



HAL
open science

Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de la cohérence de spin dans les composés organiques (o-DMTTF)₂X (X=Cl, Br, I NO₂ and NO₃)

Loïc Philippe Soriano

► **To cite this version:**

Loïc Philippe Soriano. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de la cohérence de spin dans les composés organiques (o-DMTTF)₂X (X=Cl, Br, I NO₂ and NO₃). Physique [physics]. Aix-Marseille Université, 2022. Français. NNT : 2022AIXM0514 . tel-03983080

HAL Id: tel-03983080

<https://theses.hal.science/tel-03983080>

Submitted on 10 Feb 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université

le 9 décembre 2022 par

Loïc SORIANO

Etude par résonance paramagnétique électronique de la
cohérence de spin dans les composés organiques $(o\text{-DMTTTF})_2X$
($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$ et NO_3)

Discipline

Physique et sciences de la matière

Spécialité

Matière condensée et nanosciences

École doctorale

Ecole doctorale 352

Laboratoire/Partenaires de recherche

Institut Matériaux Microélectronique et
Nanosciences de Provence UMR 7334

Composition du jury

•	Pascale FOURY-LEYLEKIAN	Rapporteuse
•	Professeure, Université Paris-	
•	Saclay	
•	Serge GAMBARELLI	Rapporteur
•	Directeur de recherche, CEA	
•	Grenoble	
•	Rodolphe CLERAC	Examineur
•	Directeur de recherche, CNRS	
•	Maylis ORIO	Examinatrice
•	Chargée de recherche, CNRS	
•	Marc FOURMIGUE	Président du jury
•	Directeur de recherche, CNRS	
•	Sylvain BERTAINA	Directeur de thèse
•	Chargé de recherche, CNRS	

Affidavit

Je soussigné, Loïc Soriano, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Sylvain Bertaina, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille le 30/08/2022



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Liste de publications et participation aux conférences

Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. J.Zeisner, O.Pilone, L.Soriano, G.Gerbaud, H.Vezin, O.Jeannin, M.Fourmigué, B.Buchner, V.Kataev and S.Bertaina, Physical Review B 100, 224414 (2019) : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.224414>
2. L.Soriano, J.Zeisner, V.Kataev, O.Pilone, M.Fourmigué, O.Jeannin, H.Vézin, M.Orio and S.Bertaina, Applied Magnetic Resonance, 51, 1307-1320, (2020) : <https://doi.org/10.1007/s00723-020-01245-7>
3. L.Soriano, O.Pilone, M.D. Kuz'min, H.Vézin, O.Jeannin, M.Fourmigué, M.Orio and S.Bertaina, Physical Review B 105 064434 (2022) : <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.064434>

Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :

1. "Electron spin resonance of defects in the organic spin chains compounds (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br et I)", présentation de poster à l'**APS March Meeting 2021**, 15-19 Avril 2021
2. "Electron spin resonance of defects in the organic spin chains compounds (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br et I)", présentation de poster à **RSC ESR conference 2021**, 12-16 Avril 2021
3. "The defects in the organic spin chains compounds (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br et I) : a system behaving like a molecular magnet", présentation de poster à **ELECTRO-MOL 2021**, 29 décembre-2 décembre 2021
4. "Electron spin interactions in the spin-Peierls phase of the organic spin chain compounds (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br et I)", Présentation orale à l'**APS March Meeting 2022**, 11-18 Mars 2022.
5. "Electron spin interactions in the spin-Peierls phase of the organic spin chain compounds (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br et I)", Présentation orale à la réunion plénière **GDR MEETICC 2022** , 07-10 Juin 2022.

Résumé

Nous présentons dans cette thèse une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des sels organiques quasi-unidimensionnels $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des contreions centrosymétriques ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) et non centrosymétriques ($X = \text{NO}_2$ et NO_3). D'un point de vue magnétique ces composés organiques sont considérés comme des chaînes de spins $1/2$ avec un couplage antiferromagnétique et subissent une transition de spin-Peierls en dessous de $T < T_{SP}$. A haute température, nous avons étudié le comportement des chaînes uniformes. Pendant la transition de spin-Peierls, nous avons déterminé la dépendance en température du gap de spin-Peierls et de la dimérisation des chaînes. A basse température, nous avons montré l'existence des défauts intrinsèques piégeant des solitons magnétiques. Nous avons également observé que 50 % solitons sont isolés et 50 % forment des paires par un fort couplage d'échange. Par la suite, la mesure des oscillations de Rabi nous a permis de montrer que les solitons et les paires de solitons ont respectivement une dynamique cohérente de spin $1/2$ et de spin 1 .

Dans un deuxième temps nous avons étudié les mécanismes de décohérence et de relaxation dans les chaînes de spins par des séquences de RPE pulsée. Pour cela nous avons identifié les processus de relaxation intervenant dans le temps de relaxation spin-réseau T_1 , certains composés suivent un processus Orbach et d'autres Raman. Nous avons identifié et quantifié la décohérence causée par les interactions spin-spin comme la diffusion spectrale et instantanée. Cette étude nous a permis de conclure que notre système possède un temps de cohérence intrinsèque et faiblement sensible à la concentration en défauts. Ces travaux s'inscrivent dans une volonté de concilier la physique des aimants fortement corrélés et celle des systèmes magnétiques dilués.

Mots clés : Résonance paramagnétique électronique, dynamique des spins, chaînes de spins quantiques, cohérence, $(o\text{-DMTTF})_2X$, transition de spin-Peierls, sels organiques.

Abstract

This thesis focuses on the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study of the one-dimensional organic salts $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ with centrosymmetric ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I) and non centrosymmetric ($\text{X} = \text{NO}_2, \text{NO}_3$) counteranions. These organic compounds are antiferromagnetic spin $1/2$ chains and below T_{SP} a spin-Peierls transition occurs. At high temperature we have studied their uniform spin chains behavior. During spin-Peierls transition, we have determined the spin gap and dimerisation temperature dependences. At lower temperature we have provided evidence of intrinsic defects which pinned magnetic solitons. We have shown that the one-half of the total number of solitons are in isolation whereas the other half form pairs with a strong magnetic coupling. The Rabi oscillations of both the single-soliton and the soliton-dimer have been observed and they have respectively the spin dynamics of spin $1/2$ and spin 1 .

In a second time, by means of pulse EPR sequences we have studied decoherence and spin relaxation mechanisms in spin chains. For this purpose we have identified relaxation processes involved in the spin-lattice relaxation, the dominant process is sometimes Orbach next time Raman. We have identified and quantified electron spin decoherence sources like spectral and instantaneous diffusion. We have found that our system has an intrinsic coherence lifetime not related to the concentration of defects. This work tries to make the connection between strongly correlated magnets and diluted spin systems.

Keywords : Electron paramagnetic resonance, spin dynamics, quantum spin chains, coherence, $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$, spin-Peierls transition, organic salts.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Dr. Sylvain Bertaina pour sa pédagogie, sa patience et sa confiance tout au long de cette thèse. Je pense qu'en 3 ans avec lui (enfin plutôt 5 ans) j'en ai appris plus que dans le reste de ma vie. Je retiendrai pour toujours son meilleur conseil : "Prends un café double!". Je remercie également le directeur de l'IM2NP Jean-Luc Autran et l'ensemble du personnel, chacun d'entre eux ont contribué à la réussite de ma thèse.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse : mes rapporteurs Pr. Pascale Foury-Leylekian, directrice du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, et Dr. Serge Gambarelli du CEA de Grenoble. Mes examinateurs Dr. Maylis Orio de l'Institut des Sciences Moléculaires, Dr. Rodolphe Clérac du centre de recherche Paul Pascal et Dr. Marc Fourmigué des Sciences Chimiques de Rennes qui me fait l'honneur d'être président du jury. Je suis très fier et honoré de soutenir devant un jury de si grande qualité.

Je remercie chaleureusement le Dr Maylis Orio pour les calculs de DFT moléculaire qui ont permis de confirmer nos observations en RPE. Un grand merci également à Michel Giorgi de la Fédération des Sciences Chimiques de Marseille pour les mesures de diffraction des rayons X.

Cette thèse n'aurait pas eu la même saveur pour moi sans les longues heures passées devant les spectromètres de RPE pulsée et pour cela je remercie Guillaume Gerbaud du laboratoire BIP pour son expertise en RPE, sa bonne humeur et son exceptionnelle bande W. Je voudrais également témoigner ma reconnaissance au Dr. Hervé Vezin du laboratoire LASIRE à Lille pour m'avoir donné accès au spectromètre RPE à distance, je pense sincèrement que sans lui la pandémie de COVID 19 aurait bien plus affecté mon travail de thèse.

Enfin, je souhaite remercier toutes les autres personnes qui m'ont accompagné et soutenu pendant cette thèse. Tout d'abord Romane mon amour et Batman mon chat d'amour avec qui je partage ma vie, merci de m'avoir supporté pendant la rédaction de cette thèse. Ma famille, ma petite maman, mon frère JR, mon père et tout le reste de ma très grande famille. Enfin je souhaiterais remercier mes amis et collègues : Evan mon ami d'enfance toujours d'attaque pour une petite bière, Axel le bachelor, Dara et les fofocas du lundi matin, Iago et sa nouvelle personnalité, Martin et Guéric les témoins de la catastrophe de NANOSUM.

Abréviations

- ALPS : Algorithms and Libraries for Physics Simulations
- BCS : Bardeen-Cooper-Schrieffer
- CPMG : Carr Purcell Meiboom Gill
- DFT : Density Functionnal Theory
- DMRG : Density Matrix Renormalization Group
- EAT : Eggert Affleck Takahashi
- ESEEM : Electron Spin Echo Enveloppe Modulation
- FID : Free Induction Decay
- HYSCORE : Hyperfine Sublevel Correlation
- Q : facteur de qualité d'une cavité résonante
- QMC : Quantum Monte Carlo
- o-DMTTF : ortho-diméthyltétrathiofulvalene
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
- SDW : Spin Density Wave
- SQUID : Superconducting Quantum Interferometer Device
- TMRG : Transfer-Matrix Renormalization Group
- TMTTF : Tétraméthyltétrathiofulvalène
- TWT : Travelling Wave Tube

Symboles et constantes physiques

- δ : Paramètre de dimérisation
- Γ : Demi-largeur à mi-hauteur RPE
- h : Constante de Planck $h = 6.626.10^{-34}$ J.s
- \hbar : Constante de Planck réduite , $\hbar = h/2\pi = 1.10^{-34}$ J.s
- h_{mw} : amplitude du champ micro-onde
- H_0 : champ de résonance
- J : constante de couplage d'échange
- $k_B = 1.380.10^{-23} J.K^{-1}$: Constante de Boltzmann
- T_1 : Temps de relaxation spin-réseau
- T_2 : Temps de cohérence
- T_{AO} : Température d'Anion-Ordering
- T_{SP} : Température de transition de Spin-Peierls
- T_N : Température de Néel
- $\mu_B = 9.27.10^{-24} J.T^{-1}$: Magnéton de Bohr
- $\mathcal{N}_a = 6.02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$: nombre d'Avogadro
- ω_0, ν_0 : pulsation, fréquence de Larmor
- ω_R, ν_R : pulsation, fréquence de Rabi
- χ : Susceptibilité magnétique

Table des matières

Liste de publications et participations aux conférences	IV
Resumé	V
Abstract	VI
Remerciements	VII
Abréviations	VIII
Symboles et constantes physiques	IX
Introduction générale	1
1 Introduction à la physique des chaînes des spins 1/2	3
1.1 Chaînes uniformes	4
1.1.1 Ansatz de Bethe	4
1.1.2 Susceptibilité d'une chaîne de spins 1/2 uniforme	5
1.2 Chaînes dimérisées	6
1.2.1 Théorie de Bulaevskii	8
1.2.2 Présentation des travaux de Johnston et al.	9
1.3 Impuretés dans les chaînes de spins et solitons magnétiques	15
1.4 Transition de spin-Peierls	19
1.5 Les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$	19
1.5.1 Structure cristallographique	20
1.5.2 Diagramme de phase et propriétés magnétiques	20
1.5.3 Cohérence des solitons dans $(\text{TMTTF})_2\text{X}$	23
1.6 Conclusion	26
2 Présentation des sels organiques $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$	27
2.1 Structures cristallographiques	28
2.2 Diagramme de phase	30
2.3 Etudes magnétiques sur $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$	35
2.3.1 Facteur g	35
2.3.2 Largeur de raie RPE	36
2.3.3 Susceptibilité magnétique	37
2.4 Conclusion	43

3	La résonance paramagnétique électronique	44
3.1	Approche classique : Précession de Larmor	45
3.2	Approche quantique : Effet Zeeman	45
3.3	Probabilité de transition RPE et populations	48
3.4	Intensité des spectres en RPE	49
3.5	Elargissement homogène et inhomogène des raies	49
3.6	Interactions spins phonons	50
3.6.1	Processus direct	51
3.6.2	Processus à deux phonons résonants : Orbach	52
3.6.3	Processus à deux phonons non résonants : Raman	53
3.6.4	Effet phonon bottleneck	53
3.7	Interactions spins-spins	55
3.7.1	Interaction dipolaire magnétique	55
3.7.2	Interaction d'échange	56
3.7.3	Interaction hyperfine	56
3.7.4	Diffusion instantanée	57
3.7.5	Diffusion spectrale	57
3.8	La RPE impulsionnelle	59
3.8.1	Free Induction Decay (FID)	61
3.8.2	Echo de Hahn (2 pulses)	62
3.8.3	Nutation ou oscillations de Rabi	63
3.8.4	Echo stimulé (3 pulses)	64
3.8.5	Découplage dynamique	68
3.8.6	Mesure de T_1	69
3.9	Conclusion	72
4	Techniques expérimentales	73
4.1	Présentation générale d'un spectromètre en bande X	74
4.2	Le régime impulsionnel	78
4.3	Préparation des échantillons	80
4.4	Contrôle de la température	82
4.5	Ajustement des spectres RPE	82
4.6	Calibration de la susceptibilité magnétique	83
5	Etude par RPE de la transition de spin-Peierls et des défauts dans les composés (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br, I, NO₂ et NO₃)	86
5.1	Les (o-DMTTF) ₂ X avec des anions centrosymétriques	87
5.1.1	Susceptibilité des chaînes uniformes	87
5.1.2	Etude de la transition de spin-Peierls	92
5.1.3	Défauts intrinsèques	96
5.1.4	Largeur de raie	100
5.1.5	Raies satellites à basse température	105
5.1.6	Susceptibilité à basse température	107
5.1.7	Dynamique d'un spin 1 dans une chaîne de spins 1/2	108
5.1.8	Estimation du couplage interchaîne J_p	111
5.2	Les (o-DMTTF) ₂ X avec des anions non centrosymétriques	115
5.2.1	Facteur g	115
5.2.2	Susceptibilité magnétique	115
5.2.3	Largeur de raie	121

5.2.4	Oscillations de Rabi	131
5.2.5	Facteur de mérite	133
5.3	Conclusion	135
6	Etude en RPE pulsée de la dynamique cohérente des solitons dans les chaînes spins organiques (o-DMTTF)₂X (X= Cl,Br,I et NO₂)	136
6.1	Relaxation spin-réseau	137
6.1.1	Mesure du temps de relaxation T_1	137
6.1.2	Processus de relaxation à basse température	139
6.1.3	Origine de l'effet phonon bottleneck	141
6.1.4	Processus de relaxation à haute température	142
6.1.5	Discussion et synthèse	145
6.2	Temps de cohérence électronique	151
6.2.1	Etude de la diffusion instantanée	151
6.2.2	Etude de la diffusion spectrale	153
6.2.3	Découplage dynamique	157
6.3	Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence	158
6.4	Temps de cohérence intrinsèque	162
6.5	Conclusion	166
	Conclusion générale	168
A	Paramètres de la fonction $\chi^*(\alpha, t)$	172
B	Simulations sur l'évolution de l'aimantation	173
B.1	Passage dans le référentiel tournant	173
B.2	Simulations en langage Python	175
C		182
C.1	Ajustements par les modèles de Bulaevskii et Johnston	183
C.2	Residus de fits lorentzien sur (o-DMTTF) ₂ Cl	185
C.3	Residus de fits lorentzien sur (o-DMTTF) ₂ I	187
C.4	Configurations possibles de deux chaînes autour d'un défaut	189
C.5	Oscillations de Rabi	190
C.6	Rotation autour de l'axe c^* dans (o-DMTTF) ₂ NO ₃	191
D		193
D.1	Effet de la diffusion instantanée sur le temps de cohérence	193
	Bibliographie	195

Introduction générale

Si quelqu'un peut me convaincre et me prouver que je pense ou j'agis mal, je serais heureux de me corriger. Car je cherche la vérité, qui n'a jamais porté dommage à personne. Mais il se nuit, celui qui persiste en son erreur et en son ignorance.

Marc Aurèle, Pensées pour moi-même

Les systèmes de basses dimensions ont été énormément étudiés du fait de leurs propriétés singulières. Dans cette thèse nous allons nous intéresser à un système magnétique unidimensionnel : les chaînes de spins $1/2$ avec un couplage antiferromagnétique. Dans les années 1930 Bethe puis Hulthén calculèrent l'état d'énergie fondamental des chaînes de spins $1/2$ antiferromagnétiques [1; 2]. En raison des fortes fluctuations quantiques aucun ordre magnétique à longue distance n'est possible. L'état fondamental de liquide de spin est instable et l'existence de couplages peut amener à une mise en ordre (état de Néel) ou à la dimérisation des chaînes (état de spin-Peierls) à basse température. Parallèlement de nombreux travaux théoriques ont montré qu'en brisant la symétrie de translation dans une chaîne de spins antiferromagnétique, des objets magnétiques appelés solitons apparaissent. Il a été montré théoriquement que ce système pouvait servir pour le stockage et la communication d'information quantique [3].

Un grand nombre de systèmes modèles pour l'étude des chaînes de spins quantiques a été révélé comme les composés inorganiques SrCuO_3 [4], KCuF_3 [5] CuGeO_3 [6], NaV_2O_5 [7] et les conducteurs organiques TTF-TCNQ [8; 9] et $(\text{TMTYF})_2\text{X}$ ($Y = \text{S}$ ou Se) [10; 11]. Parmi les composés organiques à chaînes de spins il existe les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \dots$) qui possèdent un diagramme de phase incroyablement riche. Les deux sels $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ possèdent un état fondamental de spin-Peierls et récemment Dutoit et al. ont montré la présence de solitons à basse température induits par des défauts intrinsèques. Ils utilisèrent la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) pour les détecter et ils observèrent les premières oscillations de Rabi de solitons par RPE pulsée. Ce résultat a permis de montrer que les solitons peuvent présenter de la cohérence quantique et un caractère robuste face aux inhomogénéités de champ magnétique. Les possibilités d'étude par RPE pulsée sont cependant limitées sur $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ car aucun écho de spin n'a été observé. Ces deux composés possèdent également des températures de spin-Peierls plutôt basses, cela limite l'étude de la cohérence en fonction de la température. Les sels organiques quasi-unidimensionnels $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$ sont analogues aux sels de Fabre mais ont été beaucoup moins étudiés. Néanmoins Foury et al. ont élaboré un diagramme de phase assez fourni [12] et montrent

que ces composés possèdent un état fondamental de spin-Peierls. Les mesures RPE faites sur ces composés montrent la présence d'un fort signal paramagnétique, ce signal a été associé à la présence d'impuretés paramagnétiques extrinsèques.

Une des techniques les plus efficaces pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux est la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Elle est basée sur l'interaction entre le spin de l'électron et un champ magnétique externe. En plus de sa grande sensibilité, elle présente l'avantage d'être sélective en fréquence de résonance.

Dans ce contexte nous proposons d'étudier par la technique de Résonance Paramagnétique Electronique les sels organiques quasi-unidimensionnels $(o\text{-DMTTF})_2X$. Nous allons étudier le comportement magnétique des composés $(o\text{-DMTTF})_2X$ en fonction de la température et nous montrerons qu'il existe des défauts intrinsèques visibles à basse température. Nous allons ensuite identifier quels sont les mécanismes de relaxation et de décohérence des défauts fortement corrélés dans les chaînes de spins.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à une introduction à la physique des chaînes de spins $1/2$. Nous passerons en revue les principaux travaux théoriques pour décrire les propriétés des chaînes uniformes et dimérisées. Nous verrons que la présence d'impuretés dans les chaînes de spins peut modifier considérablement leur comportement à basse température. Enfin nous présenterons la première observation des oscillations de Rabi de soliton dans les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2X$.

Le chapitre 2 est une synthèse des travaux antérieurs sur les sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$ et NO_3). Nous décrirons leurs structures cristallographiques, le diagramme de phase proposé par Foury et al. ainsi que les études magnétiques par RPE et SQUID qui nous ont servi de point de départ pour notre étude RPE.

La théorie de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sera abordée dans le chapitre 3. Nous montrerons comment les interactions entre les spins électroniques et leur environnement influencent les spectres RPE. Dans un second temps nous expliquerons de manière pédagogique quelques séquences basiques de RPE pulsée en nous appuyant sur des calculs réalisés à l'aide du langage Python.

Dans le chapitre 4, nous présenterons l'instrumentation utilisée pour nos mesures en RPE en régime continu et impulsif. Nous nous attacherons à expliquer comment sont synthétisés les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$, la préparation de nos échantillons pour les mesures RPE et les méthodes utilisées pour traiter nos données expérimentales.

Nous étudierons par RPE la transition de spin-Peierls et les défauts dans les composés à chaînes de spins $(o\text{-DMTTF})_2X$. Nous diviserons ce chapitre en deux en distinguant les $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions centrosymétriques $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ et avec des anions non centrosymétriques $X = \text{NO}_2$ et NO_3 .

Dans le chapitre 6, nous présenterons les résultats obtenus par RPE pulsée des défauts corrélés à basse température. En faisant varier la température et le champ magnétique nous identifierons les processus de relaxation et les mécanismes de décohérence des spins électroniques. Enfin nous terminerons par une conclusion générale sur notre étude et nous évoquerons les perspectives théoriques et expérimentales.

Chapitre 1

Introduction à la physique des chaînes des spins 1/2

Sommaire

1.1	Chaînes uniformes	4
1.1.1	Ansatz de Bethe	4
1.1.2	Susceptibilité d'une chaîne de spins 1/2 uniforme	5
1.2	Chaînes dimérisées	6
1.2.1	Théorie de Bulaevskii	8
1.2.2	Présentation des travaux de Johnston et al.	9
1.3	Impuretés dans les chaînes de spins et solitons magnétiques .	15
1.4	Transition de spin-Peierls	19
1.5	Les sels de Fabre (TMTTF)₂X	19
1.5.1	Structure cristallographique	20
1.5.2	Diagramme de phase et propriétés magnétiques	20
1.5.3	Cohérence des solitons dans (TMTTF) ₂ X	23
1.6	Conclusion	26

1.1. Chaînes uniformes

Dans ce premier chapitre nous allons introduire le lecteur à la physique des chaînes de spins $1/2$. Dans une première partie théorique nous présenterons et définirons les modèles les plus efficaces pour décrire la structure énergétique et la susceptibilité magnétique des chaînes uniformes et dimérisées. Nous verrons que le rôle des impuretés dans les chaînes de spins peut être déterminant sur leur magnétisme à basse température. Nous parlerons de la transition de spin-Peierls durant laquelle les chaînes uniformes se dimérisent. Cette transition a été observée la plupart du temps dans des composés organiques comme les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ avec $\text{X} = \text{PF}_6$ et AsF_6 . Nous terminerons ce chapitre en présentant ces sels organiques, leur riche diagramme ainsi qu'une récente étude en RPE à basse température montrant que les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ possèdent des défauts fortement corrélés et ont la particularité d'avoir une dynamique cohérente.

1.1 Chaînes uniformes

On considère une chaîne de spins $S = 1/2$ avec interactions entre les plus proches voisins. Sur chaque site i le spin est représenté par $S^i = (\sigma_x/2, \sigma_y/2, \sigma_z/2)$ où $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ sont les matrices de Pauli. Les opérateurs de spins sont donc proportionnels aux matrices de Pauli. Les trois composantes du spin S_x, S_y et S_z obéissent à la relation de commutation suivante :

$$[S_\alpha, S_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_\gamma \quad (1.1)$$

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le tenseur antisymétrique de Levi-Civita : égal à 0 si deux indices sont identiques, égal à 1 sinon. Dans les chaînes de spins, l'interaction d'échange est généralement dominante devant les autres interactions l'interaction dipolaire ou Zeeman. Dans le cas où les spins sont couplés par une interaction d'échange isotrope et uniquement entre premiers voisins l'énergie du système est décrite par l'hamiltonien de Heisenberg :

$$H = J \sum_i S^i S^{i+1} \quad (1.2)$$

J est la constante de couplage d'échange isotrope et S^i est l'opérateur de spin $S = 1/2$ au site i . Le couplage d'échange est antiferromagnétique lorsque $J > 0$ et ferromagnétique lorsque $J < 0$. Notons que cette équation (1.2) est totalement invariante par translation. Malgré sa simplicité, l'hamiltonien de Heisenberg constitue la base du magnétisme quantique.

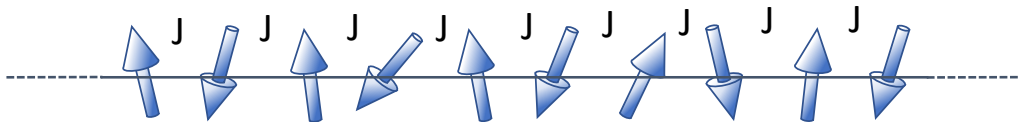


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une chaîne de spins uniforme.

1.1.1 Ansatz de Bethe

Les propriétés des chaînes de spins diffèrent énormément suivant que les spins soient demi-entiers ou entiers. Le premier à remarquer cette distinction est F.D.M Haldane

1.1.2. Susceptibilité d'une chaîne de spins 1/2 uniforme

[13; 14]. Il établit une conjecture qui prédit que le comportement des chaînes antiferromagnétiques à basse température diffèrent suivant si les spins sont demi-entiers ou entiers. Pour des valeurs de spins entières par exemple $S = 1$, le spectre d'énergie est composé d'un état fondamental non magnétique (singulet) séparé par un gap d'énergie des états excités. Dans le cas des chaînes de spin 1/2 le résultat est très différent. En effet en 1931 Bethe met au point une méthode pour calculer de manière exacte les énergies propres et les vecteurs propres d'une chaîne de spins 1/2 uniforme de taille finie N avec interactions d'échange entre premiers voisins [1]. Il montre que le niveau d'énergie fondamental est un singulet non magnétique suivi d'états excités dégénérés sans gap d'énergie. Par la suite en 1938, Lamek Hultén utilise la solution de Bethe pour un système fini pour trouver l'énergie du niveau fondamental d'une chaîne infinie uniforme [2; 15]. La conclusion de ce résultat est d'une grande importance car il montre que l'état fondamental de plus basse énergie ne correspond pas à un état de Néel $E_N = -J(N-1)/2$ mais à un singulet non magnétique sans gap d'énergie avec les premiers états excités dégénérés et son énergie vaut $E_0 = -J(N-1)\ln 2$ [16; 17] avec $E_0 < E_N$. Cette méthode de calcul aujourd'hui appelée ansatz de Bethe est connue pour être applicable à d'autres systèmes quantiques à N corps en subissant quelques modifications [18].

1.1.2 Susceptibilité d'une chaîne de spins 1/2 uniforme

En 1964, Bonner et Fisher publient un article dans lequel ils calculent par diagonalisation exacte la dépendance en température de la susceptibilité antiferromagnétiques des chaînes de spins uniformes jusqu'à $N = 11$ spins [19]. Les résultats de leurs calculs présentés sur la figure 1.2 montrent que quand $T \rightarrow 0$ la susceptibilité des chaînes paires tend vers 0 car l'état fondamental est un singulet non magnétique alors que celle des chaînes impaires divergent car l'état fondamental est magnétique $S_z = 1/2$. Pour des chaînes uniformes de taille finie il existe un gap d'énergie entre le niveau d'énergie fondamental et les premiers niveaux excités magnétiques. Ce gap diminue rapidement en augmentant le nombre de spins et vaut 0 pour une chaîne uniforme infinie. A partir de leurs résultats sur des chaînes finies et de la valeur de susceptibilité d'une chaîne uniforme calculée par Griffiths à $\chi_0 J/g^2 \mu_B^2 N = 0.05066$ [20], ils déduisent par interpolation une courbe décrivant la susceptibilité d'une chaîne uniforme infinie en fonction de la température. Cette courbe représentée par pointillés sur la figure 1.2 peut être modélisée par la fraction rationnelle suivante avec $X = J/2k_B T$ [21] :

$$\chi_{BF}(T) = \frac{\mathcal{N}_a g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.14995X + 0.30094X^2}{1 + 1.98620X + 0.68854X^2 + 6.0626X^3} \quad (1.3)$$

La courbe de Bonner-Fisher est en réalité incorrecte à basse température à cause de l'interpolation. Cependant ce modèle a pour avantage d'avoir une forme très caractéristique et dont le maximum permet d'estimer le couplage d'échange J de manière satisfaisante grâce aux relations $\chi_{max} J/g^2 \mu_B^2 N \simeq 0.07346$ et $k_B T_{max}/J \simeq 0.64$.

En 1994, Eggert, Affleck et Takahashi calculent la susceptibilité d'une chaîne infinie uniforme à très basse température ($T < 0.003$ J) en utilisant l'ansatz de Bethe et la théorie des champs [22]. Ils trouvèrent une déviation par rapport à la courbe de Bonner-Fisher à basse température avec un point d'inflexion caractéristique $T = 0.087$ J comme le montre la figure 1.3. La courbe calculée par Eggert, Affleck et Takahashi est décrite par la fraction rationnelle (1.4) avec $X = J/k_B T$.

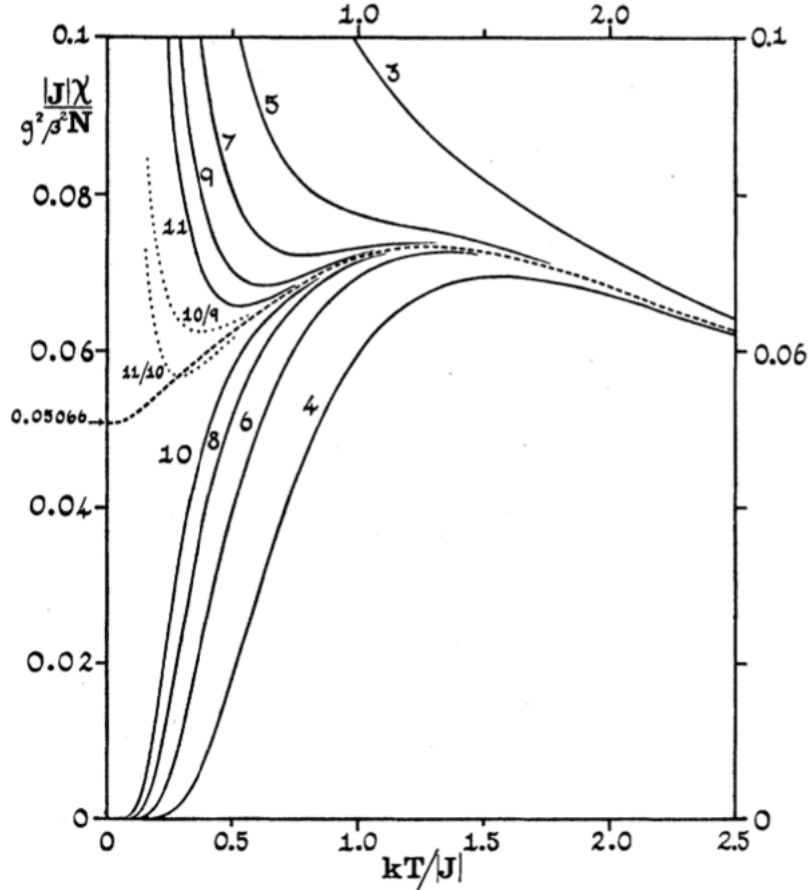


FIGURE 1.2 – *Susceptibilités des chaînes uniformes fermées avec un couplage antiferromagnétique en fonction de la température (courbes continues). La courbe avec des tirets est la susceptibilité estimée pour une chaîne uniforme infinie. Les lignes en pointillés sont les valeurs moyennes pour $N = 9$ et 10 et pour $N = 10$ et 11 [19].*

$$\chi_{EAT}(T) = \frac{\mathcal{N}_a g^2 \mu_B^2}{4k_B T} \times \frac{1 - 0.0538X + 0.0974X^2 + 0.01446X^3 + 0.00139X^4 + 0.000114X^5}{1 + 0.4462X + 0.3205X^2 + 0.1330X^3 + 0.0371X^4 + 0.0028X^5 + 0.00026X^5} \quad (1.4)$$

Les chaînes uniformes sont souvent instables en raison de l'existence d'interactions (entre les chaînes, avec les phonons) et des transitions magnétiques peuvent avoir lieu vers un état de Néel ou de spin-Peierls par exemple. De fait, le comportement à basse température calculé par Eggert, Affleck et Takahashi est observé le plus souvent dans des chaînes de spins avec un couplage J très grand comme le SrCuO_3 [4].

1.2 Chaînes dimérisées

Nous venons de voir quelques unes des propriétés des chaînes de spins $1/2$ uniformes notamment qu'une chaîne infinie ne possède pas de gap d'énergie et que sa susceptibilité magnétique est non nulle à $T = 0K$. Il existe également de nombreux autres systèmes non uniformes, nous présentons dans cette partie les chaînes de spins de Heisenberg dimérisées.

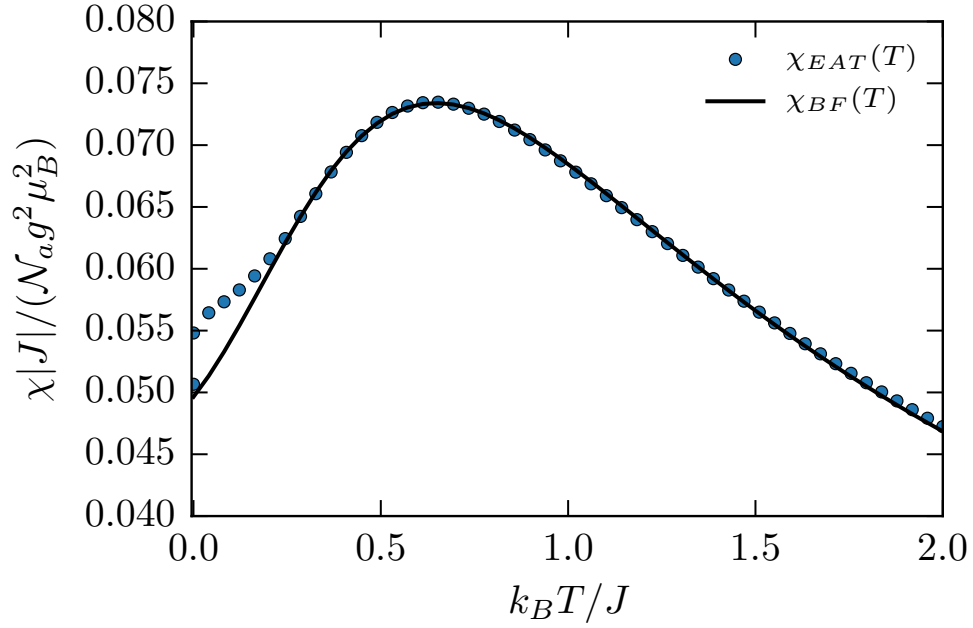


FIGURE 1.3 – Dépendance en température de la susceptibilité d’une chaîne uniforme infinie calculée par Eggert et al. [22] (cercles) et par Bonner et Fisher [19] (courbe pleine).

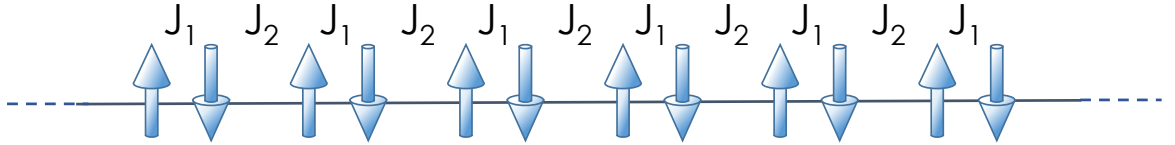


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d’une chaîne de spins dimérisée.

On considère deux couplages d’échange alternés J_1 et J_2 obéissant aux relations $J_1 = (1 + \delta)J$ et $J_2 = (1 - \delta)J$ ou avec $J_1 = \alpha J_2$ si on veut exprimer les différentes grandeurs seulement en fonction de J_1 . L’énergie d’un tel système est décrit par l’hamiltonien (1.5) :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1 S_{2i-1} \cdot S_{2i} + J_2 S_{2i} \cdot S_{2i+1} \quad (1.5)$$

Lorsque les couplages $J_1, J_2 > 0$, nécessairement $\alpha > 0$, on parle de couplage antiferromagnétique. Le cas particulier $\alpha = 1$ donne $J_1 = J_2 = J$ correspond à une chaîne uniforme. Dans tous les autres cas ($\alpha < 1$) on parle de chaînes dimérisées, si $\alpha = 0$ la chaîne est alors constituée de dimères isolés. Expérimentalement il y a deux raisons principales à l’existence des systèmes de chaînes dimérisées :

- L’existence de sites magnétiques non équivalents comme dans les systèmes $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [23] ou $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [24].
- Une transition de spin-Peierls qui est une dimérisation structurale accompagnée d’une dimérisation magnétique. Cela se traduit par une alternance dans le couplage d’échange. Cette transition de phase est abordée plus loin en détails 1.4, un des composés de spin-Peierls le plus célèbre est CuGeO_3 [6; 25].

Les chaînes dimérisées contrairement aux chaînes uniformes sont des systèmes gappés. En effet lorsque la dimérisation est non nulle ($\alpha < 1$) un gap d’énergie apparaît entre le

1.2.1. Théorie de Bulaevskii

niveau d'énergie fondamental et les premiers niveaux excités. Le gap de dimérisation Δ dépend directement des paramètres α , δ , leur relation a été discutée dans de nombreuses publications. Les paramètres α et δ sont équivalents et sont reliés par la relation $\delta = (1-\alpha)/(1+\alpha)$. A partir de simulations numériques Cross et Fisher [26] montrent tout d'abord que le gap de dimérisation Δ est proportionnel à $\delta^{2/3}$ en utilisant la théorie du champ moyen dans l'approximation des phases aléatoires [27]. Plus tard Spronken et al. corrigent cette relation qui n'est plus valable lorsque le système tend vers une chaîne uniforme i.e $\delta \rightarrow 0$ ou $\alpha \rightarrow 1$, ils trouvent :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\Delta}{J_1} = \frac{\delta^{2/3}}{|\ln \delta|^{1/2}} \quad (1.6)$$

Avec le développement des méthodes de calculs numériques de nouveaux modèles sont proposés comme $\Delta/J = 2\delta^{3/4}$ par Barnes et al. avec la méthode multiprécision [28], Papenbrock et al. avec $\Delta/J = 1.94\delta^{0.73}$ [29] et Orignac et al. qui proposent la solution analytique $\Delta/J = 1.723\delta^{2/3}$ [30]. La validité de toutes ces relations dépend de la valeur de la dimérisation δ , certaines sont plutôt valides pour de faibles dimérisations, d'autres pour de fortes dimérisations. Un aspect intéressant pour l'étude des chaînes de spins dimérisées est qu'on peut se limiter à un faible nombre de spins pour étudier la plupart de leurs propriétés. En effet le gap de dimérisation Δ converge très rapidement vers une constante lorsqu'on augmente N le nombre de spins dans la chaîne. De nombreux auteurs ont montré que le gap de dimérisation converge exponentiellement en fonction de la longueur L de la chaîne [31; 32; 33]. Cette convergence devient lente uniquement quand la dimérisation de la chaîne est faible. Typiquement avec $\delta > 0.1$ il suffit d'une vingtaine de spins pour calculer précisément les états de basses énergies.

1.2.1 Théorie de Bulaevskii

En 1969, L.N. Bulaevskii publie un modèle pour décrire la susceptibilité d'une chaîne dimérisée de taille infinie en se plaçant dans l'approximation de Hartree-Fock [34]. Pour cela il calcula le spectre du magnon pour des dimères de spins couplés et à basse température. De cette manière il obtint une relation simple (1.7) avec deux paramètres dépendants du paramètre de dimérisation α : l'amplitude $a(\alpha)$ et le gap $\Delta(\alpha)$. Ces deux paramètres ne peuvent donc pas être déterminés indépendamment, Bulaevskii les calcula pour $0 < \alpha < 0.9$. Ses prédictions montrent un excellent accord avec la relation calculée plus tard par Barnes, Riera et Tennant $\Delta(\alpha) = (1 - \alpha)^{3/4}(1 + \alpha)^{1/4}$ pour $\alpha < 0.3$ comme le montre la figure 1.5.

$$\chi_s(T) = \frac{\mathcal{N}_a g^2 \mu_B^2}{k_B T} a(\alpha) \exp\left(-\frac{\Delta J_1}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

La figure 1.6 montre $\chi_s(T)$ calculée à partir de l'équation (1.7) pour $0.001 < \alpha < 0.99$. On remarque qu'en augmentant la dimérisation la forme de la susceptibilité tend effectivement vers un modèle de dimères isolés décrit par Bowers et Bleaney. A l'inverse lorsque la dimérisation tend vers 0 le comportement de χ_s se rapproche de la chaîne uniforme. Cependant, comme l'avait remarqué Bulaevskii, les valeurs caractéristiques χ_{max} et T_{max} sont respectivement trop grandes et trop petites d'environ 5-10 %. De surcroît le modèle de Bulaevskii devient incorrect pour les faibles dimérisations ($\delta < 0.1$) [35; 28]. La raison est que le minimum de l'énergie du magnon n'est pas à $k = 0$ dans ces cas là. L'équation établie par Bulaevskii reste néanmoins remarquablement performante en comparaison avec les méthodes modernes de calcul numériques pour des systèmes fortement dimérisés ($\delta > 0.5$).

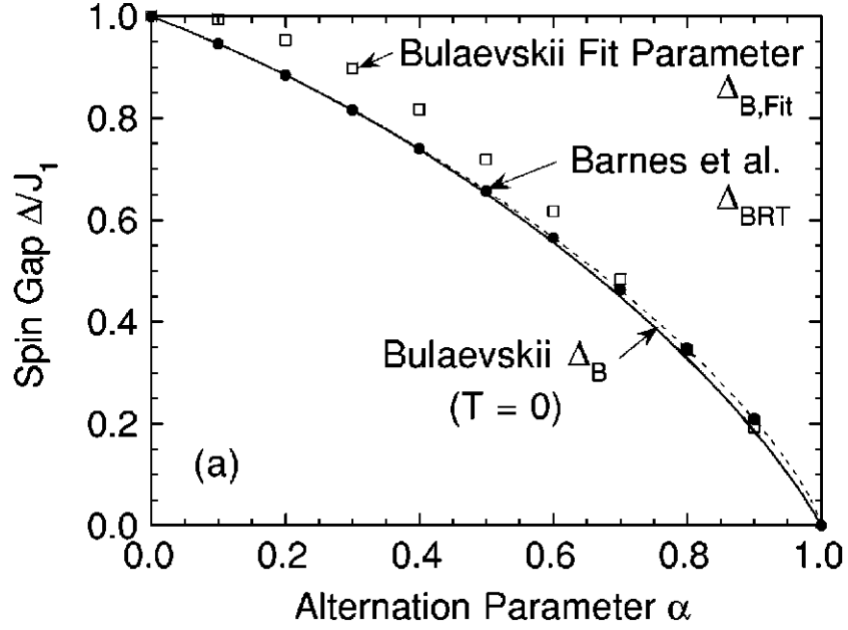


FIGURE 1.5 – Gap d'énergie Δ en fonction du paramètre de dimérisation α pour une chaîne de spins 1/2 calculé par Barnes et al. (points noirs) et en utilisant les valeurs calculées par Bulaevskii.

