}} \quad (\text{A.24})$$

avec  $d$  la dimensionnalité du système. Finalement dans le cas qui nous intéresse le plus, c'est-à-dire le cas unidimensionnel, la contribution de la fonction mémoire en  $t^{-1/2}$  joue un rôle important dans la fonction mémoire totale et la théorie de Kubo et Tomita ne peut plus être valable. En revanche, pour un système tridimensionnel la fonction mémoire décroît rapidement en  $t^{-3/2}$  et donc la contribution aux temps longs peut-être négligée. Dans ce dernier cas, il est possible de considérer le modèle de Kubo et Tomita uniquement. La fonction mémoire totale est donc constituée de la contribution aux temps courts (théorie de Kubo et Tomita) et de la contribution aux temps longs (hypothèse de diffusion).

Revenons maintenant plus précisément aux problèmes rencontrés par P. M. Richards lors de son étude sur TMMC. Les mesures réalisées par celui-ci avaient montré un comportement de la largeur de raie RPE très particulier qui ne pouvait pas être expliqué par le modèle de Kubo et Tomita.

### Dépendance angulaire de la largeur de raie RPE

Afin de déterminer la dépendance angulaire de la fonction de corrélation, P. M. Richards décide de réécrire celle-ci. Pour cela, il reprend l'équation (A.9) définie par Kubo et Tomita en tenant compte de la contribution diffusive. Il obtient donc

$$\Psi(t) = \sum_{\alpha=0}^2 \Psi_{\alpha}(t) e^{i\alpha\omega_0 t} \quad (\text{A.25})$$

L'évolution temporelle due à  $\mathcal{H}_z$  est explicitement donnée par  $e^{i\alpha\omega_0 t}$ . Dans la limite hydrodynamique, le terme séculaire  $\alpha = 0$  de la fonction mémoire est dominant et il est possible de déterminer l'expression de  $\phi_2(t)$  donnée dans l'équation (A.5) [151] :

$$\phi_2(t) \sim t^{\frac{3}{2}} \quad (\text{A.26})$$

Et pour  $\alpha \neq 0$  (terme non-séculaire), cette expression devient :

$$\phi_2(t) \sim t \quad (\text{A.27})$$

Si maintenant on applique les équations (A.26) et (A.27) à la fonction de relaxation définie par  $e^{\phi_2(t)}$ , nous obtenons dans le cas d'une diffusion de spins [151] :

$$e^{\phi_2(t)} = e^{\left(-A(\theta)t^{\frac{3}{2}} - B(\theta)t\right)} \quad (\text{A.28})$$

où  $A(\theta)$  et  $B(\theta)$  sont des constantes qui ont une dépendance angulaire.  $A(\theta)$  est proportionnelle à la partie séculaire de l'interaction dipolaire et peut-être réécrite comme :

$$A(\theta) \sim (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (\text{A.29})$$

L'expression donnée dans (A.28) peut-être réexprimée en faisant apparaître l'angle  $\theta$  [152] :

$$e^{\phi_2(t)} = e^{\left(-A(3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^{\frac{3}{2}} - BF_\alpha(\theta)t\right)} \quad (\text{A.30})$$

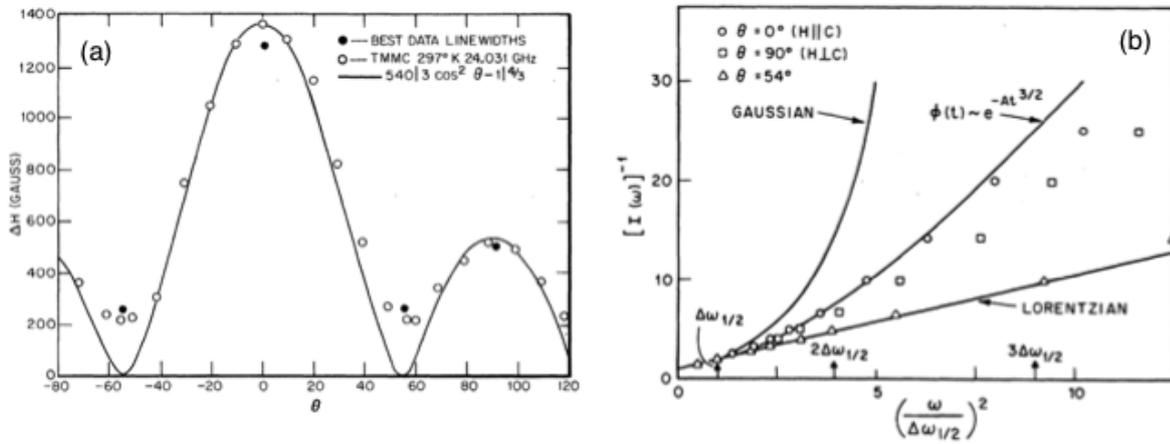


FIGURE A.1 : (a) Dépendance angulaire de la largeur de raie RPE obtenue en bande K dans le composé TMMC à la température  $T = 297$  K. Ici l'angle  $\theta$  est défini comme l'angle entre l'axe de la chaîne linéaire et le champ magnétique statique appliqué. (b) Inverse du profil spectral RPE des "best data linewidth" en fonction de la fréquence au carré du composé TMMC [45].