1.2.2 Présentation des travaux de Johnston et al.

Nous présentons ici une partie des travaux de Johnston et al. publiés dans l'article "Thermodynamics of spin 1/2 antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains". Dans cet article il est présenté une méthode pour analyser la transition de spin-Peierls et extraire notamment la variation en température du paramètre de dimérisation δ , du gap de dimérisation Δ et du couplage d'échange J . Dans un premier temps Johnston et al. ont calculé la susceptibilité en fonction de la température et pour $0 \leq \alpha \leq 1$ en utilisant les méthodes numériques QMC et TMRG [36; 37]. A partir des valeurs numériques calculées ils utilisèrent un approximant de Padé afin de déterminer une fonction $\chi^*(\alpha, T)$ décrivant la susceptibilité pour $T > 0.01J$ et $0 \leq \alpha \leq 1$. La fonction (1.8) donnent un résultat précis en $O(1/T^4)$ et satisfait à décrire le comportement aux conditions aux limites : dimères isolés $\alpha = 0$ et chaîne uniforme ($\alpha = 1$).

$$\chi^*(\alpha, T) = \frac{e^{-\Delta(\alpha)/T}}{4T} \mathcal{P}_8^7(\alpha, T) \quad (1.8)$$

$$\mathcal{P}_8^7(\alpha, T) = \frac{\sum_{n=0}^6 N_n/T^n + (N_{71}\alpha + N_{72}\alpha^2)(\Delta_0^*/T)^y/T^7}{\sum_{n=0}^7 D_n/T^n + (D_{81}\alpha + D_{82}\alpha^2)(\Delta_0^*/T)^z e^{(\Delta_0^* - \Delta^*)/T}/T^8} \quad (1.9)$$

$$\Delta^*(\alpha) = 1 - \frac{1}{2}\alpha - 2\alpha^2 + \frac{3}{2}\alpha^3 \quad (1.10)$$

$$\Delta_0^*(\alpha) = (1 - \alpha)^{3/4}(1 + \alpha)^{1/4} + g_1\alpha(1 - \alpha) + g_2\alpha^2(1 - \alpha)^2 \quad (1.11)$$

$$N_0 = D_0 = 1 \quad (1.12)$$

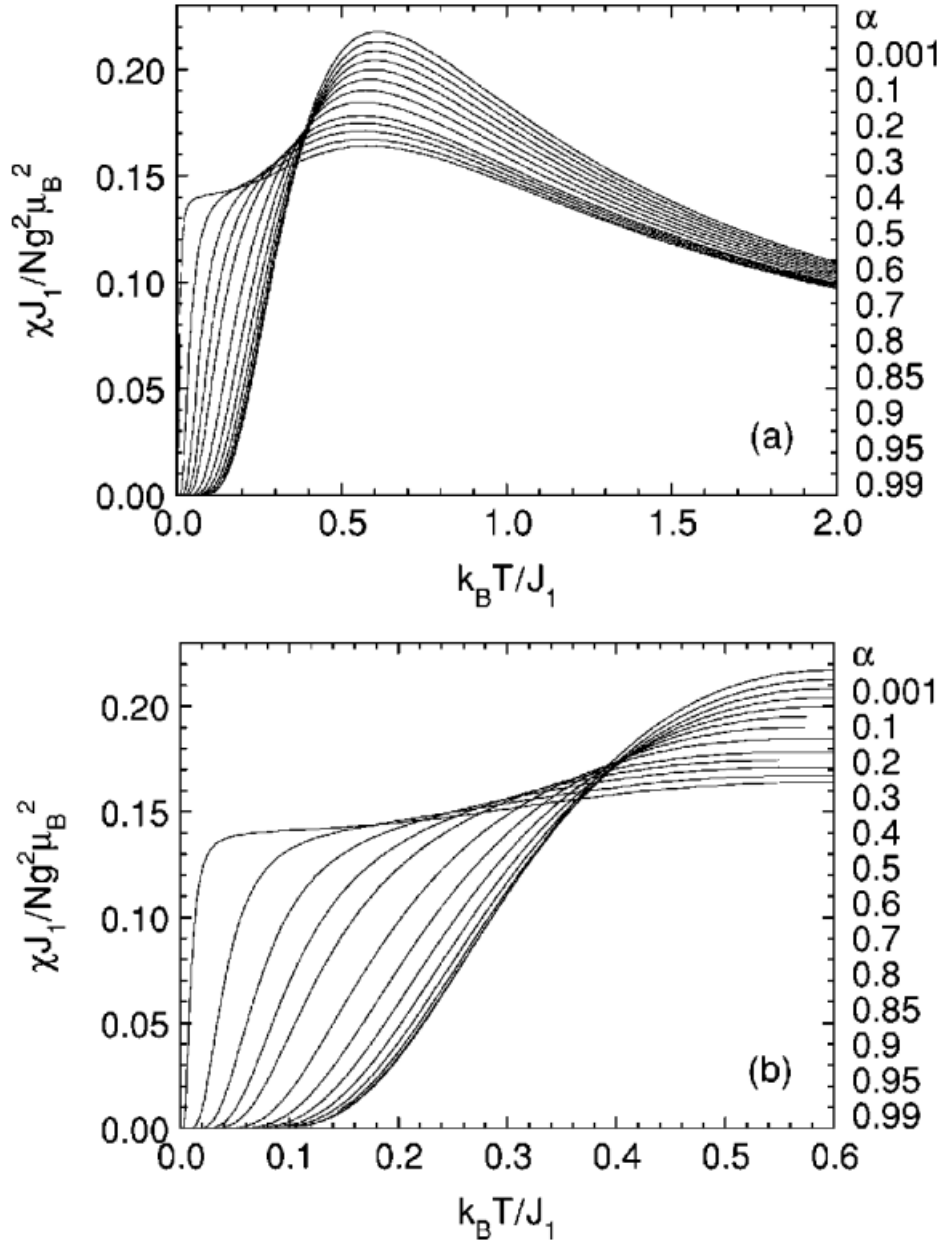


FIGURE 1.6 – Susceptibilité magnétique $\chi J_1/Ng^2\mu_B^2$ en fonction de la température $k_B T/J_1$ pour $0.001 \leq \alpha \leq 0.99$ calculée par Johnston et al. à partir de la théorie de Bulaevskii.

$$N_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 N_{nm}\alpha^m \quad (n = 1 - 6) \quad (1.13)$$

$$D_n(\alpha) = \sum_{m=0}^4 D_{nm}\alpha^m \quad (n = 1 - 7) \quad (1.14)$$

Dans la susceptibilité $\chi^*(\alpha, T)$ les paramètres Δ_0^* et Δ^* correspondent respectivement au gap de dimérisation à $T = 0$ K et à $T \neq 0$ K. Les coefficients N_{nm} , D_{nm} , g_1 , g_2 , y et z sont donnés en annexe A. La fonction $\chi^*(\alpha, T)$ donne les valeurs caractéristiques χ_{max} et T_{max} satisfaisantes pour $\alpha = 1$.

1.2.2. Présentation des travaux de Johnston et al.

Dans des systèmes de chaînes de spins où α et T ne sont pas indépendants comme dans les composés spin-Peierls, $\chi^*(\alpha, T)$ ne peut pas être utilisé comme courbe d'ajustement. Aussi, Johnston et al. propose une méthode pour déterminer J , Δ^* et α en fonction de la température. Ils prennent l'exemple du composé de spin-Peierls NaV_2O_5 dont ils ont mesuré la susceptibilité magnétique au SQUID en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. La fonction $\chi^*(\alpha, T)$ est initialement sans unité, elle devient $\overline{\chi^*}(\alpha, T)$ par la relation (1.15).

$$\overline{\chi^*}(\alpha, T) = \frac{N_a g^2 \mu_B^2}{J} \chi^* \left(\alpha, \frac{k_B T}{J} \right) \quad (1.15)$$

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C_{imp}}{T - \theta} + \overline{\chi^*}(\alpha, T) \quad (1.16)$$

Les étapes de la procédure de Johnston et al. pour modéliser la susceptibilité au dessus et en dessous de la température sont les suivantes :

1. La susceptibilité $\chi(T)$ de la figure 1.8.(a) est ajustée par une loi de Curie-Weiss entre 2-10 K dans le cas de NaV_2O_5 . On soustrait cette composante de Curie-Weiss à la susceptibilité $\chi(T)$ afin d'obtenir χ^{spin} qui tend vers 0 à basse température (figure 1.8.(b)).
2. Pour $T \geq 60$ K, on résout $\chi^{spin}(T) - \overline{\chi^*}(\alpha = 1, T) = 0$ avec pour seule variable J . Le couplage d'échange $J(T)$ en fonction de la température est alors extrapolé en dessous de T_{SP} en utilisant un polynôme $J(T) = J(0) + aT^2 + bT^3$ comme le montre la figure 1.7.
3. En utilisant $J(T)$ on ajuste de nouveau la susceptibilité mesurée au SQUID $\chi(T)$ entre 2 et 20 K en ajoutant $\overline{\chi^*}(\alpha, T)$ dans la fonction d'ajustement en considérant α (et Δ) indépendants de la température. De cette manière on détermine $\alpha(0)$.
4. Les étapes (2) et (3) sont répétées jusqu'à convergence, qui est en général très rapide. Notons que χ_0 , C_{imp} et θ sont considérés indépendants de la température.
5. La susceptibilité molaire de spins χ^{spin} est maintenant calculée en utilisant les dernières valeurs de χ_0 , C_{imp} et θ . Ensuite en utilisant $J(T)$, on détermine la valeur de α pour chaque température en résolvant $\chi^{spin}(T) - \overline{\chi^*}(\alpha, T)$.
6. De manière indépendante aux étapes 1 à 5, on peut trouver la valeur du gap $\Delta(T)$ à partir de $\alpha(T)$ calculé à l'étape 5 avec l'équation (1.10).

Les résultats obtenus pour $\delta(T)$ et $\Delta(T)$ par cette procédure sont présentés sur la figure 1.9 et concordent avec d'autres études menées sur NaV_2O_5 . Des mesures faites par RMN du ^{51}V [38] et diffusion des neutrons [7] permettent d'extraire un gap de dimérisation de $\Delta = 108$ K et 114 K respectivement. Le paramètre de dimérisation δ a été estimé à $\delta = 0.047$ par spectroscopie Raman [39]. La méthode présentée par Johnston et al. se montre efficace et permet de décrire de manière satisfaisante la transition de spin-Peierls dans NaV_2O_5 uniquement à partir des mesures de susceptibilité magnétique (SQUID et RPE).

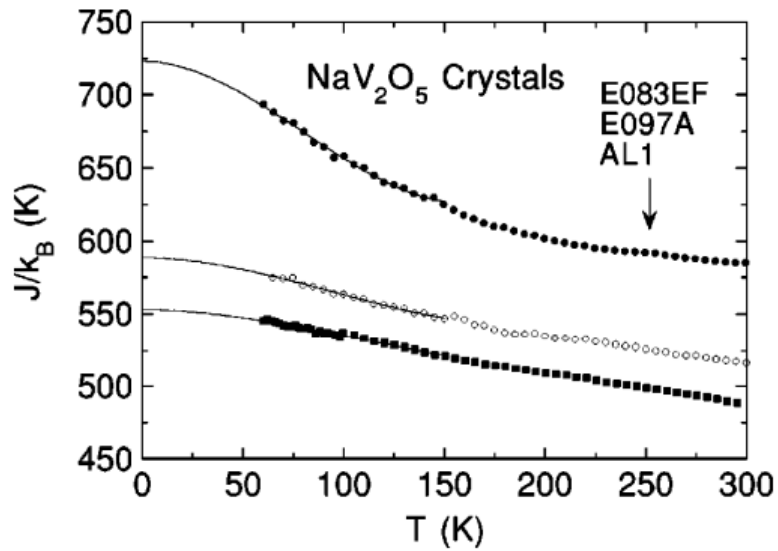


FIGURE 1.7 – Constante de couplage d'échange J en fonction de la température pour trois cristaux de NaV_2O_5 dans le régime de température $T > 60$ K, c'est à dire bien au dessus de la température de spin-Peierls $T_{SP} \simeq 34$ K. Les courbes pleines sont les ajustements des données expérimentales par des polynômes et sont extrapolées jusqu'à $T = 0$ K [35].

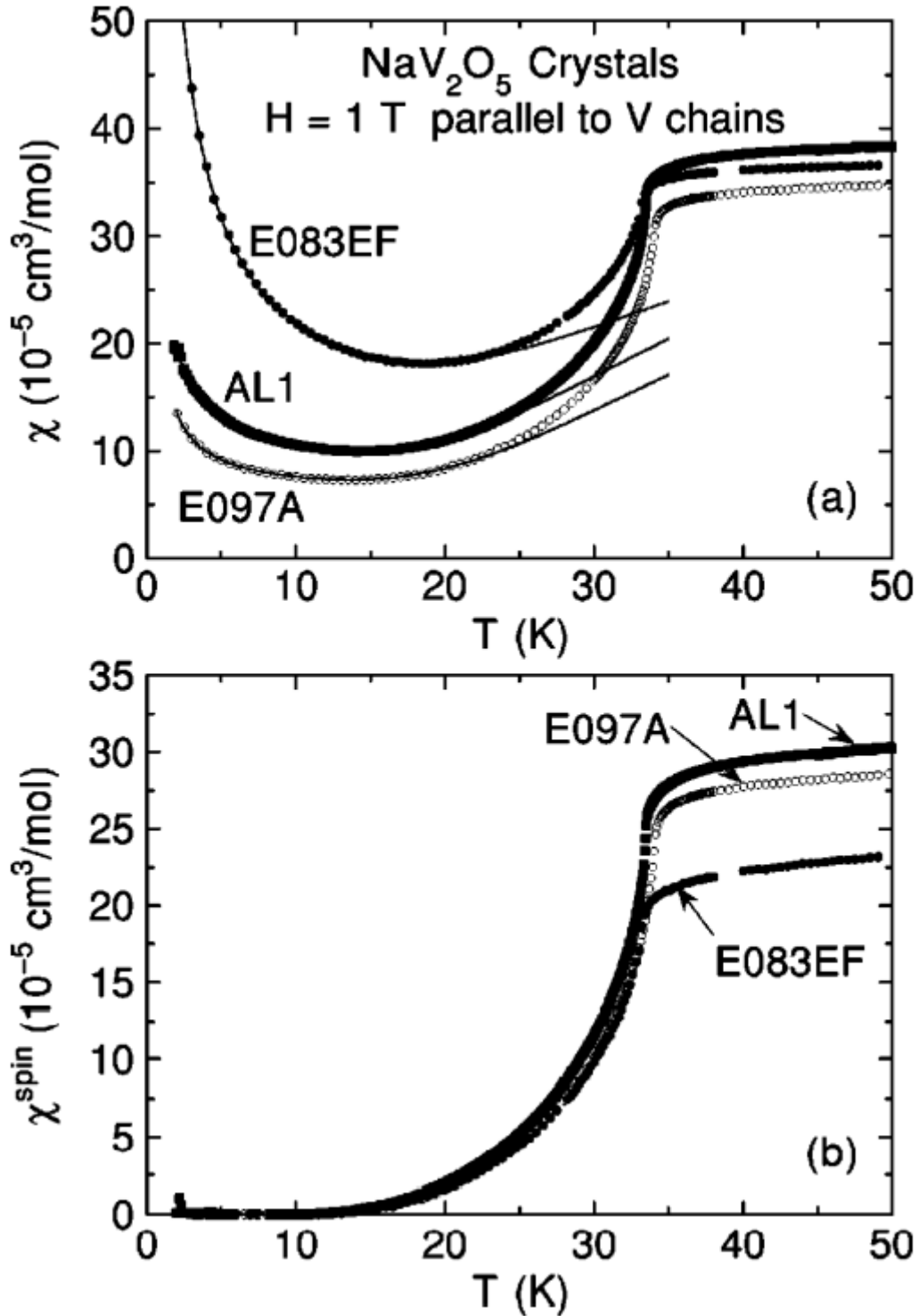


FIGURE 1.8 – (a) Susceptibilité magnétique χ en fonction de la température pour trois cristaux de NaV_2O_5 dans le régime basse température, la température de spin-Peierls se trouve à $T_{SP} \simeq 33-34 \text{ K}$. Les courbes continues sont les ajustements des données expérimentales par une loi de Curie-Weiss en dessous de 20 K , on suppose le gap de dimérisation indépendant de la température à ces températures-là. (b) Susceptibilité magnétique de spin $\chi^{spin}(T)$ à partir de la soustraction entre les données (a) et les ajustements par la loi de Curie-Weiss [35].

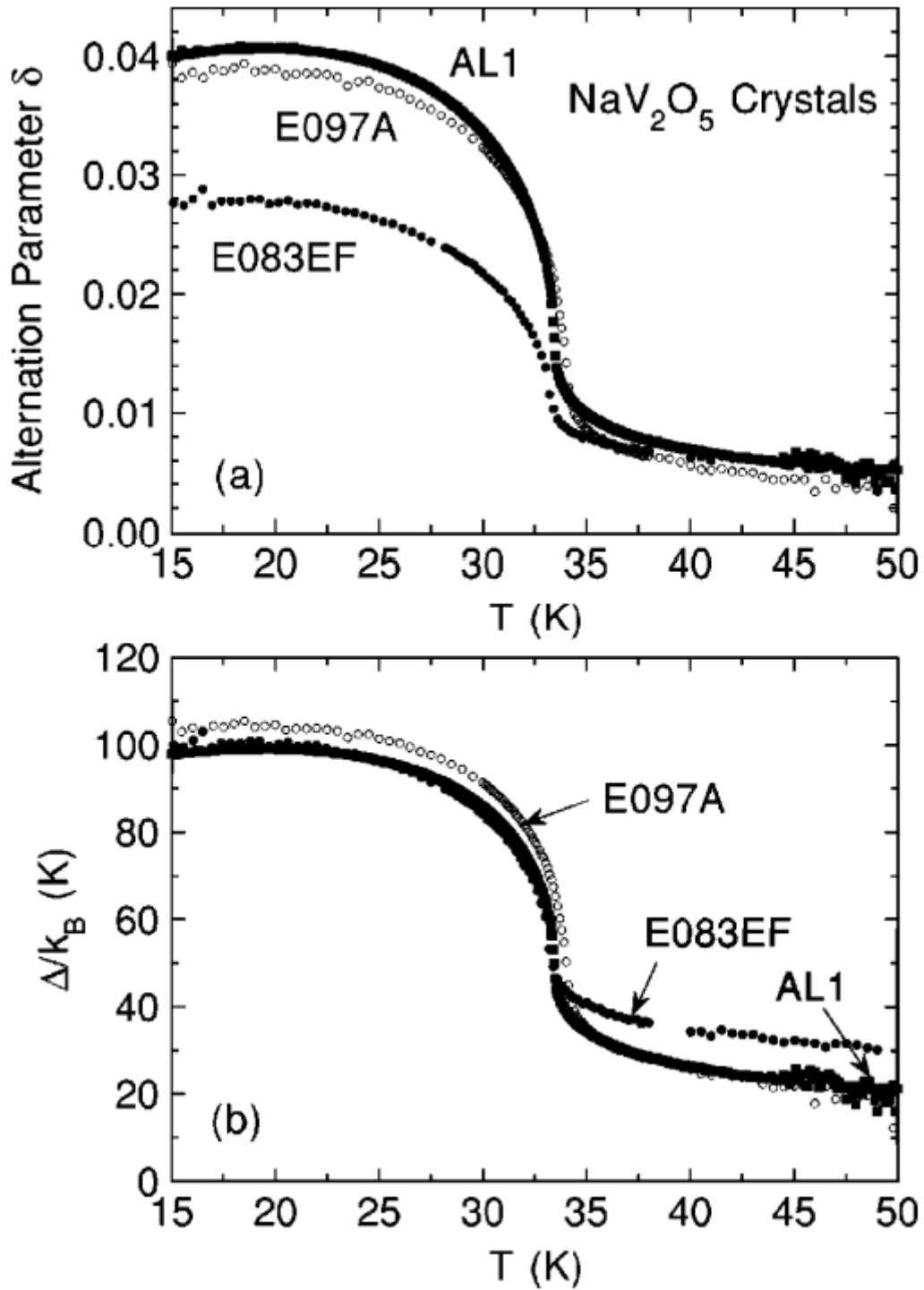


FIGURE 1.9 – Paramètre de dimérisation δ et gap de dimérisation Δ en fonction de la température en dessous de 50 K pour trois cristaux de NaV_2O_5 . Les valeurs non nulles de δ et Δ au dessus de la température de transition $T_{SP} \simeq 33\text{-}34$ K sont probablement dues à des fluctuations dans la dimérisation et le gap [35].

1.3 Impuretés dans les chaînes de spins et solitons magnétiques

Les systèmes de chaînes de spins peuvent comporter naturellement ou non des défauts. En effet une impureté non magnétique peut briser localement la symétrie de translation des chaînes comme l'illustre la figure 1.10.(a). Dans ce cas les conditions aux limites jouent un rôle déterminant dans les propriétés à basse température. Les chaînes de spins de taille finie possède toujours un gap d'énergie Δ . Aussi petit soit ce gap on peut baisser suffisamment la température pour que seul l'état fondamental d'énergie soit peuplé. Pour des chaînes paires le fondamental est un singulet non magnétique la susceptibilité chute vers 0 alors que dans les chaînes impaires la susceptibilité diverge à basse température (voir figure 1.11). Des études théoriques [40; 41; 42; 43] ont été menées sur des chaînes de spins avec d'autres types de défauts fortement corrélés comme celui de la figure 1.10.(b) et montrent que la susceptibilité peut être décrite par une loi de Curie dans la limite $T/J \ll 1/L$. Au delà des corrections sont nécessaires. Expérimentalement des défauts intrinsèques associés à ce comportement de la susceptibilité à basse température ont été observés par des mesures de magnétométrie SQUID sur des monocristaux de Sr_2CuO_2 , Sr_2CuO_3 [4] et par RPE sur des monocristaux de CuGeO_3 [25].

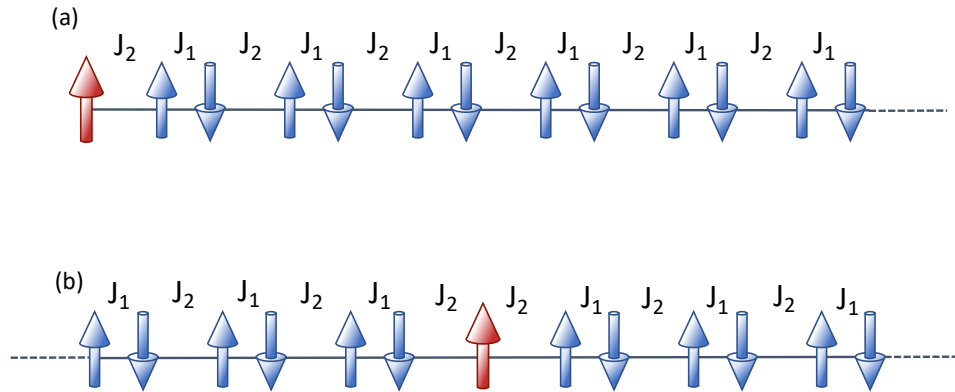


FIGURE 1.10 – Représentation schématique d'une chaîne à couplage alterné antiferromagnétique (a) avec un défaut de bord et (b) un défaut d'empilement.

Dans les années 1990-2000 de nombreux auteurs comme Nishino [44], Eggert [45], Augier [46], Sorensen [47], Hansen [48] étudient les propriétés microscopiques de ces impuretés comme l'aimantation locale. La distribution de l'aimantation autour d'un défaut immobile peut être calculé par l'équation (1.17) avec $\langle S_i^z S_r^z \rangle$ la fonction de corrélation de spin, $\beta = 1/T$ et L est la longueur de la chaîne.

$$\chi(r) = \beta \sum_{i=0}^L \langle S_i^z S_r^z \rangle \quad (1.17)$$

La figure 1.12 présente le calcul de $\chi(r)$ par la méthode DMRG de chaînes dimérisées avec un spin non apparié en bord de chaîne correspondant à la configuration 1.10.(a). La figure 1.13 montre l'aimantation locale calculée par DMRG pour une chaîne dimérisée avec un défaut de couplage (configuration 1.10.(b)). Dans ces deux cas la symétrie de translation a été brisée par une lacune pour l'un et un défaut de couplage pour l'autre mais ils

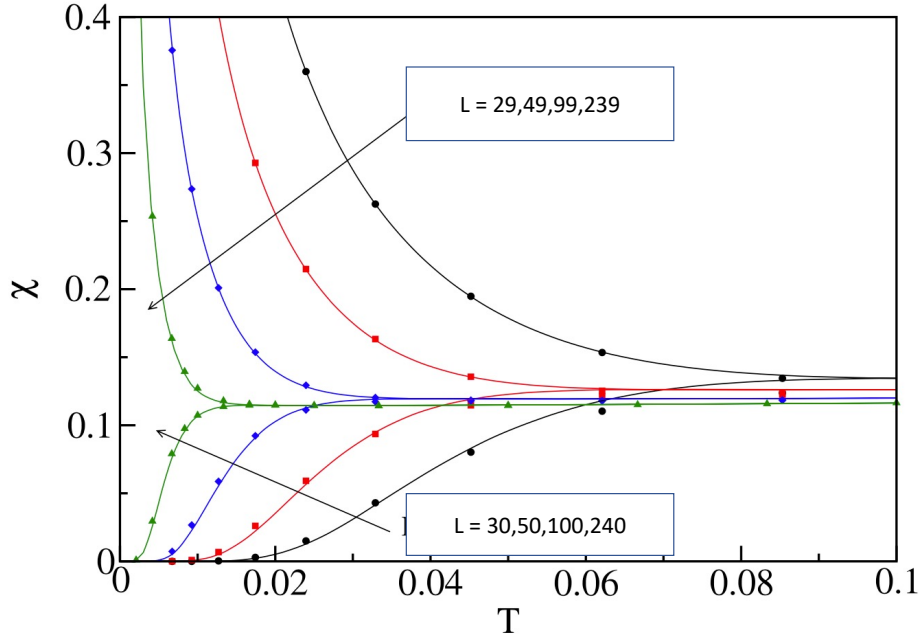


FIGURE 1.11 – Susceptibilités magnétiques χ des chaînes uniformes impaires $L = 19, 49, 99, 239$ et paires $L = 30, 50, 100, 240$ calculées par une méthode Monte-Carlo Quantique (points) et à l'aide de la théorie des champs (courbes continues) [43].

donnent des résultats similaires, l'état d'énergie fondamental est un doublet magnétique séparé par un gap d'énergie d'un quasi-continuum. Les fortes corrélations proches du défaut polarisent les spins environnants alors que loin du défaut l'aimantation locale est nulle. Cette structure magnétique composée de dizaines de spins porte le nom de soliton magnétique et possède au total un spin effectif $S = 1/2$. Ces objets magnétiques à N corps suscitèrent l'intérêt de la communauté scientifique par leur originalité mais également par le fait qu'ils sont théoriquement peu sensibles au bruit magnétique [44].

Dans les années 1990, la résonance magnétique nucléaire (RMN) a permis d'observer des solitons magnétiques et d'en déduire leur profil d'aimantation locale dans des chaînes de spins de spin-Peierls comme CuGeO_3 [49; 50; 51] et des chaînes de Haldane comme $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$ [52; 53]. Nous montrons à titre d'exemple les spectres RMN de Cu mesurés sur un monocristal de CuGeO_3 sur la figure 1.14 à $T = 4.2\text{K}$ et $T = 20\text{K}$. En dessous du champ critique $H_c \simeq 13\text{ T}$ et dans la phase uniforme on observe six raies de résonances très fines et symétriques correspondants aux trois transitions des deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu (voir figure 1.14.(a)). En revanche au dessus de H_c et à $T = 4.2\text{K}$ les raies sont fortement asymétriques et élargies à cause d'une modulation incommensurable du champ magnétique local créant un nombre important de sites de Cu non équivalents. Le profil de la raie étant reliée à la densité de moments magnétiques locaux, il est possible de déduire le profil de l'aimantation à partir d'une simple intégration, elle est symétrique et périodique (voir figure 1.15). La partie au plus bas champ de la raie correspond aux secteurs dimérisés alors que la zone à plus haut champ se rapporte aux solitons pour lesquels S^z est maximal. Notons que dans l'exemple de CuGeO_3 les solitons sont induits par un haut champ magnétique. Ils ont été également observés lorsque la symétrie de translation est brisée par une impureté non magnétique comme $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_5$ [52; 53] où Mg est non magnétique.

1.3. Impuretés dans les chaînes de spins et solitons magnétiques

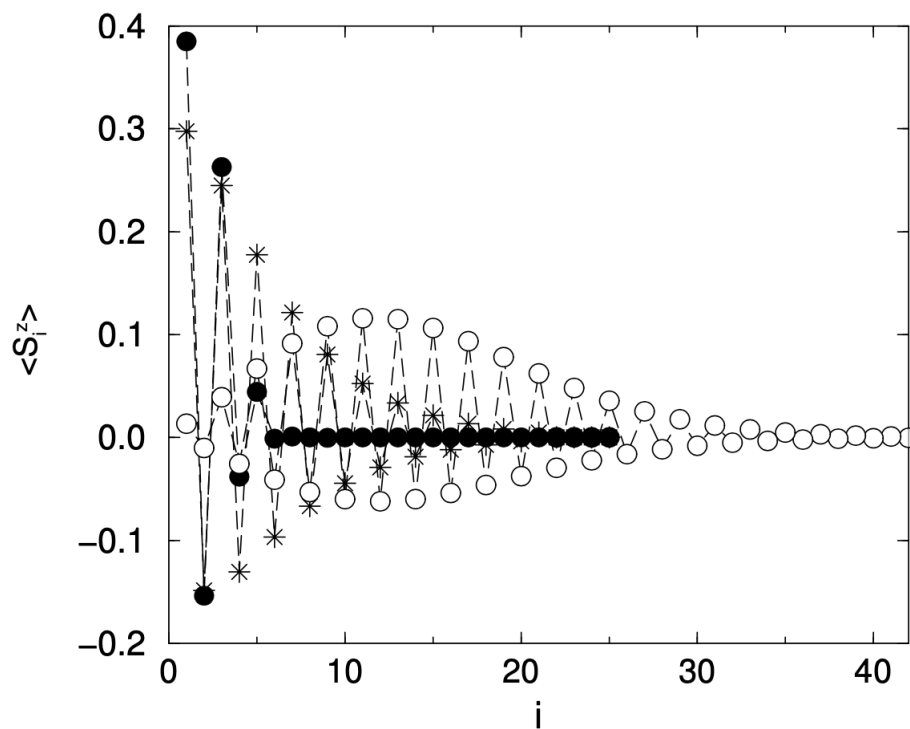


FIGURE 1.12 – Aimantations locales d’une chaîne dimérisée de 25 spins $\delta = 0.025$ (*) et $\delta = 0.1$ (●) et 41 spins pour δ (cercles blancs) calculées par DMRG [47].

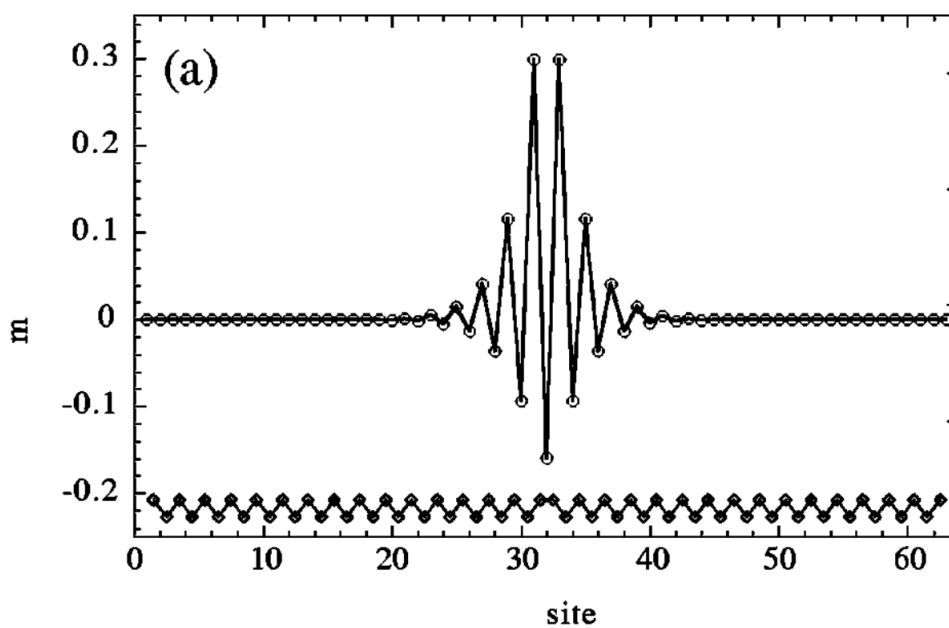


FIGURE 1.13 – Aimantation locale m d’une chaîne de 63 spins avec un couplage alterné calculée par une méthode Monte-Carlo Quantique et à $T = 0.01$ J. Au centre de la chaîne il existe un défaut de couplage du type $\dots J_1 J_2 J_1 J_1 J_2 J_1 \dots$ [44].

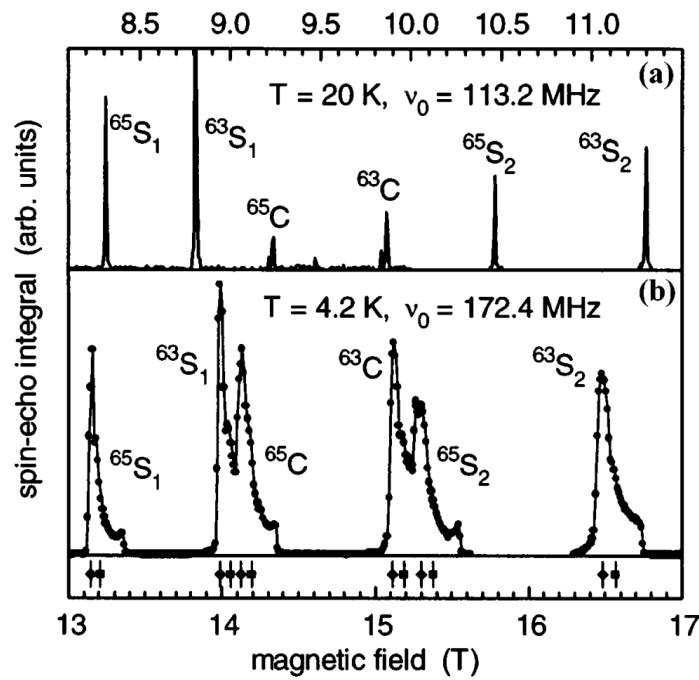


FIGURE 1.14 – Spectre RMN de Cu dans la phase uniforme (a) et incommensurable (b) [51]. C S_1 et S_2 désignent respectivement la raie centrale et les deux raies satellites de chaque isotope (^{63}Cu et ^{65}Cu).

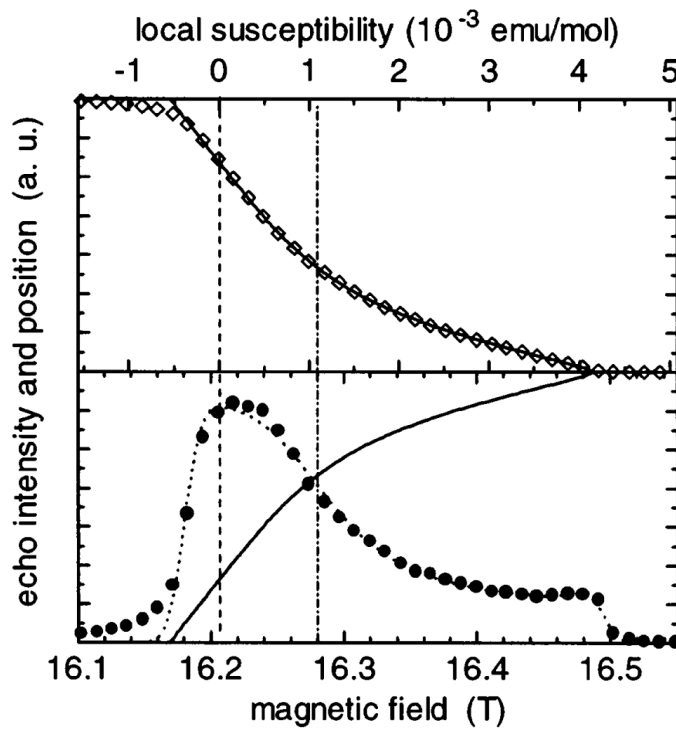


FIGURE 1.15 – Raie RMN associée à la transition $3/2 \rightarrow 1/2$ du ^{63}Cu (bas) à 1.4 K et 169.5 MHz. Aimantation locale uniforme obtenue à partir de l'intégrale numérique de la raie (haut) [51].

1.4 Transition de spin-Peierls

La transition de spin-Peierls est une transition de phase du second ordre correspondant à une distortion du réseau cristallin dans des matériaux antiferromagnétiques quasi-unidimensionnels. En dessous de la température de spin-Peierls notée T_{SP} la déformation apparaît et le couplage d'échange antiferromagnétique n'est plus uniforme (J) mais alternée (J_1 et J_2) comme le montre la figure 1.16. Un gap d'énergie $\Delta(T)$ se forme alors entre le niveau d'énergie fondamental et un quasi continuum d'énergie. En baissant la température la susceptibilité magnétique tend vers 0.

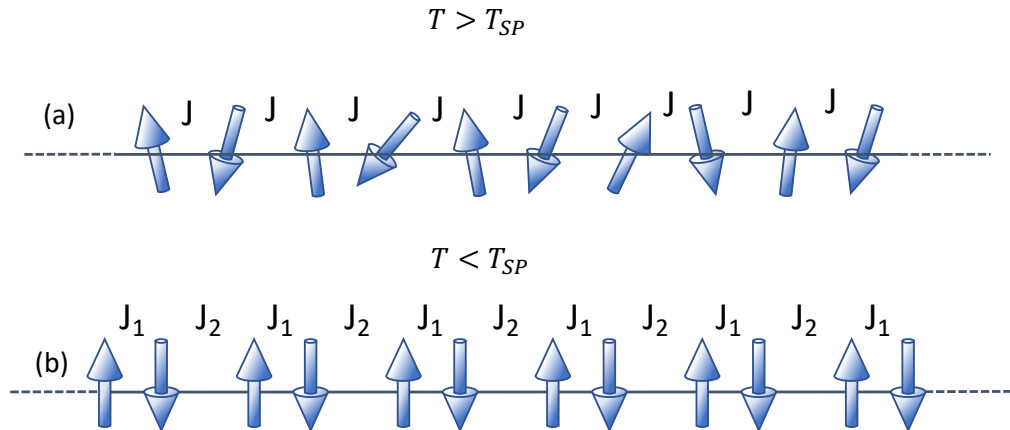


FIGURE 1.16 – Schéma d'une chaîne de spins (a) à $T > T_{SP}$ le couplage antiferromagnétique est uniforme et (b) à $T < T_{SP}$ le couplage antiferromagnétique est alterné avec $J_1 = (1+\delta) J$ et $J_2 = (1-\delta) J$.

L'existence de cette transition est prédite par des travaux théoriques dans les années 1970 [54; 55; 56]. En faisant l'analogie avec l'instabilité de Peierls, les différents auteurs montrent que ce type de transition peut avoir lieu spontanément dans les chaînes de spins uniformes antiferromagnétiques pour stabiliser le niveau fondamental d'énergie et lever sa dégénérescence. En 1975, la première observation d'une transition de spin-Peierls est faite par Bray et al. sur le matériau $\text{TTFCuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ à la température $T_{SP} = 12 \text{ K}$ [57]. Par la suite des transitions de spin-Peierls ont été observées majoritairement dans des conducteurs organiques tels que les tétrathiafulvalènes (TTF) [58], tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) [59] ou les sels de Fabre TMTTF [60] mais aussi dans certains composés inorganiques comme CuGeO_3 [6] ou TiOX ($X = \text{Cl}$ ou Br) [61; 62].

1.5 Les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ sont des sels organiques synthétisés pour la première fois par J.M. Fabre dans les années 1970 [11]. TMTTF signifie tétraméthyltétrathiofulvalène et X est un anion inorganique tel que PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ReO_4^- , ... Ces composés organiques sont qualifiés de sels à valence mixte. La cristallisation des sels $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ est effectuée par une méthode électrochimique donnant des cristaux qui se présentent sous forme d'aiguilles, typiquement leurs dimensions sont $1 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$. Les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ sont

1.5.1. Structure cristallographique

isostructuraux aux sels de Bechgaard de formule générique $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ où les atomes de sélénium se substituent aux atomes de soufre présents dans les sels de Fabre [10].

1.5.1 Structure cristallographique

Tous les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ adoptent une structure triclinique du groupe d'espace $P\bar{1}$ à température ambiante. Chaque maille élémentaire est composée de deux molécules de TMTTF et un anion X. La figure 1.17 présente la structure cristalline des sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ dans les trois directions cristallographiques. La maille élémentaire y est représentée par un encadrement noir. Nous pouvons remarquer que suivant l'axe cristallographique a les molécules planaires sont empilées en zig-zag. Dans cette direction la faible distance entre deux molécules de TMTTF de 3.6 Å engendre un fort recouvrement des orbitales moléculaires. Par conséquent la conductivité électrique est la plus élevée suivant cet axe. De surcroît chaque paire de TMTTF porte une lacune électronique de spin 1/2 et dans la direction cristallographique a un fort couplage d'échange isotrope existe. Il est de l'ordre de 400 K suivant cet axe et très faible dans les autres directions cristallographiques. D'un point de vue magnétique les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ sont des chaînes de spins 1/2 avec un couplage antiferromagnétique.

1.5.2 Diagramme de phase et propriétés magnétiques

Les propriétés des sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ont été largement étudiées par différentes techniques de mesures comme la magnétométrie SQUID, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance de Spin Electronique, la diffraction des rayons X, ... L'ensemble de ces études a permis de déduire un diagramme de phase d'une grande richesse. La figure 1.18 montre le diagramme de phase généralisé température-pression pour les différents sels organiques $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. A haute température ces composés organiques présentent des propriétés unidimensionnelles notamment électriques et magnétiques. En baissant la température un grand nombre de phases apparaissent, selon la nature du contre-ion ou la pression externe. Les sels organiques peuvent devenir conducteurs 2D,3D, ordre de charge (CO), ordre antiferromagnétique (AFM), spin-Peierls et onde de densité de spin (SDW). Une phase supraconductrice (SC) a même été observée en dessous de 1K [63].

La figure 1.19 montre la susceptibilité de $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ mesurée au SQUID. A haute température, on voit que la susceptibilité dépend faiblement de la température et peut être décrite par le modèle de chaîne de spins uniforme EAT avec un couplage d'échange $|J| = 410$ K. Dumm et al. et Salameh et al. ont observé un comportement similaire dans d'autres composés $(\text{TMTTF})_2\text{X}$, ils obtiennent $|J| = 420$ K pour $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$, $|J| = 400$ K pour $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ et $|J| = 425$ K pour $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$. A haute température, la susceptibilité est donc presque indépendante du contre-ion X. Néanmoins en baissant la température des différences dans les propriétés magnétiques des $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ont été observées. En 2004 Foury-Leylekian et al. détecte la transition de spin-Peierls dans $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ par diffusion élastique des neutrons [65]. Cette transition a été observée dans $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ respectivement à $T_{SP} = 18$ K et $T_{SP} = 13$ K et se traduit par une chute de la susceptibilité magnétique vers 0 comme le montre la figure 1.19. Un ordre antiferromagnétique a été reporté dans $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ en dessous de la température de Néel $T_N = 7$ K.

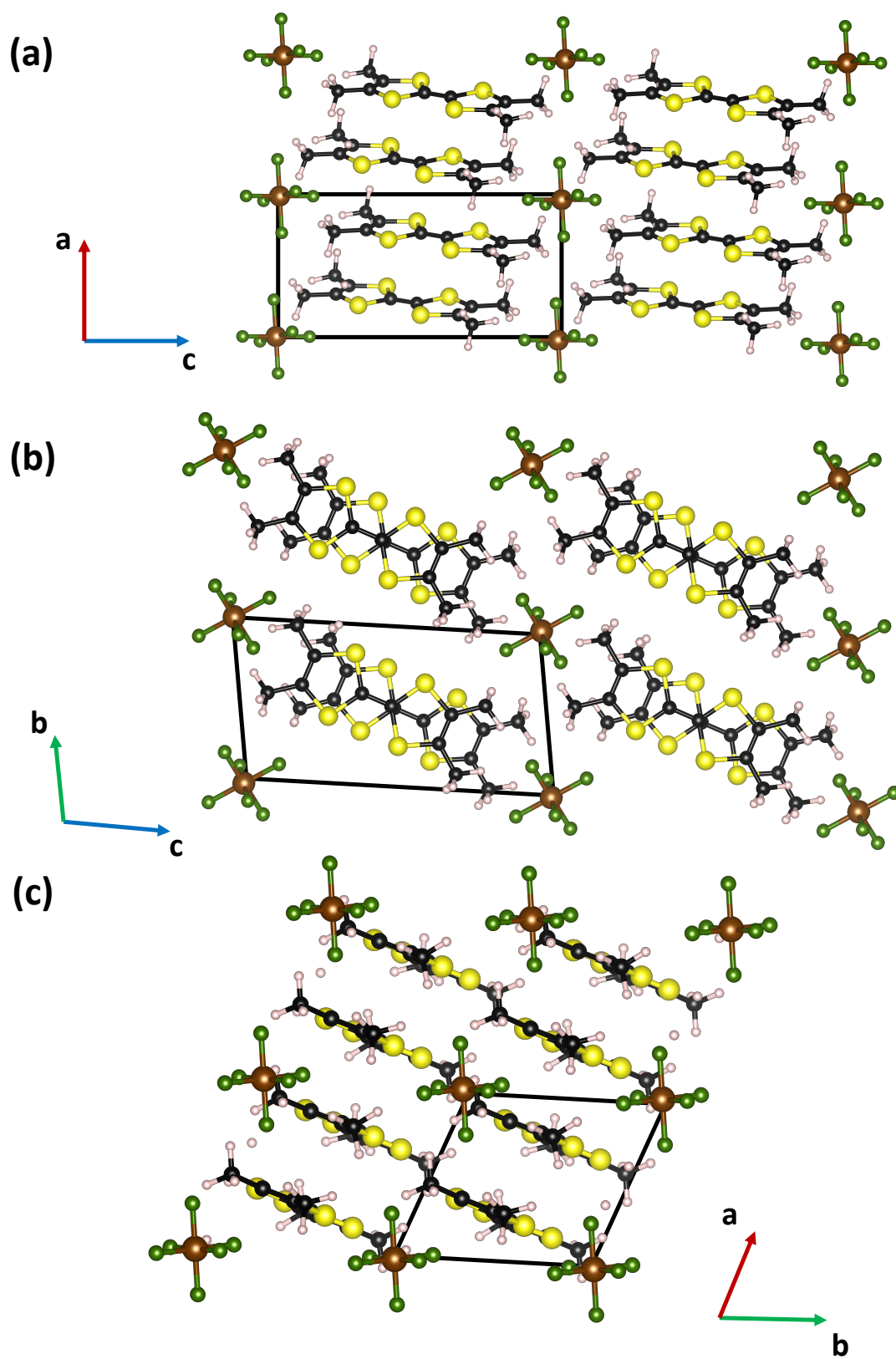


FIGURE 1.17 – Projection de la structure cristallographique de $(TMTTF)_2X$, (a) dans le plan ac , (b) dans le plan bc et (c) dans le plan ab . La maille élémentaire est représentée par l'encadrement en noir.

1.5.2. Diagramme de phase et propriétés magnétiques

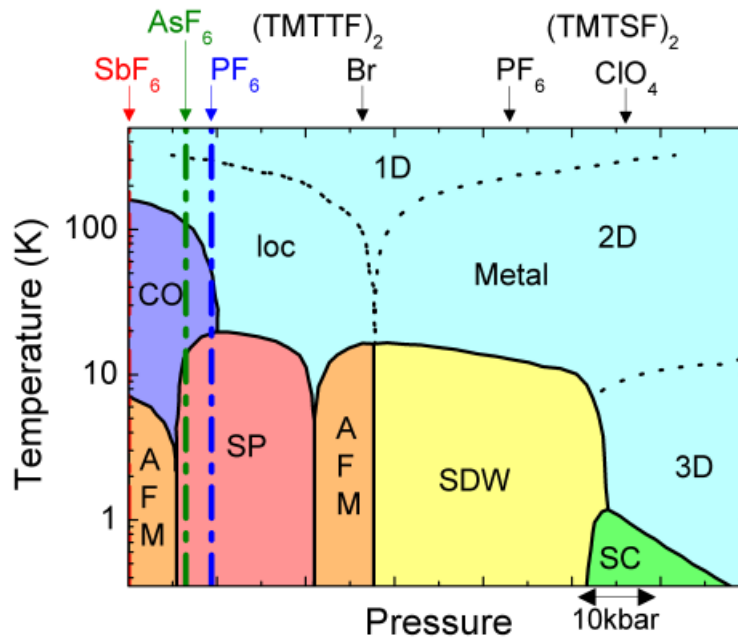


FIGURE 1.18 – Diagramme de phase généralisé température-pression de la famille des sels $(TMTCF)_2X$ (avec $C = S$ ou Se). Les notations CO, AFM, SP, SDW et SC représentent les différentes phases accessibles telles que charge ordering, antiferromagnetic, spin-Peierls, spin density wave et supraconductivity [64].