Donc la forme spectrale RPE qui est donnée par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation donne, quand  $A \gg B$ , une largeur de raie définie par (voir figure A.1.a) :

$$\Gamma(\theta) \sim |3 \cos^2 \theta - 1|^{\frac{4}{3}} \quad (\text{A.31})$$

Une caractéristique importante de cette expression est l'apparition d'un angle dit "magique" ( $\theta = 54.7^\circ$ ) pour lequel  $A(\theta)$  disparaît. Dans un tel cas, l'expression de la fonction de relaxation devient :

$$e^{\phi_2(t)} = e^{-BF_\alpha(\theta)t} \quad (\text{A.32})$$

---

Ceci ramène à une forme lorentzienne du spectre RPE ( $\mathcal{TF}(e^{-t})$ ). Dans tous les autres cas, le terme séculaire est dominant et la forme spectrale n'est plus une lorentzienne (voir figure A.1.b).



# Annexe B

## Données cristallographiques

Nous reportons dans cette annexe l'évolution en température des paramètres cristallographiques des nos systèmes [127, 123] ainsi qu'une figure représentant la structure atomique de ces systèmes (voir figure B.1).

Température (K)	296	250	200	150	100	4
a (Å)	7.157	7.105	7.055	7.01	6.973	6.936
b (Å)	7.579	7.562	7.549	7.538	7.528	7.508
c (Å)	13.213	13.2	13.174	13.134	13.092	13.045
$\alpha$ (°)	82.644	82.899	83.125	83.328	83.504	83.71
$\beta$ (°)	84.72	85.181	85.665	86.159	86.617	87.2
$\gamma$ (°)	72.406	72.039	71.632	71.248	70.947	70.81

TABLE B.1 : *Données cristallographiques du composé (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>.*

Température (K)	296	250	200	150	100
a (Å)	7.179	7.122	7.063	7.011	6.965
b (Å)	7.654	7.619	7.603	7.613	7.631
c (Å)	13.507	13.531	13.525	13.481	13.434
$\alpha$ (°)	81.24	81.773	82.284	82.751	823.149
$\beta$ (°)	83.421	84.015	84.802	85.824	86.759
$\gamma$ (°)	73.966	73.346	72.523	71.539	70.692

TABLE B.2 : *Données cristallographiques du composé (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>.*

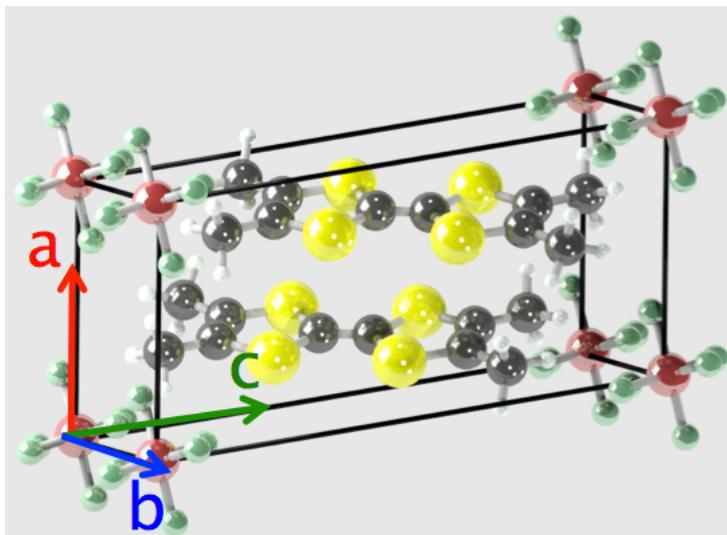


FIGURE B.1 : Structure atomique de la maille élémentaire des sels  $(TMTTF)_2X$  avec un contre-anion centrosymétrique.

## Annexe C

# Evolution en température des valeurs principales du facteur g des trois systèmes

Dans cette annexe, nous présentons l'évolution en température des valeurs principales du facteur g, notées  $g_{b^*}$  et  $g_{c^*}$ . La figure C.1 montre cette dépendance en température de  $g_{b^*}$  et  $g_{c^*}$  obtenue pour les sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .

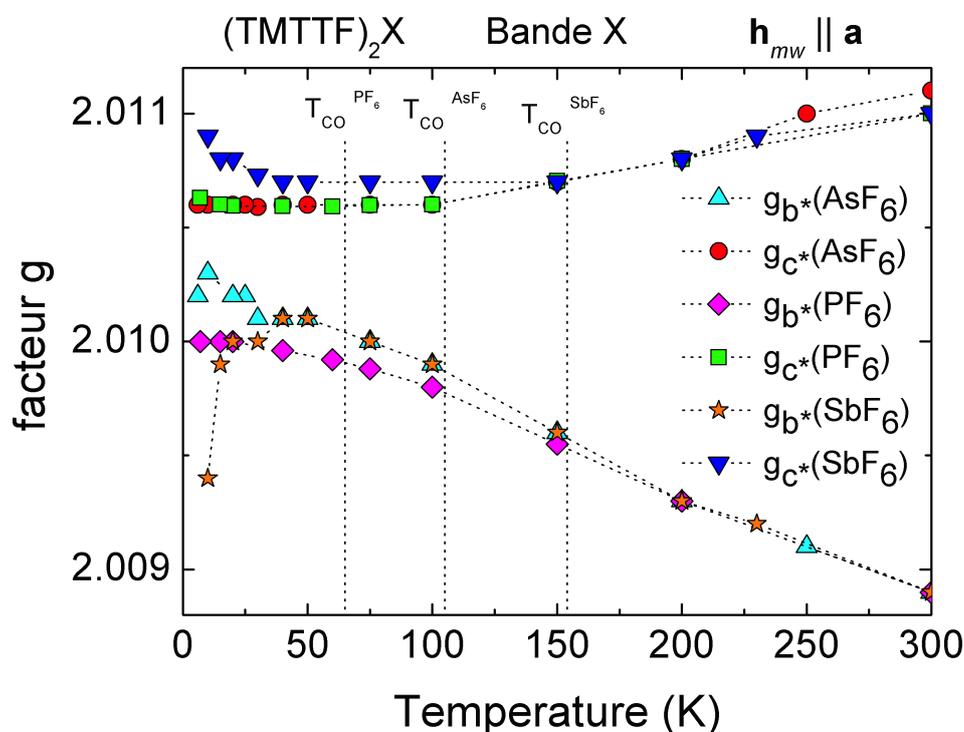


FIGURE C.1 : Dépendance en température des valeurs principales du facteur g des sels  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ ,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ .



## Annexe D

# Forme des raies RPE à basses températures

Dans cette annexe, nous présentons la forme des raies RPE à très basses températures. La figure D.1 un exemple de spectre RPE du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  que nous avons obtenu en bande X et à  $T = 3 \text{ K}$ . La figure D.2 un exemple de spectre RPE du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  que nous avons obtenu en bande X et à  $T = 6 \text{ K}$ .

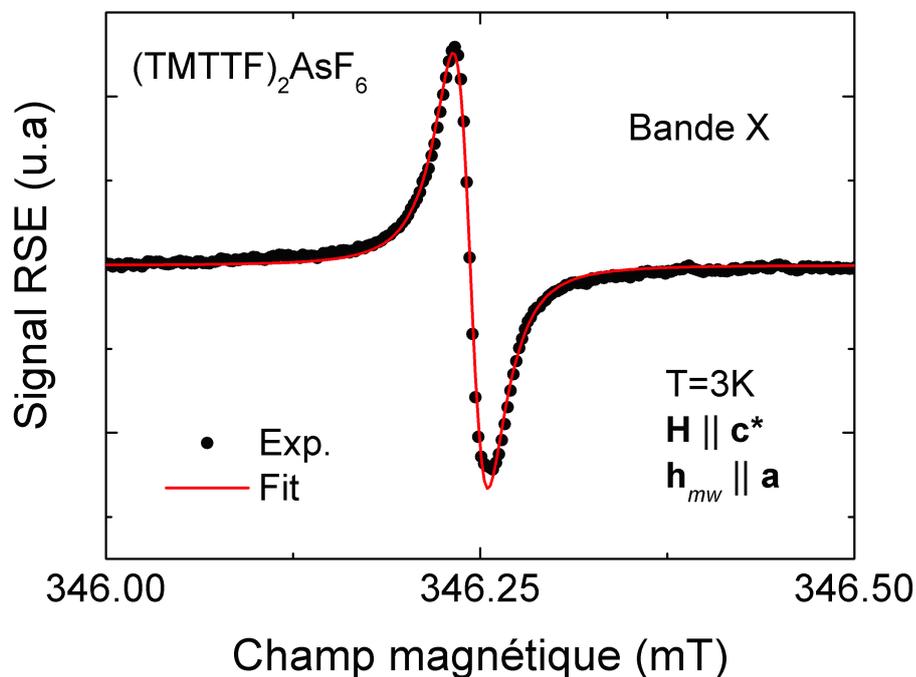


FIGURE D.1 : Exemple de spectre RPE du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$  que nous avons obtenu en bande X et à  $T = 3 \text{ K}$ .

La courbe continue sur chacune des figures est obtenue à partir de la simple dérivée

de lorentzienne définie par l'expression 4.2. Nous pouvons observer que nos raies RF s'ajustent relativement bien avec une simple lorentzienne.