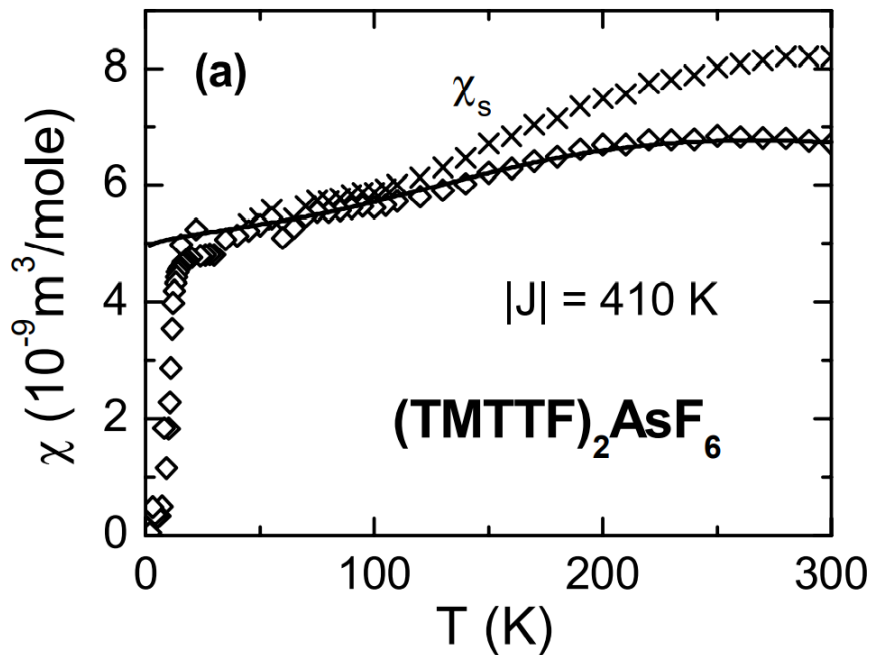


FIGURE 1.19 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de $(TMTTF)_2AsF_6$ mesurée au SQUID. La courbe pleine est le meilleur ajustement en utilisant le modèle EAT avec $|J| = 410$ K [66].

1.5.3 Cohérence des solitons dans $(\text{TMTTF})_2\text{X}$

Nous présentons ici un des résultats majeurs de la thèse "Etude par résonance paramagnétique électronique des composés organiques $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{AsF}_6, \text{PF}_6$ et SbF_6)" concernant l'observation de la dynamique cohérente de solitons à basse température [67]. Dans les composés $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ Dutoit et al. observèrent une raie fine à basse température. La figure 1.20 montre un exemple de spectre RPE obtenu sur le sel $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ à $T = 15 \text{ K}$ et à la fréquence de résonance de 9.5 GHz. On distingue nettement une raie large et une raie fine centrées sur le même champ de résonance. Ils montrèrent que ces deux raies possèdent le même facteur g et la même anisotropie.

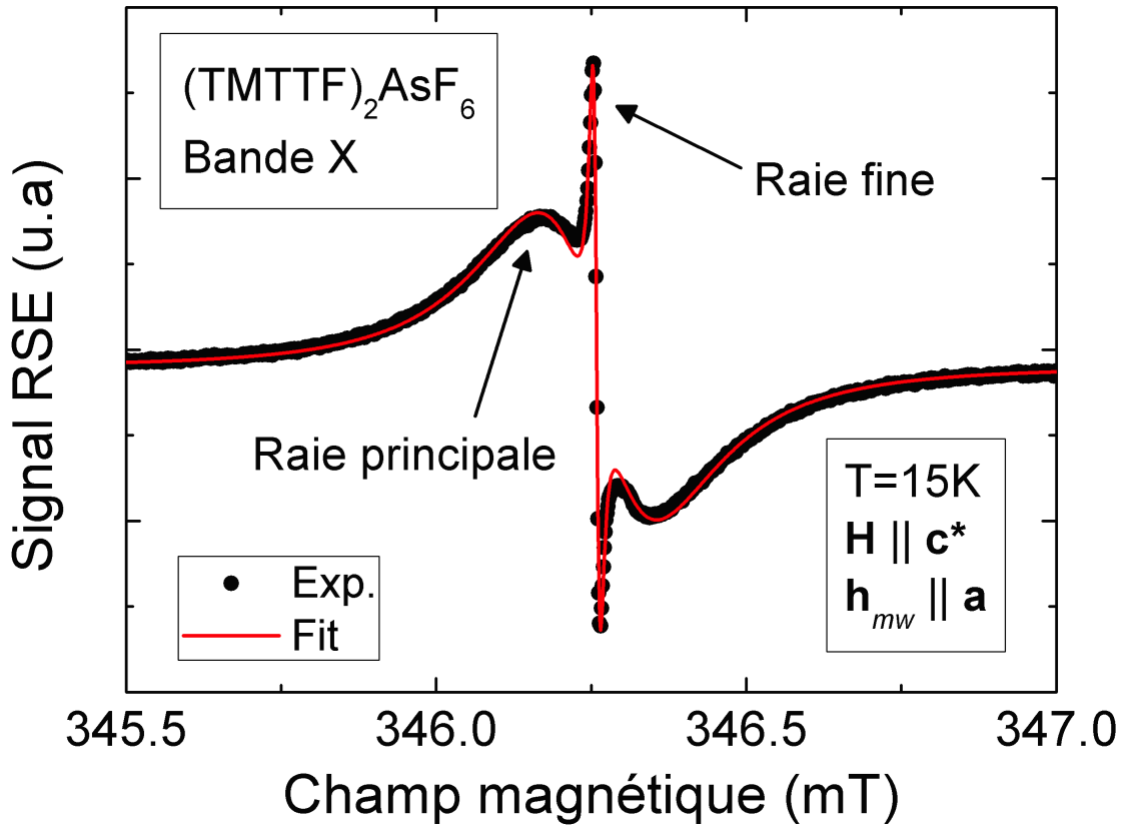


FIGURE 1.20 – Spectre RPE obtenu en onde continue pour le sel $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ à $T = 15 \text{ K}$ et 9.5 GHz, lorsque H_0 est appliqué suivant l'axe c^* .

Les susceptibilités RPE associées à la raie large et à la raie fine en fonction de la température ont été mesurées pour ces deux composés. La susceptibilité du sel $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ est présentée sur la figure 1.21. Nous observons que le signal de la raie large est faiblement dépendant de la température jusqu'à $T_{SP} = 13 \text{ K}$ la température de transition de spin-Peierls. En dessous de T_{SP} la susceptibilité associée à la raie large chute brutalement vers 0. La raie est de faible amplitude devant la raie large si bien que jusqu'à environ 25 K elle ne pouvait être observée, elle était occultée par la raie large. En revanche à très basse température la susceptibilité de la raie fine diverge. Des observations similaires ont été faites sur $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$. A partir de ces observations et des travaux théoriques sur les impuretés dans les chaînes de spins, Dutoit et al. conclurent que la raie large provenait de la chaîne de spins et la raie fine des solitons piégés.

Dans un second temps ils effectuèrent une étude en RPE pulsée afin d'étudier la

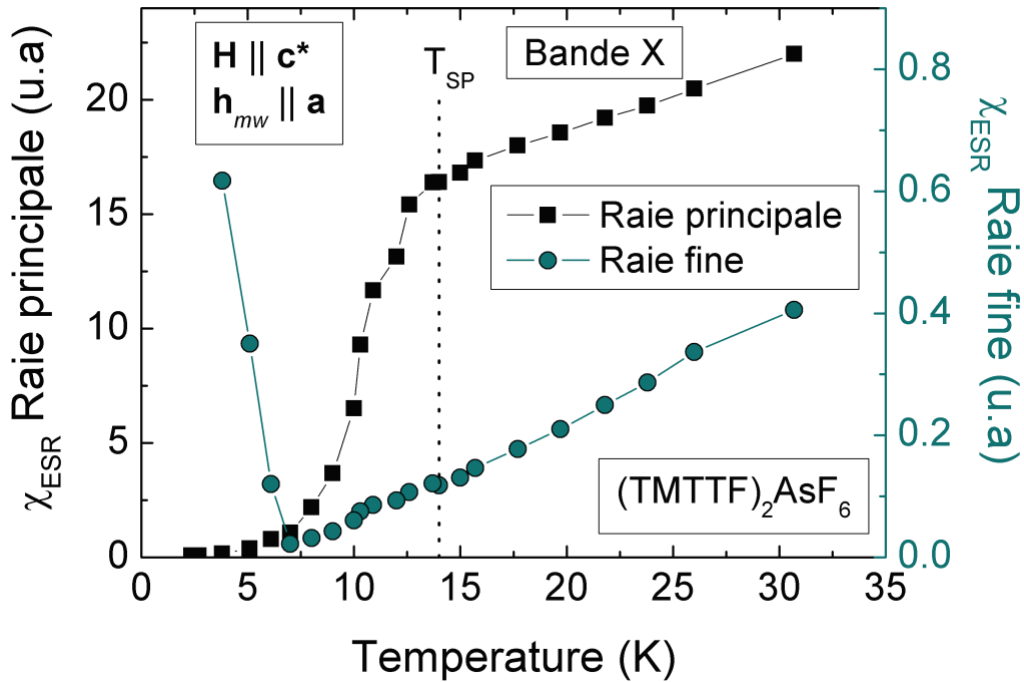


FIGURE 1.21 – Dépendance en température de la susceptibilité magnétique du sel de Fabre $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ obtenue en bande X entre 30 K et 3 K, pour $h_{mw} \parallel a$ et $H_0 \parallel c$.

dynamique de ces solitons à basse température. Ils mesurèrent un temps de cohérence électronique T_2 d'environ 300 ns. Ce signal cohérent issu de la raie homogène a permis de mesurer les oscillations de Rabi des solitons. La figure 1.22 montre des exemples d'oscillations de Rabi mesurées sur le composé organique $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ à $T = 3$ K et en bande X. A cette température les chaînes de spins sont dans un état fondamental de spin-Peierls non magnétique par conséquent le signal cohérent mesuré provient uniquement des solitons magnétiques. En mesurant les oscillations de Rabi à différentes puissances Dutoit et al. montrèrent que les solitons ont une dynamique de spin 1/2. Ils remarquèrent également leur robustesse vis à vis de l'inhomogénéité du champ micro-onde par rapport à des systèmes magnétiques dilués. Cette caractéristique des solitons fut remarquée dans des études théoriques. Ces résultats constituent la première observation d'oscillations de Rabi de solitons magnétiques. Ces oscillations témoignent de la cohérence d'un système, une propriété recherchée pour réaliser des opérations logiques quantiques. Par conséquent, ces objets magnétiques fortement corrélés sont des candidats potentiels pour l'élaboration d'un nouveau type de qubits de spins électroniques.

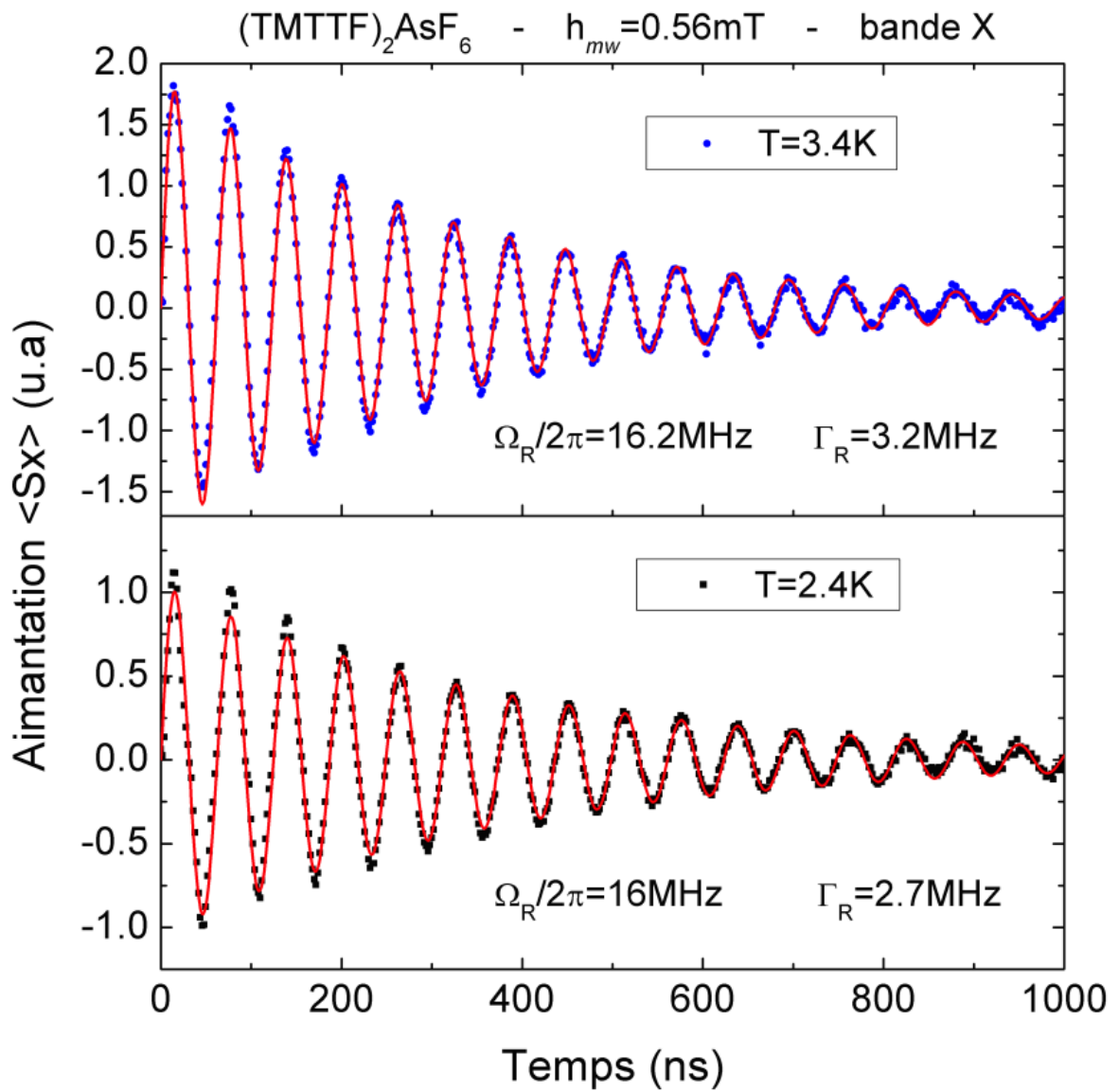


FIGURE 1.22 – Exemple d'oscillations de Rabi du sel organique $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ mesurées en bande X, à $T = 3.4\text{K}$ et $T = 2.4\text{K}$ en mesurant la FID.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre introductif nous avons fait un historique des travaux théoriques sur les chaînes de spins $1/2$ et en particulier pour décrire leur spectre d'énergie et leur susceptibilité magnétique. Nous avons distingué deux types de chaînes de spins $1/2$: les chaînes uniformes et les chaînes dimérisées. Le spectre d'énergie des chaînes de spins uniformes forment un quasi-continuum tandis que les chaînes dimérisées possède un gap d'énergie entre un niveau fondamental non magnétique et des états excités. Néanmoins la présence d'impuretés dans les chaînes de spins peut briser localement la symétrie de translation peut induire du magnétisme à basse température et autour des défauts des solitons magnétiques apparaissent. Enfin nous avons présenté un des résultats majeurs publié dans la thèse "Etude par résonance paramagnétique électronique des composés organiques $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ et SbF_6)". Des mesures de RPE pulsée sur ces composés ont permis d'observer pour la première fois des oscillations de Rabi de solitons. Les sels de Fabre ont donc montré des résultats très encourageants concernant l'étude des défauts fortement corrélés dans les chaînes de spins. Néanmoins des limites dans les possibilités de mesures en RPE pulsée sont apparues car aucun écho de spin n'a pu être observé. Egalement les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ont des températures de transition de spin-Peierls basses (10-20 K), ce qui limite l'étude en température des temps de relaxation et de cohérence par exemple. Par conséquent nous avons décidé d'étudier les sels organiques $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$, des composés analogues aux sels de Fabre, qui présentent quelques différences : des températures de spin-Peierls plus élevées, une raie inhomogène à basse température qui pourrait permettre l'observation d'un écho de spin et un signal intense à basse température. Nous présentons dans le chapitre suivant les sels organiques quasi-unidimensionnels $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$ qui font l'objet de cette thèse.

Chapitre 2

Présentation des sels organiques (o-DMTTF)₂X

Sommaire

2.1	Structures cristallographiques	28
2.2	Diagramme de phase	30
2.3	Etudes magnétiques sur (o-DMTTF)₂X	35
2.3.1	Facteur g	35
2.3.2	Largeur de raie RPE	36
2.3.3	Susceptibilité magnétique	37
2.4	Conclusion	43

2.1. Structures cristallographiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$ et aux travaux antérieurs réalisés sur ces composés. Ces sels ont été synthétisés pour la première fois en 1983 [68] et ont fait l'objet de peu de publications depuis. Néanmoins un diagramme de phase a été proposé par Foury et al., il est assez riche et montre que ces composés sont des conducteurs unidimensionnels à température et pression ambiante [12]. Nous verrons également que du point de vue magnétique ils peuvent être considérés comme des chaînes de spins $1/2$ avec un couplage antiferromagnétique. Enfin nous nous focaliserons sur les mesures magnétiques faites sur les $(o\text{-DMTTF})_2X$, ces dernières vont nous servir de point de départ pour notre étude en RPE.

2.1 Structures cristallographiques

Les sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des contreions centrosymétriques $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I adoptent une structure tétragonale du groupe d'espace $I\bar{4}2d$. La figure 2.1.(a) montre une projection de la structure cristallographique dans le plan (ab) , avec 4 molécules planaires de DMTTF disposées à 90° les unes des autres. Dans chaque maille élémentaire les molécules de DMTTF sont empilées suivant l'axe c en quatre sous réseaux. Chaque paire

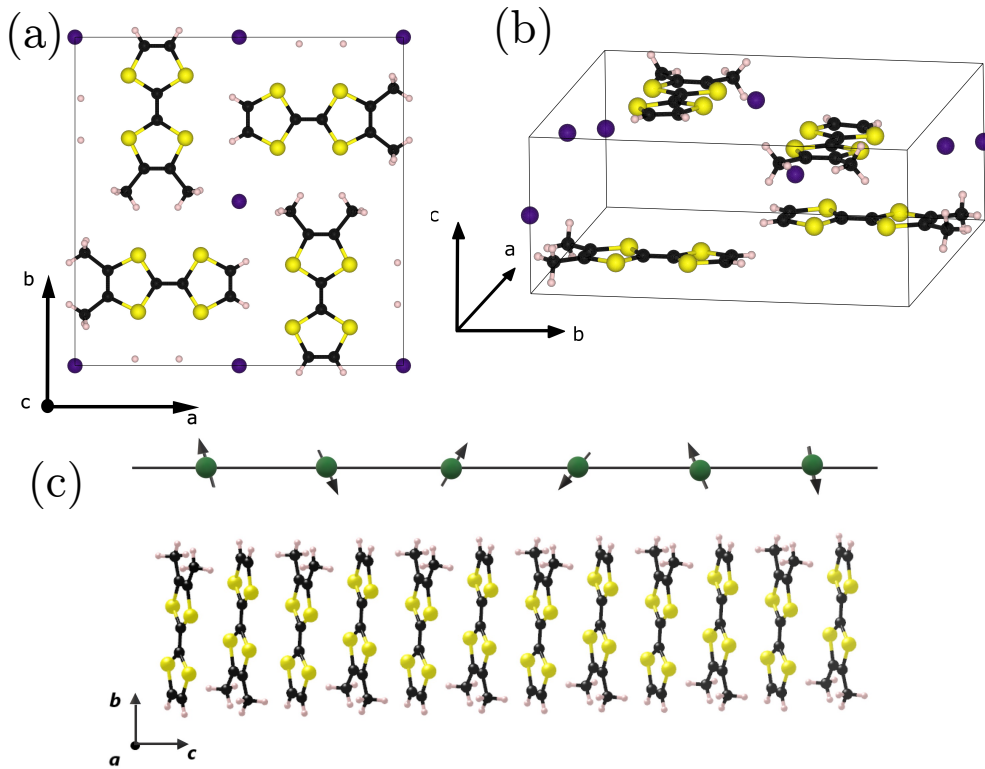


FIGURE 2.1 – Structure cristallographique des $(o\text{-DMTTF})_2X$. (a) Vue dans plan (ab) et (b) vue en perspective de la cellule élémentaire avec 4 molécules de DMTTF équivalentes décalées de 90° . Les molécules de DMTTF sont empilées le long de l'axe c , nous ne montrons que 4 molécules pour plus de lisibilité. (c) Molécules planaires de DMTTF le long de l'axe c . Chaque paire de DMTTF porte une lacune électronique de spin $1/2$ formant une chaîne de spins suivant l'axe c .

de molécules DMTTF cède un électron au contreion X alors une lacune électronique avec un spin électronique $S = 1/2$ est partagée entre les deux molécules de DMTTF.

2.1. Structures cristallographiques

La disposition particulière des moléculaires planaires de DMTTF limite les interactions entre voisins dans le plan (ab) et donne lieu à des propriétés unidimensionnelles. Comme représenté sur la figure 2.1.(c) il existe un fort couplage d'échange de Heisenberg isotrope entre les spins $1/2$ suivant l'axe c . D'un point de vue magnétique les $(o\text{-DMTTF})_2X$ sont constitués de chaînes de spins $1/2$ avec un couplage d'échange antiferromagnétique.

X	Cl	Br	I
Symétrie	Sphérique	Sphérique	Sphérique
Structure	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Tétraгонаle
Groupe d'espace	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$
a, b (Å)	16.9376	17.0920	17.4031
c (Å)	7.0400	7.0582	7.00978
V (Å ³)	2019.6	2061.96	2149.70
numéro CCDC	659042	659041	659046

TABLE 2.1 – Données cristallographiques des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des contranions centrosymétriques $X = Cl, Br$ et I . a, b et c sont les paramètres de maille et V est le volume de la maille [69].

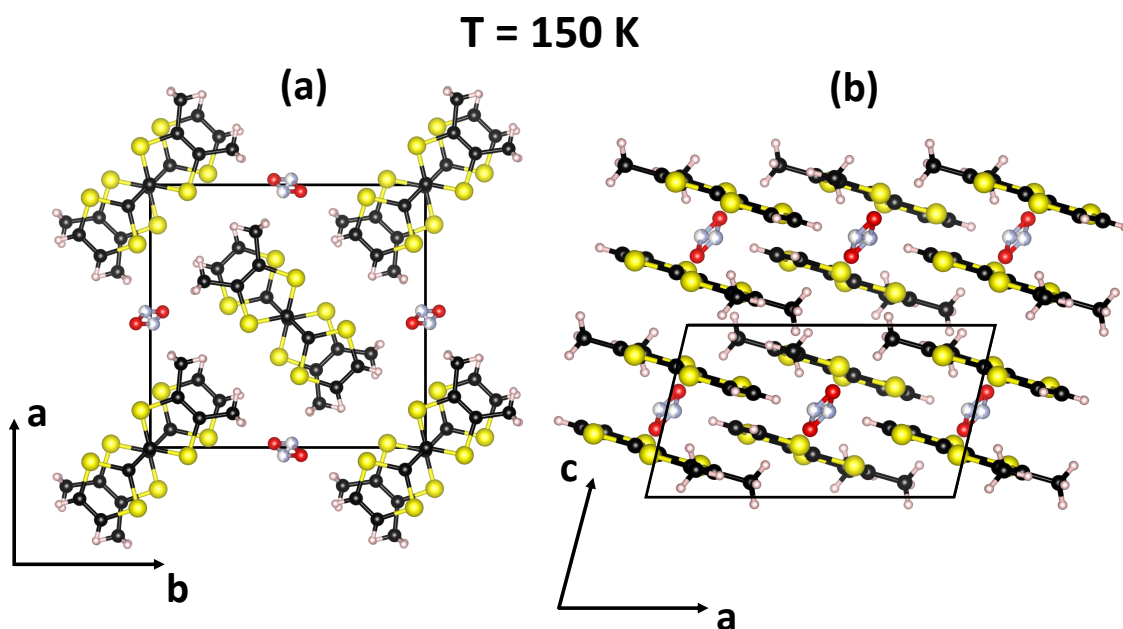


FIGURE 2.2 – Projection de la structure cristallographique du sel organique $(o\text{-DMTTF})_2NO_2$ à $T = 150 K$ dans le plan ab (a) et le plan ac (b). La maille élémentaire est représentée par l'encadrement noir.

Les composés $(o\text{-DMTTF})_2NO_2$ et $(o\text{-DMTTF})_2NO_3$ possèdent des symétries plus basses. La projection de la structure cristallographique dans le plan (bc) de $(o\text{-DMTTF})_2NO_2$ est montrée sur la figure 2.2. Le sel $(o\text{-DMTTF})_2NO_2$ cristallise dans une structure monoclinique du groupe d'espace $P2_1/c$. La structure et les paramètres cristallographiques

2.2. Diagramme de phase

(voir table 2.2) ont été mesurés par Marc Fourmigué et Olivier Jeannin à $T = 150$ K mais ils ne sont pas publiés à ce jour. Les figures 2.3, 2.4 et 2.5 montrent les projections de la structure cristallographique de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ dans le plan (bc) respectivement à $T = 250$ K, $T = 85$ K et $T = 20$ K. Les données cristallographiques mesurées par diffraction des rayons X par Jeannin et al. sont données dans la table 2.2. A 250 K ce composé possède une structure monoclinique du groupe d'espace $P2_1/c$. A cette température les contraions NO_3^- sont désordonnés et se répartissent entre deux positions centrosymétriques.

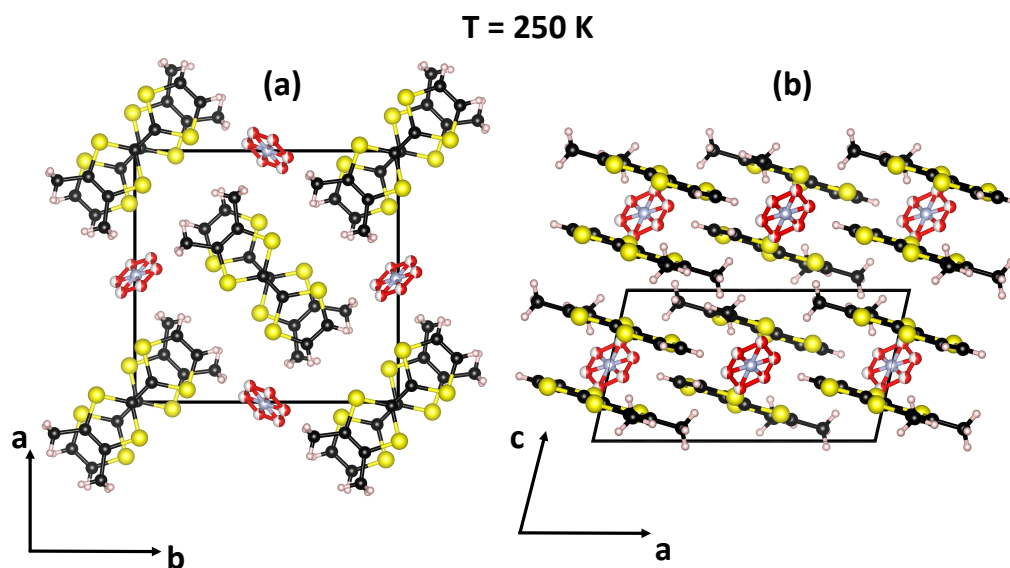


FIGURE 2.3 – Projection de la structure cristallographique dans le plan (bc) de la maille élémentaire du sel organique $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ à $T = 250$ K.

En baissant la température les anions NO_3^- s'ordonnent suivant deux orientations N1A et N1B et les molécules de DMTTF effectuent une rotation autour des axes bleus et rouges sur la figure 2.4. La maille élémentaire est alors doublée dans les directions perpendiculaires à l'axe a et une structure associée aux vecteurs d'onde $q_1 = (0, 1/2, 1/2)$ apparaît. Les cristaux adoptent alors une structure triclinique du groupe d'espace $P\bar{1}$.

En dessous de $T = 90$ K une autre transition structurale a lieu progressivement et consiste en un doublement de la maille cristalline suivant l'axe a . Cette structure $q_2 = (1/2, 0, 0)$ et la structure q_1 co-existent à basse température pour former la structure $q_1 + q_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$. Les molécules planaires DMTTF forment alors des tétramères non équivalents AE, BF, CG et DH (voir figure 2.5) et la maille élémentaire est désormais composée de 8 molécules de $(\text{DMTTF})_2$.

Les données cristallographiques des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ sont données à titre indicatif dans la table 2.1 pour les anions centrosymétriques et la table 2.2 pour les anions non centrosymétriques.

2.2 Diagramme de phase

Les $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ présentent un diagramme de phase riche comme les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$. Le diagramme de phase des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ est présenté sur la figure 2.6. Seuls les sels $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ ont pu être placés sur ce diagramme de phase mais pas

2.2. Diagramme de phase

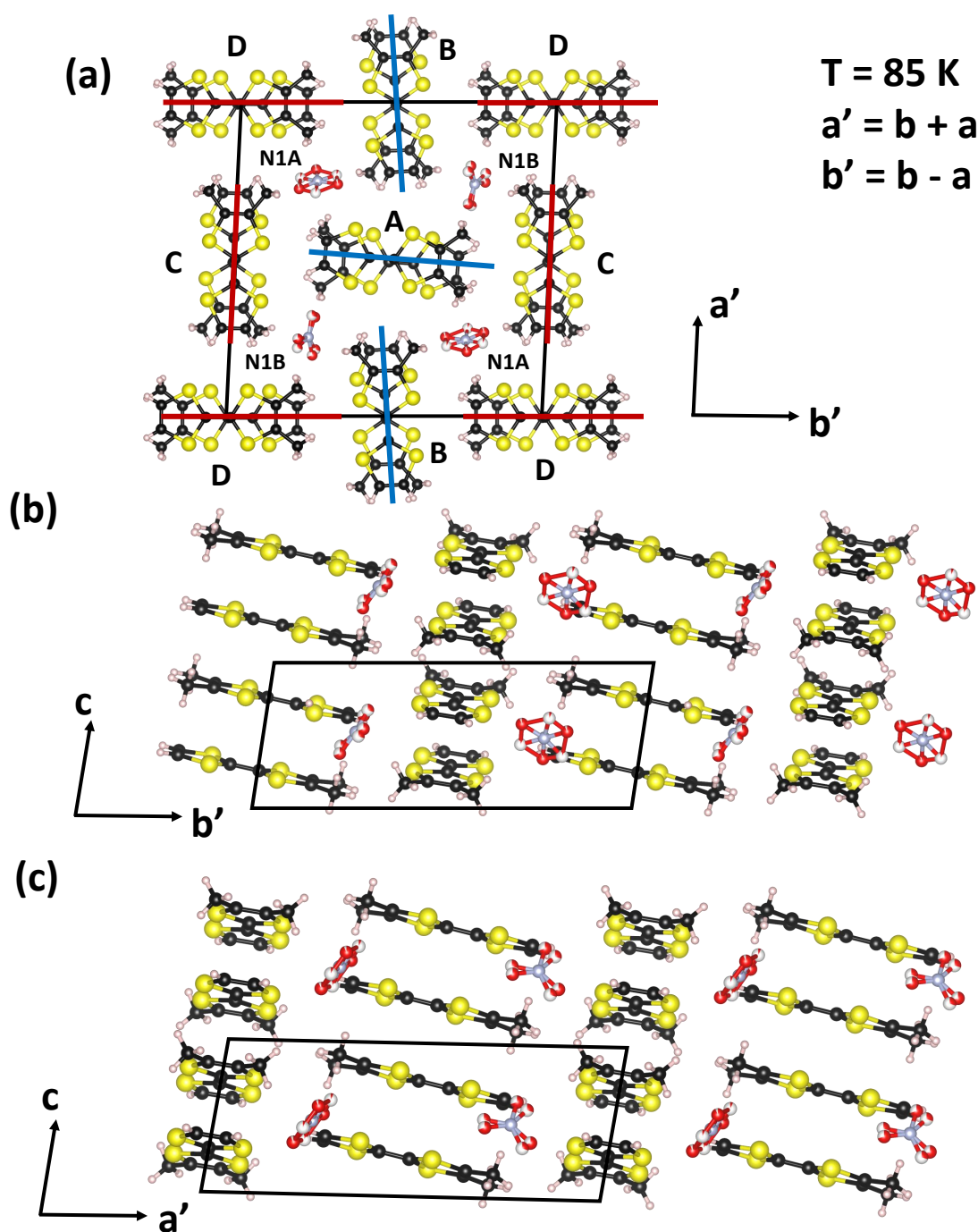


FIGURE 2.4 – Projection de la structure cristallographique du sel organique $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ à $T = 85 \text{ K}$ dans le plan $a'b'$ (a), dans le plan $b'c$ (b) et dans le plan $a'c$ (c). La maille élémentaire est représentée par l'encadrement noir.

$(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. Les mesures SQUID, RPE et de résistivité de ce composé ne montraient pas de transition claire à $T = T_c$. De plus les résultats expérimentaux le placeraient 9 kbar au dessus de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$. Cette position sur la diagramme de phase ne s'accorde pas avec la pression chimique attendue si on considère la taille croissante des contransions Cl, Br et I. Le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ se situe probablement sur une zone sensible à la pression.

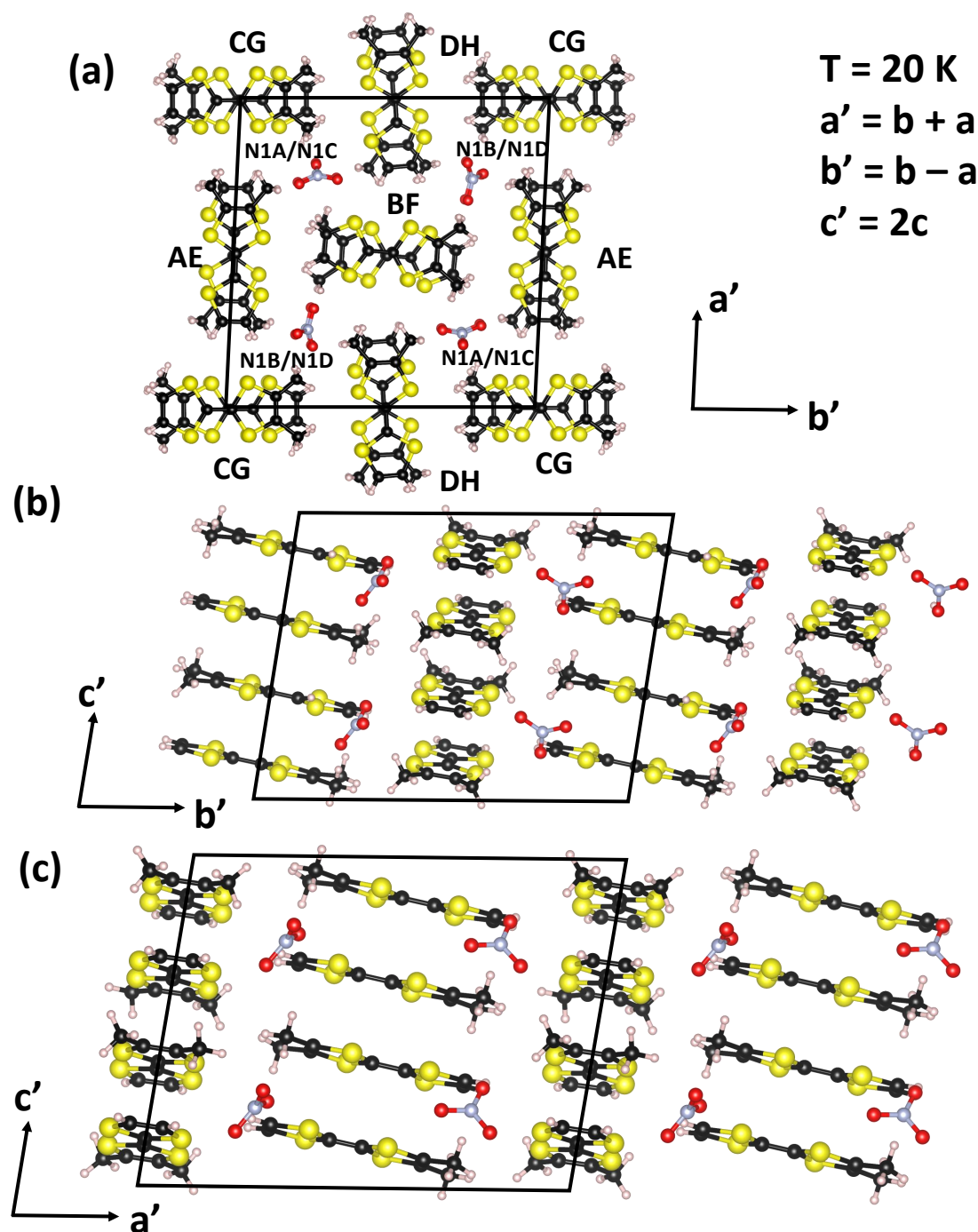


FIGURE 2.5 – Projection de la structure cristallographique du sel organique $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ à $T = 20\text{ K}$ dans le plan $a'b'$ (a), dans le plan $b'c'$ (b) et dans le plan $a'c'$ (c). La maille élémentaire est représentée par l'encadrement noir.

Le diagramme de phase présenté sur la figure 2.6 a été proposé par Foury et al. à partir de leurs mesures et de quelques études précédentes. Le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ a été pris comme origine de la pression, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ se situe 3.5 kbar plus haut. A température et pression ambiante les $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ se comportent comme des conducteurs unidimensionnels. Les mesures de conductivité sous pression montrent une très forte anisotropie de la résistivité, suivant l'axe c elle est 200 à 700 fois plus faible que dans les

2.2. Diagramme de phase

X	NO ₂ (150 K)	NO ₃ (250 K)	NO ₃ (85 K)	NO ₃ (20 K)
Symétrie	Coudée	Trigonale plan	Trigonale plan	Trigonale plan
Structure	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a,a' (Å)	12.3251	12.1123	17.5521	17.4938
b,b' (Å)	12.0663	17.7923	17.5806	17.5169
c,c' (Å)	6.9491	7.04980	6.9201	13.7401
α (°)	90	90	86.6840	86.488
β (°)	103.318	102.710	80.849	80.917
γ (°)	90	90	80.535	80.445
V (Å ³)	1005.67	1065.56	2078.40	4097.3
numéro CCDC		1562994	1562993	1562992

TABLE 2.2 – Données cristallographiques des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des contransions non centrosymétriques $X = \text{NO}_2$ et NO_3 . a ou a' , b ou b' et c ou c' sont les paramètres de maille et V est le volume de la maille [70].

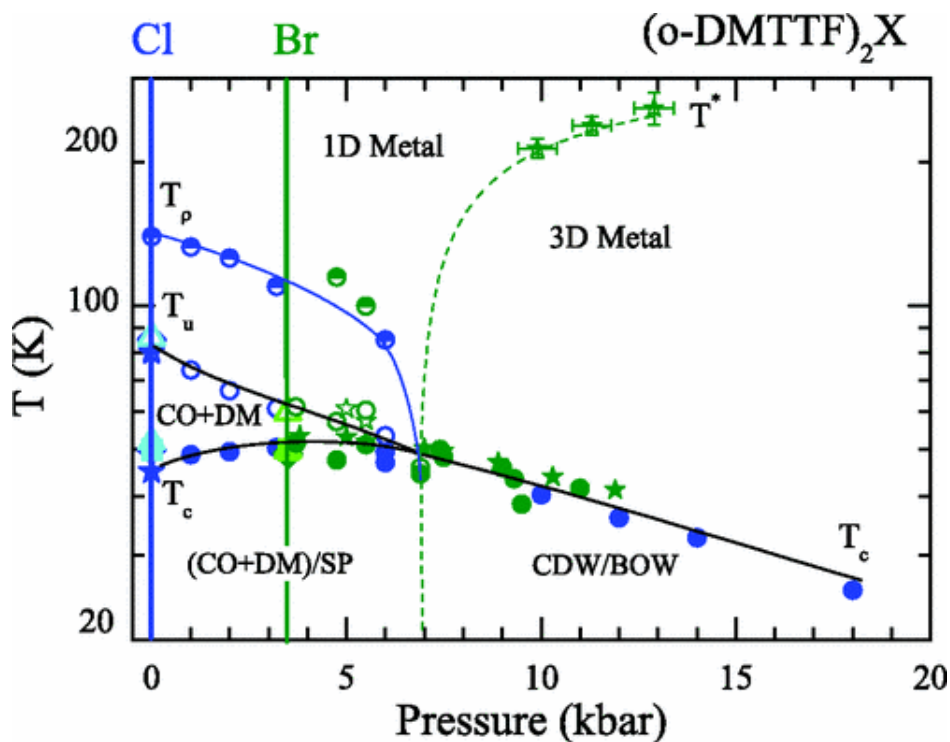


FIGURE 2.6 – Diagramme de phase généralisé température-pression des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$. Les acronymes notés sur la figure correspondent à : CO = Charge Order ou ordre de charge, SP = spin-Peierls, DM = Dimer-Mott ou isolant de Mott, CDW = Charge Density Wave et BOW = Bond Order Wave.

2.2. Diagramme de phase

directions perpendiculaires. Cette observation s'accorde avec les calculs de structure de bande effectués par Fourmigué et al. [69]. On observe progressivement un comportement de conducteur tridimensionnel en dessous de T^* et qui persiste en baissant la température. Enfin à basse pression une transition nette vers un état isolant a été observée à environ $T_c = 50$ K dans les mesures de résistivité des trois composés. Une dimérisation de la structure suivant l'axe c a été observé par diffraction des rayons X. La susceptibilité magnétique mesurée par SQUID et RPE chute brutalement en dessous de T_c . Ces différentes observations ont permis d'identifier qu'en dessous de T_c les composés $(o\text{-DMTTF})_2X$ subissent une transition de spin-Peierls.

Le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ n'a pas été placé sur un diagramme de phase mais une étude a été réalisée par Jeannin et al. La figure 2.7 fait la synthèse des propriétés structurales et électroniques observées dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. Tout d'abord, les mesures de conductivité ont permis de mettre en évidence un comportement plus faiblement conducteur que les $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions centrosymétriques et qui suit une loi exponentielle avec un gap d'activation $\Delta_p = 120$ meV = 1400 K. Les auteurs concluent que ce grand gap d'activation dans la conductivité signifie que les charges sont localisées du fait du caractère unidimensionnel de la structure de bande et des fortes corrélations électroniques. Un pic (kink) dans la résistivité a été mesuré à $T_{AO} = 124 \pm 3$ K et s'accompagne d'une transition structurale observée par diffraction des rayons X qui se traduit par l'apparition d'une structure $q_1 = (0, 1/2, 1/2)$. Ces observations ont été attribuées à une transition de type anion-ordering (AO).

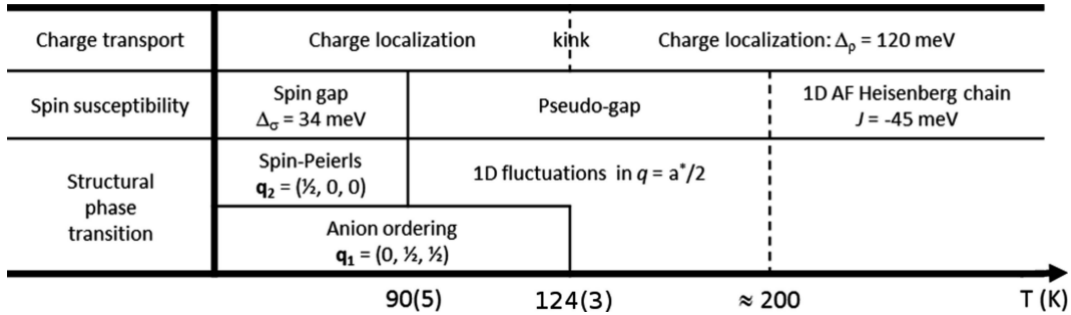


FIGURE 2.7 – Schéma de synthèse des propriétés structurales et électroniques de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ [70].

Du point de vue magnétique le sel $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ se comporte comme une chaîne de spins $1/2$ uniforme antiferromagnétique. La susceptibilité magnétique à haute température mesurée au SQUID permet de déduire un couplage d'échange $J = 45$ meV = 520 K. En baissant la température une transition de spin-Peierls a lieu à $T_{SP} = 90 \pm$ K. L'étude de la susceptibilité magnétique permet d'estimer un gap de spin $\Delta_s = 390$ K et l'existence d'un pseudo-gap à partir de $T_{fl} = 200$ K. Ces mesures magnétiques s'accordent avec les observations faites aux rayons X. A partir de $T_{fl} = 200$ K les clichés de diffraction montrent l'apparition de fluctuations structurales $q_2 = (1/2, 0, 0)$ de faible intensité. En dessous de T_{SP} la structure q_2 s'intensifie et correspond à une dimérisation de la maille cristalline suivant l'axe a .

Le résultat surprenant de cette étude menée sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ est que les transitions anion-ordering et spin-Peierls sont découplées thermiquement alors que dans les sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2X$ avec $X = \text{ReO}_4, \text{ClO}_4$ et BF_4 les transitions se déroulaient simultanément [71]. Dans $(\text{TMTTF})_2\text{NO}_3$ un décalage entre T_{AO} et l'ouverture d'un gap

2.3. Etudes magnétiques sur (o-DMTTF)₂X

de spin a été observé mais les raisons de ce décalage n'ont pu être clairement identifiées. Alors que dans le cas de (o-DMTTF)₂NO₃ l'étude de la structure a montré clairement que l'anion ordering se déroulait en deux étapes.

2.3 Etudes magnétiques sur (o-DMTTF)₂X

2.3.1 Facteur g

Des monocristaux de (o-DMTTF)₂X ont été étudiés grâce à la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en fonction de la température et de l'orientation par rapport au champ magnétique par Foury et al. [12] et Fourmigué et al.[69]. Dans chaque composé une seule raie de résonance RPE a été observée et les différents paramètres comme le facteur g, la largeur de raie et l'intensité ont été extraits en ajustant les raies par un modèle lorentzien ou parfois lorentzien dispersif lorsque la raie était asymétrique. La figure 2.8 est le facteur g du sel (o-DMTTF)₂Cl en fonction de l'orientation θ par rapport au champ magnétique. Lorsque $\theta = 0^\circ$ le champ magnétique H_0 est orienté parallèlement à l'axe c et le facteur g a une valeur proche de l'électron libre $g = 2.0023$. Dans l'orientation $H_0 \perp c$ ($\theta = 90^\circ$) le facteur g atteint une valeur maximale de $g = 2.009$. Des rotations dans le plan (ab) ont été effectuées et le signal RPE était parfaitement isotrope. Le facteur g est finalement peu sensible à la température et possède une anisotropie axiale de la forme $g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$.