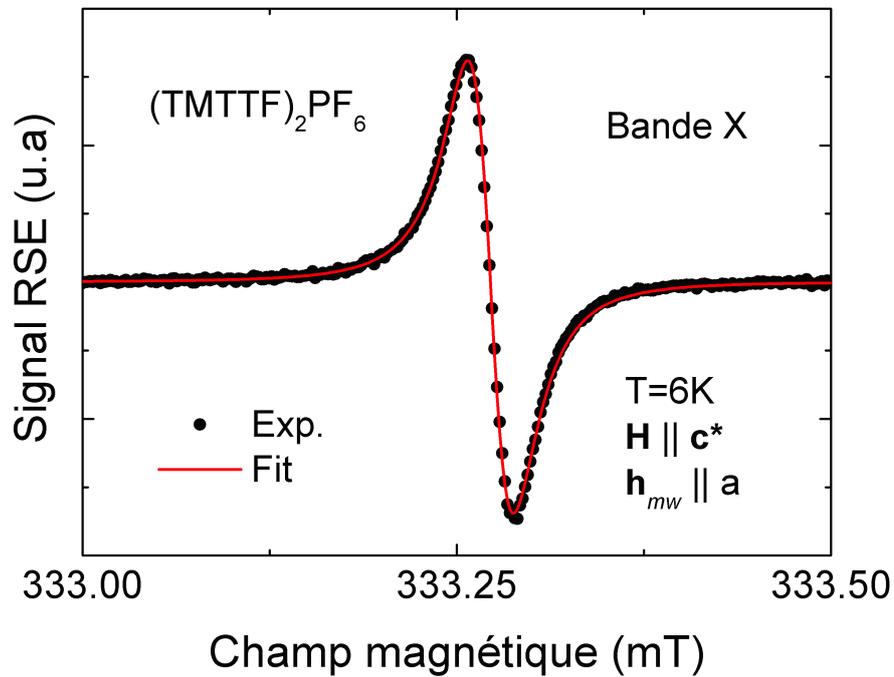


FIGURE D.2 : *Exemple de spectre RPE du composé  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  que nous avons obtenu en bande X et à  $T = 6$  K.*

# Bibliographie

- [1] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard *Journal de Physique Lettres*, vol. **41**, no. 4, p. 95, (1980).
- [2] M. Ribault, J. Pouget, D. Jérôme, and K. Bechgaard *Journal de Physique Lettres*, vol. **41**, no. 24, p. 607, 1980.
- [3] F. D. M. Haldane *Physical Review Letters*, vol. **50**, no. 15, p. 1153, (1983).
- [4] F. D. M. Haldane *Physics Letters A*, vol. **93**, no. 9, p. 464, (1983).
- [5] H. Bethe *Zeitschrift für Physik*, vol. **71**, no. 3, p. 205, (1931).
- [6] L. N. Bulaevskii *Soviet Physics JETP*, vol. **17**, no. 3, p. 684, (1963).
- [7] W. J. Duffy and K. P. Barr *Physical Review*, vol. **165**, no. 2, p. 647, (1968).
- [8] D. C. Johnston, R. K. Kremer, and M. Troyer *Physical Review B*, vol. **61**, no. 14, p. 9558, (2000).
- [9] J. C. Bonner and M. E. Fisher *Physical Review*, vol. **135**, no. 3, p. A640, (1964).
- [10] T. Barnes, J. Riera, and D. A. Tennant *Physical Review B*, vol. **59**, no. 17, p. 11384, (1999).
- [11] D. Augier, D. Poilblanc, S. Haas, A. Delia, and E. Dagotto *Physical Review B*, vol. **56**, no. 10, p. R5732, (1997).
- [12] A. W. Garrett, S. E. Nagler, and D. A. Tennant *Physical Review Letters*, vol. **79**, no. 4, p. 745, (1997).
- [13] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura *Physical Review Letters*, vol. **70**, no. 23, p. 3651, (1993).
- [14] J. Dolinšek, D. Arčon, P. Cevc, O. Milat, M. Miljak, and I. Aviani *Physical Review B*, vol. **57**, p. 7798, (1998).

- [15] S. Zvyagin, J. Wosnitza, J. Krzystek, R. Stern, M. Jaime, Y. Sasago, and K. Uchinokura *Physical Review B*, vol. **73**, no. 9, p. 094446, (2006).
- [16] Z. He, K. Tôru, and M. Itoh *Physical Review B*, vol. **69**, no. 22, p. 220407, (2004).
- [17] S. Salunke, A. Mahajan, and I. Dasgupta *Physical Review B*, vol. **77**, no. 1, p. 012410, (2008).
- [18] M. Nishi, O. Fujita, and J. Akimitsu *Physical Review B*, vol. **50**, no. 9, p. 6508, (1994).
- [19] B. Pilawa *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. **9**, no. 18, p. 3779, (1997).
- [20] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi *Physical Review Letters*, vol. **72**, no. 25, p. 4037, (1994).
- [21] R. Vogt and H. Muller-Buschbaum *Z. anorg. allg. Chem*, vol. **591**, no. 1, p. 167, (1990).
- [22] C. Lue, C. Kuo, D. Tasi, Y. Kuo, Z. He, and M. Itoh *Physical Review B*, vol. **78**, no. 1, p. 012406, (2008).
- [23] W. E. Hatfield *Journal of Applied Physics*, vol. **52**, no. 3, p. 1985, (1981).
- [24] J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, I. S. Jacobs, J. S. Kasper, G. D. Watkins, S. H. Wee, and J. C. Bonner *Physical Review Letters*, vol. **35**, no. 11, p. 744, (1975).
- [25] A. N. Vasil'ev *Low Temperature Physics*, vol. **31**, no. 3, p. 203, (2005).
- [26] P. Fronzes, M. Poirier, A. Revcolevschi, and G. Dhahlenne *Physical Review B*, vol. **56**, no. 13, p. 7827, (1997).
- [27] J. M. Law, C. Hoch, R. Glaum, I. Heinmaa, R. Stern, J. Kang, C. Lee, M. Whangbo, and R. K. Kremer *Physical Review B*, vol. **83**, no. 18, p. 180414, (2011).
- [28] V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer, and A. Freimuth *Physical Review B*, vol. **68**, no. 14, p. 140405, (2003).
- [29] H. Völlenklee, A. Wittmann, and H. Nowotny *Monatshefte fuer chemie/chemical monthly*, vol. **98**, no. 4, p. 1352, (1967).
- [30] K. Hirota, D. Cox, J. Lorenzo, G. Shirane, J. Tranquada, M. Hase, and p. . . v. . . **73**. y. . . journal = *Physical Review Letters*, number = 5
- [31] L. N. Bulaevskii *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, vol. **11**, p. 1132, (1969).