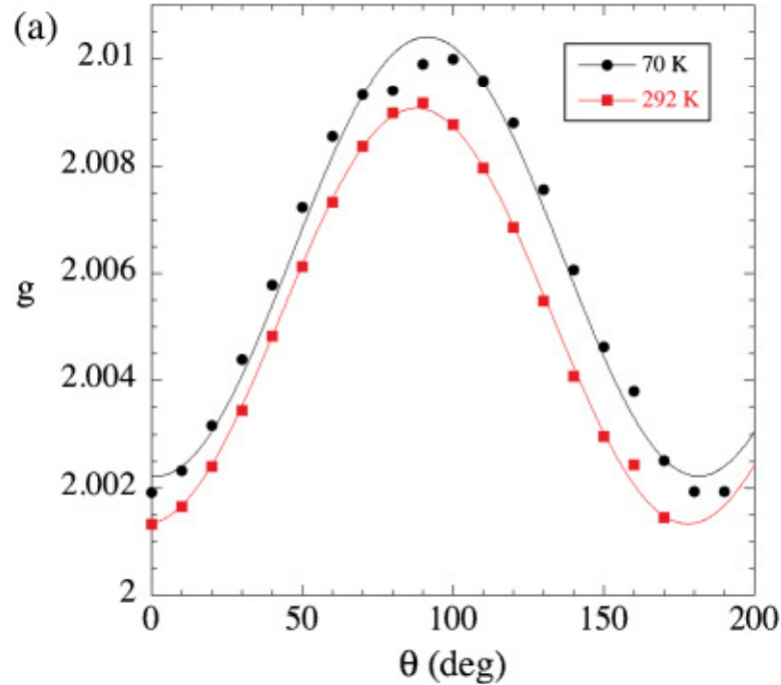


FIGURE 2.8 – Anisotropie du facteur g de (o-DMTTF)₂Cl à $T = 70$ K et à température ambiante.

2.3.2. Largeur de raie RPE

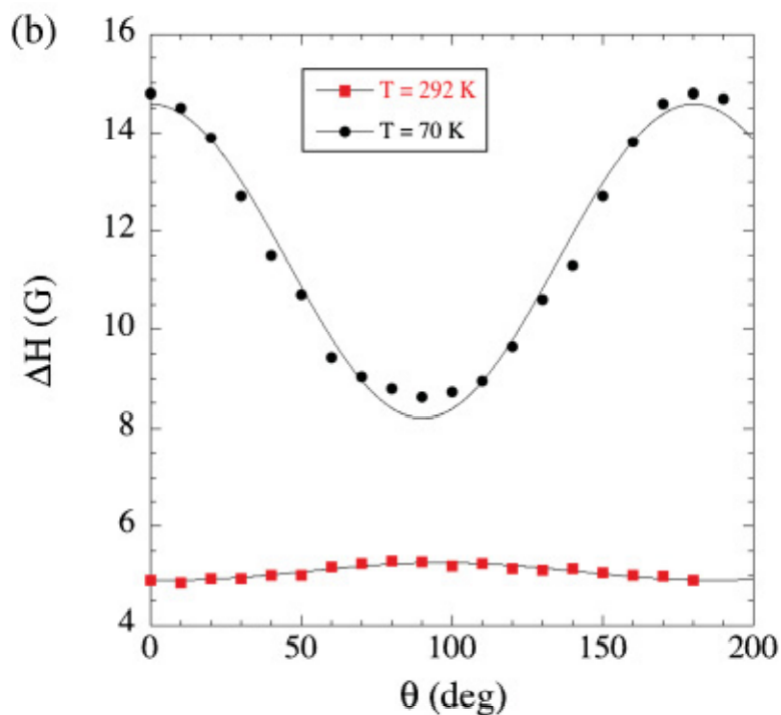


FIGURE 2.9 – Anisotropie de la largeur de raie RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ à $T = 70$ K et température ambiante.

2.3.2 Largeur de raie RPE

La figure 2.9 est la largeur de raie RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ ΔH en fonction de l'orientation par rapport au champ magnétique H_0 , elle présente un comportement sinusoïdal et atteint un minimum à $\theta = 90^\circ$ à température ambiante. En diminuant la température la position du minimum de la largeur de raie ΔH change et devient 0° à $T = 70$ K. Cette inversion de l'anisotropie de la largeur de raie est visible à environ $T = 200$ K sur la figure 2.10, qui compare la dépendance en température de la largeur de raie dans les orientations $H_0 // c$ et $H_0 \perp c$.

La figure 2.11 donne la dépendance en température de la largeur de raie RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et montre une anisotropie mais pas d'inversion de la largeur raie. Le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ quant à lui possède une largeur de raie identique entre les deux orientations $H_0 // c$ et $H_0 \perp c$ (voir figure 2.12). On constate globalement une forte augmentation de la largeur de raie avec la taille de l'anion X et que la dépendance est similaire pour les trois composés. Sur les figures 2.10, 2.11 et 2.12 on voit que les largeurs de raie augmentent fortement avec la température jusqu'à environ 100 K puis chutent brutalement autour de 50 K. Cette observation peut être associée à la transition de spin-Peierls. Ce comportement est plutôt inhabituel, généralement dans les sels organiques $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ la largeur de raie RPE décroît en fonction de la température [72]. Les auteurs proposent une explication analogue à celle donnée sur le composé TTF-TCNQ [9] dans lequel deux chaînes conductrices non équivalentes s'hybrident pour donner une seule raie RPE. Dans ce système la largeur de raie imite le comportement de la conductivité électrique. Dans le cas des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ cette hypothèse est envisageable étant donnée que leur structure possèdent deux orientations distinctes pour les chaînes et la conductivité chute à $T = 50$ K comme la largeur de raie RPE. Cependant les théories pour décrire quantitativement la largeur de raie de ce type de systèmes manquent et il n'a pas été possible d'approfondir

2.3.3. Susceptibilité magnétique

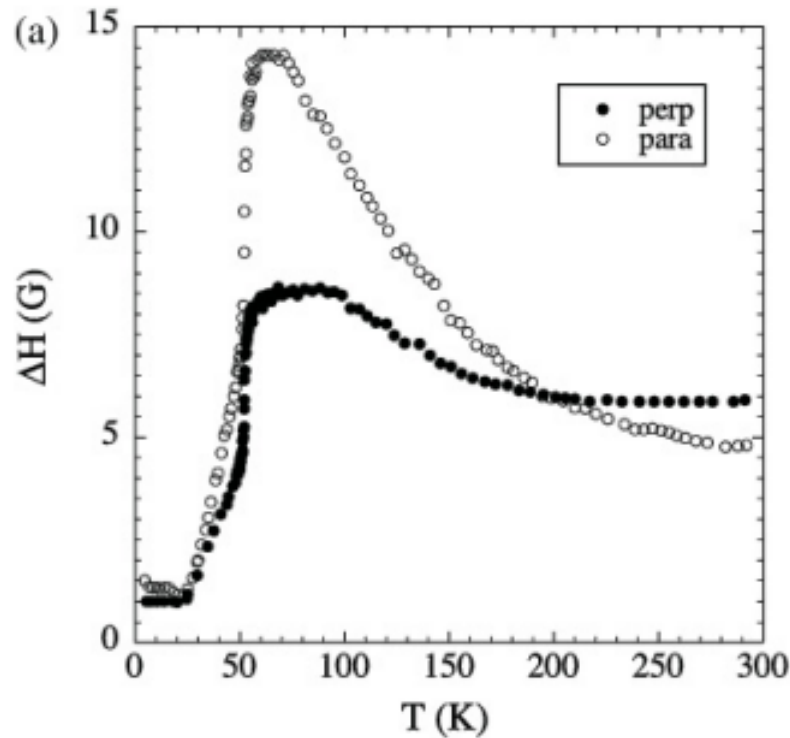


FIGURE 2.10 – Dépendance en température de la demi-largeur à mi-hauteur RPE ΔH sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ suivant les directions $H_0 // c$ et $H_0 \perp c$ et à pression ambiante [12].

cette explication.

2.3.3 Susceptibilité magnétique

La susceptibilité de spin a été évaluée par double intégration des spectres RPE pour les trois sels $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$. Les résultats sont présentés sur les figures 2.13 et 2.14 en fonction de la température. Sur la figure 2.13 les susceptibilités RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ (points noirs) et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ (points blancs) sont comparées en renormalisant par leurs valeurs à 300 K. Dans les deux cas une transition de phase est visible à $T = 50$ K et se traduit par une chute brutale de la susceptibilité. En revanche la composante en loi de Curie à basse température est bien plus importante dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$.

De manière surprenante, la susceptibilité RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ ne montre pas de transition de phase mais décroît de manière monotone jusqu'à environ 20 K, et à basse température un signal suivant une loi de Curie est visible. Foury et al. attribuent ce comportement à la difficulté de déterminer précisément les paramètres RPE à haute température et pendant la transition car le signal RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ est très large.

La figure 2.15.(a) montre la susceptibilité magnétique des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ mesurée au SQUID par Foury et al. Ces mesures ont été faites sur un ensemble de cristaux et à un champ magnétique de 10000 Oe. Une transition de phase est clairement visible à $T = 50$ K et des impuretés paramagnétiques suivant une loi de Curie sont présentes à basse température. Typiquement si on considère des impuretés de spin 1/2 avec $g = 2$ leur concentration est de 0.2 % des spins totaux. La contribution des impuretés a été ajustée par une loi de Curie $A/T + C$ et a été soustraite à la susceptibilité expérimentale χ pour obtenir la susceptibilité de spins χ_s de

2.3.3. Susceptibilité magnétique

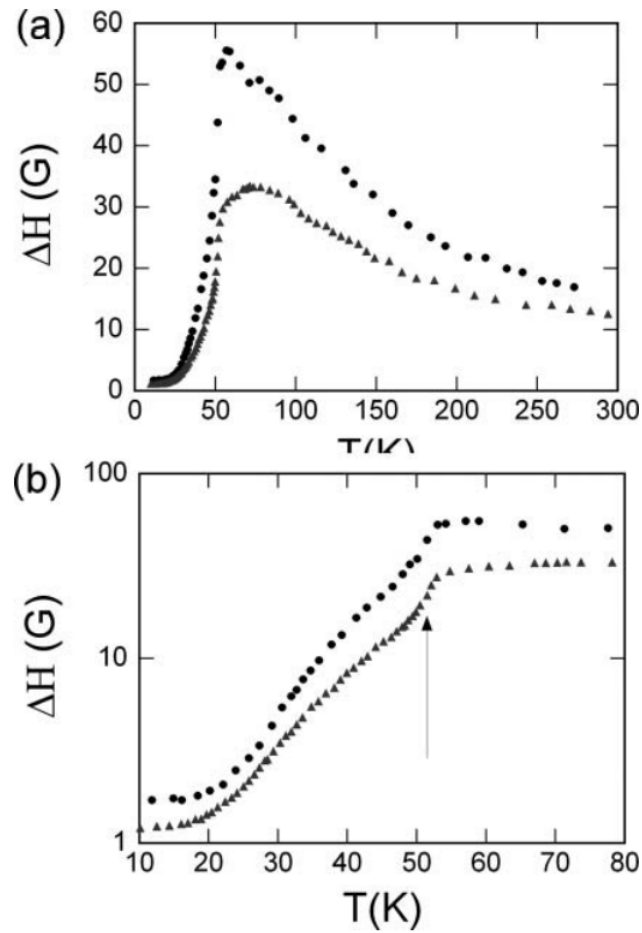


FIGURE 2.11 – *Dépendance en température de la demi-largeur à mi-hauteur RPE sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$. Le champ magnétique a été orienté parallèlement (cercles) et perpendiculairement (triangles) à l'axe des chaînes c . (a) Variation globale et (b) zoom sur la partie basse température en échelle semi-log.*

la figure 2.15.(b). Les susceptibilités de spin des trois composés se supersposent presque parfaitement et atteignent une valeur de susceptibilité de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante. Néanmoins Foury et al. ont remarqué que la transition $T = 50 \text{ K}$ est plus brutale dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ que dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. L'encart de la figure 2.15.(b) est $\ln \chi_s T$ en fonction de $1/T$, cette représentation a permis aux auteurs de déterminer un gap de spin $\Delta_\sigma = 190 \text{ K}$ pour les trois sels.

Les mesures de susceptibilités des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ par RPE et par SQUID sont en bon accord. A haute température, la susceptibilité décroît assez faiblement jusqu'à une chute brutale à $T = 50 \text{ K}$ associée à la transition de spin-Peierls. Seul le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ a montré quelques différences entre la RPE et le SQUID du fait de la largeur de son spectre RPE. A basse température les quantités d'impuretés paramagnétiques mesurées au SQUID sont nettement plus grandes qu'en RPE, cela montre que les défauts ont une origine extrinsèque aux chaînes d'après Foury et al.

La susceptibilité magnétique de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ a été mesurée au SQUID par Jeanin et al. [70] à partir d'un ensemble de cristaux pour une masse totale de 15 mg. La figure 2.16.(a) montre la dépendance en température de la susceptibilité magnétique. A $T > 200 \text{ K}$ la susceptibilité suit le modèle de Bonner-Fisher avec $J = 520 \text{ K}$ décrivant la

2.3.3. Susceptibilité magnétique

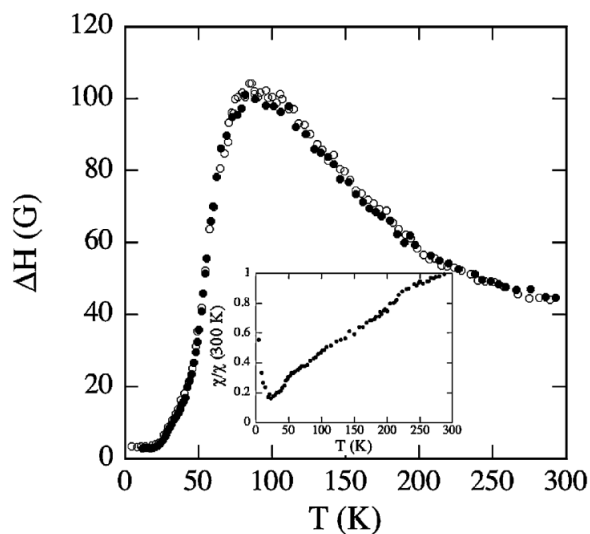


FIGURE 2.12 – Dépendance en température de la demi-largeur à mi-hauteur RPE ΔH de $(o\text{-DMTTF})_2I$ suivant les directions $H_0 // c$ et $H_0 \perp c$.

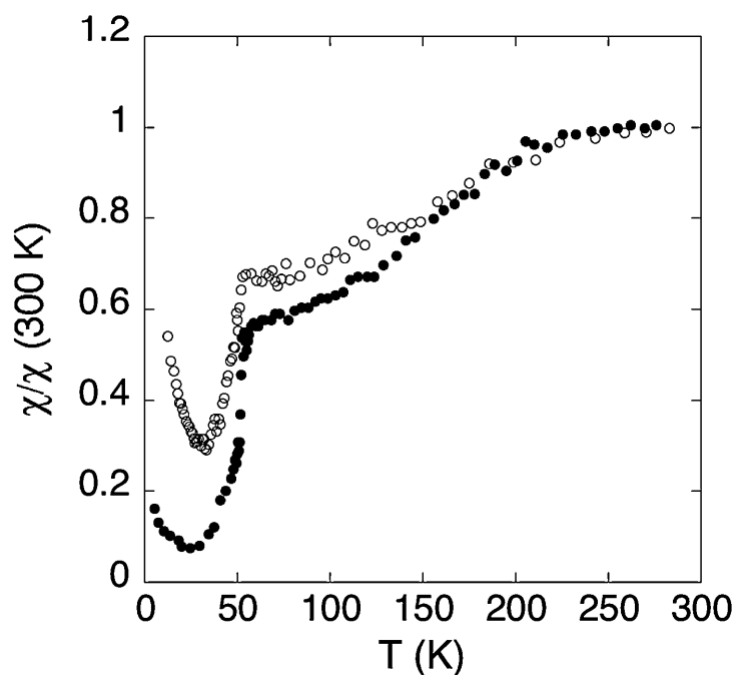


FIGURE 2.13 – Dépendance en température de la susceptibilité de spin déduite des mesures RPE pour $(o\text{-DMTTF})_2Cl$ (points noirs) et $(o\text{-DMTTF})_2Br$ (points blancs) à pression ambiante. Les données ont été renormalisé à température ambiante [12].

susceptibilité d'une chaîne de spins $1/2$ uniforme infinie. On remarque que la susceptibilité dévie progressivement du comportement de chaîne uniforme en dessous de 200K et chute brutalement à $T = 90 \pm 5$ K vers un état fondamental de spin-Peierls. La déviation en dessous de 200 K a été attribuée à l'ouverture d'un pseudo-gap marquant l'apparition d'une pré-transition et confirmée par les mesures de diffraction des rayons X montrant des fluctuations structurales en dessous de 200 K. La représentation $\ln \chi_s T$ en fonction de $1/T$ a permis de mettre en évidence un comportement linéaire à basse température dont

2.3.3. Susceptibilité magnétique

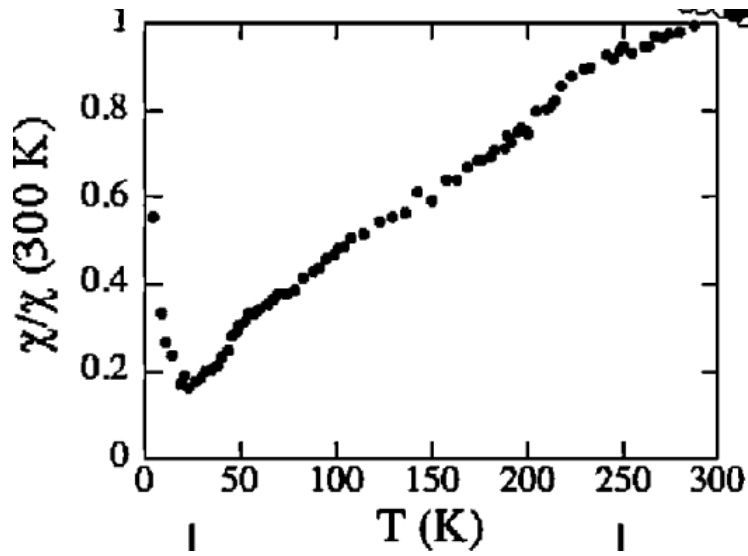


FIGURE 2.14 – Dépendance en température de la susceptibilité de spin déduit par RPE pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et à pression ambiante. Les données ont été renormalisées à température ambiante.

la pente donne la valeur du gap de spin $\Delta_\sigma = 390\text{ K}$ (voir figure 2.16.(b)).

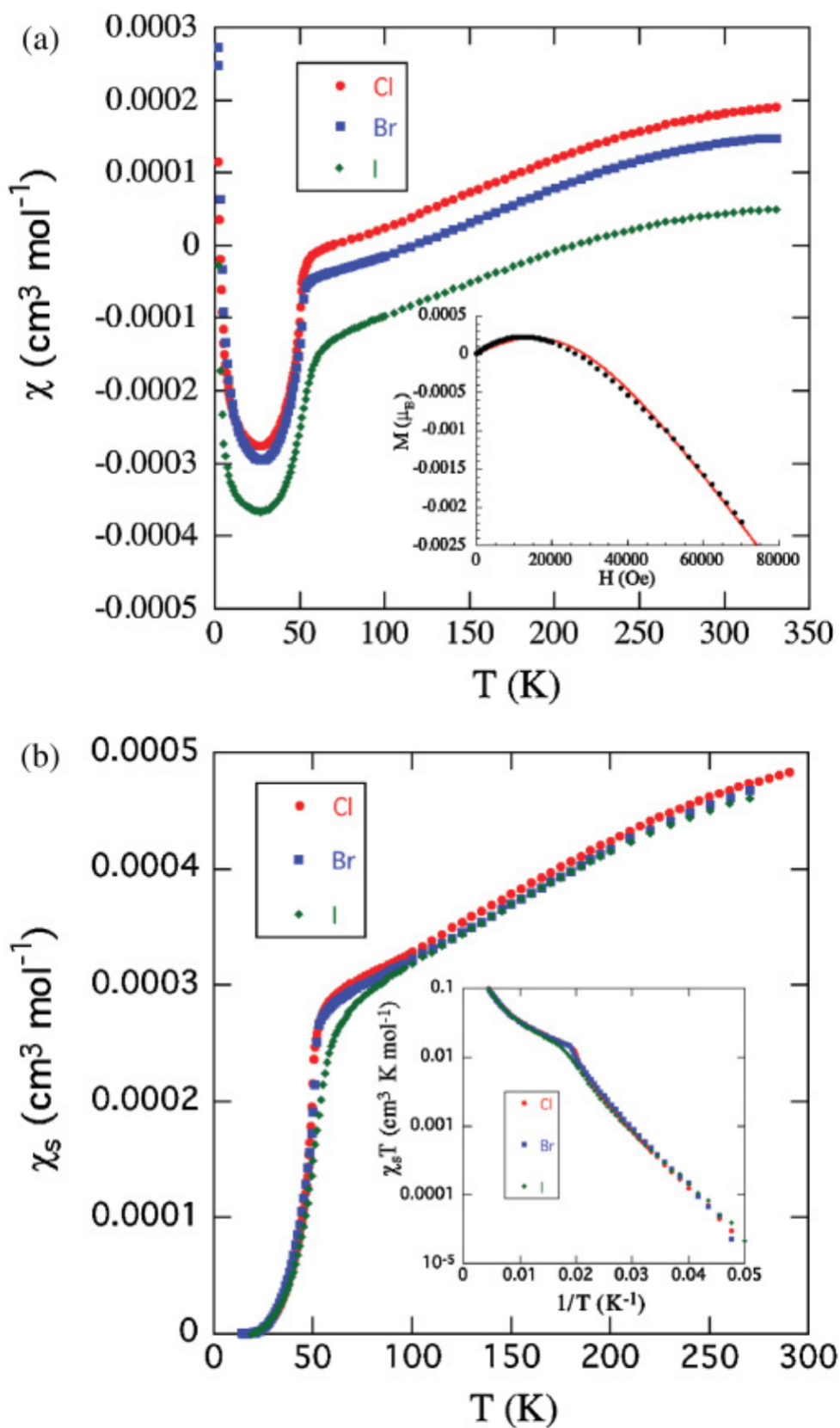


FIGURE 2.15 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique χ des trois sels $(o\text{-DMTTF})_2X$ mesurée au SQUID à 10 000 Oe et à pression ambiante. (b) Dépendance en température de la susceptibilité des $(o\text{-DMTTF})_2X$ déduite de la susceptibilité χ en enlevant les contributions diamagnétiques et les impuretés paramagnétiques [12].

2.3.3. Susceptibilité magnétique

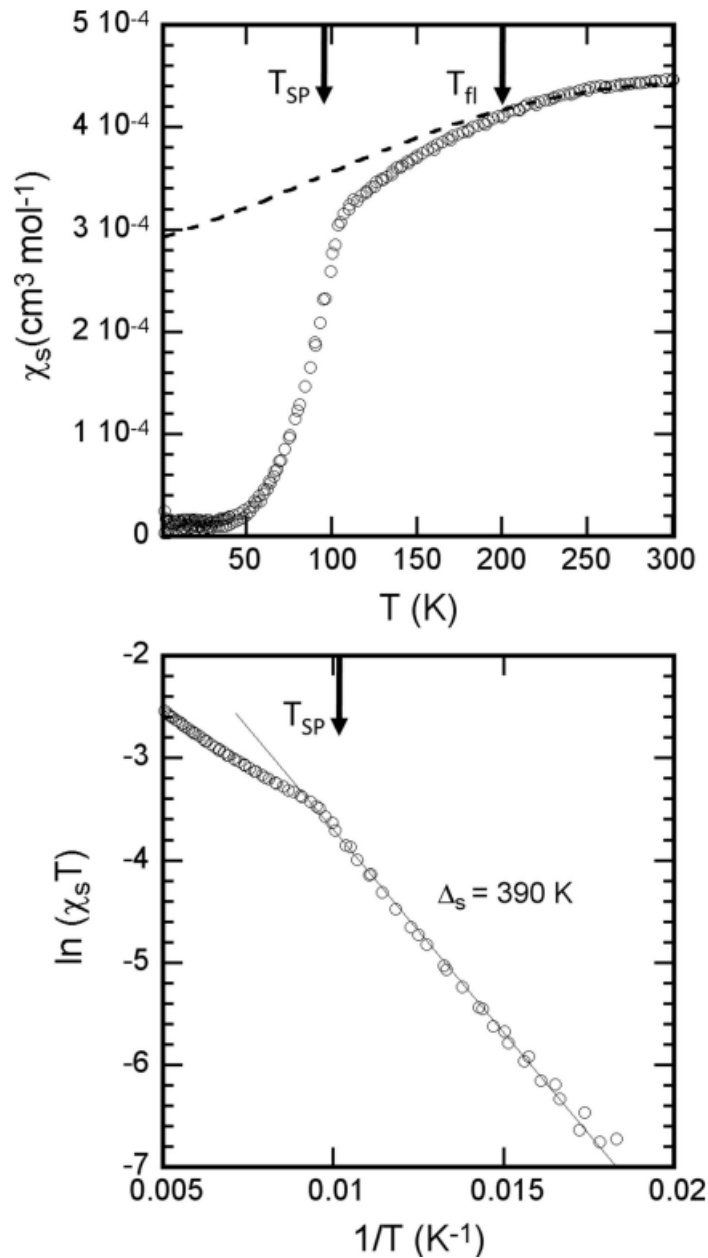


FIGURE 2.16 – (a) Dépendance en température de la susceptibilité de spin χ_s dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. Les impuretés à basse température suivant une loi de Curie ont été enlevé. La courbe en pointillés est un ajustement de la susceptibilité à haute température et décrit une chaîne de spins $1/2$ uniforme antiferromagnétique [70]. (b) Graphe de $\ln \chi_s T$ en fonction de $1/T$, cette représentation permet de déterminer le gap de spin $\Delta_\sigma = 390$ K.

2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les sels organiques quasi-unidimensionnels $(o\text{-DMTTF})_2X$. Nous avons vu que la structure cristallographique des composés avec des anions centrosymétriques $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ présentait une symétrie plus haute que ceux avec des anions non centrosymétriques $X = \text{NO}_2$ et NO_3 . Ces différents sels possèdent un point commun : d'un point de vue magnétique ce sont des chaînes de spins $1/2$ avec un fort couplage d'échange antiferromagnétique. Nous avons montré également que les $(o\text{-DMTTF})_2X$ possèdent un riche diagramme de phase et à pression ambiante les sels $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ subissent une transition de spin-Peierls. Enfin nous avons passé en revue les différentes mesures magnétiques réalisées sur les $(o\text{-DMTTF})_2X$ par SQUID et RPE. Ces travaux nous ont servi de base pour notre étude par RPE des sels organiques $(o\text{-DMTTF})_2X$.

Chapitre 3

La résonance paramagnétique électronique

Sommaire

3.1	Approche classique : Précession de Larmor	45
3.2	Approche quantique : Effet Zeeman	45
3.3	Probabilité de transition RPE et populations	48
3.4	Intensité des spectres en RPE	49
3.5	Elargissement homogène et inhomogène des raies	49
3.6	Interactions spins phonons	50
3.6.1	Processus direct	51
3.6.2	Processus à deux phonons résonants : Orbach	52
3.6.3	Processus à deux phonons non résonants : Raman	53
3.6.4	Effet phonon bottleneck	53
3.7	Interactions spins-spins	55
3.7.1	Interaction dipolaire magnétique	55
3.7.2	Interaction d'échange	56
3.7.3	Interaction hyperfine	56
3.7.4	Diffusion instantanée	57
3.7.5	Diffusion spectrale	57
3.8	La RPE impulsionnelle	59
3.8.1	Free Induction Decay (FID)	61
3.8.2	Echo de Hahn (2 pulses)	62
3.8.3	Nutation ou oscillations de Rabi	63
3.8.4	Echo stimulé (3 pulses)	64
3.8.5	Découplage dynamique	68
3.8.6	Mesure de T_1	69
3.9	Conclusion	72

3.1. Approche classique : Précession de Larmor

Nous présentons dans ce chapitre la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE). En 1945, le physicien soviétique E.K. Zavoisky détecte la première résonance paramagnétique électronique à l'université de Kazan [73] sur un échantillon de $CuCl_2.H_2O$ à une fréquence de 133 MHz et un champ magnétique de 4.76 mT. Au lendemain de la seconde guerre mondiale les progrès issus de la technologie radar contribuent à l'amélioration de la RPE. Les équipes de Cummerow et Halliday [74] aux Etats-Unis et Bagguley et Griffiths [75] en Angleterre mènent simultanément de nombreuses études sur la résonance magnétique. Dans les années 1960 l'équipe de W.B Mims du Bell Laboratories développe les bases de la RPE pulsée avec notamment la première observation de la modulation d'enveloppe d'écho de spin (ESEEM) [76] et l'invention de la double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) [77]. La RPE pulsée sera essentiellement utilisée par des spécialistes jusque dans les années 1980 avec le premier spectromètre pulsée en bande X. Aujourd'hui la spectroscopie RPE est une technique de caractérisation utilisée dans de nombreuses études comme le suivi de réactions chimiques [78], la structure et la dynamique des systèmes biologiques [79] ou encore les propriétés de cohérence des cristaux dopés par des ions magnétiques [80].

3.1 Approche classique : Précession de Larmor

Le mouvement d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ dans un milieu isotrope et placé dans un champ statique H_0 est décrit par l'équation 3.1 avec γ le rapport gyromagnétique de l'électron. On définit l'axe du champ magnétique suivant z.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \wedge \vec{H}_0) \quad (3.1)$$

Par propriété du produit vectoriel on montre que la composante suivant z de l'aimantation est constante dans le temps (voir système d'équations (3.2)).

$$\begin{cases} \frac{d\mu_x}{dt} = \gamma\mu_y H_0 \\ \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x H_0 \\ \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

En définissant $\mu_{\perp} = \mu_x + i\mu_y$ la composante de l'aimantation dans le plan (xy), on montre immédiatement que ce système obéit à l'équation d'un oscillateur harmonique (3.3)

$$\frac{d\mu_{\perp}}{dt} + i\omega_0\mu_{\perp} = 0 \quad (3.3)$$

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (3.4)$$

Ce système s'apparente à un oscillateur harmonique dont la fréquence de résonance ω_0 est appelée la fréquence de Larmor (3.4). Comme le montre la figure 3.1 le moment magnétique dans un milieu isotrope décrit un mouvement circulaire ($\mu_x^2 + \mu_y^2$ est une constante) autour du champ magnétique \vec{H}_0 : c'est la précession de Larmor.

3.2 Approche quantique : Effet Zeeman

L'interaction Zeeman représente l'interaction entre un spin \vec{S} et le champ magnétique externe H_0 qui est appliqué, elle est modélisée par l'hamiltonien (3.5) avec μ_B le magnéton

3.2. Approche quantique : Effet Zeeman

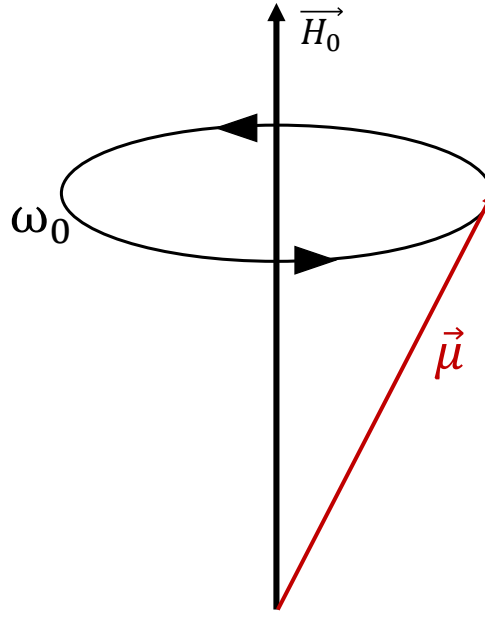


FIGURE 3.1 – Schéma de la précession d'un moment magnétique en présence d'un champ magnétique statique H_0 .

de Bohr et \tilde{g} est un tenseur d'ordre 2.

$$\mathcal{H}_z = \mu_B \vec{H}_0 \tilde{g} \vec{S} \quad (3.5)$$

Il existe toujours un système d'axes propres tel que le tenseur \tilde{g} soit diagonal. Dans ce système d'axes magnétiques, nous nommerons g_x , g_y et g_z les valeurs du tenseur suivant les trois directions et la matrice diagonale du tenseur \tilde{g} est définie par :

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Finalement, l'expression donnant la dépendance angulaire du facteur g dans le système d'axes x,y,z est donnée par l'équation (3.7). Les deux angles θ et ϕ permettent de définir l'orientation du champ magnétique dans le système d'axes magnétiques (x,y,z) comme le montre la figure 3.2.

$$g(\theta) = \sqrt{g_x^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_y^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_z^2 \cos^2 \theta} \quad (3.7)$$

Les valeurs g_x , g_y , g_z et l'anisotropie de g est caractéristique à chaque système, c'est une grandeur locale qui renseigne sur la structure électronique et la symétrie d'un centre paramagnétique.

On considère un spin électronique $S = 1/2$ dans un milieu isotrope, son moment cinétique intrinsèque est quantifié et ne peut prendre que les valeurs $\pm \hbar/2$. En l'absence de champ magnétique, un électron a ses niveaux d'énergies magnétiques dégénérés. L'application d'un champ magnétique H_0 lève la dégénérescence entre ces deux niveaux d'énergies par effet Zeeman électronique. Cet écart d'énergie est proportionnel au champ magnétique H_0 . Si le système absorbe un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie ΔE alors une transition de spin peut être induite.

3.2. Approche quantique : Effet Zeeman

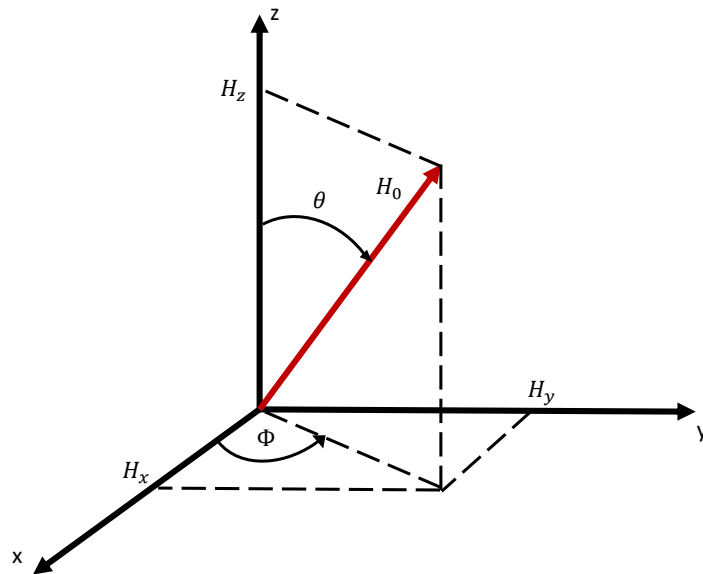


FIGURE 3.2 – Représentation du champ H_0 dans le système d'axes magnétiques (x, y, z)

$$\Delta E = g\mu_B H_0 = h\nu \quad (3.8)$$

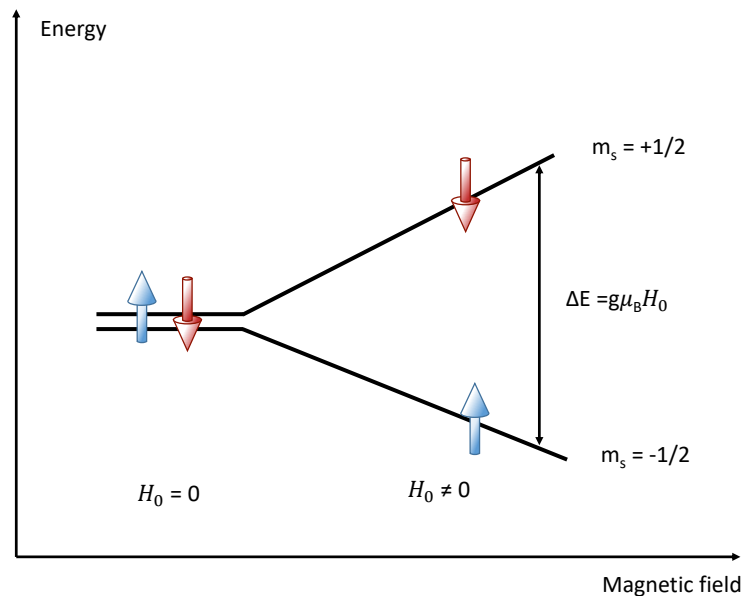


FIGURE 3.3 – Diagramme d'énergie d'un spin $1/2$ en présence ou non d'un champ magnétique H_0

En RPE, on utilise régulièrement un champ magnétique autour de 0.3 T, si on considère un électron libre à $g = 2.0023$ on trouve une fréquence de résonance de l'ordre de 10 GHz. Sur les spectromètres RPE commerciaux on utilise essentiellement les fréquences de la

3.3. Probabilité de transition RPE et populations

bande X (~ 10 GHz) et la bande Q (33-50 GHz), plus rarement la bande W (75-110 GHz).

3.3 Probabilité de transition RPE et populations

La composante magnétique de l'onde électromagnétique d'énergie $h\nu$ est de la forme $\vec{H}_1(t) = \vec{h}_{mw} \cos(2\pi\nu t)$. L'amplitude du champ micro-onde h_{mw} est très faible devant le champ H_0 suivant z et peut donc être traitée comme une perturbation. La probabilité d'une transition par unité de temps de $|a\rangle$ vers $|b\rangle$ est donnée par la règle d'or de Fermi [81].

$$w_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | \vec{h}_{mw} \cdot \vec{S} | a \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.9)$$

Dans la relation (3.9) $\delta(\omega - \omega_0)$ est le delta de Kronecker, ce terme signifie que l'expression n'est valable qu'à la résonance ($\omega = \omega_0$) et que la transition conserve l'énergie du système. Si on considère un système à deux niveaux d'énergies avec les états propres orthogonaux $|a\rangle = |-1/2\rangle$, $|b\rangle = |1/2\rangle$ et posant $S^x = 1/2(S^+ + S^-)$ et $S^y = 1/2(S^+ - S^-)$, l'expression de la probabilité de transition par unité de temps se simplifie :

$$|\langle +1/2 | S \cdot h_{mw} | -1/2 \rangle| = |\langle +1/2 | \frac{1}{2}(h_{mw}^x + h_{mw}^y)S^+ + \frac{1}{2}(h_{mw}^x - h_{mw}^y)S^- + h_{mw}^z S^z | -1/2 \rangle| \quad (3.10)$$

Or $|\langle +1/2 | h_{mw}^z S^z | -1/2 \rangle| = 0$ dans cette base de vecteurs propres. Par conséquent il faut que le champ micro-onde ait une composante perpendiculaire au champ statique pour que la probabilité de transition soit non nulle.

Le principe de la RPE est donc d'induire des transitions entre deux niveaux d'énergies magnétiques soumis à un champ magnétique statique. Les populations des niveaux d'énergies joue un rôle déterminant sur l'intensité du signal RPE. On désigne la population de spins dans l'état $|a\rangle$ par n_a et par n_b dans l'état $|b\rangle$. A l'équilibre thermique, la répartition des populations entre ces deux niveaux d'énergies est régie par la distribution de Boltzmann (3.11) :

$$\frac{n_b}{n_a} = e^{-\Delta/k_B T} \quad (3.11)$$

En définissant $n = n_b - n_a$ comme la différence entre les populations de spins et $n_0 = n_a + n_b$ la population totale en spins, on peut en déduire la polarisation de notre système de spins (3.12) :

$$\frac{n}{N} = \tanh\left(\frac{g\mu_B H_0}{2k_B T}\right) \simeq \frac{g\mu_B H_0}{2k_B T} \quad (3.12)$$

L'approximation faite dans l'équation (3.12) est valable si $g\mu_B H_0 \ll k_B T$, cette hypothèse est très souvent respectée hormis à dire à très haut champ ou très basse température. La polarisation augmente linéairement avec le champ magnétique et en $1/T$ avec la température cependant augmenter le champ magnétique ou baisser la température ne suffit à avoir une sensibilité suffisante pour des expériences de résonance magnétique. En effet des applications numériques à 5 K et à 300 K avec $H_0 = 0.34$ T (bande X) on trouve respectivement $n/N = 5 \cdot 10^{-2}$ et $n/N = 8 \cdot 10^{-4}$. L'écart relatif entre les populations est donc faible même à basse température. Pour cette raison en RPE on utilise une cavité résonante pour augmenter la sensibilité des mesures magnétiques.

3.4 Intensité des spectres en RPE

Lorsqu'on fait une expérience en résonance paramagnétique électronique on place notre échantillon dans un champ statique H_0 . Notre système est alors décrit par l'hamiltonien Zeeman électronique \mathcal{H}_Z et un autre terme d'interactions entre spins électroniques propre à notre système \mathcal{H} . On envoie une onde électromagnétique dont le champ micro-onde oscillant $H_1(t) = h_{mw} \cos \omega t$ va induire des transitions de spins. L'amplitude h_{mw} du champ micro-onde est très faible devant le champ statique H_0 . Pour calculer l'intensité d'un spectre RPE il faut considérer la puissance de l'onde électromagnétique absorbée par notre système :

$$\mathcal{P} = H_1(t) \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle \quad (3.13)$$

Dans l'équation (3.13) $\langle S(t) \rangle$ est la valeur moyenne de l'aimantation hors équilibre :

$$\langle S(t) \rangle = h_{mw} (\chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t) \quad (3.14)$$

On désigne par $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ les composantes de la susceptibilité dynamique $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ et sont reliées par les relations de Kramers-Kronig :

$$\begin{cases} \chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \chi''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases} \quad (3.15)$$

La théorie de la réponse linéaire permet de décrire la réaction des systèmes hors équilibre à une perturbation extérieure en physique statistique. Elle prédit qu'une excitation à la fréquence ω donnera une réponse à la fréquence ω . Dans le cadre de cette théorie Kubo exprime l'énergie absorbée $\mathcal{I}(\omega)$ comme la moyenne de la puissance absorbée \mathcal{P} sur une période T [82]. L'intensité RPE est directement reliée à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique et dépend quadratiquement du champ micro-onde h_{mw} :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} h_{mw}^2 \omega \chi''(\omega) \quad (3.16)$$

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{-\infty} \chi(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.17)$$

$$\chi(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle S^x(t) S^x \rangle \quad (3.18)$$

Toute la difficulté du problème est dans le calcul de la fonction de corrélation $\langle S^x(t) S^x \rangle$. Le résultat de ce calcul est connu dans certains cas simples [82]. Pour des systèmes plus complexes $\chi''(\omega)$ peut être calculée numériquement en utilisant la représentation de Lehmann [83; 84]

3.5 Elargissement homogène et inhomogène des raies

Les raies en RPE s'élargissent de manière homogène ou inhomogène. Faire cette distinction est essentiel pour savoir quel type d'expérience nous pourrions faire en RPE pulsée. Premièrement il est primordial de comprendre la notion de paquet de spins. On appelle paquet de spins un ensemble de spins évoluant dans le même champ magnétique local. Dans l'espace fréquentiel un paquet de spins constitue une raie homogène de résonance. La raie

3.6. Interactions spins phonons

homogène est caractérisée par la demi-largeur à mi-hauteur Γ_0 qui est directement reliée au temps de cohérence T_2 par la relation (3.19). Un grand nombre de phénomènes peuvent contribuer à l'élargissement homogène. Tout d'abord les spins composant le paquet possèdent un temps de relaxation longitudinal T_1 issu des interactions spins-phonons et un temps de relaxation transversale issu des interactions spin-spin T_2 . Les spins nucléaires et électroniques environnants sont également un facteur d'élargissement homogène. Par leur relaxation ou changements d'états de spin ils créent des fluctuations de champ local. Ces fluctuations engendrent un déphasage dans la précession des spins et la raie s'élargit d'une quantité Γ_ϕ . Nous discutons de ce phénomène appelé diffusion spectrale plus précisément dans la partie 3.7.5. Des déphasages dans le paquet de spins peuvent également apparaître par la mesure, on observe fréquemment de la diffusion spectrale instantanée (partie 3.7.4) en mesurant le temps de cohérence. La méthode de mesure du temps de cohérence peut affecter grandement sa valeur. Il faut donc nécessairement prendre en compte comment le temps de cohérence a été mesuré.

$$\Gamma_0 = \frac{1}{\pi T_2} \quad (3.19)$$

Une raie inhomogène est une superposition de paquets de spin résonants à différentes fréquences de Larmor. Les causes de l'inhomogénéité sont multiples. L'inhomogénéité du champ externe H_0 peut engendrer une variation spatiale de la fréquence de résonance. Cet effet n'est généralement pas dominant hormis pour des raies très fines. Dans les solides, le champ magnétique local vu par les spins est fortement influencé par son environnement à travers l'interaction dipolaire, hyperfine, la distribution du facteur g mais aussi indirectement par des contraintes, des dislocations ou défauts ponctuels. Par conséquent les conditions de croissance, la nature et la quantité des défauts joue un rôle important dans l'élargissement. Le profil d'une raie inhomogène varie beaucoup suivant le type de défauts. Par exemple des défauts ponctuels isolés donne lieu à un profil lorentzien [85].

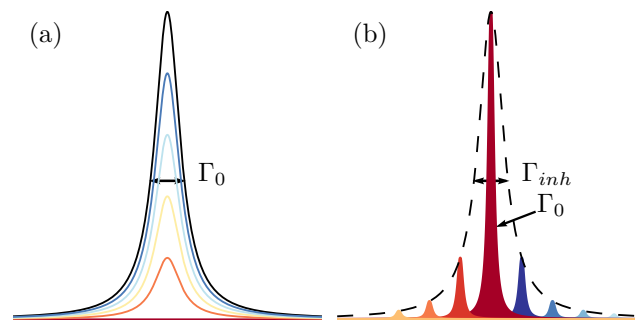


FIGURE 3.4 – (a) Elargissement homogène d'un paquet de spin, le largeur de raie est directement liée au temps de cohérence. (b) Elargissement inhomogène, les paquets de spins sont à des champs de résonance différents, la superposition forme une raie de largeur Γ_{inh}

3.6 Interactions spins phonons

En RPE pulsée on mesure fréquemment le temps de relaxation spin-réseau appelé T_1 . Pour comprendre les processus mis en jeu il est nécessaire de distinguer trois sous-systèmes : les spins, le réseau et un réservoir thermique appelé bain [86]. Les spins sont

3.6.1. Processus direct

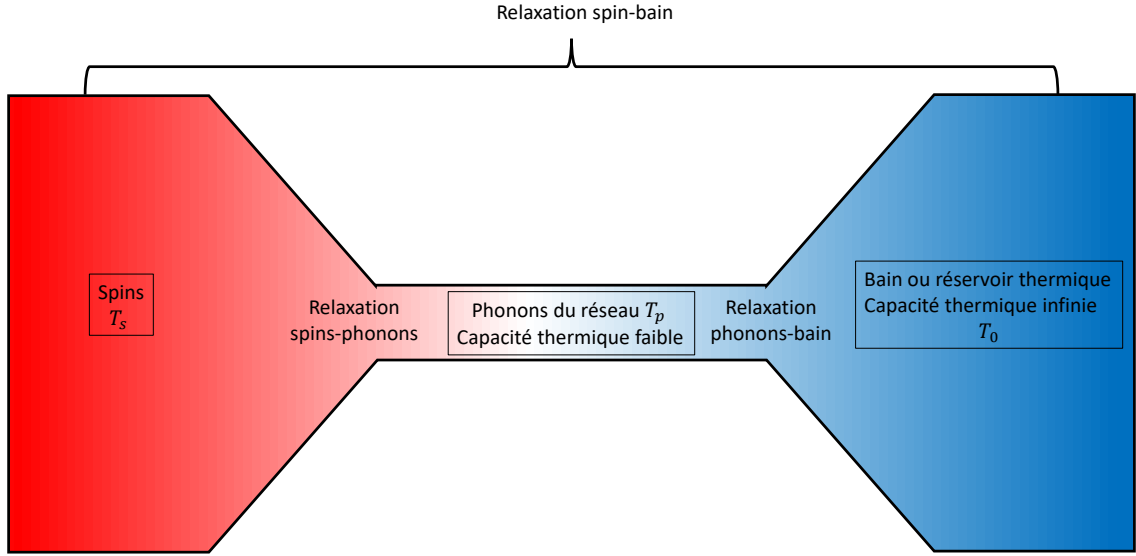


FIGURE 3.5 – Schéma illustrant les trois ensembles dans la relaxation avec le réseau.

couplés avec les phonons du réseau par l'intermédiaire des couplages spin-orbite : le réseau vibre. Le réseau et le bain échangent de la chaleur par contact thermique. Le réseau a une capacité thermique faible alors que le bain a par définition une capacité infinie. Si le contact est bon entre le bain et le réseau, ils sont en permanence à l'équilibre thermique $T_p = T_0$. Cette hypothèse est considérée vraie pour la description des processus direct, Orbach et Raman. Dans le cas où le bain et le réseau échangent difficilement la chaleur la relaxation phonons-bain n'est plus négligeable devant la relaxation spins-phonons. Les phonons du réseau sont en faible nombre, s'échauffent à une température $T_p \neq T_0$ et ralentissent la relaxation spin-réseau. Ce phénomène est connu sous le nom "goulot d'étranglement des phonons" ou phonon bottleneck en anglais [87].

3.6.1 Processus direct

On considère un système à deux niveaux magnétiques $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ séparés par l'énergie Zeeman $E_z = g\mu_B H_0$. Le processus de relaxation direct provient de l'absorption et l'émission d'un phonon du réseau d'énergie $\delta = \hbar\omega = g\mu_B H_0$. Nous faisons ici l'hypothèse que le réseau et le bain sont en permanence à l'équilibre. Les populations de spins n_a, n_b de chaque niveau évoluent suivant l'équation (3.20), $w_{a \rightarrow b}$ est la probabilité de transition de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$ par unité de temps et réciproquement pour $w_{b \rightarrow a}$.

$$\frac{dn_b}{dt} = -\frac{dn_a}{dt} = w_{a \rightarrow b}n_a - w_{b \rightarrow a}n_b \quad (3.20)$$

La densité spectrale de population en phonons $\rho(\omega)$ est décrite par l'équation (3.21) et $g_D(\omega)$ représente la densité d'état de Debye dans un espace à trois dimensions avec v la vitesse du son dans le milieu [88]. K est un coefficient indépendant de la température.

$$\rho(\omega)d\omega = g_D(\omega)\bar{p}_0(\omega)d\omega \quad (3.21)$$

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} ; \bar{p}_0(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T_0} - 1} \quad (3.22)$$

3.6.2. Processus à deux phonons résonants : Orbach

$$w_{b \rightarrow a} = K[1 + \bar{p}_0(\omega)] ; w_{a \rightarrow b} = K\bar{p}_0(\omega) \quad (3.23)$$

On introduit $n = n_- - n_+$ la différence entre les populations de spins et $N = n_- + n_+$ le population totale en spins. En associant les équations (3.20) et (3.23) on trouve :

$$\frac{dn}{dt} = 2K[-n_+\bar{p}_0(\omega) - n_+ + n_-\bar{p}_0(\omega)] \quad (3.24)$$

$$\frac{dn}{dt} = K[(1 + 2\bar{p}_0(\omega))n - N] \quad (3.25)$$

Dans l'équation (3.24) on peut identifier dans l'ordre l'émission stimulée, l'émission spontanée et l'absorption d'un phonon d'énergie $\hbar\omega$. A l'équilibre $T_s = T_0$ et $n = n_0 = N \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)$ est la polarisation à l'équilibre thermique.

$$\frac{dn}{dt} = -1/T_{1d}(n - n_0) \quad (3.26)$$

On en déduit la relation entre T_1 et la température dans le cas du processus direct (3.27). Le coefficient K peut être déterminé à partir de $g(\omega)$ et en calculant la probabilité de transition par un calcul perturbatif [87]. Pour un doublet de Kramers on trouve la relation (3.27) :

$$1/T_{1d} = \alpha_D g^3 H_0^5 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.27)$$

3.6.2 Processus à deux phonons résonants : Orbach

Dans le processus de type Orbach on considère un troisième niveau d'énergie $|c\rangle$ séparé par Δ_O du niveau $|b\rangle$ et $\Delta_O + \delta$ du niveau fondamental $|a\rangle$. Ce processus ne peut exister qu'à la condition $\Delta_O < k_B \theta_D$ où θ_D est la température de Debye [89; 90]. Le passage de l'état $|b\rangle$ vers $|a\rangle$ est réalisé en deux étapes : absorption d'un phonon résonant d'énergie Δ_O et émission d'un phonon résonant d'énergie $\Delta_O + \delta$ comme représenté sur la figure 3.6.

$$w_{b \rightarrow c} = B[1 + \bar{p}_0(\Delta_0)] ; w_{c \rightarrow b} = B\bar{p}_0(\Delta_0) \quad (3.28)$$

$$w_{a \rightarrow c} = B[1 + \bar{p}_0(\Delta_0 + \delta)] ; w_{c \rightarrow a} = B\bar{p}_0(\Delta_0 + \delta) \quad (3.29)$$

$$\begin{cases} \frac{dn_a}{dt} = B[n_c(\bar{p}_0(\Delta_0 + \delta) + 1) - n_a\bar{p}_0(\Delta_0 + \delta)] \\ \frac{dn_b}{dt} = B[n_c(\bar{p}_0(\Delta_0) + 1) - n_b\bar{p}_0(\Delta_0)] \end{cases} \quad (3.30)$$

Dans de nombreux cas, on peut considérer la population en spins du troisième niveau d'énergie est faible devant les deux autres $n_c \ll n_b, n_a$ et que $\delta \ll \Delta_o$. Le système d'équations (3.30) se simplifie et de la même façon que dans la sous-partie 3.6.1 on trouve :

$$\frac{dn}{dt} = -1/T_{1O}(n - n_0) \quad (3.31)$$

On peut montrer pour un doublet de Kramers que T_{1O} suit la relation (3.29) :

$$1/T_{1O} = \alpha_o \Delta_0^3 e^{-\Delta_o/T} \quad (3.32)$$

3.6.3 Processus à deux phonons non résonants : Raman

Le processus Raman correspond simultanément à l'absorption d'un phonon d'énergie δ_1 et l'émission d'un phonon d'énergie $\delta_2 = \delta_1 + \delta$ pour réaliser un spin flip de $|b\rangle$ vers $|a\rangle$. Contrairement au processus Orbach les phonons ne sont pas contraints par la valeur du gap Δ_O et si $\delta \ll k_B\theta_D$ alors tout le spectre d'énergie de phonons est accessible jusqu'à θ_D . La seule condition à respecter $\delta_2 - \delta_1 = \delta$. Pour calculer les probabilités de transition par unité de temps $w_{a \rightarrow b}$ et $w_{b \rightarrow a}$ on considère $H_c^{(2)}$ la perturbation au second ordre de l'hamiltonien de couplage spin-phonon. On somme alors sur toutes les énergies possibles de δ_1 :

$$w_{b \rightarrow a} = \int \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b, \bar{p}_0(\delta_1), \bar{p}_0(\delta_2) | H_c^{(2)} | a, \bar{p}_0(\delta_1) + 1, \bar{p}_0(\delta_2) + 1 \rangle|^2 \rho(\delta_2) \rho(\delta_1) d\delta_1 \quad (3.33)$$

$$w_{a \rightarrow b} = \int \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a, \bar{p}_0(\delta_1) + 1, \bar{p}_0(\delta_2) + 1 | H_c^{(2)} | b, \bar{p}_0(\delta_1), \bar{p}_0(\delta_2) \rangle|^2 \rho(\delta_2) \rho(\delta_1) d\delta_1 \quad (3.34)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -\frac{dn_a}{dt} = K' \int n_a \bar{p}_0(\delta_2) (1 + \bar{p}_0(\delta_1)) - n_b \bar{p}_0(\delta_1) (1 + \bar{p}_0(\delta_2)) \delta_1^6 d\delta_1 \quad (3.35)$$

De la même manière que dans la partie 3.6.1, on trouve l'équation de retour à l'équilibre (3.36) :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_{1R}} (n - n_0) \quad (3.36)$$

$$\frac{1}{T_{1R}} = K'' \int_0^{\theta_D} \frac{\delta_1^6 e^{\delta_1/k_B T}}{(e^{\delta_1/k_B T} - 1)^2} \quad (3.37)$$

L'intégrale (3.37) est simplifiable si on admet que la température T est faible devant la température de Debye θ_D . Cette hypothèse est généralement vérifiée lorsqu'on mesure T_1 à des températures proches de l'hélium liquide. Dans le cas où le système est un doublet de Kramers on trouve la relation (3.38) :

$$1/T_{1R} = \alpha_R T^9 \quad (3.38)$$

Le processus Raman existe toujours mais la dépendance de T_{1R} en température ou en champ magnétique est fortement modifiée suivant la valeur de θ_D , la nature ou la taille du système [91].

3.6.4 Effet phonon bottleneck

L'effet phonon bottleneck se manifeste lorsque les échanges thermiques entre le réseau et le bain sont mauvais. Les phonons du réseau ne sont plus nécessairement à l'équilibre avec le bain à la température T_0 [87]. On considère maintenant $\bar{p}(\omega)$ la population en phonons du réseau à la température T_p .

$$\bar{p}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T_p} - 1} \quad (3.39)$$

3.6.4. Effet phonon bottleneck

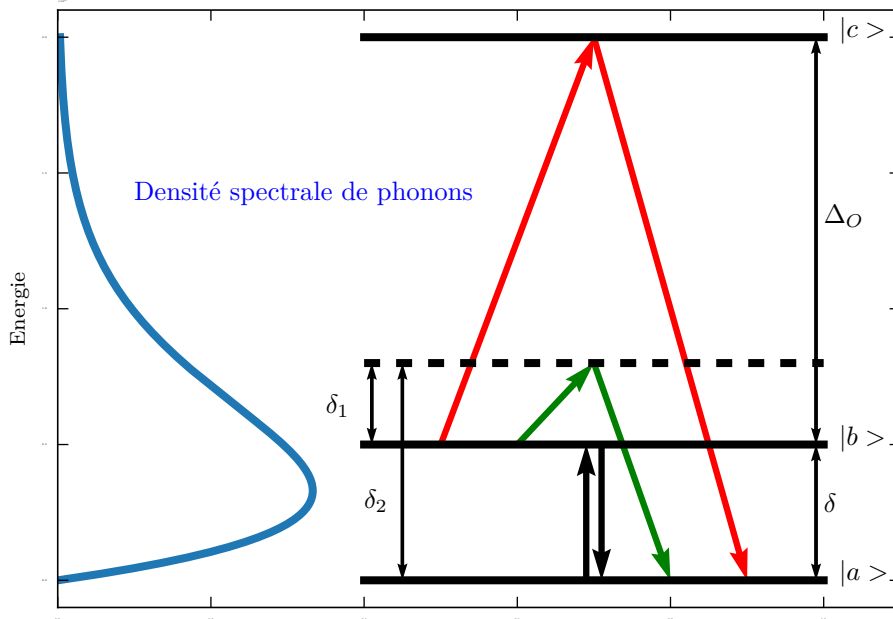


FIGURE 3.6 – Schéma représentant le processus de relaxation direct en noir, Orbach en rouge et Raman en vert. Les traits pleins figurent les trois niveaux d'énergies $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ et le trait en pointillé représente un niveau virtuel intervenant dans le processus Raman.

$$\frac{dn}{dt} = 2\rho(\omega)[n_b w_{b \rightarrow a}(\bar{p} + 1) - n_a w_{b \rightarrow a} \bar{p}] \quad (3.40)$$

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_{1d}}[n - n_0 - n \frac{\bar{p} - \bar{p}_0}{\bar{p}_0 + 1/2}] \\ \frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{1}{\rho(\delta)\Delta\delta} \frac{dn}{dt} - \frac{\bar{p} - \bar{p}_0}{T_{ph}} \end{cases} \quad (3.41)$$

Faughnan et Strandbergh ont calculé numériquement les solutions (3.41)[92] et ont montré que $n(t)$ et $\bar{p}(t)$ ne sont pas monoexponentiels. Ils présentent un temps de relaxation court T'_{1b} et un long T_{1b} qui peuvent s'exprimer tous deux en fonction du paramètre bottleneck σ .

$$T_{1b} = (1 + \sigma)T_{1d} \quad (3.42)$$

$$T'_{1b} = \frac{T_{ph}}{\sigma} \quad (3.43)$$

Le facteur bottleneck σ est un paramètre très important. Il est le ratio entre l'énergie échangée entre les spins et les phonons relativement à l'énergie échangée entre les phonons et le bain.

$$\sigma = \frac{E_z T_{ph}}{E_{ph} T_{sp}} = \frac{T_{ph} n_0}{T_{1d} \rho(\delta) \Delta \delta \coth\left(\frac{\delta}{2k_B T}\right)} \quad (3.44)$$

Lorsque $\sigma \ll 1$, l'effet bottleneck n'est pas visible alors $T_{1b} = T_{1d}$ alors le processus direct décrit correctement la relaxation des spins. En revanche lorsque $\sigma \gg 1$ on parle d'effet bottleneck sévère et le temps de relaxation mesuré est fortement rallongé $T_{1b} \simeq \sigma T_{1d}$. La relation (3.45) est valable si $\delta \ll k_B T$:

3.7. Interactions spins-spins

$$T_{1b} \simeq \sigma T_{1d} = D \coth \left(\frac{\delta}{2k_B T} \right)^2 \simeq D' T^2 \quad (3.45)$$

$$D' = \frac{6\Delta\delta k_B^2}{\pi^2 n v^3 \hbar^3 T_{ph}} \quad (3.46)$$

Faughnan et Strandbergh proposent une équation simplifiée (3.47) pour $n(t)$ dans le cas $T_{1d} \gg T_{ph}$ [92]. Cette condition est généralement respectée. L'équation (3.47) n'a pas de solution triviale sauf pour $\sigma = 0$ où $n(t)$ est une loi monoexponentielle.

$$-\frac{t}{T_{1d}} = (1 + \sigma) \ln \left(\frac{n_0}{n - n_0} \right) - \sigma \frac{n}{n_0} \quad (3.47)$$

La solution $n(t)$ peut être calculée numériquement à partir l'équation (3.47).

3.7 Interactions spins-spins

3.7.1 Interaction dipolaire magnétique

On considère deux spins électroniques S_1 et S_2 comme des dipôles magnétiques permanents et dont le moment magnétique associé est $\vec{\mu} = g\mu_B \vec{S}$. Chaque dipôle crée un champ magnétique local interagissant avec les autres dipôles environnants. L'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques de spins séparés par une distance r est donnée par l'hamiltonien (3.48) :

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi} \left(\frac{S_1 \cdot S_2}{r^3} - \frac{3(S_1 \cdot r)(S_2 \cdot r)}{r^5} \right) \quad (3.48)$$

L'expression (3.48) montre l'interaction dipolaire décroît en $1/r^3$ et dépend des orientations respectives des moments magnétiques, elle est donc anisotrope.

Dans le cas où l'interaction dipolaire est négligeable devant l'interaction Zeeman on peut la traiter comme une perturbation. En développant l'équation (3.48) et en introduisant $S^+ = 1/2(S^x + S^y)$ et $S^- = 1/2(S^x - S^y)$ différents termes apparaissent : $S_1^z S_2^z$, $S_1^z S_2^+$, $S_1^z S_2^-$, $S_1^+ S_2^+$, $S_1^+ S_2^-$, $S_1^- S_2^-$, ... Cependant la perturbation au premier ordre de l'hamiltonien Zeeman ne fait intervenir que les termes qui conservent $m_{s1} + m_{s2}$, on peut négliger les autres termes : c'est l'approximation séculaire [93]. Il en résulte l'hamiltonien (3.49) :

$$\mathcal{H}_{dip}^{sec} = \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2}{4\pi r^3} \left[(1 - 3 \cos^2 \theta_0) S_1^z S_2^z - \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_0) (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \right] \quad (3.49)$$

Dans l'équation (3.49) on appelle interaction ZZ le terme $S_1^z S_2^z$ et interaction XX + YY le terme $(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$. Si les spins 1 et 2 sont à la même fréquence de résonance il peut se produire un flip-flop représenté par l'interaction XX+YY. Les composantes transverses des spins 1 et 2 peuvent échanger leur état de spin spontanément :

$$\langle -+ | \mathcal{H}_{dip}^{sec} | +- \rangle \neq 0 \quad (3.50)$$

Le flip-flop est un mécanisme de décohérence et intervient de manière directe (direct flip-flop) ou de manière indirecte à travers la diffusion spectrale (voir figure 3.7).

3.7.2 Interaction d'échange

Nous présentons ici l'interaction d'échange dont le couplage J rend compte de l'interaction mutuelle entre les spins électroniques. Cette interaction est d'origine purement électrostatique et intervient lorsque le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est significatif. L'équation de Schrödinger stationnaire pour des deux électrons aux positions r_1 et r_2 autour de deux protons aux positions fixées R_1 et R_2 (modèle de la molécule H_2) permet d'illustrer ce phénomène. Les électrons sont placés dans un potentiel électrostatique total $V(r_1, r_2)$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(r_1, r_2) \right] \psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (3.51)$$

Malgré que l'équation de Schrodinger orbitale stationnaire (3.51) est totalement indépendante des spins le principe d'exclusion de Pauli peut mener à des effets magnétiques. Ce principe exige que la fonction d'onde totale Ψ change de signe en changeant simultanément les coordonnées de spins et les coordonnées spatiales. La fonction d'onde totale est le produit de la partie orbitale et de spin. L'équation orbitale (3.51) donne une solution symétrique d'énergie E_s c'est à dire qui ne change pas signe en échangeant r_1 et r_2 et une solution antisymétrique d'énergie E_t dont le signe change en échangeant r_1 et r_2 . Par conséquent la solution symétrique est compatible avec un spin total $S = 0$ (singulet) et la solution antisymétrique avec un triplet $S = 1$.

Etat	S	S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}} \uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle$	0	0
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1
$\frac{1}{\sqrt{2}} \uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle$	1	0
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	+1

La différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet donne directement le couplage d'échange $J = E_t - E_s$ et peut être calculée en considérant seulement les interactions électrostatiques [88]. Lorsque $J > 0$ on parle d'échange antiferromagnétique l'état singulet est celui de plus basse énergie alors que pour $J < 0$ l'échange est ferromagnétique et l'état triplet est celui de plus basse énergie. En rédéfinissant l'origine des énergies on peut modéliser cette interaction par l'hamiltonien de Heisenberg (3.52) où J est isotrope. Typiquement dans les solides on observe de l'échange entre deux spins si ils sont séparés de moins de 1.5 nm.

$$\mathcal{H}_{ex} = JS_1S_2 \quad (3.52)$$

La partie anisotrope de J causée par le couplage spin-orbite peut être généralement négligée dans les systèmes organiques.

3.7.3 Interaction hyperfine

L'interaction entre les spins électroniques et les spins nucléaires est décrite par l'hamiltonien d'interaction hyperfine (3.53). Le tenseur de couplage hyperfin \tilde{A} est composé d'une partie isotrope a_{iso} et une partie anisotrope représentée par le tenseur \tilde{T} . La partie isotrope de \tilde{A} est aussi appelée l'interaction Fermi-contact, elle dépend directement de la densité de probabilité de l'électron à la position du noyau. Le tenseur \tilde{T} modélise

3.7.4. Diffusion instantanée

l'interaction dipolaire entre le spin électronique et le spin nucléaire de manière analogue à l'interaction dipolaire électron-électron. Notons que \tilde{T} est un tenseur symétrique et de trace nulle.

$$\mathcal{H}_{HF} = S\tilde{A}I = a_{iso}S.I + S\tilde{T}I \quad (3.53)$$

Dans un spectre RPE l'interaction hyperfine avec un noyau de spin non nul se manifeste par un éclatement des raies en $2I+1$ raies (hyperfine splitting).

3.7.4 Diffusion instantanée

Le temps de cohérence est généralement mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn décrit dans la sous partie 3.8.2. En réalité le temps T_2 mesuré par cette méthode est raccourci par le phénomène de diffusion instantanée. Après le premier pulse $\pi/2$ le système évolue dans un champ local créé par l'ensemble des spins excités. Durant le pulse de refocalisation on inverse tous les spins quasi instantanément. Par conséquent le champ local ressenti par chaque spin est brusquement modifié. Cela induit un déphasage qui raccourcit le temps de cohérence mesuré. Ce mécanisme de décohérence est qualifié d'instantané car il ne provient pas de l'évolution libre des spins mais des flips des spins pendant le pulse de refocalisation (voir figure 3.7).

$$\pi\Gamma_{ID} = \frac{\pi\mu_0 g^2 \mu_B^2}{9\sqrt{3}\hbar} C \quad (3.54)$$

$$1/T_2 = \pi\Gamma_{0,ID} + \pi\Gamma_{ID} \langle \sin^2(\theta_2/2) \rangle_f \quad (3.55)$$

La décroissance de l'écho de Hahn a été calculée analytiquement [94] en considérant les interactions dipôle-dipôle ZZ pendant les pulses micro-ondes. Les équations (3.54) et (3.55) montrent que cette diffusion dépend directement de la concentration en spins totale C. La fonction (3.56) permet de prendre en compte différents paramètres expérimentaux comme la puissance micro-onde ou le profil de la raie RPE $f(\Delta)$ notamment sa largeur de raie Γ .

$$\langle \sin^2(\theta_2/2) \rangle_f = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu_R^2}{\nu_R^2 + \delta^2} \sin^2\left(\frac{t_2}{2} \sqrt{\delta^2 + \nu_R^2}\right) f(\delta + \Delta) d\delta \quad (3.56)$$

Nous pouvons distinguer deux cas limite dans le calcul de (3.56) :

- $\nu_R \gg \Gamma$ la raie $f(\Delta)$ est entièrement excitée. La fonction $\langle \sin^2(\theta_2/2) \rangle_f$ tend alors vers $\sin^2(\theta_2/2)$. Ce cas est fréquemment rencontré dans les cristaux dopés par des ions magnétiques [80].
- $\nu_R \ll \Gamma$ une faible portion de la raie est excitée, on peut simplifier l'équation (3.56) en $\langle \sin^2(\theta_2/2) \rangle_f \simeq f(\Delta) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu_R^2}{\nu_R^2 + \delta^2} \sin^2\left(\frac{t_2}{2} \sqrt{\delta^2 + \nu_R^2}\right) d\delta$ [95]

3.7.5 Diffusion spectrale

Les spins résonants A et les spins non résonants B sont couplés par une interaction dipolaire suivant z, l'axe de quantification. Or, les spins B peuvent changer d'état par un flip (ZZ) ou un flip-flop (XX+YY). Ces changements d'états créent un bruit magnétique et perturbent le champ magnétique local ressenti par les spins A amenant au déphasage des spins A. La diffusion spectrale a été observée pour la première fois dans les années 60 par Mims [96]. Mims, Portis, Klauder et Anderson établissent les premiers modèles [97; 96; 98].

3.7.5. Diffusion spectrale

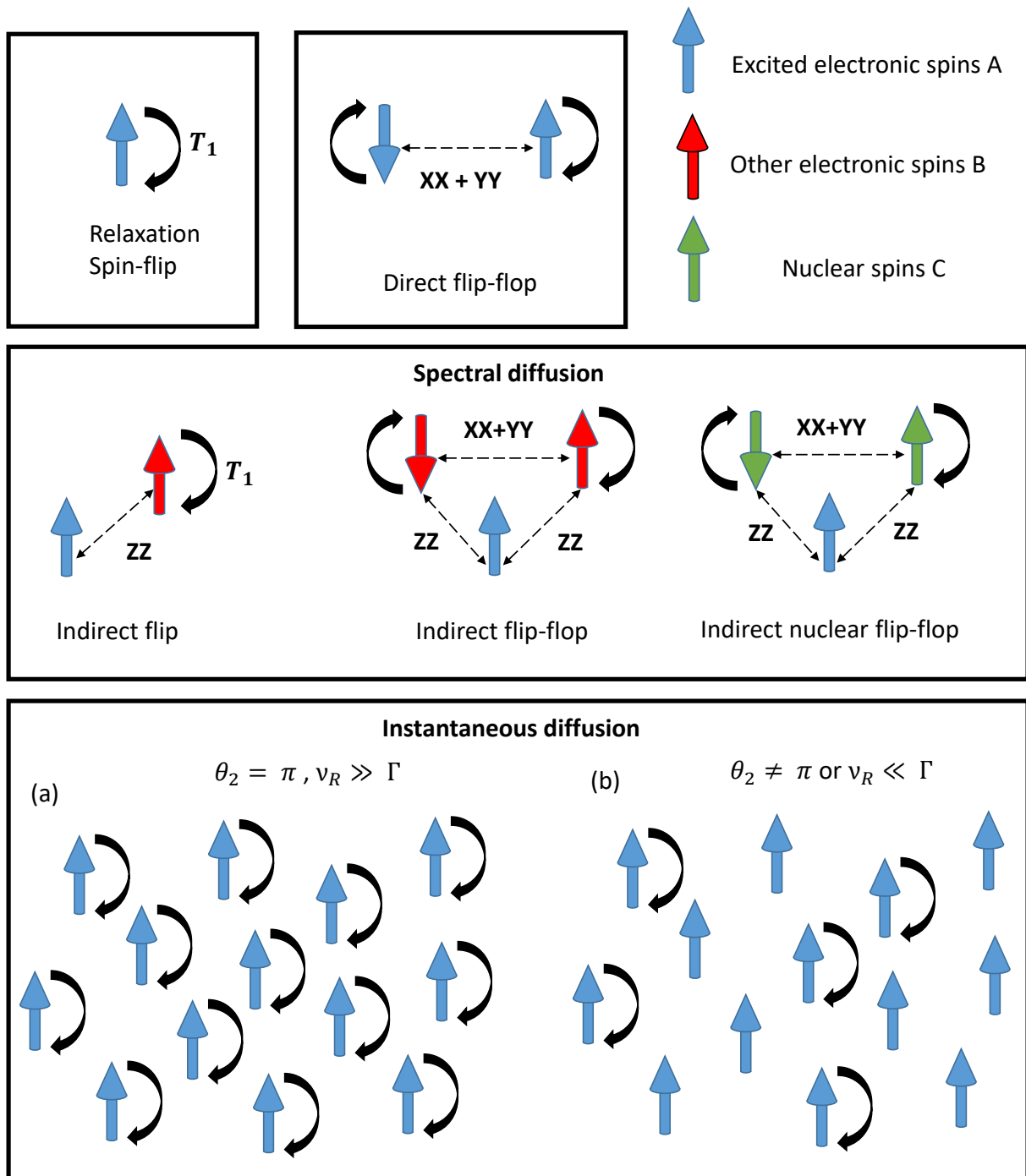


FIGURE 3.7 – Schémas représentant les quatre mécanismes de décohérence principaux : la relaxation, le flip-flop direct, la diffusion spectrale et la diffusion instantanée. La limite ultime du temps de cohérence est donnée par le double du temps de relaxation T_1 . Tous les autres mécanismes de décohérence ont pour origine l'interaction dipolaire. Les spins interagissent entre eux via leur composante longitudinale (interaction ZZ) ou via leur composante transversale (interaction $XX + YY$). La diffusion instantanée intervient durant un pulse de refocalisation, on crée un déphasage en inversant brutalement le champ magnétique local. Ce déphasage est proportionnel à la quantité de spins inversés (a) si le pulse est à haute puissance tous les spins flippent, le déphasage est maximal (b) à faible puissance une partie des spins seulement a flippé, le déphasage est réduit.

3.8. La RPE impulsionnelle

Hu et Hartmann unifient les différentes théories en créant le modèle uncorrelated sudden-jump [99]. Le modèle uncorrelated sudden-jump est basé sur les hypothèses suivantes :

- Les spins sont répartis aléatoirement
- Les spins excités A n'interagissent pas entre eux
- Les spins B et C "flippent" spontanément avec un taux de relaxation R, cela perturbe le champ magnétique local des spins A
- Les spins sont considérés comme des spins 1/2

Ce modèle est assez efficace pour décrire la diffusion spectrale lorsqu'elle provient majoritairement des flips des spins B. Cependant ce modèle doit être corrigé si on souhaite prendre en compte le taux de flip-flop ou des spins B de nature différente. La diffusion spectrale est visible à travers la décroissance de l'écho de Hahn et de l'écho stimulé. A partir des hypothèses du modèle uncorrelated sudden-jump, Bai et Fayer calculent analytiquement la décroissance de ces échos dans un bain de spins B avec un taux de relaxation R [100].

$$V_{2p}(\tau) = V_0 \exp \left(-2\pi\tau\Gamma_{0,SD} - \pi\frac{\Gamma_{SD}}{2}R\tau^2 \right) \quad (3.57)$$

$$V_{3p}(T_W, \tau) = V_0 \exp(-T_W/T_1) \exp \left(-2\pi\tau \left[\Gamma_{0,SD} + \frac{\Gamma_{SD}}{2} (R\tau + 1 - e^{-RT_W}) \right] \right) \quad (3.58)$$

$\Gamma_{0,SD}$ est la largeur de raie en l'absence de diffusion spectrale mais inclut d'autres mécanismes de décohérence comme la diffusion instantanée. La largeur de raie de diffusion spectrale Γ_{SD} peut être calculée à partir de la largeur dipolaire Γ_{d-d} par l'équation (3.59) :

$$\Gamma_{SD} = \Gamma_{d-d} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{g\mu_B B_0}{2k_B T} \right) \quad (3.59)$$

$$\pi\Gamma_{d-d} = \frac{2\pi\mu_0\mu_B^2 g^2}{9\sqrt{3}\hbar} \quad (3.60)$$

Si il existe plusieurs contributions à la diffusion spectrale, par exemple plusieurs sites des spins ou des spins nucléaires, le déphasage total engendré par la diffusion spectrale est $\Gamma_{\phi,tot} = \sum_i \frac{\Gamma_{SD,i} R_i}{2}$.

3.8 La RPE impulsionnelle

La résonance paramagnétique en régime pulsé permet d'observer l'évolution de l'aimantation avant la relaxation des spins. Pour cela on se place à champ et fréquence fixés et on va mettre l'aimantation de notre système hors équilibre par des impulsions de durée t_p . Nous avons vu dans la partie 3.1 que les spins précessent autour du champ statique H_0 à la vitesse angulaire ω_0 appelée pulsation de Larmor. Pour s'affranchir du mouvement de précession et simplifier le mouvement de l'aimantation on change de référentiel. On passe du référentiel du laboratoire à un référentiel tournant tournant à la vitesse angulaire ω ou rotating frame (RF) par une transformation unitaire $\hat{U} = e^{i\omega S_z t}$. Cette transformation est détaillée en annexe B.1. On obtient alors l'hamiltonien indépendant du temps (3.62) où $\Delta = g\mu_B(H_0 - H)/\hbar$ est le detuning en champ et h_{mw} est le champ micro-onde appliqué suivant x. Lorsque $\Delta = 0$ notre système est parfaitement à la résonance.

$$\mathcal{H}_{Lab} = \omega_0 S_z + \frac{g\mu_B h_{mw}}{\hbar} S_x \cos \omega t \quad (3.61)$$

3.8. La RPE impulsionnelle

$$\mathcal{H}_{RF} = \Delta S_z + \frac{g\mu_B h_{mw}}{2\hbar} S_x \quad (3.62)$$

L'évolution de l'aimantation est donnée par l'opérateur unitaire $\hat{U}(t) = e^{-i\mathcal{H}_{RF}t}$. Par conséquent si notre système est parfaitement à la résonance ($\Delta = 0$), $U(t)$ revient à faire une rotation d'un angle θ autour de l'axe x donnée par la relation (3.63). L'équation (3.63) est le produit entre le champ micro-onde h_{mw} et la durée de l'impulsion t_p . Le champ micro-onde au carré h_{mw}^2 est proportionnel à la puissance de l'onde électromagnétique. Pour tourner l'aimantation d'un angle θ quelconque on peut soit faire un pulse très court à grande puissance (hard pulse : $g\mu_B h_{mw}/\hbar \gg \Delta$) soit un long pulse à faible puissance (soft pulse : $g\mu_B h_{mw}/\hbar \ll \Delta$). Bien que l'angle θ soit identique, un hard pulse excite entièrement les spins alors qu'un soft pulse ne va exciter qu'une portion de la raie RPE. La raison est qu'en augmentant la durée d'un pulse (espace temporel) on réduit la largeur d'excitation du pulse (espace fréquentielle).

$$\theta = \frac{g\mu_B h_{mw}}{2\hbar} t_p \quad (3.63)$$

L'angle θ est un paramètre important dans les séquences de RPE pulsée, généralement on utilise des pulses $\theta = \pi/2$ ou π . Une impulsion $\pi/2$ aussi appelée pulse de saturation permet de basculer l'ensemble des spins dans le plan transverse, on dit alors que le système est saturé car les populations de spins sont identiques sur les deux niveaux d'énergies (voir figure 3.8). Une impulsion π inverse les populations de spin entre les deux niveaux, la composante M_z à l'équilibre thermique est M_0 et après un pulse d'inversion $M_z = -M_0$.

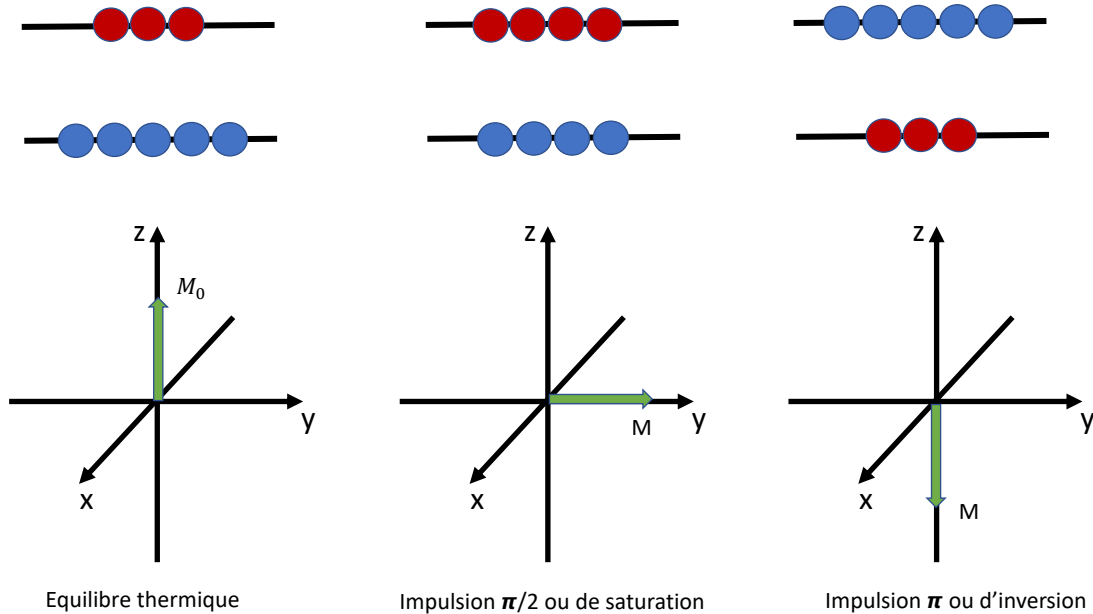


FIGURE 3.8 – Représentation de l'aimantation d'un ensemble de spin 1/2 dans le référentiel tournant.

Après une impulsion quelconque l'aimantation est hors équilibre alors la composante M_z (parallèle au champ statique H_0) revient à l'équilibre suivant le temps de relaxation longitudinal T_1 . Les composantes transverse de l'aimantation décroissent suivant le temps

3.8.1. Free Induction Decay (FID)

de relaxation T_2 appelé temps de cohérence. Les origines de ces temps de relaxation sont abordées avec précision dans les parties 3.6 et 3.7.

Dans la suite nous présentons quelques séquences d'impulsions que nous avons simulées en langage Python dans un but pédagogique. Ces simulations permettent de calculer l'évolution de l'aimantation pendant et après une séquence d'impulsions. Nous avons utilisé le formalisme de l'opérateur densité dans l'espace de Liouville [101; 102] afin de prendre en compte les temps de relaxation. Les programmes en langage Python sont également mis à disposition en annexe B.2.

3.8.1 Free Induction Decay (FID)

Lorsqu'on applique un pulse $\pi/2$, aussi appelé pulse de saturation, l'aimantation de notre système dans le plan transverse (xy) est hors équilibre. On appelle mouvement de précession libre ou Free Induction Decay (FID) le retour à l'équilibre de la composante transverse de l'aimantation M_x ou M_y . Dans le référentiel tournant cette décroissance est une loi exponentielle (3.64) avec un temps caractéristique T_2^* .

$$M_x(t) = M_0 e^{-t/T_2^*} \quad (3.64)$$

Le temps T_2^* est directement lié à la largeur de raie RPE Γ par $\Gamma = \frac{2}{\pi T_2^*}$. Si la raie est parfaitement homogène alors $T_2^* = T_2$ le temps de relaxation spin-spin. Dans le cas contraire $T_2^* < T_2$ à cause de l'inhomogénéité de la raie. Les spins précessent alors à des fréquences différentes et le paquet de spin se défocalise comme représenté sur la figure 3.9.

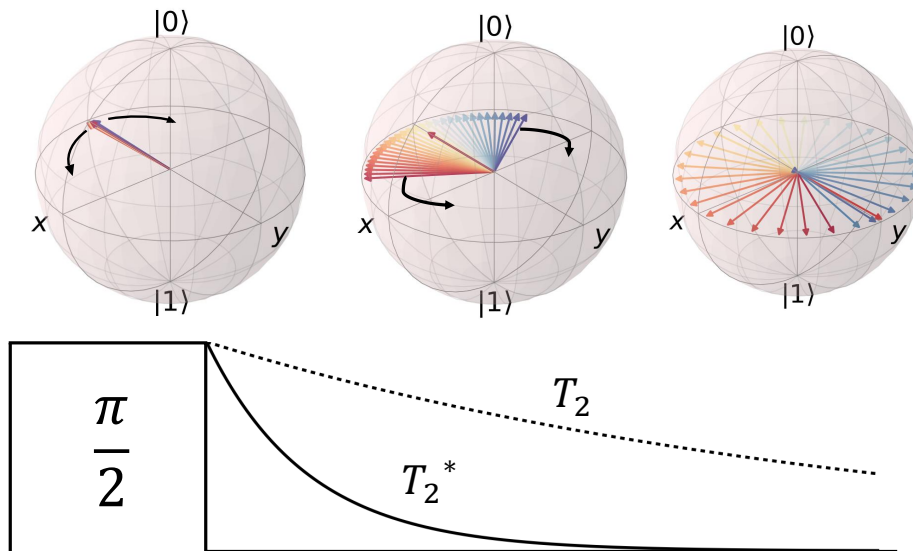


FIGURE 3.9 – Séquence générant une FID et représentation de l'aimantation dans la sphère de Bloch après le pulse $\pi/2$

Dans la réalité le pulse $\pi/2$ n'excite pas nécessairement l'ensemble des spins composant la raie. La figure 3.10 montre l'effet d'un pulse sélectif sur la forme de la FID et largeur de effectivement excitée. Un pulse court et de grande puissance (soft pulse) excite entièrement la raie de largeur $\Gamma = 2.5$ MHz et la FID décroît sur $T_2^* = 130$ ns. Un pulse long et de faible puissance est qualifié de pulse sélectif, l'aimantation $M_y(t)$ résultante est composée de plusieurs FID dont une correspondante à la portion de raie excitée.

3.8.2. Echo de Hahn (2 pulses)

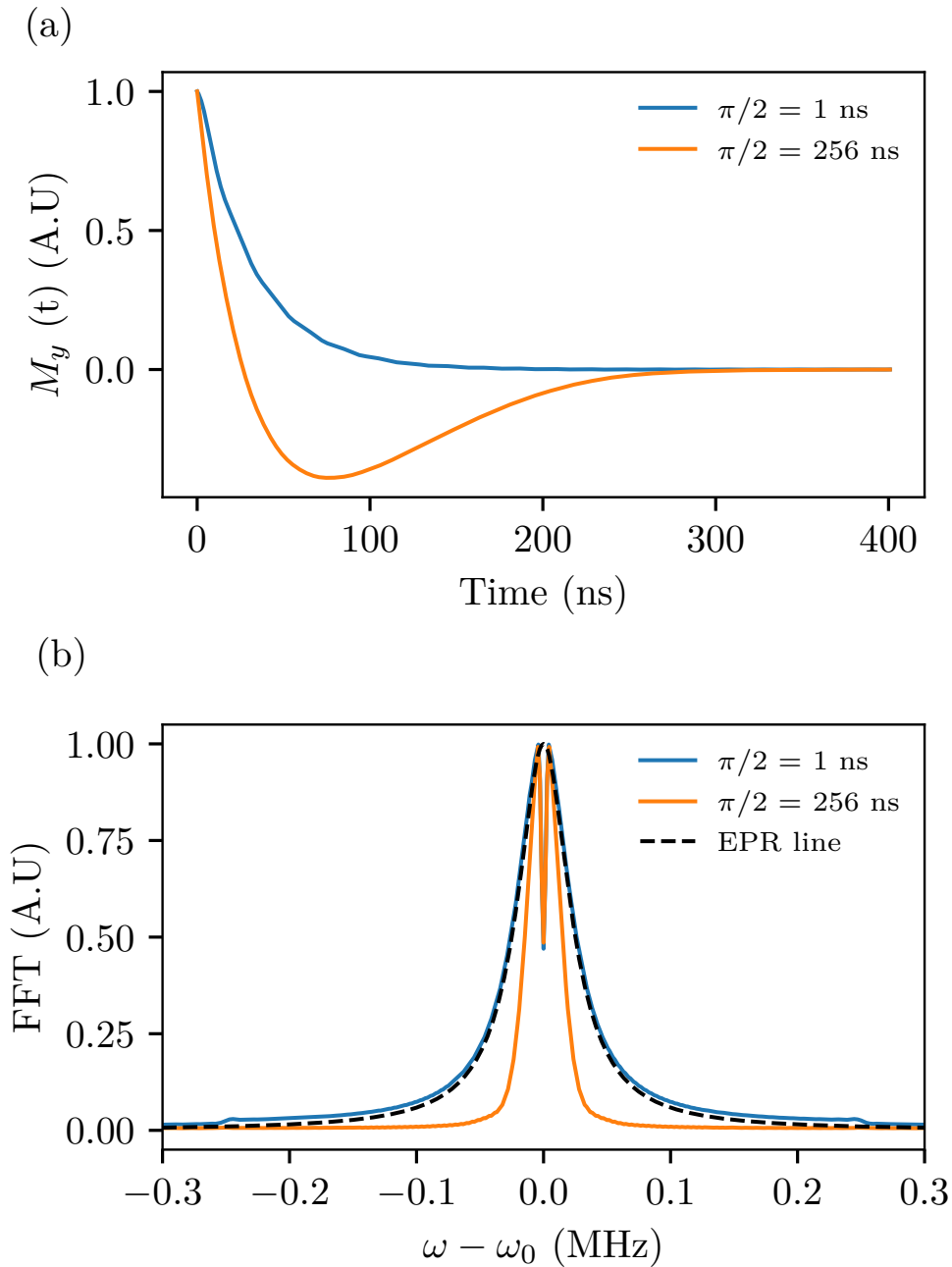


FIGURE 3.10 – (a) Evolution de l'aimantation suivant l'axe y pour un pulse $\pi/2$ de 1 ns et 256 ns .(b) Partie réelle de la transformée de Fourier de $M_y(t)$ pour un pulse $\pi/2$ de 1 ns et 256 ns, dans les deux cas nous avons considéré une raie RPE de demi largeur à mi-hauteur $\Gamma = 2.5$ MHz.

3.8.2 Echo de Hahn (2 pulses)

Dans la plupart des systèmes étudiés en RPE pulsée les FID sont très courtes et sont masquées par le "temps mort" de 80 ns. En 1950, Hahn découvre que les paquets de spins constituant une raie inhomogène peuvent être refocalisés en ajoutant une seconde impulsion après un pulse $\pi/2$ et ainsi générer un écho de spin [103]. En 1958 Blume observe le premier écho de spin électronique en utilisant la méthode Hahn [104]. On appelle maintenant écho de Hahn le signal observé en faisant la séquence $\pi/2-\tau-\pi-\tau$. La refocalisation complète a lieu à 2τ i.e le maximum de l'écho de spin. Cette séquence est utilisée soit pour

3.8.3. Nutation ou oscillations de Rabi

créer un écho qui servira de sonde soit pour mesurer le temps de cohérence en supprimant l'effet de l'inhomogénéité de la raie. L'écho de Hahn décroît exponentiellement (3.65) en incrémentant le temps τ en l'absence de phénomène de diffusion.

$$M_x(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (3.65)$$

La figure 3.12 montre que la durée des pulses joue un rôle sur la largeur et la forme de l'écho de Hahn. En effet l'écho est un signal temporel lié à la largeur d'excitation de la raie par une transformation de Fourier, ainsi plus le pulse est sélectif plus l'écho s'élargit.

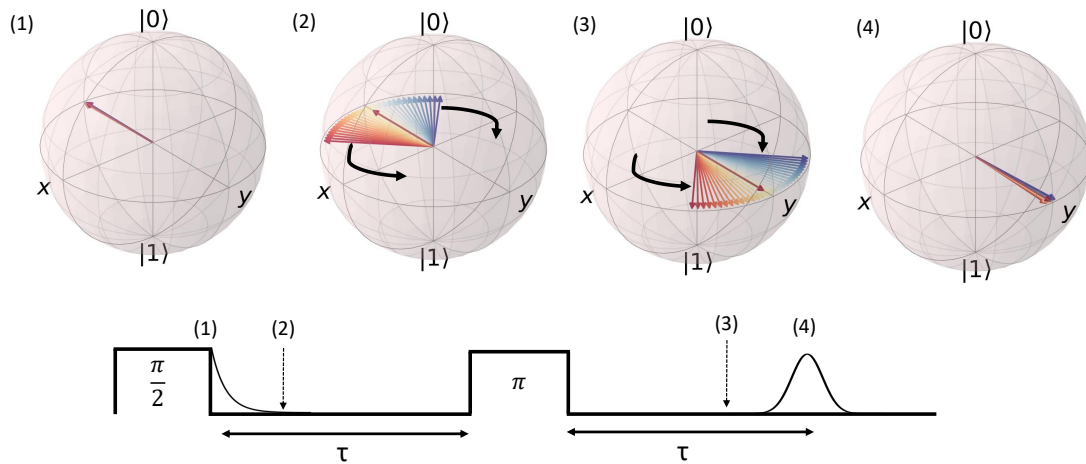


FIGURE 3.11 – Séquence de l'écho de Hahn et évolution de l'aimantation dans la sphère de Bloch durant la séquence.