- [32] L. N. Bulaevskii *Sov. Phys. Solid State*, vol. **11**, p. 921, (1969).
- [33] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi *Physical Review Letters*, vol. **73**, no. 2, p. 332, 1994.
- [34] E. K. Zavoisky *J Phys USSR*, vol. **9**, p. 211, (1945).
- [35] R. L. Cumberow and D. Halliday *Physical Review*, vol. **70**, no. 5-6, p. 433, (1946).
- [36] D. M. S. Bagguley and J. H. E. Griffiths *Nature*, vol. **160**, no. 4068, p. 532, (1947).
- [37] B. Cagnac and J. C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique Tome 1*. Dunod Paris, (1975).
- [38] C. CohenTannoudji and B. Diu, *Mécanique quantique Tome 1*. Hermann, (1997).
- [39] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*. EDP Sciences, (2002).
- [40] I. Dzyaloshinsky *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. **4**, no. 4, p. 241, (1958).
- [41] T. Moriya *Physical Review*, vol. **120**, no. 1, p. 91, (1960).
- [42] R. Kubo and K. Tomita *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **9**, no. 6, p. 888, (1954).
- [43] P. W. Anderson and P. R. Weiss *Rev. Mod. Phys.*, vol. **25**, no. 1, p. 269, (1953).
- [44] R. D. Arnold and A. F. Kip *Physical Review*, vol. **75**, no. 8, p. 1199, (1949).
- [45] R. E. Dietz, F. R. Merrit, R. Dingle, D. Hone, B. G. Silbernagel, and P. M. Richards *Physical Review Letters*, vol. **26**, p. 1186, (1971).
- [46] C. Dupas and J. P. Renard *Solid State Communications*, vol. **20**, no. 6, p. 581, (1976).
- [47] J. P. Boucher, M. Ahmed Bakheit, M. Nechtschein, M. Villa, G. Bonera, and F. Borsa *Phys. Rev. B*, vol. **13**, no. 9, p. 4098, (1976).
- [48] A. Lagendijk and D. Schoemaker *Physical Review B*, vol. **16**, no. 1, p. 47, (1977).
- [49] J. P. Groen, T. O. Klaassen, and N. J. Poulis *Physics Letters A*, vol. **62**, no. 6, p. 453, (1977).
- [50] T. T. P. Cheung, Z. G. Soos, R. E. Dietz, and F. R. Merrit *Phys. Rev. B*, vol. **17**, no. 3, p. 1266, (1978).

- [51] E. K. Zavoisky *J Phys USSR*, vol. **10**, p. 197, (1946).
- [52] M. Oshikawa and I. Affleck *Physical Review Letters*, vol. **82**, no. 25, p. 5136, (1999).
- [53] M. Oshikawa and I. Affleck *Physical Review B*, vol. **65**, no. 13, p. 134410, (2002).
- [54] I. Yamada, M. Nishi, and J. Akimitsu *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. **8**, no. 15, p. 2625, (1999).
- [55] I. Yamada, H. Fujiil, and M. Hidakal *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. **1**, no. 22, p. 3397, (1989).
- [56] I. Yamada, H. Manaka, H. Sawa, M. Nishi, M. Isobe, and Y. Ueda *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. **67**, no. 12, p. 4269, (1998).
- [57] S. Bertaina, V. A. Pashchenko, A. Stepanov, T. Masuda, and K. Uchinokura *Physical review letters*, vol. **92**, no. 5, p. 057203, (2004).
- [58] A. Andrieux, P. M. Chaikin, C. Durore, D. Jérôme, and C. Weyl *Journal de Physique*, vol. **40**, no. 12, p. 1199, (1979).
- [59] A. Andrieux, C. Durore, and D. Jérôme *Journal de Physique*, vol. **40**, no. 15, p. 381, (1979).
- [60] A. Andrieux, H. J. Schulz, and D. Jérôme *Journal de Physique Lettres*, vol. **40**, no. 15, p. 385, (1979).
- [61] P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Torreilles, J. M. Fabre, and L. Giral *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **50**, no. 1, p. 43, (1979).
- [62] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, and N. Thorup *Solid State Communications*, vol. **33**, no. 11, p. 1119, (1980).
- [63] B. Liautard, S. Peytavin, G. L. Brun, and M. Maurin *J. Phys. Coll.*, vol. **44**, no. C3, p. 951, (1983).
- [64] R. Laversanne, C. Coulon, B. Gallois, J. P. Pouget, and R. Moret *J. Physique Lett*, vol. **45**, no. 8, p. 393, (1984).
- [65] P. Vaca, C. Coulon, and S. Ravy *J. Phys I*, vol. **1**, no. 1, p. 125, (1991).
- [66] K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura *Journal of the Physics Society Japan*, vol. **74**, no. 12, p. 3288, (2005).
- [67] M. de Souza and J. P. Pouget *Journal of physics. Condensed matter*, vol. **25**, no. 34, p. 343201, (2013).