3.8.3 Nutation ou oscillations de Rabi

En 1938 Isidor Rabi observe pour la première fois une oscillation entre deux niveaux d'énergie en réalisant une expérience de résonance magnétique sur un jet atomique [105]. Il identifie cette oscillation comme la solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un système à deux niveaux. On peut observer cette oscillation de manière collective par la nutation, c'est à dire en inversant des populations de spins de manière cohérente. La première observation de nutation en résonance magnétique remonte à 1949 lorsque Torrey mesura directement l'oscillation d'une FID sur un système de spins nucléaires [106]. Pour observer cela il suffit d'appliquer seulement un pulse long $P(t)$ suivant l'axe x et mesurer $S_y(t)$ par la FID ou $S_z(t)$ en générant un écho de spin. Dans le référentiel tournant l'évolution du système est décrite par (3.62) et pour un spin 1/2 on montre directement la relation (3.66). L'aimantation va tourner autour de l'axe x à une vitesse ω_R appelée pulsation de Rabi, elle est proportionnelle au champ micro-onde h_{mw} . Γ_R est appelé amortissement de Rabi, il dépend du temps de cohérence T_2 et de l'inhomogénéité

3.8.4. Echo stimulé (3 pulses)

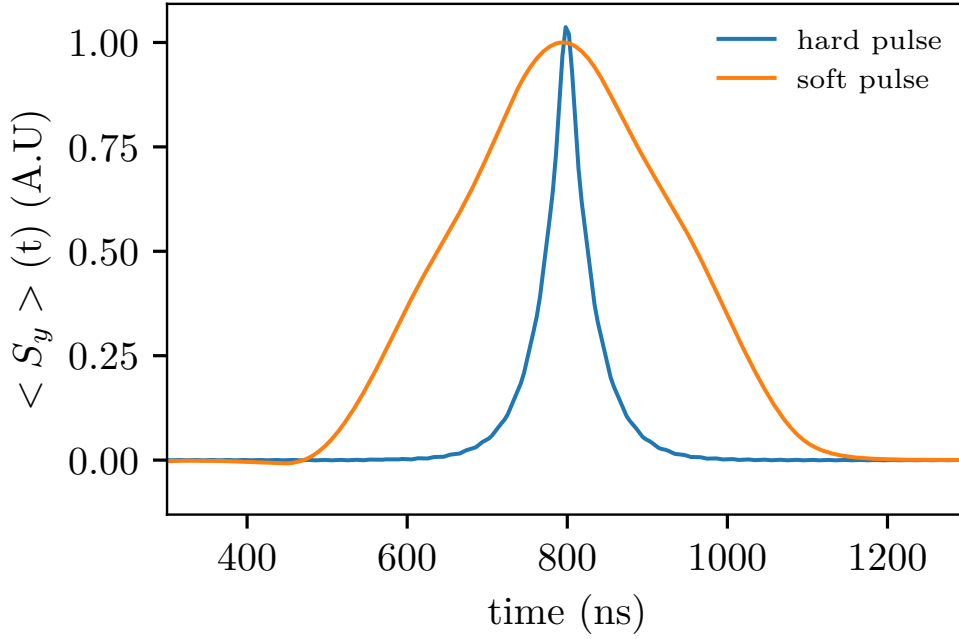


FIGURE 3.12 – *Echo de Hahn à $t = 2\tau$ suivant y pour un hard pulse et un soft pulse.*

du champ micro-onde principalement.

$$\omega_R = \frac{g\mu_B h_{mw}}{\hbar} \quad (3.66)$$

$$M_z(t) = M_0 e^{-\Gamma_R t} \cos(2\pi\nu_R t) \quad (3.67)$$

La figure 3.13 montre l'évolution de l'aimantation dans la sphère de Bloch pendant le long P(t). Le paquet de spins tourne autour de l'axe x dans le référentiel tournant et se défocalise également durant le pulse en raison de l'inhomogénéité du champ magnétique. Avec la FID ou l'écho de spin on mesure respectivement la projection suivant y ou z qui est une oscillation amortie à la pulsation ω_R . Nous avons simulé l'effet de l'inhomogénéité du champ micro-onde sur l'amortissement des oscillations, les résultats sont montrés sur la figure 3.14. En l'absence d'inhomogénéité (figure 3.14.(a)) les oscillations de Rabi s'amortissent suivant le temps de cohérence T_2 alors qu'avec une inhomogénéité de 10 % sur le champ micro-onde h_{mw} (figure 3.14.(b)) elles s'amortissent bien plus rapidement. La nutation est une mesure très utile à réaliser de manière générale car le premier P(t) est sélectif en fréquence de résonance. On peut ainsi discriminer des espèces avec des dynamiques différentes dans une raie RPE étudiée. Nous avons présenté ici la séquence la plus élémentaire pour générer des oscillations de Rabi. Mais il existe d'autres méthodes plus élaborées comme la séquence PEANUT (Phase inverted echo-amplitude detected nutation) qui permet de limiter l'effet de l'inhomogénéité du champ micro-onde grâce à l'utilisation d'un écho rotatoire [101; 107].

3.8.4 Echo stimulé (3 pulses)

Les échos stimulés apparaissent dans de nombreuses séquences en RPE pulsée mais nous nous limiterons ici à la séquence la plus basique constituée de trois pulses $\pi/2$. En 1950 Hahn montre qu'après la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2$ on peut générer plusieurs autres échos

3.8.4. Echo stimulé (3 pulses)

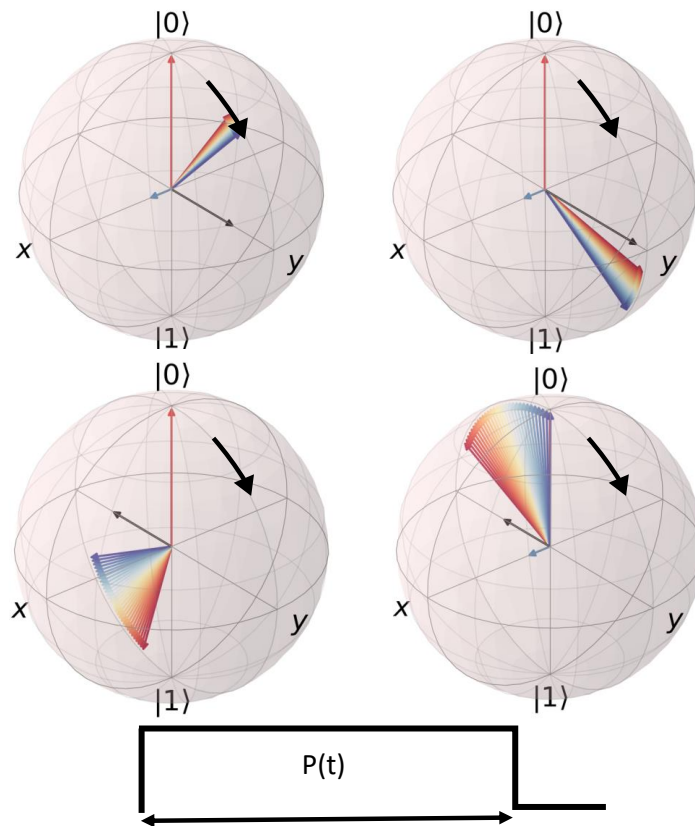


FIGURE 3.13 – Représentation de l'aimantation dans la sphère de Bloch durant un pulse de durée $P(t)$. La flèche noire représente la rotation autour de l'axe x .

dont un écho dit stimulé [103] en appliquant un troisième pulse $\pi/2$. Au total cinq échos peuvent être créés avec cette séquence : trois échos primaires PE_{12} , PE_{23} et PE_{13} , un écho refocalisé RE et un écho stimulé SE. Afin de comprendre la formation de tous ces échos nous abordons la notion de chemin de transfert de cohérence.

Chemin de transfert de cohérence :

Pour un spin $1/2$ il existe trois états de cohérence possibles $p = \{-1, 0, 1\}$. Les spins dans la direction du champ magnétique z sont dans l'état de cohérence $p = 0$, la composante longitudinale de l'aimantation. Les deux états de cohérence $p = \pm 1$ sont formés par les composantes transverses de l'aimantation, on choisit de mesurer l'état de cohérence $p = -1$ correspondant à la projection suivant S_y . Une impulsion $\pi/2$ fait passer l'état de cohérence de $p = 0$ à $p = \pm 1$ ou de $p = \pm 1$ à $p = 0$ et une impulsion π permet de changer l'état de cohérence p en $-p$. Un chemin de cohérence produit aux conditions suivantes : $p = 0$ à l'équilibre thermique, $|p| = 1$ lors de la détection et p doit avoir un signe opposé entre les périodes de défocalisation et refocalisation. En résumé pour un spin $1/2$, les chemins de transfert de cohérence donnent $\Delta p = \pm 1$.

La figure 3.15 montrent les 5 chemins de cohérence donnant lieu à des échos, ils vérifient tous les conditions évoquées précédemment. Chaque paire de pulse $\pi/2$ génère un écho primaire ou écho de Hahn, les couples de pulses (P_1, P_2) , (P_2, P_3) et (P_1, P_3) forment respectivement PE_{12} à 2τ , PE_{23} à $2T_W + \tau$ et PE_{13} à $2T_W + 2\tau$. Dans cette séquence, les échos primaires ne présentent pas d'avantage particulier. Le premier PE_{12} n'est pas exploitable car il se forme généralement entre le deuxième et le troisième pulse, et PE_{23}

3.8.4. Echo stimulé (3 pulses)

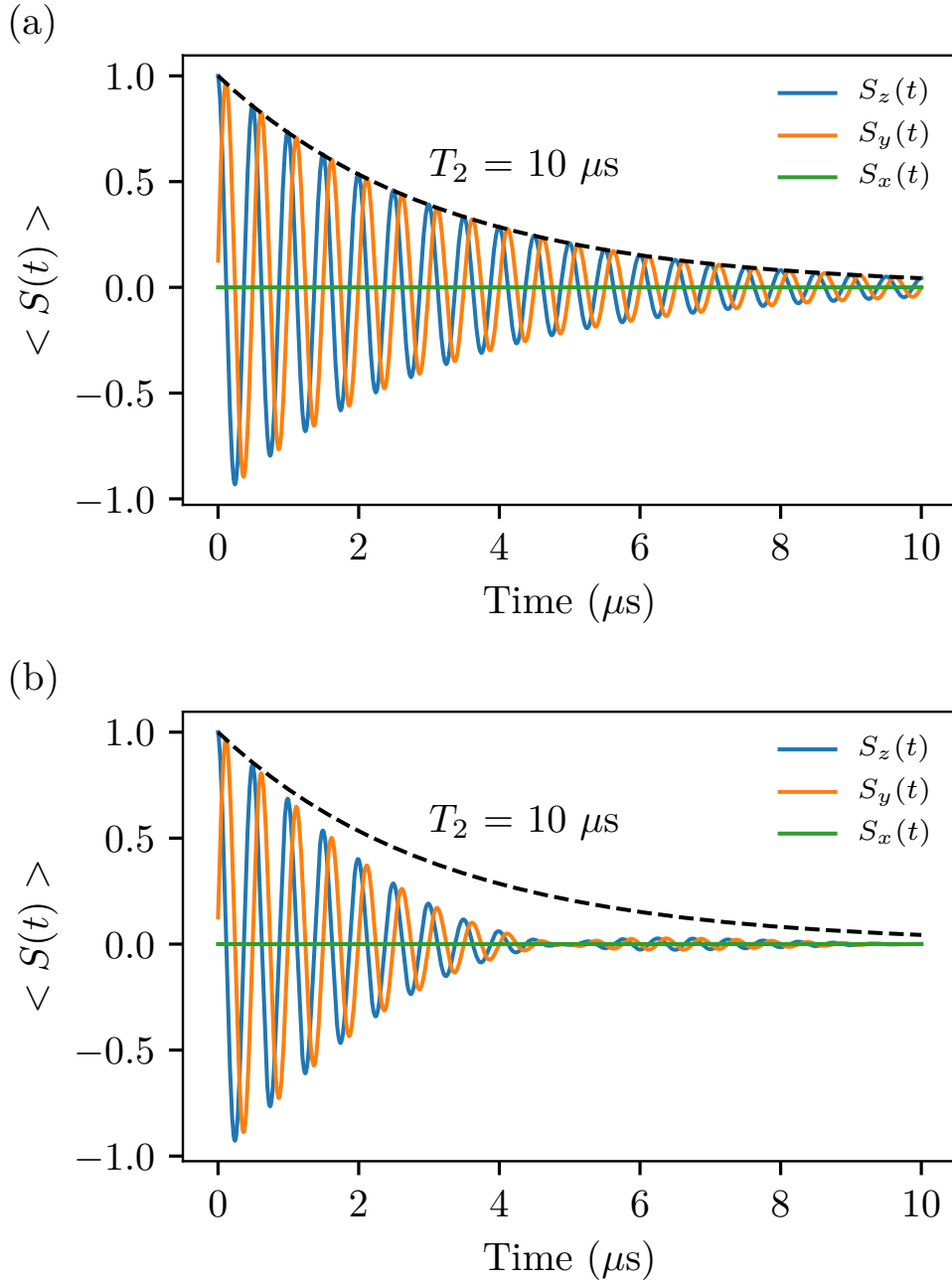


FIGURE 3.14 – Evolution de l'aimantation durant un pulse de nutation sans (a) et avec (b) une inhomogénéité de champ micro-onde $h_{mw} // x$.

et PE_{13} décroît suivant le temps de cohérence T_2 . Sur la figure 3.16 nous avons calculé l'évolution de la composante $\langle S_y(t) \rangle$ de l'aimantation dans le cas de pulses sélectifs (en orange) et non sélectifs (en bleu). Dans le cas de pulses sélectifs (soft pulse) tous les échos apparaissent alors pour des pulses non sélectifs (hard pulse) l'écho primaire PE_{23} disparaît. Ce résultat est prévisible en examinant avec attention son chemin de cohérence (figure 3.15). Pour former cet écho il est nécessaire qu'une partie des spins soit dans l'état de cohérence $p = 0$ avant le deuxième pulse $\pi/2$, or cette condition ne peut être respectée dans le cas de pulse non sélectif.

Expérimentalement, on peut sélectionner uniquement l'écho stimulé en réalisant un cyclage de phase. Cela consiste à répéter plusieurs fois une séquence en changeant la

3.8.4. Echo stimulé (3 pulses)

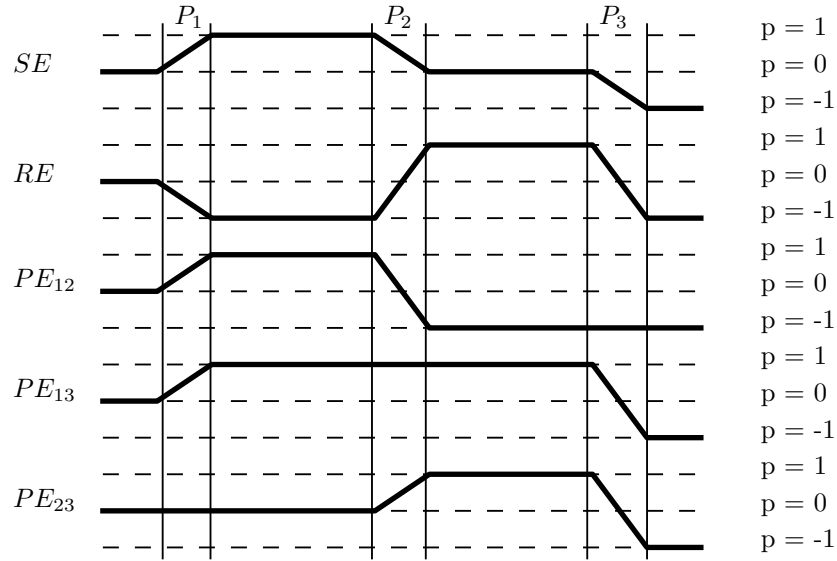


FIGURE 3.15 – Chemin de transfert de cohérence des 5 échos générés par la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\pi/2$

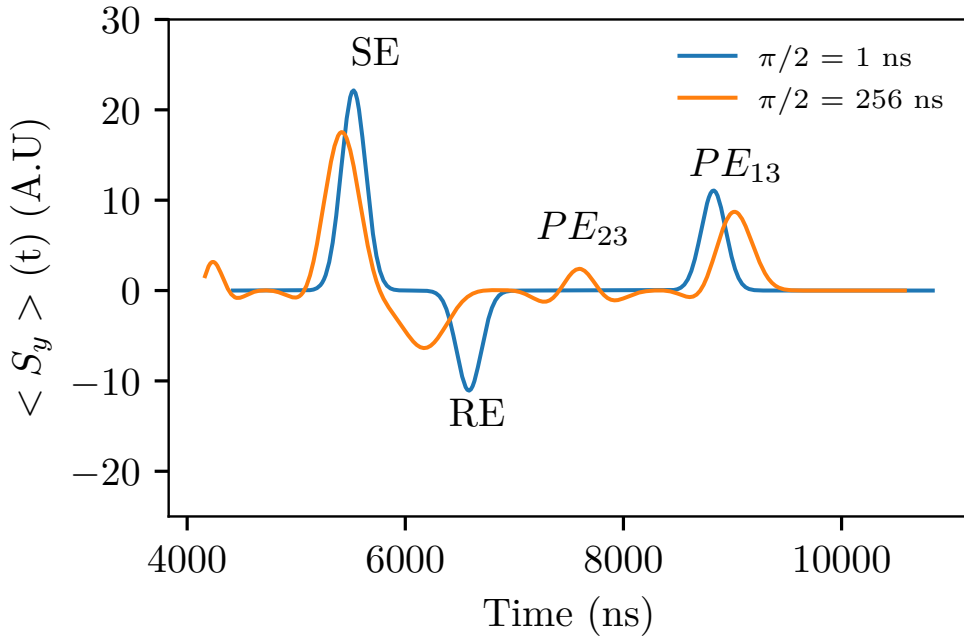


FIGURE 3.16 – Echos de spin générés par la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\tau$ pour des hard pulses (bleu) et soft pulses (orange) pour $\tau = 1120\text{ ns}$ et $T_W = 3300\text{ ns}$. Dans l'ordre : écho stimulé (SE) à $2\tau + T_W$, écho refocalisé (RE) à $2T_W$ et deux échos primaires PE_{23} à $2T_W + \tau$ et PE_{13} à $2T_W + 2\tau$. Le premier écho primaire PE_{12} n'est pas montré, il apparaît entre le deuxième et troisième pulse.

phase de certains pulses, les signaux mesurés après chaque séquence sont sommés et le résultat donne le ou les seuls échos souhaités. Le tableau 3.1 indique le cyclage de phase à utiliser pour sélectionner l'écho stimulé dans la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\pi/2$. Ce cyclage est relativement simple mais lorsque les séquences deviennent plus complexes il devient

3.8.5. Découplage dynamique

nécessaire d'utiliser les chemins de cohérence pour savoir quel cyclage de phase adopter [108].

$P_1(\pi/2)$	$P_2(\pi/2)$	$P_3(\pi/2)$	detection
x	x	x	y
-x	x	x	-y
x	-x	x	-y
-x	-x	x	y

TABLE 3.1 – Cyclage de phase utilisé pour sélectionner l'écho stimulé dans la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\pi/2$

Parallèlement, il est possible de sélectionner les chemins de cohérence par le calcul en projetant la matrice densité sur un état de cohérence souhaité. Nous avons employé cette méthode pour sélectionner le chemin de cohérence de l'écho stimulé, l'évolution de l'aimantation dans la sphère de Bloch est présentée sur la figure 3.17. Après le premier pulse $\pi/2$ l'aimantation est basculée dans le plan transverse, le paquet de spins se défocalisent suivant le temps T_2^* , cela génère une FID. Les spins restent dans l'état de cohérence $p = 1$ pendant une durée τ puis un second pulse $\pi/2$ est appliqué. L'ensemble des spins se trouve alors dans le plan (yz) dont nous ne gardons que la composante z ($p = 0$). Pendant le temps T_W la composante z de l'aimantation revient à l'équilibre en un temps T_1 . Un troisième pulse $\pi/2$ place les spins dans le plan transverse et les paquets de spins +y et -y commencent à se défocaliser. Le paquet de spin suivant +y ($p = -1$) se défocalisent plus rapidement que les spins du paquet +y si bien qu'au bout d'un temps τ l'ensemble des spins se refocalisent. Finalement l'écho stimulé est créé à $t = 2\tau + T_W$.

On utilise souvent l'écho stimulé en mesurant sa décroissance en fonction du temps T_W . Cette dernière présente l'avantage de ne pas être limitée par le temps de cohérence mais par le temps de relaxation spin-réseau T_1 . Cependant entre le premier et le deuxième pulse le système évolue librement pendant le temps τ et subit des déphasages engendrés par des interactions entre spins électroniques et avec des spins nucléaires environnants. Ceci perturbe la décroissance de l'écho stimulé. Ce défaut est parfois intéressant car l'écho stimulé peut servir à faire de la spectroscopie hyperfine ESEEM ou à étudier la diffusion de spin (voir partie 3.7.5).

3.8.5 Découplage dynamique

La valeur du temps de cohérence T_2 est très dépendante de la méthode de mesure à cause notamment à cause des phénomènes de diffusion de spin. Il arrive fréquemment que le T_2 mesuré par la séquence de Hahn soit affecté par la diffusion spectrale. On utilise des séquences de découplage dynamique pour limiter son impact. Les premières séquences de découplage dynamique et les plus connues sont les séquences Carr-Purcell (CP) [109] et Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [110]. L'idée derrière le découplage dynamique est de raccourcir la durée 2τ pendant laquelle le système évolue librement et va donc accumuler un déphasage causé par la diffusion spectrale. Pour cela on va refocaliser un grand nombre de fois le paquet de spins par des pulses π au lieu d'augmenter le temps τ . La figure 3.18 décrit la séquence de découplage dynamique CPMG. Historiquement Carr et Purcell ont développé la première séquence de découplage dynamique (CP) constitué d'un premier pulse $\pi/2$ suivant l'axe x, une durée τ et ensuite un grand nombre de pulses π aussi suivant x et espacés par 2τ . Cette séquence permettait bien de limiter les effets

3.8.6. Mesure de T_1

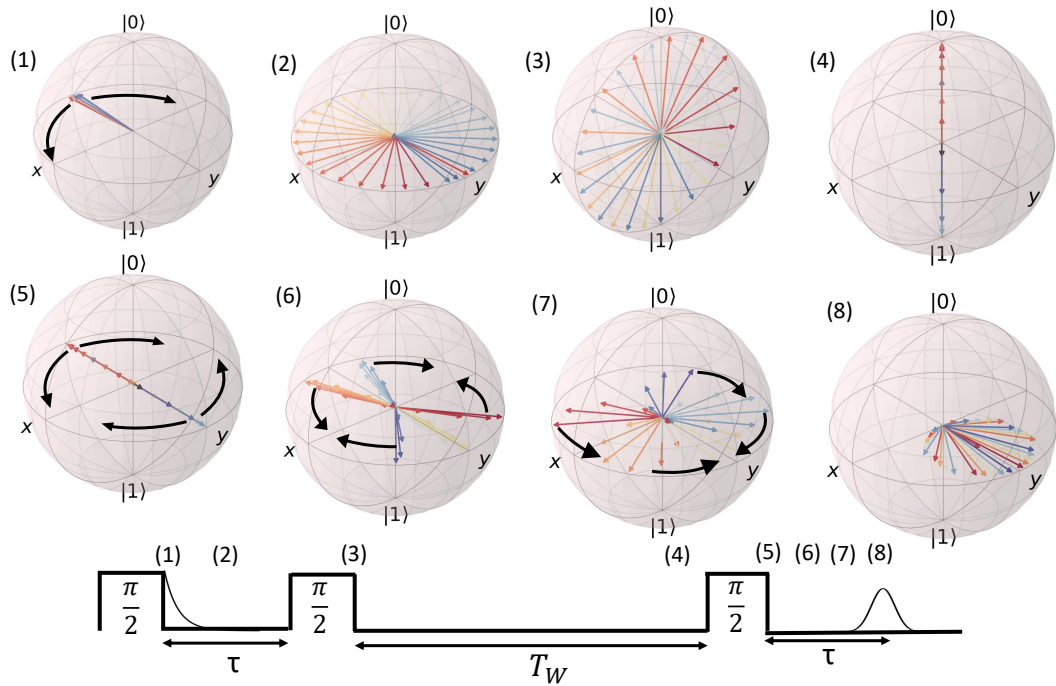


FIGURE 3.17 – Description de la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\pi/2$ permettant de générer un écho stimulé noté SE. Par souci de clarté nous avons représenté uniquement les paquets de spins participant à la formation de l'écho stimulé en sélectionnant ce chemin de transfert de cohérence. (1) Après un pulse $\pi/2$ suivant l'axe x l'aimantation est basculée dans le plan transverse. (2) Les spins se défocalisent si on attend un temps $\tau > T_2^*$. (3) Un second pulse $\pi/2$ a été appliqué suivant l'axe x , les spins sont basculés dans le plan (yz) . (4) Pendant le temps T_W les spins perdent leur cohérence en un temps T_2 et seul la composante suivant z est conservée, elle revient à l'équilibre en un temps T_1 . (5) A $T_W + \tau$ le troisième pulse $\pi/2$ est appliqué suivant l'axe x , la composante z est basculée dans le plan transverse. (6,7) Les deux paquets de spins suivant $+y$ et $-y$ se défocalisent dans des sens opposés, cependant les spins $-y$ se déplacent plus rapidement que les spins $+y$ dans le référentiel tournant car ils précessent à des fréquences plus éloignés de ω_0 . (8) Les spins $-y$ finissent rattraper les spins $+y$ si bien qu'à $T_W + 2\tau$ tous les spins se refocalisent pour former l'écho stimulé.

de la diffusion spectrale mais avait l'inconvénient d'être très sensible aux erreurs sur les pulses. En 1958 Meiboom et Gill résolvent ce problème en remarquant que lorsque les pulses π sont déphasés de $\pi/2$ par rapport au premier pulse les erreurs sont compensées et le temps de cohérence mesuré est plus long. Il existe maintenant un grand nombre de séquences de découplage dynamique bien plus complexes et performantes. On peut citer par exemple les séquences XY-n, UDD_n , CDD_n [111].

3.8.6 Mesure de T_1

Nous présentons ici les trois séquences les plus couramment utilisées et les plus efficaces pour mesurer le temps de relaxation longitudinale T_1 . A l'équilibre thermodynamique la composante de l'aimantation suivant z $M_z(0) = M_0$. En plaçant le système hors équilibre

3.8.6. Mesure de T_1

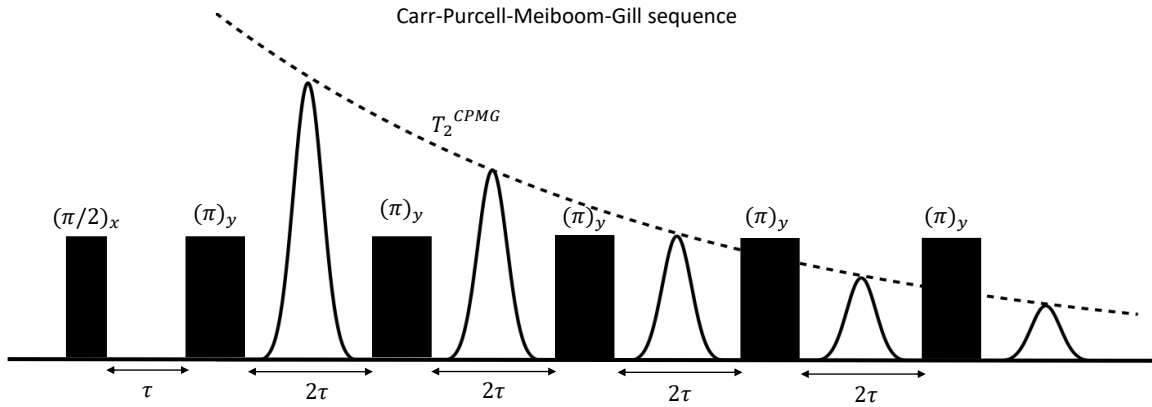


FIGURE 3.18 – Séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

par un pulse de saturation ou d'inversion par exemple l'aimantation $M_z(t)$ retourne à sa valeur d'équilibre suivant le temps T_1 . L'équation (3.68) décrit le retour à l'équilibre exponentiel de $M_z(t)$ dans un cas idéal où il n'apparaît de phénomènes de diffusion et le système est parfaitement à l'équilibre avec un thermostat (voir 3.6).

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (3.68)$$

La séquence la plus répandue est inversion recovery ou inversion-récupération, elle consiste à inverser les populations de spin avec un pulse π , on attend un temps T et ensuite mesurer la composante $M_z(t)$ en générant soit une FID soit un écho. On répète la séquence en incrémentant le temps T afin d'observer le retour à l'équilibre. La valeur initiale de T doit être choisie plus grande que le temps de cohérence pour détruire les composantes transverse de l'aimantation. Outre sa simplicité, cette séquence a l'avantage d'être celle qui donne le meilleur rapport signal/bruit pour la mesure de T_1 .

La séquence inversion recovery a cependant des inconvénients. Dans le cas où la largeur d'excitation du pulse d'inversion est plus petite que la largeur de raie RPE les populations de spin ne sont pas totalement inversées. Dans ces conditions la diffusion de spin peut affecter le retour à l'équilibre et la valeur du T_1 [112; 101]. Pour palier à ce type de problèmes on utilise une autre méthode appelée saturation recovery dans laquelle on vient saturer les populations de spins au lieu de les inverser. La saturation peut s'effectuer par un long pulse ou par les répétitions de pulse π à l'issue desquels l'aimantation M_z est nulle. En incrémentant le temps T et en mesurant la composante M_z par un FID ou un écho (voir figure 3.19.(b) et 3.19.(c)), on observe le retour à l'équilibre suivant T_1 . La décroissance de l'écho stimulé permet également de mesurer le T_1 cependant cette méthode est très sensible à la diffusion spectrale, c'est pourquoi on l'emploie rarement pour mesurer le temps de relaxation T_1 .

3.8.6. Mesure de T_1

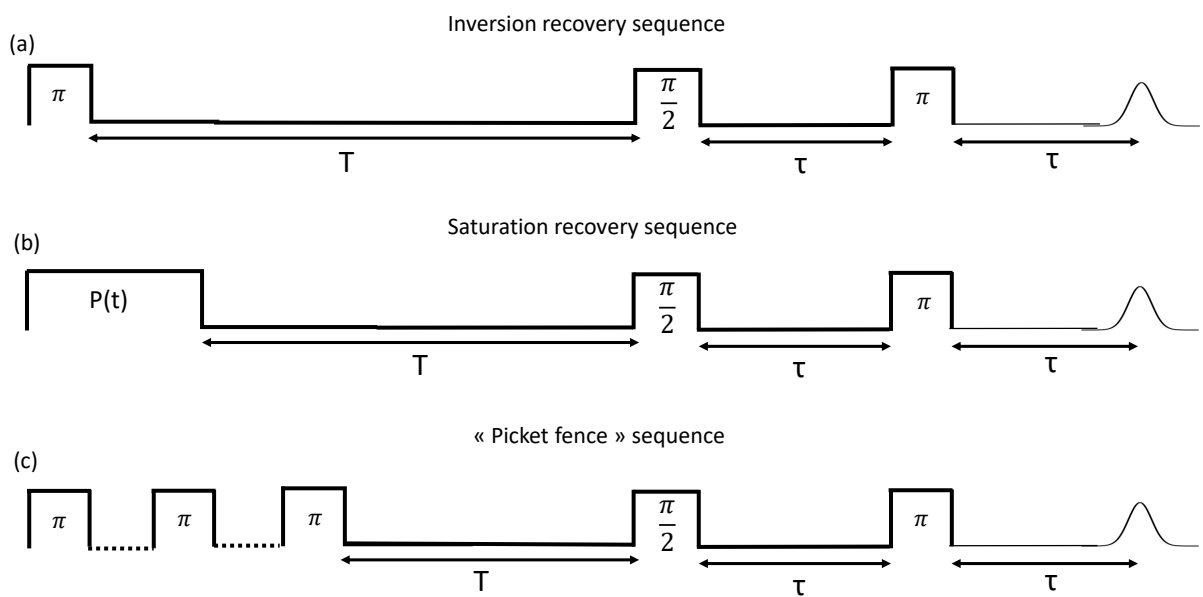


FIGURE 3.19 – (a) Séquence inversion recovery, on inverse les populations de spins par un pulse π , on attend un temps T et on génère un écho de spin. (b) Séquence saturation recovery, on sature les populations de spins par un long pulse de durée $P(t)$, on attend T et on génère un écho de spin. (c) Séquence picket fence, on sature les populations de spin en répétant rapidement des pulses π . Dans les trois cas on incrémente le temps T pour mesurer le retour à l'équilibre de l'aimantation qui donne accès au T_1

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé la théorie de la résonance paramagnétique sous différents aspects. D'un point de vue classique tout d'abord avec la précession de Larmor puis de manière quantique à travers l'effet Zeeman. Nous avons également vu comment les interactions entre les spins et leur environnement influencent les spectres RPE. Nous avons discuté en détails du régime transitoire de la RPE en présentant quelques séquences d'impulsions les plus courantes. Des simulations ont été réalisées en utilisant le formalisme de l'opérateur densité afin de calculer l'évolution de l'aimantation pendant les séquences de RPE. Ces simulations nous ont permis notamment d'expliquer les notions de base de la RPE pulsée comme la formation de FID ou des échos de spin. Le régime impulsif de la RPE donne accès à une multitude d'informations : temps de la relaxation T_1 , environnement nucléaire, concentrations en spins électroniques, ... Les explications détaillées sur la RPE vont nous permettre de mieux comprendre les résultats présentés dans le chapitre 5 et 6 qui portent respectivement sur l'étude de la transition de spin-Peierls et sur la relaxation et la décohérence des défauts dans les chaînes de spins (o-DMTTF₂X).

Chapitre 4

Techniques expérimentales

Sommaire

4.1	Présentation générale d'un spectromètre en bande X	74
4.2	Le régime impulsionnel	78
4.3	Préparation des échantillons	80
4.4	Contrôle de la température	82
4.5	Ajustement des spectres RPE	82
4.6	Calibration de la susceptibilité magnétique	83

4.1. Présentation générale d'un spectromètre en bande X

Ce chapitre a pour but de présenter l'instrumentation utilisée pendant la thèse : les spectromètres à résonance paramagnétique électronique. Le spectromètre RPE en onde continue a été utilisé afin de mesurer les différentes caractéristiques de composés à chaînes de spins $(o\text{-DMTTF})_2X$ comme le couplage d'échange, le facteur g ... Quant aux spectromètres RPE en onde pulsée nous les avons utilisés pour étudier la dynamique des défauts fortement corrélés, c'est à dire la relaxation et les sources de décohérence. Nous avons réalisé les mesures en onde continue sur le spectromètre Bruker EMX qui se trouve à l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence. Les mesures en régime impulsionnel ont été effectuées sur deux spectromètres commerciaux Bruker ELEXSYS E580, l'un est situé au laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des protéines (BIP) de Marseille et l'autre est situé au laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions la Réactivité et l'Environnement (LASIRE) à Lille.

4.1 Présentation générale d'un spectromètre en bande X

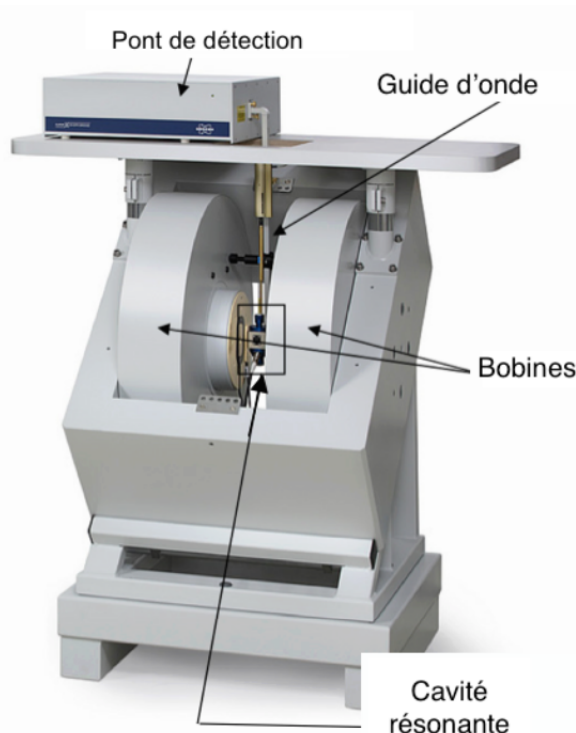


FIGURE 4.1 – *Spectromètre RPE en bande X*

La majorité des spectromètres RPE sont composés des éléments suivants : une source micro-onde, un guide d'onde, une cavité résonante, un électro-aimant et enfin un système de détection. Le spectromètre Bruker EMX fonctionne à fréquence fixe située entre 9.4 GHz et 10 GHz et le champ magnétique H_0 peut être balayé de -1.2 T à 1.2 T grâce aux bobines. Sur ce type de spectromètre on utilise une cavité résonante afin d'augmenter la sensibilité des mesures magnétiques. La figure 4.2 montre la géométrie de cavité résonante que nous avons utilisée sur le spectromètre en bande X. Ses dimensions sont de l'ordre de

4.1. Présentation générale d'un spectromètre en bande X

la longueur d'onde de l'onde électromagnétique (\sim cm). La cavité que nous avons utilisée possède un mode stationnaire noté TE_{102} dont la fréquence de résonance est 9.4 GHz. Au centre de la cavité la composante magnétique de l'onde est maximale alors que la composante électrique est nulle.

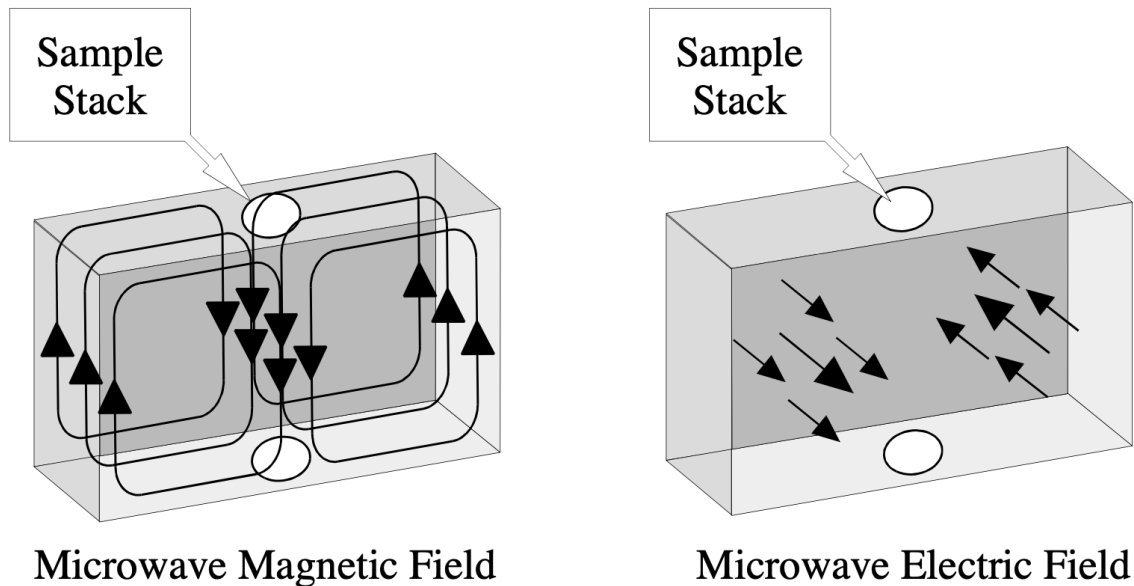


FIGURE 4.2 – Cavité rectangulaire en bande X. Sur la figure de gauche les flèches représentent les lignes de champ magnétique. Sur la figure de droite les flèches représentent le champ électrique.

Comme le montre la figure 4.3 la cavité résonante et le guide d'onde sont couplés par l'intermédiaire d'un iris qui joue le rôle d'adaptateur d'impédance. Le couplage est dit critique lorsque la cavité ne réfléchit plus du tout l'onde électromagnétique et une onde stationnaire est alors excitée. Sur le spectromètre que nous avons utilisé en bande X le couplage est assuré par un moteur ce qui permet un réglage très fin.

A la résonance de la cavité aucune micro-onde n'est réfléchi, l'énergie est donc emmagasinée par la cavité. La cavité est caractérisée par son facteur de qualité Q . Il correspond à l'efficacité de la cavité à stocker l'énergie électromagnétique. Plus le facteur de qualité est élevé plus la sensibilité du spectromètre est élevée. Le facteur de qualité s'exprime par la relation :

$$Q = \frac{\text{Energie absorbée par la cavité}}{\text{Energie dissipée par cycle}} = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu} \quad (4.1)$$

Dans cette équation l'énergie dissipée par cycle correspond à l'énergie perdue lors d'une période de l'onde électromagnétique. L'énergie est principalement perdue à cause des parois de la cavité dans lesquelles les micro-ondes génèrent des courants électriques et se dissipent sous forme de chaleur.

La cavité résonante peut être assimilée à un circuit RLC et dont la fréquence de résonance est définie par la relation suivante :

$$\omega_{res} = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad (4.2)$$

où R est la résistance, C est la capacité et L_0 est l'impédance. Lorsque la cavité est à vide

4.1. Présentation générale d'un spectromètre en bande X

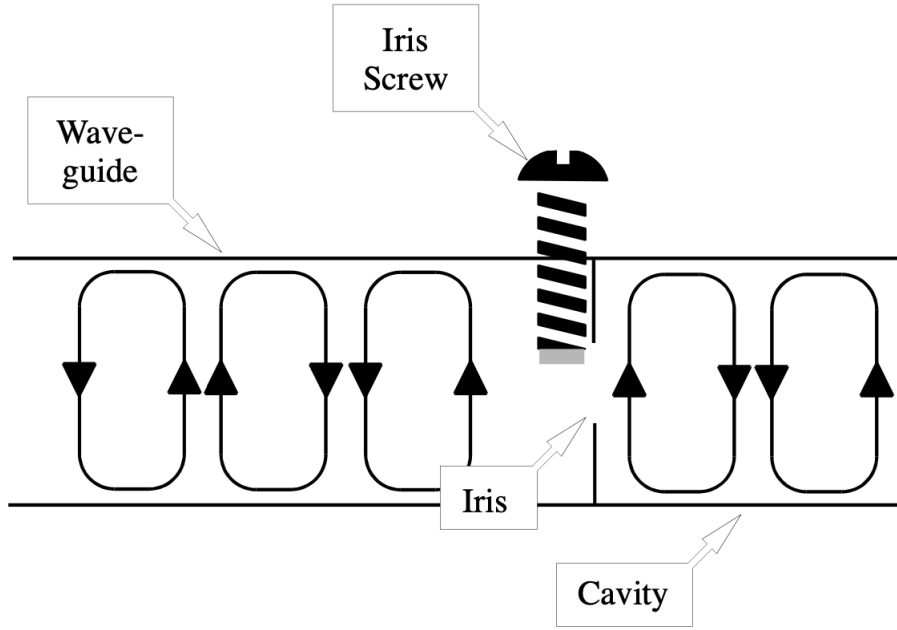


FIGURE 4.3 – Schéma de couplage entre le guide d'onde et la cavité.

son impédance vaut (4.3) :

$$Z(\omega) = R + jL_0\omega - j\frac{1}{C\omega} = R + jL_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega} \right) \quad (4.3)$$

Lorsque on place un échantillon au centre de la cavité et qu'on se trouve à la résonance $\omega = \omega_{res}$ il va absorber de l'énergie. La résonance de l'échantillon de susceptibilité magnétique $\chi = \chi' - j\chi''$ a pour effet de modifier l'impédance du circuit RLC qui devient :

$$Z(\omega) = R + jL_0\omega 4\pi\eta\chi' + jL_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega} \right) \quad (4.4)$$

Le terme η représente le taux de remplissage de l'échantillon. En remplaçant χ dans l'expression (4.4) il vient :

$$Z(\omega) = R + j \left[L_0\omega 4\pi\eta\chi' + L_0 \left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega} \right) \right] + L_0\omega 4\pi\eta\chi'' \quad (4.5)$$

L'équation (4.5) donne l'impédance totale du système cavité + échantillon. A la résonance la présence de l'échantillon ajoute un terme proportionnel à χ'' à l'impédance de la cavité et décale la fréquence de résonance de la cavité par un terme proportionnel à χ' . Ce décalage en fréquence de résonance engendre un déphasage ϕ dans le signal mesuré par rapport au signal de référence défini grâce au bras de référence. Le signal mesuré est alors la somme d'un signal d'absorption en phase $\chi''(\omega)$ et d'un signal de dispersion en déphasage $\chi'(\omega)$. Afin de mesurer uniquement le signal d'absorption il existe un système d'asservissement de la fréquence de la source micro-onde appelé Automatic Frequency Control (AFC). Ce dispositif permet de corriger la fréquence pendant la mesure.

La mesure du signal RPE est effectuée à l'aide d'un détecteur synchrone ou Lock-in. Le rapport signal/bruit peut être considérablement augmenté en modulant le champ statique

4.1. Présentation générale d'un spectromètre en bande X

H_0 avec une amplitude h_{mod} de l'ordre de quelques mT et à une fréquence de modulation $\nu_{mod} = 100$ kHz à l'aide de bobines de modulation. Le champ modulé h_{mod} vient s'ajouter au champ statique H_0 et cause une variation dans l'amplitude du signal d'absorption ΔI comme le montre la figure 4.4. La fréquence de modulation ν_{mod} est prise comme référence pour le détecteur synchrone pour mesurer la variation d'amplitude ΔI . Les modulations du signal d'absorption sont suffisamment pour considérer que le signal mesuré correspond à la dérivée du signal du signal d'absorption par rapport au champ magnétique H_0 :

$$\frac{\Delta I}{\Delta H_0} = \frac{dI}{dH_0} \quad (4.6)$$

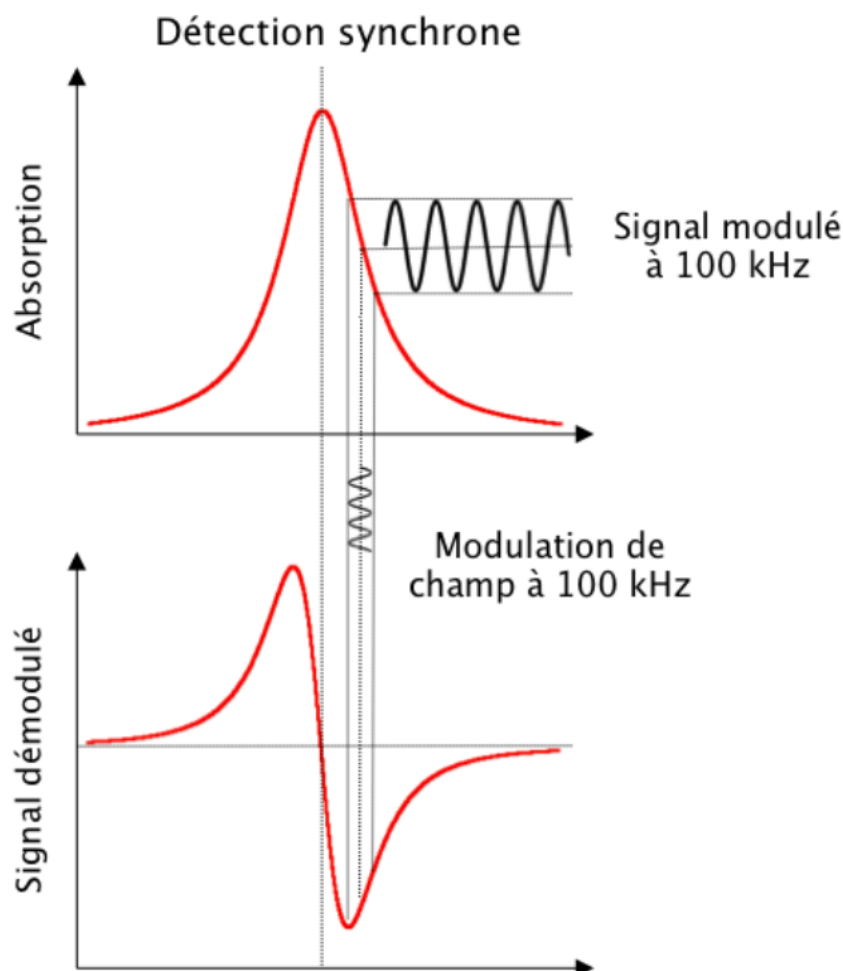


FIGURE 4.4 – Signal d'absorption détecté et effet du champ modulé de faible amplitude afin d'obtenir la dérivée de l'absorption.