- [68] D. Chasseau, J. Gaultier, J. L. Miane, C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, J. M. Fabre, and L. Giral *J. Phys. Coll.*, vol. **44**, no. C3, p. 1223, (1983).
- [69] J. L. Galigne, B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, J. M. Fabre, E. Torreilles, and L. Giral *Acta Cryst.*, vol. **B34**, p. 620, (1978).
- [70] S. S. P. Parkin, J. J. Mayerle, and E. M. Engler *J. Phys. Coll.*, vol. **44**, no. C3, p. 1105, (1983).
- [71] J. P. Pouget and S. Ravy *Journal de Physique I*, vol. **6**, no. 12, p. 1501, (1996).
- [72] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, and K. Bechgaard *Acta Cryst.*, vol. **B37**, p. 1236, (1981).
- [73] A. Filhol, B. Gallois, J. Gaultier, C. Hauw, and T. D. Lamcharfi *Acta Cryst.*, vol. **B42**, p. 564, (1986).
- [74] B. Salameh, *Electron Spin Resonance Investigations of Organic Spin Chains and Two-Dimensional Organic Conductor*. PhD thesis, Universität Stuttgart, (2005).
- [75] T. Granier, B. Gallois, A. Fritsch, L. Ducasse, and C. Coulon, *135K Crystallographic and Electronic Structure of (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>*. Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics NATO ASI, vol **248**, p 163, (1990).
- [76] L. Ducasse, M. Abderrabba, B. Gallois, and D. Chasseau *Synthetic Metals*, vol. **19**, p. 327, (1987).
- [77] M. Dumm, A. Loidl, B. W. Fravel, K. P. Starkey, L. K. Montgomery, and M. Dressel *Physical Review B*, vol. **61**, no. 1, p. 511, (2000).
- [78] R. L. Greene and E. M. Engler *Physical Review Letters*, vol. **45**, no. 19, p. 1587, (1980).
- [79] D. Jérôme and H. J. Schulz *Advances in Physics*, vol. **31**, no. 4, p. 299, (1982).
- [80] B. Korin-Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, A. Hamzić, G. Untereiner, and M. Dressel *Physical Review B*, vol. **67**, no. 1, p. 014513, (2003).
- [81] L. G. Caron, *in Organic Conductors*. ed. by J. P. Farges (Marecel Dekker, New York), (1994).
- [82] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga *Nature*, vol. **173**, no. 4395, p. 168, (1954).

- [83] D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, and W. E. Mochel *Journal of the American Chemical Society*, vol. **82**, no. 24, p. 6408, (1960).
- [84] L. R. Melby *Canadian Journal of Chemistry*, vol. **43**, no. 5, p. 1448, (1965).
- [85] F. Wudl, G. M. Smith, and E. J. Hufnagel *J. Chem. Soc. D*, no. 21, p. 1453, (1970).
- [86] C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, and J. Fabre *Journal de Physique*, vol. **43**, no. 7, p. 1059, (1982).
- [87] M. Dressel *Die Naturwissenschaften*, vol. **94**, no. 7, p. 527, (2007).
- [88] S. S. Yasin, *Electron Spin Resonance in low-dimensional spin chains and metals*. PhD thesis, Universität Stuttgart, (2008).
- [89] M. Dumm, L. K. Montgomery, and M. Dummer *Synthetic Metals*, vol. **103**, no. 1, p. 2068, (1999).
- [90] M. Dressel, P. Hesse, S. Kirchner, G. Untereiner, M. Dumm, J. Hemberger, A. Loidl, and L. Montgomery *Synthetic Metals*, vol. **120**, no. 1, p. 719, (2001).
- [91] B. Salameh, S. Yasin, M. Dumm, G. Untereiner, L. Montgomery, and M. Dressel *Physical Review B*, vol. **83**, no. 20, p. 205126, (2011).
- [92] M. Dumm, A. Loidl, B. Fravel, K. Starkey, L. Montgomery, and M. Dressel *Physical Review B*, vol. **61**, p. 511, 2000.
- [93] P. Foury-Leylekian, D. Le Bolloc'h, B. Hennion, S. Ravy, A. Moradpour, and J. Pouget *Physical Review B*, vol. **70**, no. 18, p. 180405, (2004).
- [94] F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. **13**, no. 29, p. L717, (2001).
- [95] F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre *Synthetic Metals*, vol. **133**, p. 265, (2003).
- [96] F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, and J. M. Fabre *Physical Review B*, vol. **62**, no. 3, p. 1753, (2000).
- [97] P. Monceau, F. Nad, and S. Brazovskii *Physical Review Letters*, vol. **86**, no. 18, p. 4080, (2001).
- [98] D. S. Chow, F. Zamborszky, B. Alavi, D. J. Tantillo, A. Baur, C. A. Merlic, and S. E. Brown *Physical review letters*, vol. **85**, no. 8, p. 1698, (2000).

- 
- [99] W. Yu, F. Zhang, F. Zamborszky, B. Alavi, A. Baur, C. Merlic, and S. Brown *Physical Review B*, vol. **70**, no. 12, p. 121101, (2004).
- [100] W. Yu, F. Zamborszky, B. Alavi, A. Baur, C. a. Merlic, and S. E. Brown *J. Phys. IV*, vol. **114**, p. 35, (2004).
- [101] H. Seo and H. Fukuyama *Journal of the Physics Society Japan*, vol. **66**, no. 5, p. 1249, (1997).
- [102] H. Kino and H. Fukuyama *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **64**, no. 6, p. 1877, (1995).
- [103] H. Kino and H. Fukuyama *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **65**, no. 7, p. 2158, (1996).
- [104] S. Yasin, B. Salameh, E. Rose, M. Dumm, H. A. Krug von Nidda, A. Loidl, M. Ozerov, G. Untereiner, L. Montgomery, and M. Dressel *Physical Review B*, vol. **85**, p. 144428, (2012).
- [105] T. Nakamura *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **72**, no. 2, p. 213, (2003).
- [106] M. Dumm, A. Loidl, B. Alavi, and K. P. Starkey *Physical Review B*, vol. **62**, no. 10, p. 6512, (2000).
- [107] T. Knoblauch and M. Dressel *Physica Status Solidi (C)*, vol. **9**, no. 5, p. 1158, (2012).
- [108] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, and M. Masino *Crystals*, vol. **2**, no. 2, p. 528, (2012).
- [109] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, B. Köhler, B. Salameh, and S. Yasin *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. **2012**, no. 4, p. 1, (2012).
- [110] M. Heinrich, H. Krug von Nidda, A. Krimmel, A. Loidl, R. Eremina, A. Ineev, B. Kochelaev, A. Prokofiev, and W. Assmus *Physical Review B*, vol. **67**, no. 22, p. 224418, (2003).
- [111] J. Riera and D. Poilblanc *Phys. Rev. B*, vol. **63**, no. 24, p. 241102, (2001).
- [112] A. Bencini and D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*. Berlin : Springer, (1990).
- [113] P. Foury-Leylekian, S. Petit, G. Andre, A. Moradpour, and J. Pouget *Physica B : Condensed Matter*, vol. **405**, no. 11, p. S95, (2010).

- [114] C. Bordé and P. Boyer *Revue de Physique Appliquée*, vol. **2**, no. 2, p. 128, (1967).
- [115] J. Van Tol, L. C. Brunel, and R. J. Wylde *Review of Scientific Instruments*, vol. **76**, no. 7, p. 074101, (2005).
- [116] G. W. Morley, L. C. Brunel, and J. Van Tol *Review of Scientific Instruments*, vol. **79**, no. 6, p. 064703, (2008).
- [117] D. Martin and E. Puplett *Infrared Physics*, vol. **10**, no. 2, p. 105, (1970).
- [118] E. E. Hahn *Physical Review*, vol. **80**, no. 4, p. 580, (1950).
- [119] L. K. Montgomery, in *Organic Conductors*. ed. by J. P. Farges (Marcel Dekker, New York), (1994).
- [120] W. Kullmann, K. Strobel, and R. Geick *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, vol. **5**, no. 9, p. 1251, (1984).
- [121] M. M. Robert, D. Peter, and C. P. George, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, vol. **248** of *NATO ASI Series*. Springer US, (1990).
- [122] C. Coulon and R. Clérac *Chemical reviews*, vol. **104**, no. 11, p. 5655, (2004).
- [123] K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. **78**, no. 10, p. 104713, (2009).
- [124] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical Review*, vol. **136**, no. 3B, p. B864, (1964).
- [125] W. Kohn and L. J. Sham *Phys.Rev.*, vol. **140**, no. 4A, p. A1133, (1965).
- [126] F. Neese *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. **2**, no. 1, p. 73, (2012).
- [127] T. Granier, B. Gallois, L. Ducasse, A. Fritsch, and A. Filhol *Synthetic Metals*, vol. **24**, no. 4, p. 343, (1988).
- [128] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr *Physical Review B*, vol. **37**, no. 2, p. 785, (1988).
- [129] V. Barone, *Recent Advances in Density Functional Methods*. World Scientific Publishing : Singapore : Ed. D. P. Chong, 1995.
- [130] F. Neese *The Journal of Chemical Physics*, vol. **115**, no. 24, p. 11080, (2001).
- [131] S. Koseki, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon *Journal of Physical Chemistry*, vol. **96**, no. 26, p. 10768, (1992).