La détection sur un spectromètre RPE conventionnel se fait via le pont de détection (voir figure 4.5) qui est composé de : une source micro-onde (A) qui émet des ondes électromagnétiques très intenses, ces OEM passent ensuite par un atténuateur variable (B) qui en réduit l'intensité. Le circulateur (C) permet d'envoyer les micro-ondes vers la cavité résonante (D). La cavité résonante absorbe une partie des OEM et en réfléchit l'autre partie. En repassant par le circulateur l'onde réfléchie ne va pas vers la source mais est dirigée vers la diode de détection (E). Cette diode est polarisée par le bras de référence (F) afin de pouvoir fonctionner dans le régime linéaire et non quadratique.

4.2. Le régime impulsionnel

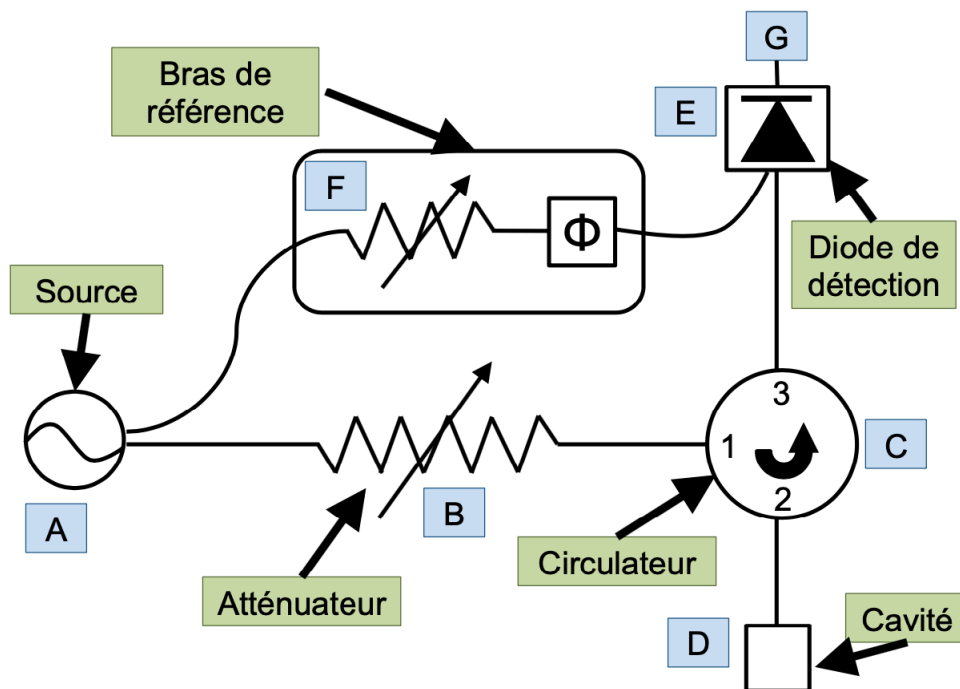


FIGURE 4.5 – Schéma du pont de détection dans les spectromètres RPE conventionnels.

4.2 Le régime impulsionnel

Nous présentons ici le fonctionnement du spectromètre de RPE impulsionnelle Bruker Eleksys E580. La figure 4.6 est le schéma présentant les différents composants du spectromètre de RPE pulsé. On constate de nombreux points communs avec les spectromètres de RPE continue : pont de détection, guide d'onde, électro-aimants et résonateur. Les

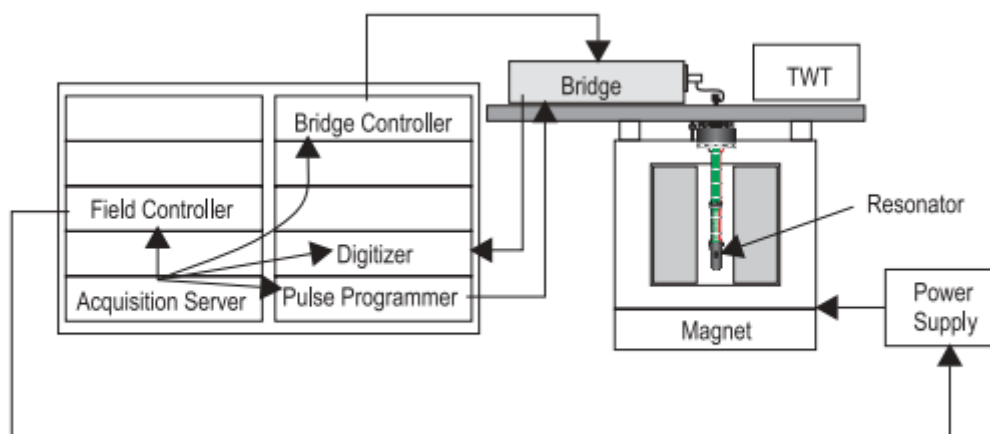


FIGURE 4.6 – Schéma du spectromètre Eleksys E580

principales différences se situent dans le pont micro-onde pulsé (pulse bridge) qui crée les impulsions micro-onde et les détecte. Pour générer l'excitation et produire une FID ou un écho de spin il est nécessaire de former des impulsions micro-onde de grande puissance. La formation des pulses de faible puissance est effectuée par les Microwave Pulse Forming

4.2. Le régime impulsionnel

Unit (MPFU). Chaque MPFU possède deux canaux est composé d'un atténuateur et d'un détecteur de phase afin d'ajuster l'amplitude et la phase des pulses. Pour créer un pulse

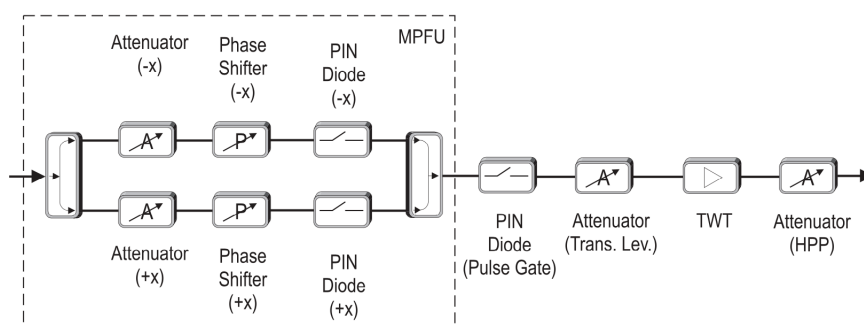


FIGURE 4.7 – Schéma de la portion du pont micro-onde permettant la création des pulses.

polarisé + x la diode PIN (P-type Intrinsic N-type) laisse passer la micro-onde pendant la durée spécifiée. De même pour les autres polarisations. Une seconde diode PIN appelée Pulse Gate est nécessaire en sortie des MPFU pour s'assurer qu'aucun signal ne soit émis lorsque les diodes sont sur off. Un atténuateur (Transmitter Level) contrôle ensuite la puissance sortant des MPFU et en entrant dans le Travelling Wave Tube (TWT). Le Travelling Wave Tube est un composant essentiel dans le spectromètre, il permet d'amplifier les impulsions micro-onde jusqu'à une puissance de 1 kW. En aval du TWT nous trouvons un dernier atténuateur appelé High Power Pulse (HPP) attenuator et qui permet à l'opérateur de modifier l'intensité des pulses de hautes puissances.

Detection

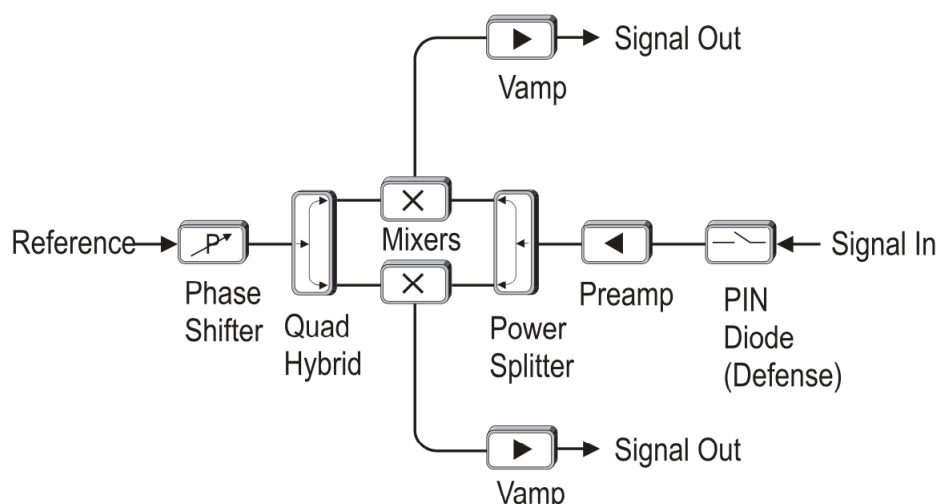


FIGURE 4.8 – Schéma de la portion du pont micro-onde permettant la détection des FID et des échos.

La figure 4.8 est un schéma décrivant le bloc de détection du pont micro-onde. Les FID et les échos de spins sont des signaux de très faibles amplitudes, un préamplificateur est donc nécessaire pour la détection. En revanche les pulses réfléchis par la cavité sont

4.3. Préparation des échantillons

très grandes puissances et pourrait endommager le préamplificateur. Pour éviter ce problème une diode PIN est placée en amont du préamplificateur et le protège tant que les signaux réfléchies ne sont pas dissipés. Le signal amplifié de FID ou d'écho est ensuite détecté en quadrature. Cette détection permet de mesurer les composantes transverses de l'aimantation dans le référentiel tournant et donne accès à la phase et l'amplitude du signal.

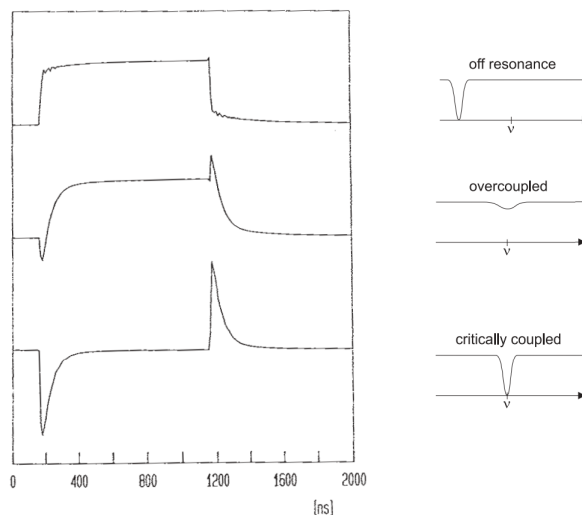


FIGURE 4.9 – Puissance réfléchie pour les configurations suivantes : hors résonance, surcouplage de la cavité et couplage critique.

Les résonateurs sont un élément central en RPE continue comme pulsée. En RPE continue on préfère utiliser des cavités résonantes avec un facteur de qualité élevé pour augmenter la sensibilité des mesures. La facteur de qualité d'un résonateur correspond au ratio de la quantité d'énergie stockée sur la quantité d'énergie dissipée dans le résonateur. En RPE pulsée on cherche à dissiper l'énergie le plus rapidement possible pour pouvoir mesurer des signaux de FID ou d'écho sur des temps courts. En effet les résonateurs avec un facteur de qualité créent des signaux réfléchis longs appelés ringdown qui peuvent masquer une FID ou un écho de faible amplitude. Pour éviter ce problème on va diminuer le facteur de qualité surcouplant le résonateur. Dans cette configuration une partie des micro-ondes est réfléchié mais le signal ringdown est raccourci et de faible amplitude (voir figure 4.9). Néanmoins il ne faut pas diminuer trop le facteur de qualité au risque que l'amplitude du champ micro-onde soit trop faible au centre de la cavité. Un compromis doit être trouvé entre les deux, on travaille généralement avec un facteur de qualité autour de $Q = 100$ en pulsé et $Q > 1000$ en onde continue.

4.3 Préparation des échantillons

Les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$ ont été synthétisés par Marc Fourmigué, Olivier Jeannin et leurs collaborateurs des Sciences Chimiques de Rennes. Ils ont été préparés par électrocristallisation [68] et forment des aiguilles dont les dimensions typiques sont : $0.2 \times 0.2 \times 2 \text{ mm}^3$.

Pour nos expériences de RPE continue en bande X nous avons disposé nos cristaux en les collant sur des tubes de quartz avec de la graisse Apiezon. La graisse comme le porte échantillon ne produisent aucun signal en RPE. Les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$ ont

4.3. Préparation des échantillons



FIGURE 4.10 – Photographie du dispositif d'électrocristallisation pour la croissance de monocristaux © C.Mezière.

été collés avec de la graisse Apiezon sur des portes échantillons en Suprazil qui ne donnent pas de signal en RPE. La figure 4.11 montre une photographie d'un monocristal de $(o\text{-DMTTF})_2X$ sur un porte échantillon en quartz utilisé en bande X sur la partie gauche. Sur la partie droite de la figure nous montrons par un schéma comment nous avons orienté notre cristal par rapport au champ magnétique H_0 . L'axe c^* forme un angle θ avec le champ magnétique. Dans le cas des $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions centrosymétriques la structure est tétragonale alors l'axe c^* est identique à l'axe cristallographique c de la figure 2.1 et celui des chaînes de spins. Pour les $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions non centrosymétriques ce n'est pas le cas, c et c^* ne peuvent être confondus.

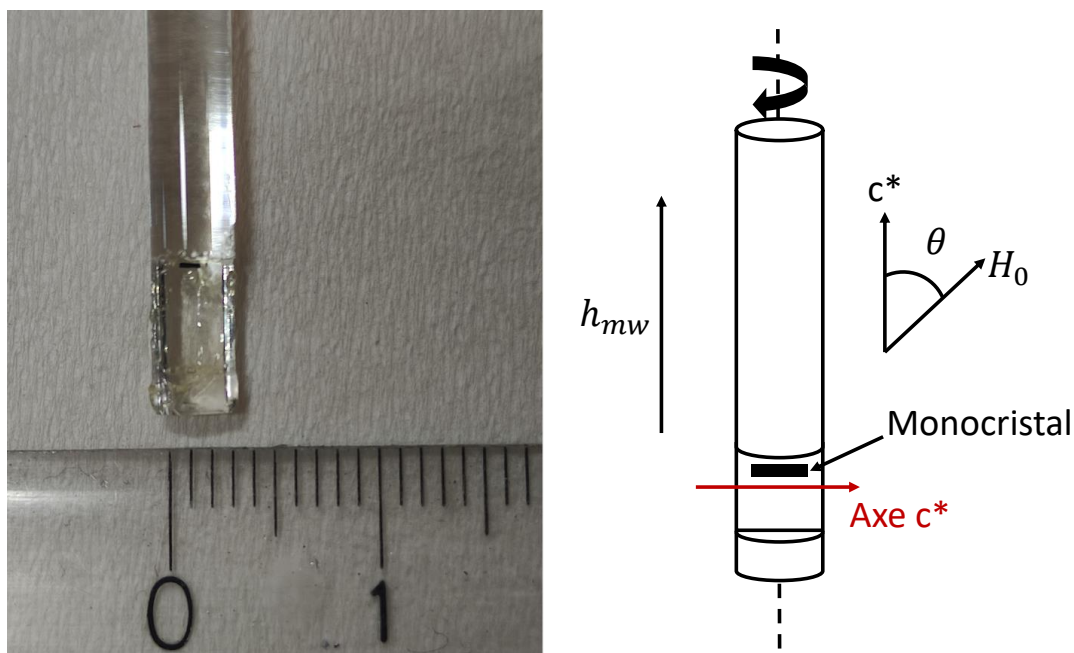


FIGURE 4.11 – Photographie d'un monocristal de $(o\text{-DMTTF})_2X$ déposé sur un tube de quartz pour les mesures en bande X à gauche. Schéma du porte échantillon utilisé en bande X et son orientation par rapport au champ magnétique. Dans les monocristaux avec anions centrosymétriques $c=c^*$ alors que dans ceux avec anions non centrosymétriques $c \neq c^*$, c étant l'axe cristallographique défini sur les figures 2.1, 2.2 et 2.3.

En bande X, nous avons étudié l'anisotropie de nos spectres RPE à l'aide d'un goniomètre Bruker E211300 relié à notre porte-échantillon d'une précision de 0.25° . Pour les

4.4. Contrôle de la température

mesures en bande Q et en bande W les monocristaux ont été insérés dans des capillaires en quartz Suprasil (voir figure 4.12) dont les dimensions sont 100 mm de longueur, 1.6mm de diamètre extérieur, 1.1 mm de diamètre intérieur et en en bande W : 40 mm de longueur, 0.9 mm de diamètre extérieur et 0.5 mm de diamètre intérieur. Les petits diamètres des ces capillaires nous ont contraint à placer les cristaux dans une seule orientation correspondant à $H_0 \perp c^*$. Une étude de la dépendance angulaire des spectres RPE était donc impossible en bande Q et W.

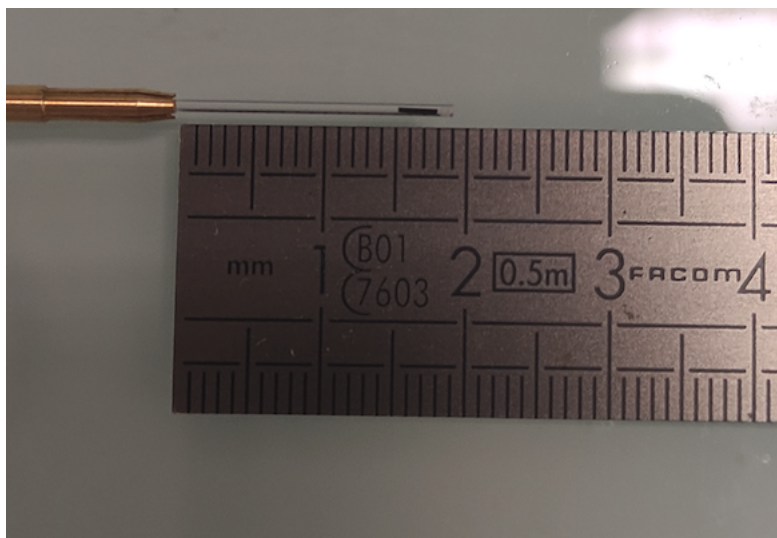


FIGURE 4.12 – Photographie d'un monocristal de $(o\text{-DMTTF})_2X$ inséré dans un capillaire pour les mesures en bande W.

4.4 Contrôle de la température

Le contrôle de la température pendant nos mesures a été assuré par un cryostat Oxford Instruments ESR900 présenté sur la figure 4.13. L'échantillon est placé sur un support en quartz et réfrigéré par un fluide cryogénique qui peut être de l'azote ou de l'hélium liquide. Pour les mesures entre 150K et 300 K nous avons utilisé un flux continu d'azote liquide. Pour les études RPE à des températures plus basses nos échantillons ont été refroidis avec de l'hélium gazeux à l'aide du système de réfrigération en circuit fermé StingerTM Cold Edge Technologies.

4.5 Ajustement des spectres RPE

Les spectres RPE ont été ajustés par l'équation (4.7) afin d'extraire précisément les paramètres que sont le champ de résonance H_0 , la demi largeur à mi-hauteur Γ , l'intensité A proportionnelle à la susceptibilité magnétique χ'' et le coefficient d'absorption $\cos(\phi)$ compris entre 0 et 1. Ces différents paramètres sont indépendants et offre une grande quantité d'informations pour caractériser notre système paramagnétique. Nous avons également pris soin pour chaque spectre de corriger la ligne de base et de vérifier qu'il n'était ni surmodulé ni saturé.

$$\frac{dI}{dH} = A \left(\frac{\Gamma \cos(\phi)}{\Gamma^2 + (H - H_0)^2} + \frac{(H - H_0) \sin \phi}{\Gamma^2 + (H - H_0)^2} \right) \quad (4.7)$$

4.6. Calibration de la susceptibilité magnétique

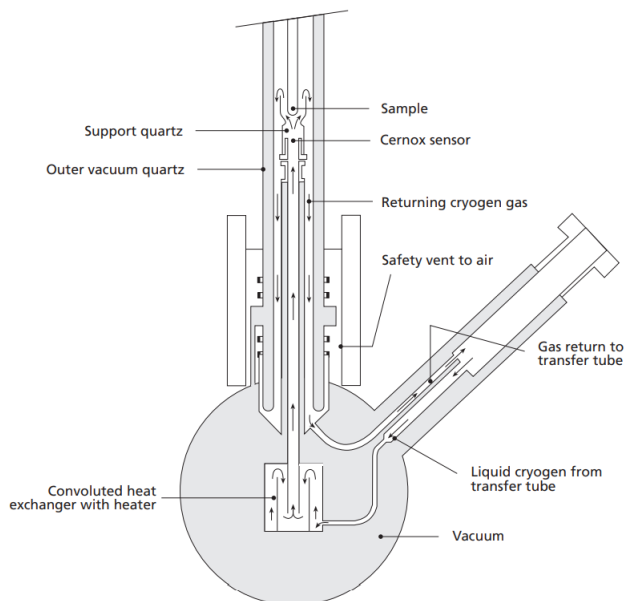


FIGURE 4.13 – Schéma du cryostat Oxford Instruments ESR900 issu du manuel d'utilisation.

Le modèle (4.7) est constitué respectivement d'un terme d'absorption représenté par une dérivée de lorentzienne et un terme de dispersion représenté par une lorentzienne. La partie dispersive permet de prendre en compte l'assymétrie des raies RPE du $(o\text{-DMTTF})_2X$. Les $(o\text{-DMTTF})_2X$ sont des conducteurs organiques et cette assymétrie est régulièrement observée sur des échantillons conducteurs [113]. La figure 4.14 est un exemple d'ajustement numérique d'un spectre de $(o\text{-DMTTF})_2Br$ à 300 K. On remarque que le modèle (4.7) s'ajuste parfaitement au spectre expérimental.

4.6 Calibration de la susceptibilité magnétique

Nous avons déduit à partir des spectres RPE la susceptibilité en fonction de la température à partir de l'amplitude du signal A (voir équation 4.7). La susceptibilité est usuellement présentée en unité arbitraires car l'intensité du signal mesuré en RPE est très dépendante des conditions expérimentales. L'utilisation d'un calibre paramagnétique est possible et permet de faire des mesures quantitatives en RPE.

Dans notre cas cette méthode de calibration n'est pas adaptée à cause du fort couplage d'échange J des chaînes uniformes. La figure 4.15 compare la susceptibilité en loi de Curie d'un système paramagnétique sans couplage magnétique avec la courbe de Bonner-Fisher pour les valeurs de couplage antiferromagnétique $J = 100$ K, 200 K, 300 K et 450 K. On observe que le couplage d'échange antiferromagnétique réduit fortement la susceptibilité. Ce n'est qu'en augmentant le température que l'on peut supprimer l'effet des fortes corrélations. Dans le cas $(o\text{-DMTTF})_2X$ le couplage d'échange est très grand $J > 450$ K, il n'était donc pas possible d'atteindre une régime purement paramagnétique. Nous avons donc choisi de renormaliser la susceptibilité RPE à l'aide de mesures absolues faites au SQUID par Foury et al. [12] pour $(o\text{-DMTTF})_2Cl$, $(o\text{-DMTTF})_2Br$ et $(o\text{-DMTTF})_2I$ et par Jeannin et al. [70] pour $(o\text{-DMTTF})_2NO_3$. Les données brutes de susceptibilité nous ont été fournies ainsi que les différentes informations sur les conditions expérimentales

4.6. Calibration de la susceptibilité magnétique

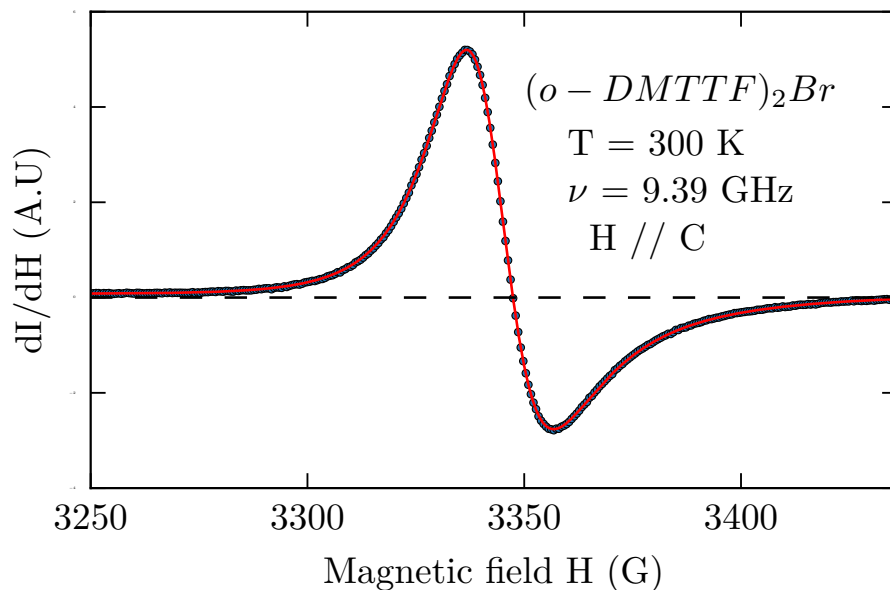


FIGURE 4.14 – Spectre RPE en bande X d'un échantillon de $(o-DMTTF)_2Br$ à 300 K représenté par des points noirs. Le champ magnétique est orienté parallèlement à l'axe c du monocristal. La courbe continue rouge représente l'ajustement numérique à l'aide de l'équation (4.7)

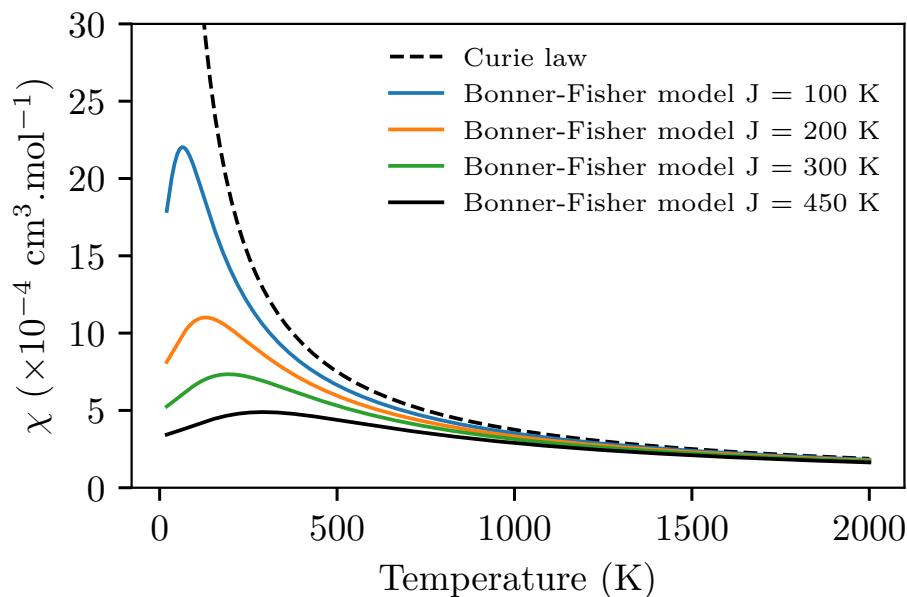


FIGURE 4.15 – Comparaison entre une loi de Curie et les courbes de Bonner-Fisher décrivant la susceptibilité d'une chaîne uniforme [19] pour différents couplages d'échange $J = 100$ K, 200 K, 300 K et 450 K.

comme la masse de cristaux et le champ magnétique.

$$\chi(T) = \chi^{spin} + \chi^{CW} + \chi_0 \quad (4.8)$$

La spectroscopie RPE ne mesure que le paramagnétisme des spins électroniques alors la magnéto-métrie SQUID est sensible à d'autres contributions comme le paramagnétisme de Van-Vleck, le diamagnétisme des matériaux et du porte échantillon représentées par le

4.6. Calibration de la susceptibilité magnétique

terme χ_0 dans l'équation (4.8) et les impuretés paramagnétiques extrinsèques représentées par χ^{CW} . Nous avons calculé ces différentes contributions et nous les avons retirées pour obtenir la susceptibilité de spin χ^{spin} mesurée au SQUID en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\chi_s(T) = \chi_{EPR}(T) / \chi_{EPR}(300K) \times \chi^{spin}(300K) \quad (4.9)$$

Nous obtenons finalement la susceptibilité magnétique mesurée par RPE en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ en renormalisant par la valeur de $\chi^{spin}(300 \text{ K})$ par la relation (4.9).

Chapitre 5

Etude par RPE de la transition de spin-Peierls et des défauts dans les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$ et NO_3)

Sommaire

5.1	Les $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ avec des anions centrosymétriques	87
5.1.1	Susceptibilité des chaînes uniformes	87
5.1.2	Etude de la transition de spin-Peierls	92
5.1.3	Défauts intrinsèques	96
5.1.4	Largeur de raie	100
5.1.5	Raies satellites à basse température	105
5.1.6	Susceptibilité à basse température	107
5.1.7	Dynamique d'un spin 1 dans une chaîne de spins 1/2	108
5.1.8	Estimation du couplage interchaîne J_p	111
5.2	Les $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ avec des anions non centrosymétriques	115
5.2.1	Facteur g	115
5.2.2	Susceptibilité magnétique	115
5.2.3	Largeur de raie	121
5.2.4	Oscillations de Rabi	131
5.2.5	Facteur de mérite	133
5.3	Conclusion	135

5.1. Les (o-DMTTF)₂X avec des anions centrosymétriques

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus par RPE sur les composés organiques (o-DMTTF)₂X (X = Cl, Br, I, NO₂ et NO₃). Dans un premier temps dans la phase uniforme et pendant la transition de spin-Peierls nous avons pu déduire les différentes caractéristiques des chaînes de spins : couplage d'échange J, dimérisation δ , gap de dimérisation Δ , ... Dans un deuxième temps nous nous focalisons sur les défauts paramagnétiques observés à basse température et nous montrons qu'ils sont intrinsèques aux chaînes. Enfin nous montrons que ces défauts peuvent former ou non et de manière équiprobable des paires du fait du caractère unidimensionnel du système. Nous avons divisé ce chapitre en deux parties : les (o-DMTTF)₂X avec des anions centrosymétriques (X = Cl, Br, I) et les (o-DMTTF)₂X avec des anions non centrosymétriques (X = NO₂ et NO₃).

5.1 Les (o-DMTTF)₂X avec des anions centrosymétriques

5.1.1 Susceptibilité des chaînes uniformes

Nous étudions ici le comportement de la susceptibilité à partir de nos mesures RPE dans le régime des chaînes de spins uniformes ($T > T_{SP}$). Nous avons renormalisé la susceptibilité mesurée par RPE en utilisant comme référence les susceptibilités mesurées au SQUID [12], nous détaillons cette méthode de calibration dans la partie 4.6.

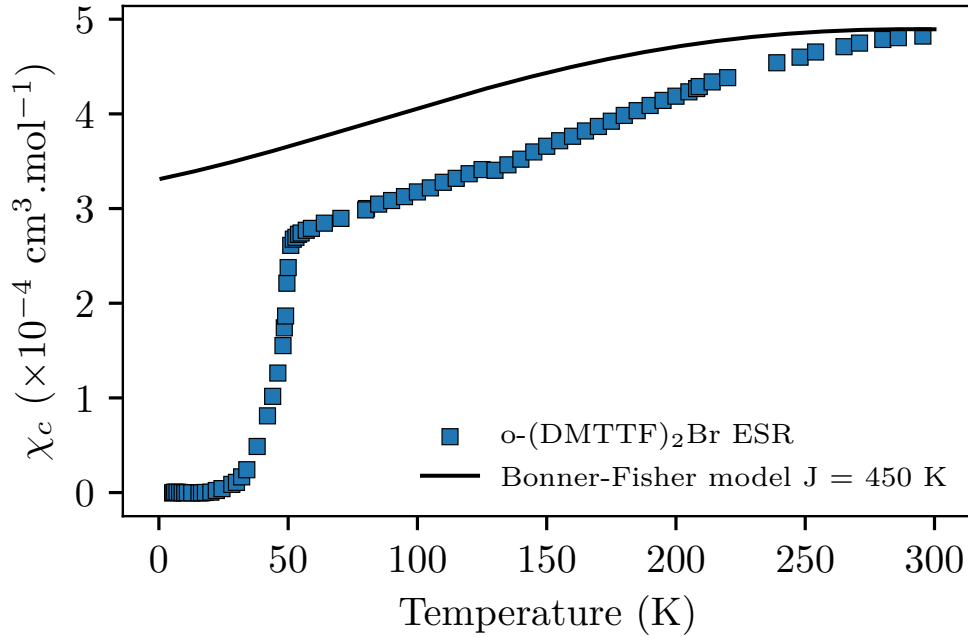


FIGURE 5.1 – Susceptibilité corrigée par une loi de Curie χ_c en fonction de la température mesurée par RPE sur (o-DMTTF)₂Br. La courbe continue noire correspond au modèle de Bonner-Fisher en prenant une constante de couplage d'échange $J = 450 \text{ K}$.

Dans cette gamme de température ($T > T_{SP}$) aucun des modèles connus comme celui de Bonner-Fisher par exemple ne parvenait à décrire la susceptibilité des (o-DMTTF)₂X. La figure 5.1 montre la susceptibilité mesurée par RPE sur (o-DMTTF)₂Br et la courbe de susceptibilité de Bonner-Fisher χ_{BF} qui décrit la susceptibilité d'une chaîne infinie avec J indépendant de la température. Pour cette comparaison nous avons imposé $J = 450 \text{ K}$ car pour cette valeur de couplage χ_{BF} et χ_c coïncident à 300 K. Cependant

5.1.1. Susceptibilité des chaînes uniformes

en diminuant la température la susceptibilité χ_c dévie de la courbe de Bonner-Fisher, elle dépend plus fortement de la température. Ce problème a déjà été rencontré dans les composés organiques $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ [114], $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ deutéré [115], $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ [116], $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ [66] et a été attribué à la dilatation thermique. Tous les modèles théoriques décrivent la susceptibilité à volume constant $[\chi]_V$ alors que les mesures sont faites à pression constante $[\chi]_P$. Wieztek et al. [117] ont développé une méthode pour relier la dépendance en température de $[\chi]_P$ à $[\chi]_V$ dans le cas du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à l'aide de mesures aux rayons X, RMN sous pression et dilatométrie. Cette méthode est laborieuse et dépend du choix de la référence température volume. Nous avons utilisé une approche différente en déterminant la constante d'échange J en fonction de la température à pression constante. Ceci est possible grâce à une méthode développée par Johnston et al. [35] qui requiert des mesures précises et absolues de la susceptibilité. Cette méthode est décrite dans la partie 1.2.2. La figure 5.2 et 5.3 montre les mesures de susceptibilités de $(\text{o-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$ et extraites par RPE dans l'orientation $H \parallel c$. Les mesures faites au SQUID sont représentées sur la figure 5.2 par des courbes pleines et les données RPE par des cercles et carrés. Au dessus de la température de spin-Peierls T_{SP} les susceptibilités mesurées au SQUID et par RPE sont similaires. La figure 5.2.b montre la susceptibilité de spin χ_c déduite de la susceptibilité χ_s en enlevant les impuretés paramagnétiques à basse température.

Afin de décrire la phase uniforme des chaînes de spins nous avons utilisé la méthode suivante : (a) nous avons pris un intervalle de température suffisamment loin de T_{SP} pour éviter les fluctuations de spin-Peierls. Dans le cas des $(\text{o-DMTTF})_2X$ nous avons choisi un intervalle de $T = 150 \text{ K}$ à 300 K , ce qui représente au moins trois fois T_{SP} . (b) Nous avons utilisé l'approximant de Padé (voir équation (1.9)) et les coefficients correspondants dans la table A.1 de l'annexe A afin d'extraire la constante d'échange $J_{eff}(T)$ pour chaque température de cet intervalle. Les valeurs de $J_{eff}(T)$ sont présentées dans l'encart de la figure 5.2.b pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$. Nous pouvons remarquer que le couplage d'échange effectif décroît lorsque la température augmente. Par exemple pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ on trouve $J_{eff} = 450 \text{ K}$ à 300 K et $J_{eff} = 530 \text{ K}$ à 150 K une variation d'environ 15 % du couplage d'échange. Ce type de comportement a été observé dans le composé NaV_2O_5 [35] et expliqué qualitativement par Sandvik et al. [118] et Kuhne et al. [119] en incluant des phonons sans dispersion (phonons d'Einstein) couplés linéairement à la chaîne de spin. Egalement, il est connu que les sels organiques se dilatent fortement avec la température contrairement aux oxides métalliques inorganiques. Dans les composés $(\text{TMTYF})_2\text{XF}_6$ (où $X = \text{P}, \text{Sb}$ ou As et $Y = \text{S}$ ou Se) la variation de la maille suivant l'axe de la chaîne est d'environ 3 % [120; 121; 122].

Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées par Michel Giorgi sur $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$ afin de vérifier si les paramètres cristallographiques changent avec la température. Les données cristallographiques de $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$ présentées sur la figure 5.4 ont été mesurées sur un diffractomètre APEXII Bruker-AXS équipé d'une caméra CCD et un cryostat Cryostream 700 (Oxford Cryosystems). Les valeurs ont été extraites à l'aide du logiciel Bruker SMART. Les données cristallographiques présentées sur la figure 5.4 ont été mesurées sur un diffractomètre Rigaku Oxford Diffraction SuperNova de 300 K à 100 K par pas de 50 K . Dans les deux composés, la variation la plus grande est celle du paramètre de maille c . La variation relative de c est de 2 % entre la haute (300 K) et la basse température (100 K) alors que les paramètres a et b ne varient que de 0.3 % (voir figure 5.5).

Les calculs de Density Functionnal Theory (DFT) ont été réalisés par Maylis Orio

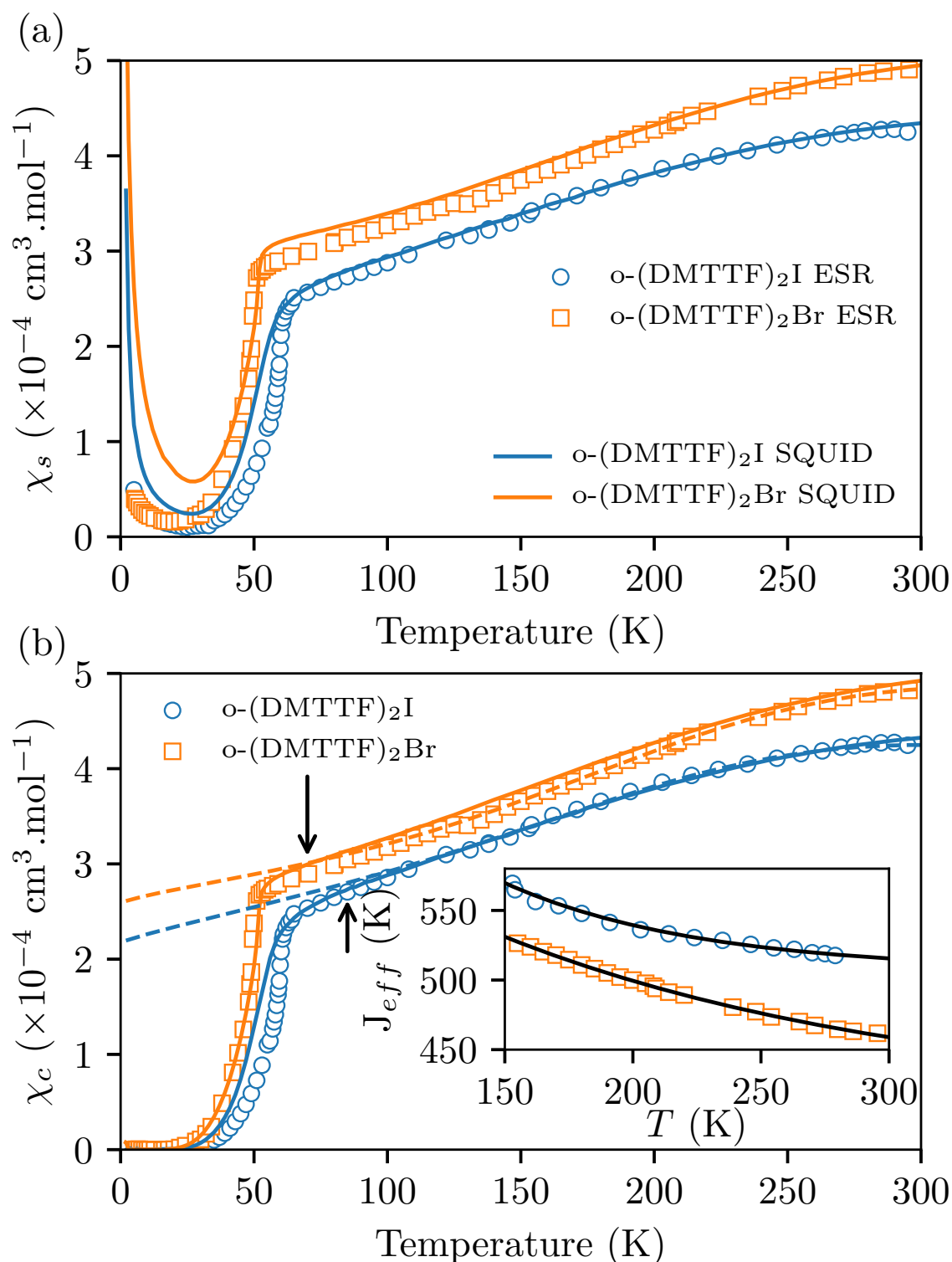


FIGURE 5.2 – (a) Susceptibilité χ_s en fonction de la température mesurée par RPE sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ (carrés) et sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ (cercles). Les lignes pleines correspondent aux mesures de SQUID faites par Foury et al. [12]. (b) Susceptibilité en fonction de la température corrigée par une loi de Curie. Les courbes en pointillés correspondent aux valeurs théoriques de susceptibilité en utilisant les valeurs de couplage d'échange J_{eff} et celles extrapolées à basse température.

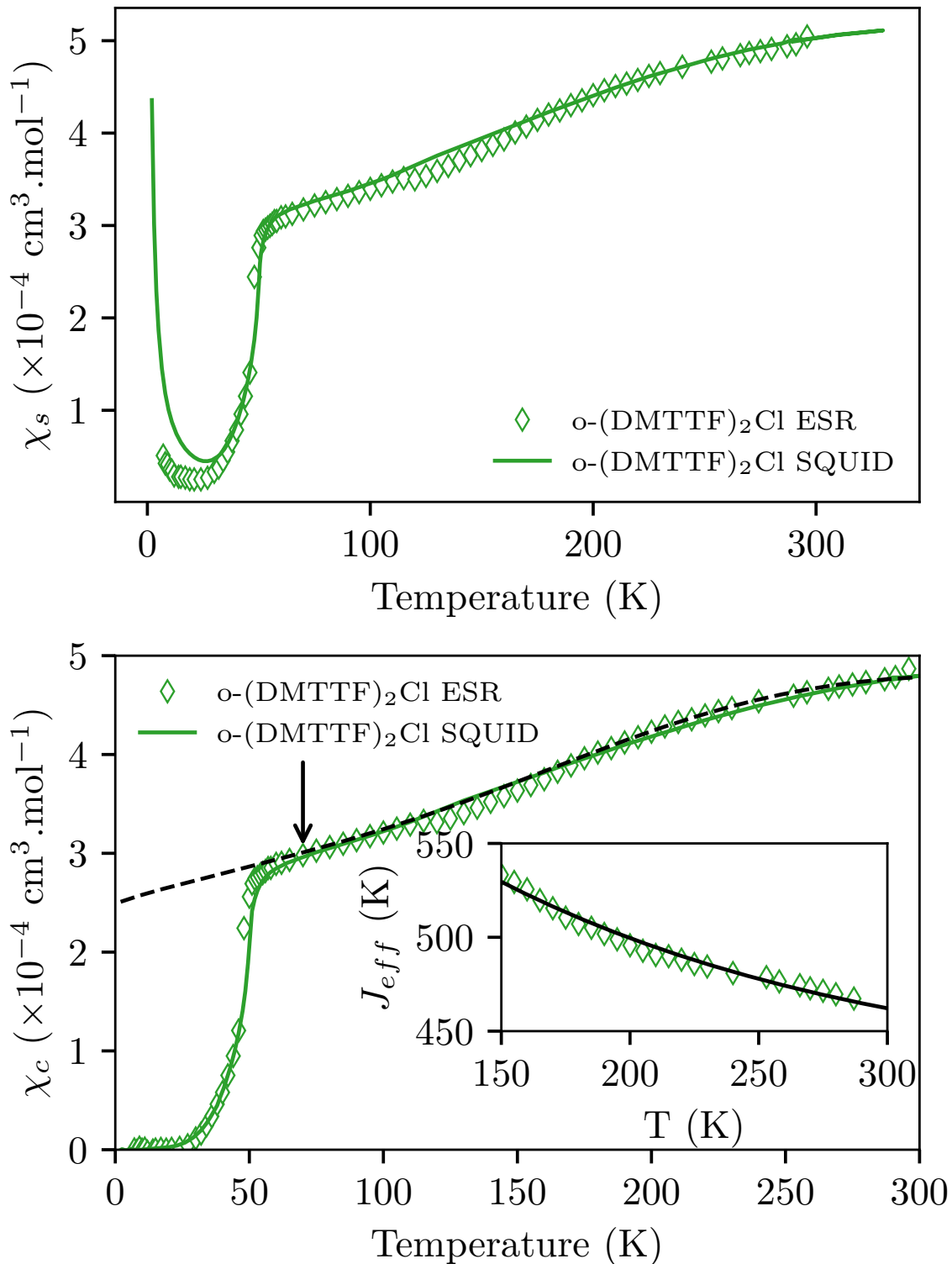


FIGURE 5.3 – (a) Susceptibilité χ_s en fonction de la température mesurée par RPE sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ (losanges). Les lignes pleines correspondent aux mesures de SQUID faites par Foury et al. [12]. (b) Susceptibilité en fonction de la température corrigée par une loi de Curie. La courbe en pointillés correspondent à la valeur théorique de susceptibilité en utilisant les valeurs de couplage d'échange J_{eff} et celles extrapolées à basse température.