- [132] S. Koseki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, and N. Matsunaga *Journal of Physical Chemistry*, vol. **99**, no. 34, p. 12764, (1995).
- [133] F. Neese *The Journal of Chemical Physics*, vol. **118**, no. 9, p. 3939, (2003).
- [134] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J. P. Pouget, and M. Lang *Physical Review Letters*, vol. **101**, no. 21, p. 216403, (2008).
- [135] S. R. White *Physical Review Letters*, vol. **69**, no. 19, p. 2863, (1992).
- [136] S. R. White *Physical Review B*, vol. **48**, no. 14, p. 10345, (1993).
- [137] E. Sorensen, I. Affleck, D. Augier, and D. Poilblanc *Physical Review B*, vol. **58**, no. 22, p. R14701, (1998).
- [138] M. Nishino, H. Onishi, K. Yamaguchi, and S. Miyashita *Phys. Rev. B*, vol. **62**, no. 14, p. 9463, (2000).
- [139] M. Nishino, H. Onishi, P. Roos, K. Yamaguchi, and S. Miyashita *Phys. Rev. B*, vol. **61**, no. 6, p. 4033, (2000).
- [140] a. I. Smirnov, V. N. Glazkov, L. I. Leonyuk, a. G. Vetkin, and R. M. Eremina *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. **87**, no. 5, p. 1019, (1998).
- [141] S. Bertaina, L. Chen, N. Groll, J. Van Tol, N. S. Dalal, and I. Chiorescu *Physical Review Letters*, vol. **102**, no. 5, p. 50501, (2009).
- [142] I. Chiorescu, Y. Nakamura, C. J. P. M. Harmans, and J. E. Mooij *Science*, vol. **299**, no. 5614, p. 1869, (2003).
- [143] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain, W. H. Lim, J. J. L. Morton, D. N. Jamieson, A. S. Dzurak, and A. Morello *Nature*, vol. **489**, no. 7417, p. 541, (2012).
- [144] J. H. Shim, S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, A. Müller, E. I. Baibekov, B. Z. Malkin, B. Tsukerblat, and B. Barbara *Physical Review Letters*, vol. **109**, no. 5, p. 050401, (2012).
- [145] H. De Raedt, B. Barbara, S. Miyashita, K. Michielsen, S. Bertaina, and S. Gambarelli *Phys. Rev. B*, vol. **85**, no. 1, p. 014408, (2012).
- [146] S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, and B. Barbara *Nature nanotechnology*, vol. **2**, no. 1, p. 39, 2007.
- [147] D. Loss and D. P. DiVincenzo *Physical Review A*, vol. **57**, no. 1, p. 120, (1998).

- [148] V. Srinivasa, J. Levy, and C. Hellberg *Physical Review B*, vol. **76**, no. 9, p. 094411, (2007).
- [149] P. M. Richards and M. B. Salamon *Phys. Rev. B*, vol. **9**, no. 1, p. 32, (1974).
- [150] F. Carboni and P. M. Richard *Phys. Rev*, vol. **177**, no. 2, p. 889, (1969).
- [151] P. M. Richards *Physical Review B*, vol. **10**, no. 3, p. 805, (1974).
- [152] A. G. Anders and V. Volotskii *Soviet Physics JETP*, vol. **63**, no. 3, p. 625, (1986).

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude par la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des sels à transfert de charge quasi-unidimensionnels  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ ), matériaux modèles de chaînes de spins quantiques. Tout d'abord, nous avons examiné en onde continue et sur une large gamme de température et de fréquence, la phase d'ordre de charge déjà observée dans ces matériaux en dessous de la température  $T_{CO}$ . Nous avons mis en évidence deux nouveaux phénomènes à  $T < T_{CO}$  : la rotation des axes principaux du facteur  $g$  et une modification structurale liée à un dédoublement de la maille cristallographique. Un calcul de chimie quantique a été réalisé à l'aide de la méthode DFT confirmant nos résultats expérimentaux. Dans la seconde partie de ces travaux de thèse, nous avons présenté les résultats obtenus par RPE en onde continue et en onde pulsée sur l'étude des défauts corrélés dans les systèmes à chaînes de spins. En onde continue, nous avons détecté pour la première fois une raie RPE fine à basse température, suggérant la présence de défauts corrélés ayant les caractéristiques de solitons. Les mesures par RPE pulsée nous ont permis d'observer les premières oscillations de Rabi de solitons piégés et de déterminer leur caractère robuste. Ces derniers résultats offrent une approche alternative aux qubits à base de spins pour le traitement de l'information quantique.

**Mots clés :** RPE, chaîne de spins quantiques, dynamique de spins, systèmes de basse dimension, DFT, DMRG, oscillations de Rabi.

---

This thesis focuses on the study by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of the quasi-one-dimensional charge transfer salts  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ ), model materials of quantum spin chains. First, we have examined in continuous wave and on a wide range of temperature and frequency, the charge-ordered phase already observed in these materials below the temperature  $T_{CO}$ . We have identified two new phenomena at  $T < T_{CO}$ : the rotation of the principal axes of the  $g$  factor and a structural change related to a doubling of the unit cell parameter. A quantum chemical calculation was carried out using DFT confirming our experimental results. In the second part of the thesis, we have presented the results obtained by EPR in continuous wave and pulsed wave on the correlated defects study in spin chain systems. In continuous wave, we have detected for the first time a narrow EPR line at low temperature, suggesting the presence of correlated defects having the characteristics of solitons. The pulsed EPR measurements allowed us to observe the first Rabi oscillations of trapped solitons and to determine their robust character. These latter results offer an alternative approach for spin qubits in quantum information processing.

**keywords:** EPR, quantum spin chain, spin dynamics, low dimensional systems, DFT, DMRG, Rabi oscillations.