5.1.1. Susceptibilité des chaînes uniformes

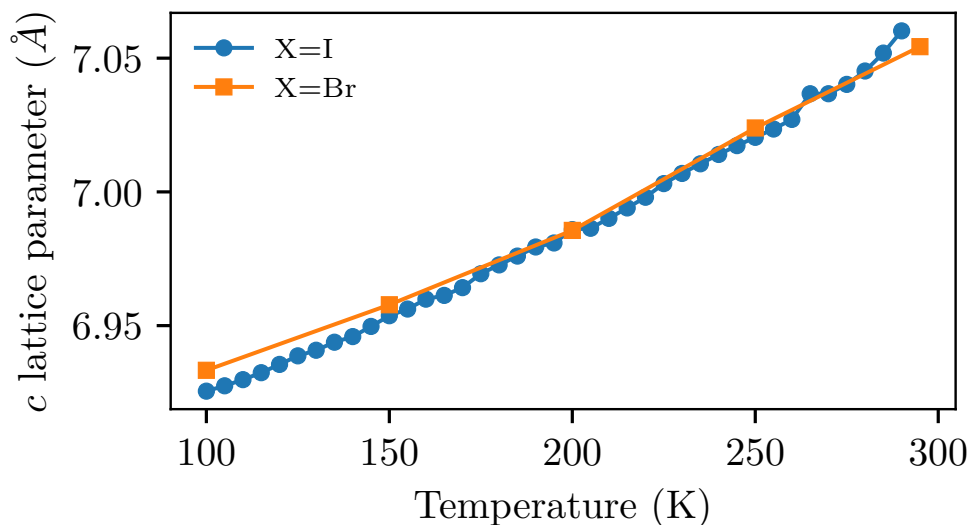


FIGURE 5.4 – Variation avec la température du paramètre de maille c (direction de la chaîne) pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$.

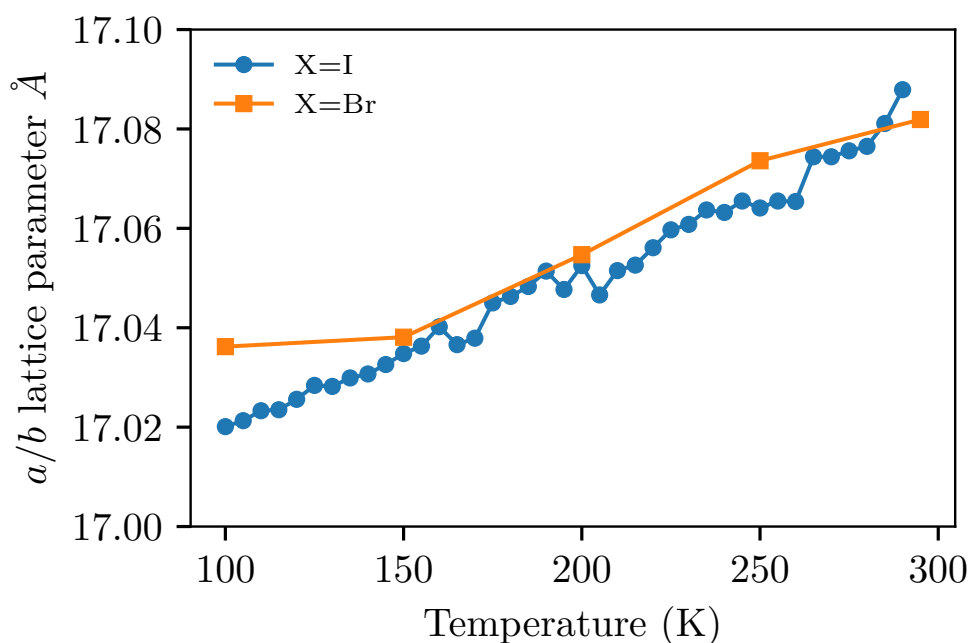


FIGURE 5.5 – Variation avec la température du paramètre de maille a ou b (direction perpendiculaire à la chaîne) pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$.

à l'aide du programme ORCA [123]. Pour faciliter les comparaisons entre la théorie et l'expérience nous avons utilisé les paramètres de structure cristalline mesurés par rayons X sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$. Nous avons considéré 2 molécules de diméthyltétrathiafulvalène entourés de 8 anions bromure pour les calculs de DFT. Notre modèle a été ensuite optimisé en imposant les atomes lourds à leurs positions déterminées expérimentalement. Seuls les positions des atomes d'hydrogène ont été laissés libres car leurs coordonnées n'ont pas été déterminées de manière fiable par les mesures de diffraction X. Les calculs de structure électronique et l'optimisation de la géométrie ont été faits en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP[124; 125] combinée avec l'ensemble TZV/P [126] pour chaque atome. Les constantes de couplage d'échange isotrope d'Heisenberg J ont été évaluées en utilisant une

5.1.2. Etude de la transition de spin-Peierls

	d (Å)	J_{DFT} (K)
RX à 300 K (RT)	7.06	530
RX à 100 K (RT-2%)	6.92	648
Fictif (RT+2%)	7.20	599

TABLE 5.1 – *Couplages d'échanges calculés par DFT J_{DFT} à partir des coordonnées cristallographiques mesurés à 100 K et 300 K.*

approche de type Broken Symmetry (BS) [127; 128; 129], l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck et la formule de Yamaguchi [130].

Les calculs ont été réalisés pour trois distances entre les centres de gravité des deux molécules de $(DMTTF)_2$: 7.06 Å la distance mesurée par rayons X à température ambiante, 6.92 Å la distance mesurée par rayons X à 100 K et 7.20 Å une distance correspondant à une dilatation fictive de 2%. Les constantes de couplage obtenues par les calculs de DFT sont présentées sur la table 5.1. On constate que les valeurs de couplage calculées par DFT sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales extraites des courbes de susceptibilité. Cette différence provient du fait que les calculs de DFT ont été sur des dimères et non des chaînes de spins. Nous pouvons remarquer qu'une petite variation de la distance inter-moléculaire (2 %) provoque une variation de 13 % dans la valeur de J_{DFT} en bon accord avec les variations avec la température de J_{eff} déduites des susceptibilités RPE des $(o-DMTTF)_2X$ (voir encarts des figures 5.2 et 5.3).

5.1.2 Etude de la transition de spin-Peierls

En dessous de T_{SP} les chaînes uniformes non gappées deviennent progressivement des chaînes de spins dimérisées gappées via une transition de spin-Peierls [12]. Les susceptibilités extraites de nos mesures RPE (figures 5.2 et 5.3) ne montrent pas de grandes différences à $T < T_{SP}$ avec les mesures faites au SQUID sur $(o-DMTTF)_2Cl$ et $(o-DMTTF)_2Br$. En revanche, $(o-DMTTF)_2I$ a une température de transition plus élevée et sa susceptibilité extraite par RPE diffère significativement des mesures SQUID. Nous pensons que cette différence vient de la nature de $(o-DMTTF)_2I$, il doit être dans une région très sensible à la pression du diagramme de phase des $(o-DMTTF)_2X$. Comme noté dans la référence [12] $(o-DMTTF)_2I$ est particulièrement difficile à placer sur le diagramme de phase. Foury-Leylekian et al. ont observé une transition d'onde de densité de charge à $T_c = 47$ K et pas de gap dans les mesures RPE indiquant une position dans la zone de haute pression du diagramme de phase. Parallèlement nous avons observé clairement une transition de spin-Peierls à $T_{SP} = 63$ K comparable à celles observées dans $(o-DMTTF)_2Cl$ et $(o-DMTTF)_2Br$, cela suggère une pression chimique plus faible que prévu. Nous pensons que cette différence est due au collage de l'échantillon sur le porte-échantillon, ce dernier peut générer de fortes contraintes sur le cristal à basse température. La détermination du gap de dimérisation Δ est d'une importance cruciale car ce dernier est directement relié au paramètre de dimérisation δ . Cependant leur relation dépend du modèle microscopique choisi. Le modèle le plus largement utilisé dans la littérature a été développé par Bulaevskii [34] et résulte du calcul analytique de la susceptibilité dans l'approximation de Hartree-Fock. Bulaevskii a calculé la dispersion du magnon pour des dimères couplés et en se plaçant à basse température le modèle ne dépend plus de deux paramètres, l'amplitude

5.1.2. Etude de la transition de spin-Peierls

	Bul. FA	Bulaevskii [34]	Johnston et al. [35]
(o-DMTTF) ₂ Cl	0.17	0.088	0.083
(o-DMTTF) ₂ Br	0.14	0.085	0.08
(o-DMTTF) ₂ I	0.18	0.1	0.096

TABLE 5.2 – Paramètre de dimérisation $\delta(T = 0)$ extraits à l'aide de trois différentes modèles : Bulaevskii avec amplitude libre (Bul. FA) coorespond à l'équation 5.1 avec α comme paramètre libre, Bulaevskii 5.1 avec δ comme seul paramètre ajustable et le modèle de Johnston et al.

$a(\delta)$ et le gap de dimérisation $\Delta_B(\delta) = \Delta/J_1$:

$$\chi_s(T) = \frac{\mathcal{N}_a g^2 \mu_B^2}{k_B T} a(\delta) \exp\left(-\frac{\Delta_B(\delta) J_1}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Dans l'équation (5.1) $J_1 = (1 + \delta)J$ et le préfacteur a une valeur proche de $0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ en unité cgs si on prend $g = 2$. Malgré sa simplicité, ce modèle est en accord avec les modèles de calculs numériques pour des fortes dimérisations ($\delta > 0.5$) [35; 28] mais il peine à décrire des chaînes faiblement dimérisées ($\delta < 0.1$). Dans ce cas la raison est que la dispersion des magnons n'est pas minimale à $k = 0$. Indépendamment de la valeur de δ l'équation (5.1) doit être utilisée avec précaution. Premièrement l'approche utilisée par Bulaevskii n'est valable que lorsque le paramètre de dimérisation δ et le gap de dimérisation Δ sont indépendants de la température. Ces hypothèses ne sont évidemment pas respectées lors de la transition de spin-Peierls. Orignac et al. [131] ont montré que $\Delta(T) = \Delta(0)$ pour $T < 0.5T_{SP}$. Deuxièmement, l'amplitude $a(\delta)$ et le gap de dimérisation $\Delta(\delta)$ ne sont pas indépendants. Ils dépendent tous les deux de δ et ont été tabulés par Bulaevskii [34]. Ce dernier aspect du modèle a été souvent négligé amenant à des estimations de gaps et de dimérisation incorrectes [132; 114; 6]. La figure 5.6 met en évidence ce problème en comparant les différentes méthodes utilisées pour déterminer le paramètre de dimérisation δ à partir la susceptibilité mesurée par RPE de (o-DMTTF)₂I. Nous avons fait de même sur (o-DMTTF)₂Cl et (o-DMTTF)₂Br, les résultats sont présentés en annexe C.1. Nous pouvons remarquer que δ est surestimé dans le modèle Bulaevskii avec amplitude libre (Bulaevskii FA) alors que les ajustements avec les modèles Bulaevskii et Johnston donnent sensiblement les mêmes résultats.

La relation entre le gap Δ et le paramètre de dimérisation δ est un problème central dans la compréhension des propriétés microscopiques des chaînes de spins dimérisées. Cette question a été énormément étudiée avec le développement moderne de méthodes analytiques (bosonisation [133]) et numériques (DMRG [134]). Black et al. [135] ont montré que le comportement critique $\Delta \sim \delta^{2/3}$ [26] devait être corrigé en $\Delta \sim \delta^{2/3}/|\ln \delta|^{1/2}$ [136]. Des développements numériques plus récents ont permis une description plus quantitative du gap comme $\Delta/J = 2\delta^{3/4}$ par Barnes et al. [28], $\Delta/J = 1.94\delta^{0.73}$ par Papenbrock et al. [29] ou la solution analytique proposée par Orignac [30] $\Delta/J = 1.723\delta^{2/3}$. La validité de toutes ces formules dépend la valeur de δ , pour $\delta \simeq 0.1$ toutes ces relations restent valables en acceptant une précision d'environ 5 %.

Les systèmes spin-Peierls ont la particularité d'avoir un gap dépendant de la température. A des températures bien en dessous de la température de transition le gap Δ est indépendant de la température et nous pouvons le déterminer par les méthodes présentées

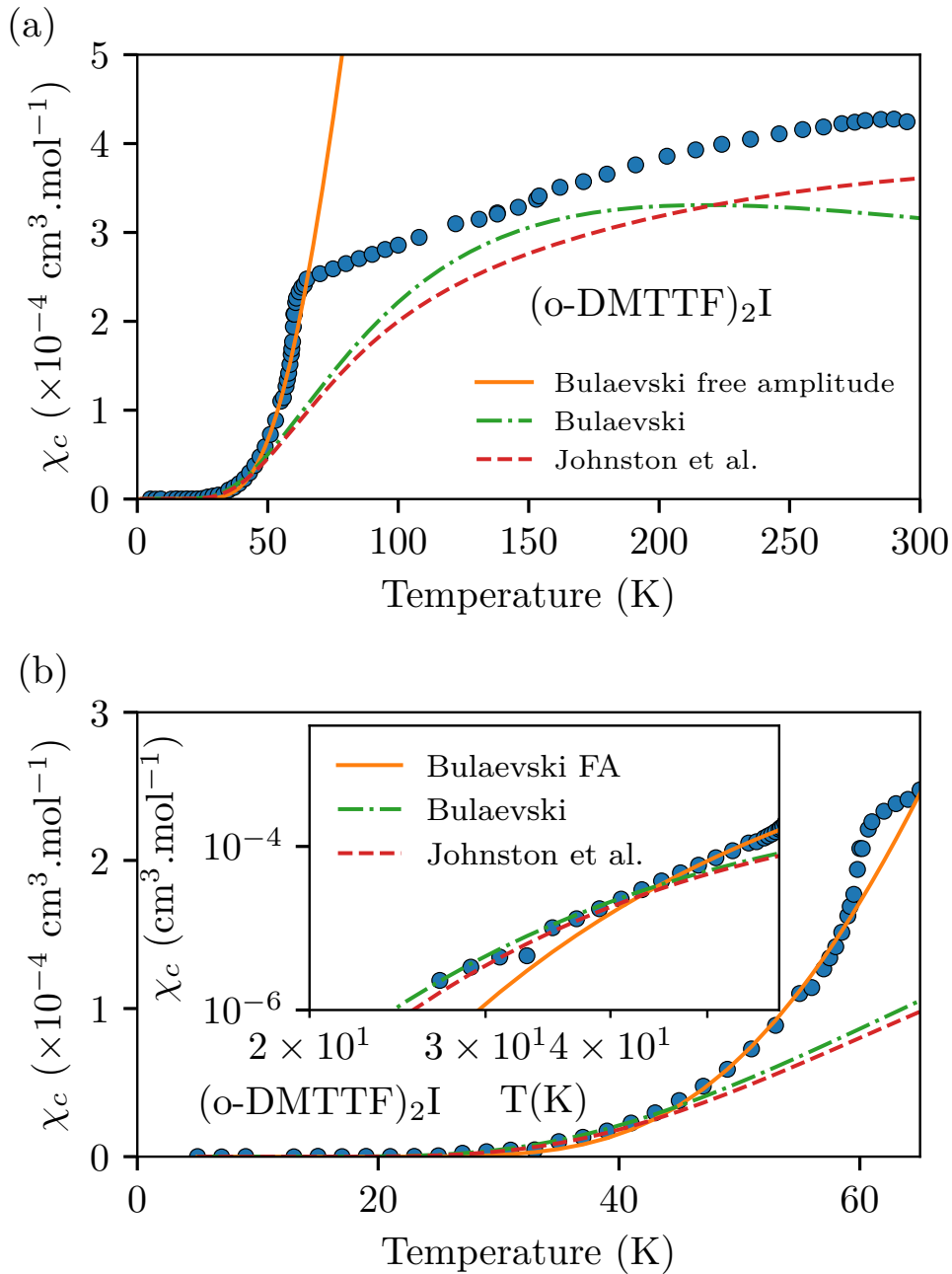


FIGURE 5.6 – Dépendance en température de la susceptibilité de spin dans la partie haute (a) et basse température (b) pour (o-DMTTF)₂I. En dessous de $T_{SP} = 63$ K la susceptibilité chute vers 0. La courbe orange pleine est le meilleur ajustement en utilisant l'équation (5.1) et en considérant α et Δ indépendants. Les courbes verte et rouge en pointillés sont respectivement les ajustements avec les modèles de Bulaevskii et Johnston et al. en utilisant uniquement δ comme paramètre d'ajustement. L'encart est la même figure en échelle log-log, il montre bien la divergence du modèle Bulaevskii amplitude libre à basse température.

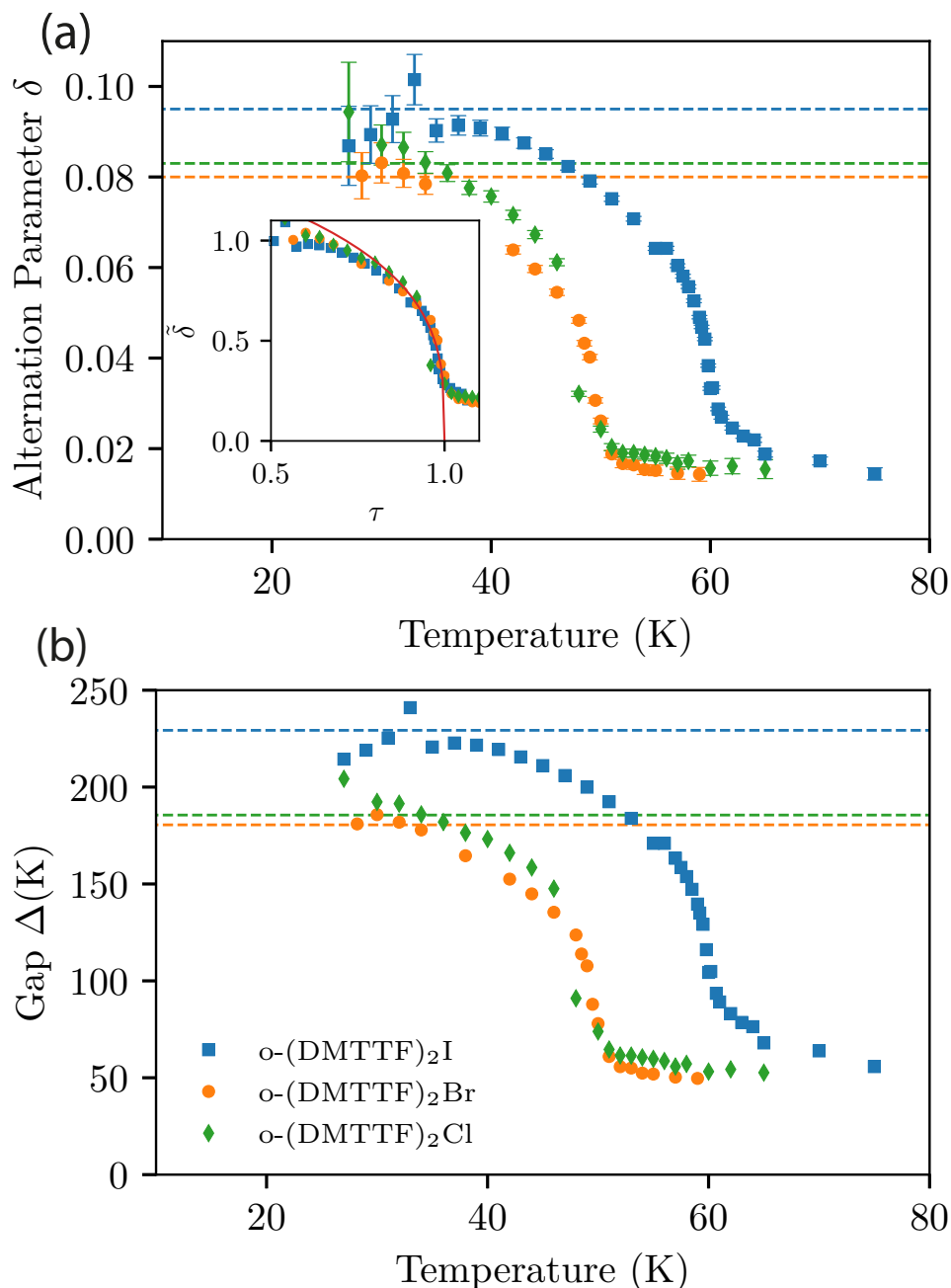


FIGURE 5.7 – Dépendance en température du paramètre de dimérisation δ (a) et du gap de dimérisation Δ (b) pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ (losanges verts), $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ (cercles oranges) et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ (carrés bleus). Les lignes en pointillés représentent les valeurs estimées à $T = 0$ K (voir Table 5.2). L'encart est le paramètre de dimérisation réduit $\tilde{\delta} = \delta/\delta(0)$ en fonction de $\tau = T/T_{SP}$. La courbe rouge représente le meilleur ajustement en utilisant l'équation $\delta(\tau) = (1 - \tau)^{1/2}$.

5.1.3. Défauts intrinsèques

précédemment. En revanche, dans l'intervalle $0.5T_{SP} < T < T_{SP}$ le gap doit être évalué par une autre méthode. Nous avons extrait la dépendance en température de gap $\Delta(T)$ en suivant la procédure de Johnston et al., nous la décrivons dans la partie 1.2.2. A partir des valeurs de $J_{eff}(T)$ présentés dans l'encart de la figure 5.2.b, nous avons extrapolé $J_{eff}(T)$ à des températures plus basses et nous avons calculé sa valeur à T_{SP} . Nous noterons cette constante de couplage J_{SP} . On obtient $J_{SP} = 600$ K pour les $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $J_{SP} = 670$ K pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. Ensuite nous avons calculé numériquement $\delta(T)$ avec la fonction décrivant la susceptibilité d'une chaîne avec un couplage alternée (voir équation (1.8) et table en annexe A.1) en trouvant la solution pour δ à chaque point expérimental. Finalement nous déduisons la dépendance en température du gap $\Delta(T)$ avec la relation de Barnes et al. [28], $\Delta(T) = 2\delta^{3/4}J_{SP}$.

La dépendance en température du paramètre de dimérisation $\delta(T)$ et du gap correspondant $\Delta(T)$ pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ sont montrés sur la figure 5.7. Les lignes en pointillés présentées sur la figure 5.1 correspondent aux valeurs de δ et Δ à $T < 0.5T_{SP}$ de la table 5.2. Nous pouvons remarquer que les lignes en pointillés sont les asymptotes de $\delta(T)$ et $\Delta(T)$ pour $T < 0.5T_{SP}$. Dans ce régime indépendant de la température les gaps atteignent les valeurs maximales de 180 K pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et 230 K pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. Il est également important de noter que la méthode pour extraire les valeurs de $\delta(T)$ en fonction de la température n'est valable que pour des valeurs de susceptibilité non nulles. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas extrait de valeurs de δ en dessous de 25 K. A $T > 0.5T_{SP}$ les gaps et dimérisations diminuent en augmentant la température jusqu'à T_{SP} mais n'atteignent pas une valeur nulle. La figure 5.7 montre l'existence d'un pseudo-gap au dessus de T_{SP} de l'ordre de 20-30 % de $\Delta(0)$ pour les trois composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$. Une observation faite par des mesures de diffusion des rayons X [12] a montré des fluctuations dans la structure des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ à $T > T_{SP}$ et l'existence d'une pré-transition associée à un pseudo-gap. Des effets de ce type ont déjà été observés dans des composés de spin-Peierls organiques [137] et inorganiques [138; 25]. Nous pensons que la différence la susceptibilité mesurée par RPE et le modèle de chaînes uniformes développé par Johnston en dessous de 100 K (indiqué par des flèches noires sur les figures 5.2 et 5.3) peut être attribuée à l'ouverture de ce pseudo-gap.

5.1.3 Défauts intrinsèques

Nous nous focalisons maintenant sur les impuretés à basse température. Quand le système entre dans la phase de spin-Peierls, les molécules planaires de DMTTF subissent une tétramérisation. Nous avons montré que la transition de spin-Peierls était progressive. En dessous de $0.5T_{SP}$ les $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ peuvent être considérés comme stables puisque Δ et δ sont indépendants de la température. Pour une chaîne de spins dimérisée infinie le niveau d'énergie fondamental est non magnétique ($S = 0$), nous ne devrions donc observer aucun signal RPE. Pourtant nous avons montré l'existence d'un signal faible (voir figure 5.2 et table 5.3) qui semble suivre une loi de Curie. La table 5.3 montre la concentration en impuretés extraites des susceptibilités à basse température par un ajustement avec une loi de Curie. Nous avons fait l'hypothèse que ces impuretés sont de spin 1/2 avec $g = 2$. La quantité d'impuretés est nettement plus importante dans les mesures de SQUID qu'en RPE. Cette différence s'explique par le fait que la magnéto-métrie SQUID n'est pas sélective, elle mesure le moment magnétique total d'un échantillon alors que la RPE est sélective spectralement et fournit des informations sur la nature et l'environnement des

5.1.3. Défauts intrinsèques

impuretés.

	SQUID	SQUID (cm ⁻³)	ESR 10 ⁻⁴	ESR (cm ⁻³)	C _{tot} (cm ⁻³)
(o-DMTTF) ₂ Cl	25.10 ⁻⁴	5.10 ¹⁸	5.6.10 ⁻⁴	1.1.10 ¹⁸	1.98.10 ²¹
(o-DMTTF) ₂ Br	37.10 ⁻⁴	7.3.10 ¹⁸	6.6.10 ⁻⁴	1.3.10 ¹⁸	1.94.10 ²¹
(o-DMTTF) ₂ I	14.10 ⁻⁴	2.8.10 ¹⁸	4.10 ⁻⁴	0.8.10 ¹⁸	1.86.10 ²¹

TABLE 5.3 – Concentrations relatives et absolues en impuretés $S = 1/2$ extraites du comportement en loi de Curie observé à basse température en considérant $g = 2$, C_{tot} correspond à la concentration totale en spins.

Un des avantages de la RPE est de pouvoir séparer les différentes contributions magnétiques (extrinsèques ou intrinsèques) et il a été montré dans d'autres études [132; 139; 140] que le signal RPE mesuré à basse température provient des défauts dans les chaînes de spins. Pour nous assurer que le signal RPE à basse température était induit par des défauts intrinsèques nous avons étudié le facteur g et son anisotropie. Les facteurs g sont présentés sur la figure 5.8 pour $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I . Nous avons mesuré la dépendance angulaire du facteur de la raie des chaînes uniformes (300 K) et la raie des impuretés à basse température (5 ou 7K) pour les trois composés. Nous avons ajusté les valeurs expérimentales de g avec la relation (5.2) correspondant à un tenseur g avec une symétrie de type uniaxiale. Nous remarquons dans les trois cas que la valeur absolue et l'anisotropie de g des chaînes et des impuretés sont identiques avec $\Delta g \simeq 8.10^{-3}$. Le facteur g étant un paramètre local, cela signifie que les chaînes uniformes et les défauts ressentent le même champ magnétique local. Nous en déduisons que les défauts appartiennent aux chaînes de spins, ils sont intrinsèques.

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)} \quad (5.2)$$

Les impuretés dans les chaînes de spins ont été énormément étudiées théoriquement [44; 47; 48; 40; 41] et observées en magnétométrie [141], RMN [142] et RPE [25; 71; 140]. Une brisure dans la symétrie de translation des chaînes peut induire un niveau d'énergie fondamental magnétique. Dans le cas des chaînes de spins dimérisées il peut exister des spins non appariés en bord de chaîne si la chaîne a un nombre impair de spins alors que les chaînes paires ont nécessairement un niveau d'énergie fondamental non magnétique (voir figure 5.9)

Nous avons calculé la susceptibilité magnétique pour une chaîne dimérisée paire de 200 spins et impaire de 201 spins avec un algorithme Monte-Carlo Quantique de l'environnement Python ALPS. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10, nous avons pris les valeurs extraites expérimentalement dans (o-DMTTF)₂Br pour ces simulations : $\delta = 0.08$ et $J = 600$ K. La susceptibilité de la chaîne dimérisée paire chute vers 0 tandis que pour une chaîne impaire la susceptibilité suit une loi de Curie en dessous de 30 K. La raison est que les chaînes sont gappés (ici $\Delta = 180$ K) et à basse température seul l'état fondamental d'énergie des chaînes est peuplé, il est non magnétique pour des chaînes paires ($S = 0$) et magnétiques pour chaînes impaires ($S = 1/2$). La figure 5.10 montre également qu'à partir d'une température suffisante la susceptibilité n'est plus une loi de Curie car les états excités commencent à être peuplés.

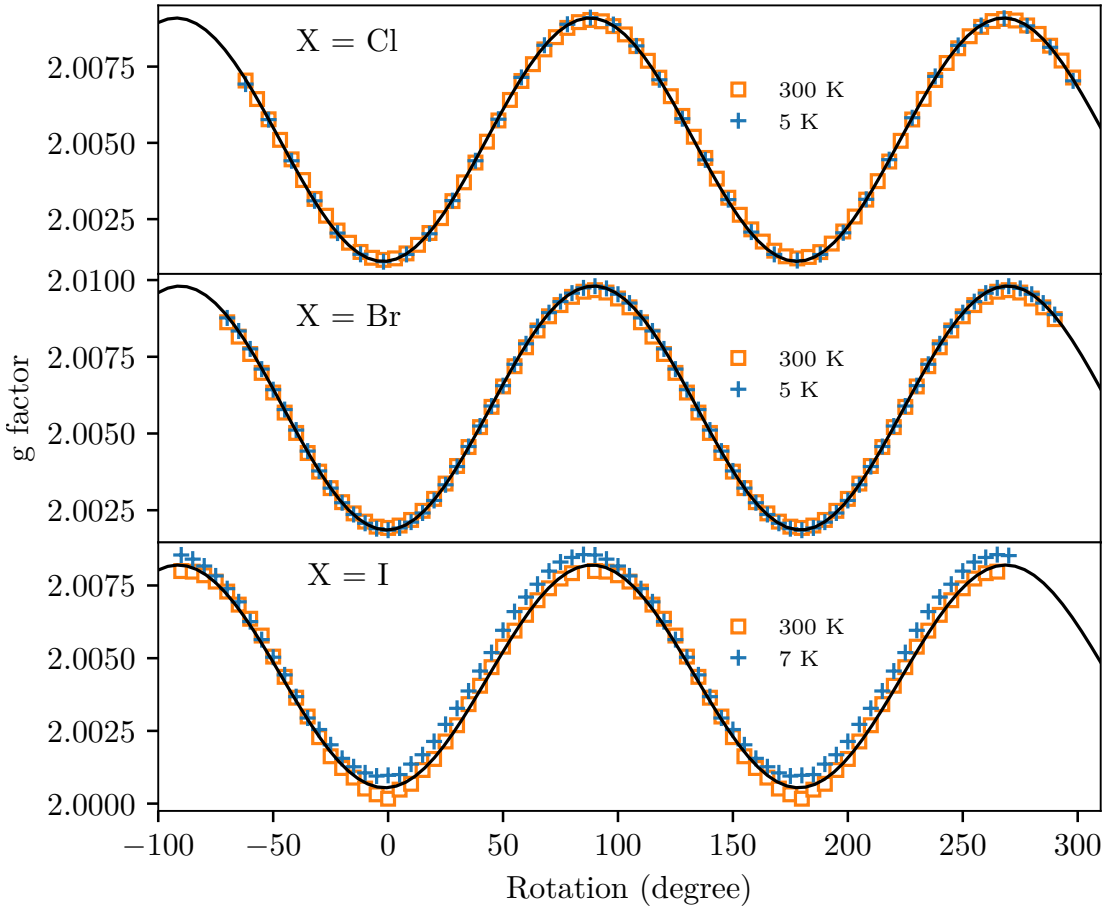


FIGURE 5.8 – Dépendance angulaire du facteur g de la raie centrale : (a) sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Cl}$ à $T = 5 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$ donne $g_{\parallel} = 2.0011$ et $g_{\perp} = 2.0091$, (b) sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$ donne $g_{\parallel} = 2.0019$ et $g_{\perp} = 2.0098$ et (c) sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{I}$ à $T = 7 \text{ K}$ et $T = 300 \text{ K}$ donne $g_{\parallel} = 2.0009$ et $g_{\perp} = 2.0086$. Les courbes continues noires représentent les meilleurs ajustements en utilisant l'équation (5.2).

Les chaînes dimérisées impaires se comportent donc comme des spins isolés lorsqu'elles se trouvent dans leur état fondamental d'énergie $S = 1/2$. Cependant la structure microscopique d'une chaîne de spin n'a rien d'un système magnétique dilué, bien au contraire c'est un système fortement corrélé. Pour comprendre l'objet magnétique que nous observons en RPE nous avons calculé par DMRG l'aimantation locale d'une chaîne dimérisée de 61 spins avec $\delta = 0.08$ lorsqu'elle est dans son état fondamental (figure 5.11). Le spin non apparié est situé à gauche de la chaîne, on se rend compte que le spin $1/2$ n'est pas localisé mais réparti sur des dizaines de spins de la chaîne. En sommant sur tous les sites on obtient l'aimantation d'un spin $1/2$. Ce système à N corps de spin $1/2$ est un soliton magnétique. Ces objets fortement corrélés ont été énormément étudiés théoriquement [44; 48; 47] mais rarement observés expérimentalement [25; 140].

5.1.3. Défauts intrinsèques

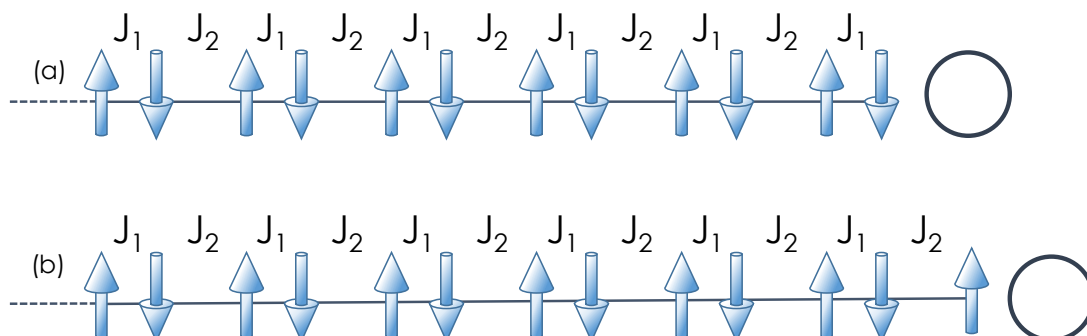


FIGURE 5.9 – Schémas représentant une chaîne de spin dimérisée à $T < T_{SP}$, la distance entre deux spins voisins est modulée devenant alternativement plus courte et plus longue. Ceci amène respectivement à un couplage d'échange plus fort $J_1 = (1 + \delta)J$ ou plus faible $J_2 = (1 - \delta)J$ respectivement. La présence de défauts non magnétiques (cercle vide) crée des chaînes finies. (a) Si la chaîne possède un nombre pair de spins, ils forment des paires et l'état fondamental est non magnétique. (b) Si la chaîne contient un nombre impair de spins, un spin reste non apparié et l'état fondamental est magnétique.

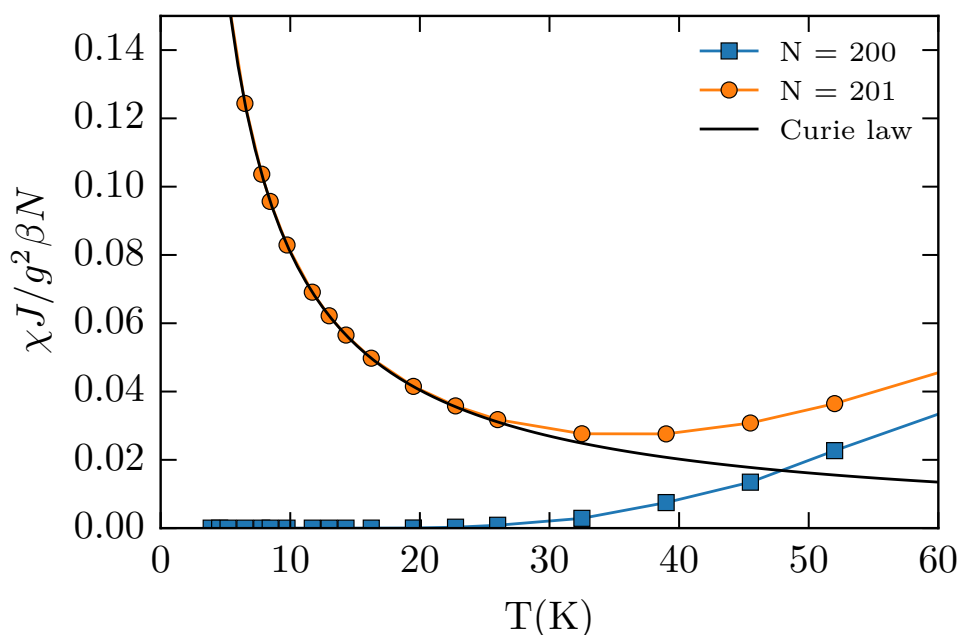


FIGURE 5.10 – Susceptibilité magnétique calculée par une méthode Monte-Carlo quantique en fonction de la température. Les calculs ont été effectués pour une chaîne dimérisée impaire de $N = 201$ spins (cercles oranges) et pour une chaîne dimérisée paire de $N = 200$ spins (carrés bleus). Nous avons pris paramètre de dimérisation $\delta = 0.08$. La courbe pleine noire est une loi de Curie, elle s'ajuste parfaitement avec la susceptibilité d'une chaîne impaire jusqu'à environ 30 K.

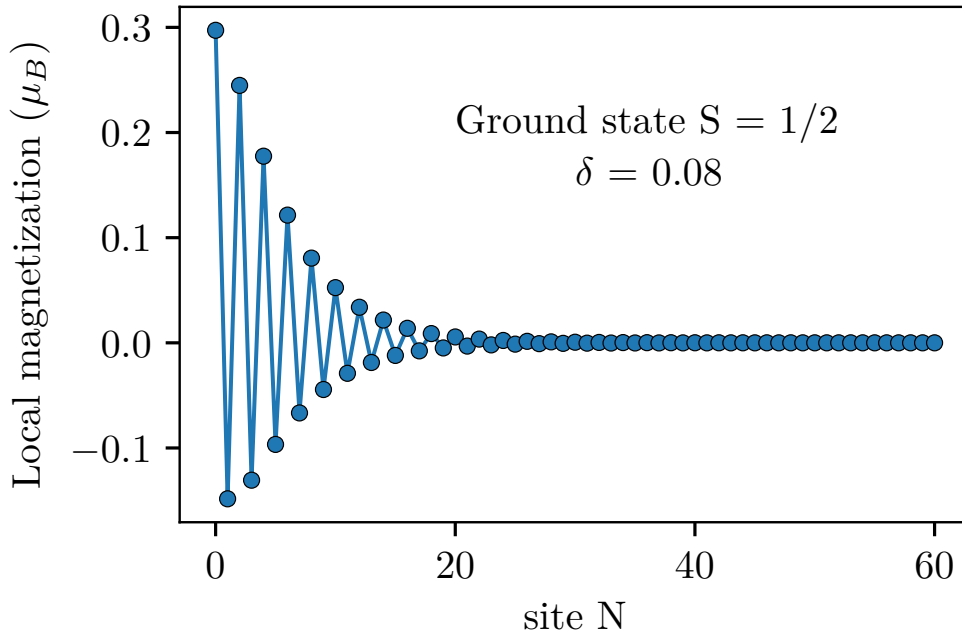


FIGURE 5.11 – *Aimantation locale de l'état fondamental d'énergie $S = 1/2$ d'une chaîne dimérisée de 61 spins avec $\delta = 0.08$, calculée par DMRG avec le code Python ALPS [143].*

5.1.4 Largeur de raie

Nous examinons maintenant la largeur de raie RPE. Comme les autres paramètres de la raie d'absorption, nous l'avons extraite en ajustant les spectres avec l'équation (4.7). Notons dans cette équation Γ est la demi-largeur à mi-hauteur. La figure 5.12 montre une dépendance en température de Γ similaire pour les trois composés. La largeur de raie augmente en diminuant la température jusqu'à une chute brutale vers $T = 50$ K pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ et vers $T = 60$ K pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$ (voir figure 5.13). Nos mesures sont en accord avec les observations faites en RPE par Fourmigué et al. [69] et Foury-Leylekian et al. [12] sur les composés $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$. Dans ces précédentes études les auteurs montrèrent que le saut dans la largeur de raie est associé à une transition métal-isolant par des mesures de conductivité en fonction de la température. Ce changement de comportement dans la conductivité a pour origine une transition structurale et magnétique : la transition de spin-Peierls. En regardant plus précisément sur la figure 5.13 en échelle logarithmique on voit très nettement qu'on peut identifier ce saut à la température de spin-Peierls. En ce qui concerne la valeur absolue de la largeur de raie, elle augmente fortement avec la taille du contre-ion. Cette différence s'explique dans la mesure où la largeur de raie est lié à la dynamique des spins électroniques et donc aux phonons. Une explication a été proposée par Chabre et al. pour expliquer le comportement inhabituel du système de chaînes de spins gappées $\eta\text{-Na}_{1,286}\text{V}_2\text{O}_5$ en utilisant le formalisme de la fonction mémoire [144]. Malheureusement nous n'avons pas pu appliquer cette méthode à notre système organique.

La figure 5.14 montre la dépendance angulaire de Γ des chaînes uniformes ($T > T_{SP}$) en tournant de l'orientation $H_0 // c$ (0°) vers $H_0 \perp c$ (90°). Dans la phase uniforme l'anisotropie de la largeur de la largeur de raie peut être décrite par l'équation $\Gamma_0 + \Gamma_1(1 + \cos^2 \theta)$ pour les trois composés. Les ajustements sont représentés par les continues noires. On extrait $\Gamma_0 = 2.8$ G et $\Gamma_1 = 5$ G ($X = \text{Cl}$), $\Gamma_0 = 7.1$ G et $\Gamma_1 = 4.8$ G ($X = \text{Br}$) et $\Gamma_0 = 16.7$ G et $\Gamma_1 = 27.4$ G ($X = \text{I}$). L'anisotropie de la largeur de raie est donc proportionnelle

5.1.4. Largeur de raie

à $(1 + \cos^2 \theta)$, cette dépendance est régulièrement rencontrée dans des systèmes faiblement corrélés ou tridimensionnels avec un effet de rétrécissement d'échange [145; 146].

Nous avons également mesuré la dépendance angulaire de la largeur de raie du signal des défauts corrélés à basse température à basse température. Nous montrons sur la figure 5.15 Γ en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique H_0 en effectuant une rotation de $H_0 // c$ (0°) à $H_0 \perp c$ (90°). Cependant nous avons échoué à trouver un modèle de l'anisotropie de Γ car, à ces températures là, nos raies RPE sont inhomogènes.

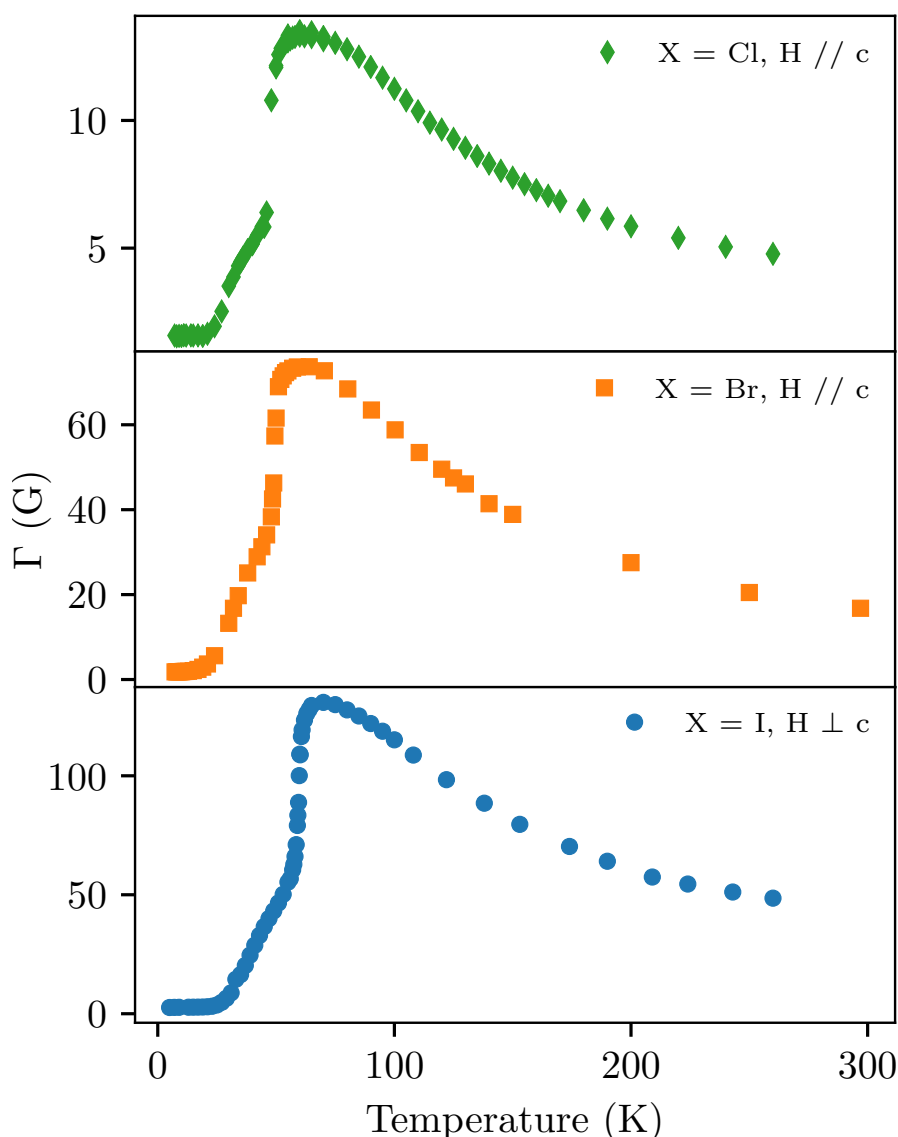


FIGURE 5.12 – Dépendance en température de la demi-largeur à mi-hauteur Γ extraite par l'ajustement des spectres RPE par l'équation (4.7). Les mesures ont été réalisées sur $(o-DMTTF)_2Cl$ (losanges verts), $(o-DMTTF)_2Br$ (carrés orange) et $(o-DMTTF)_2I$ (ronds bleus) en bande X.

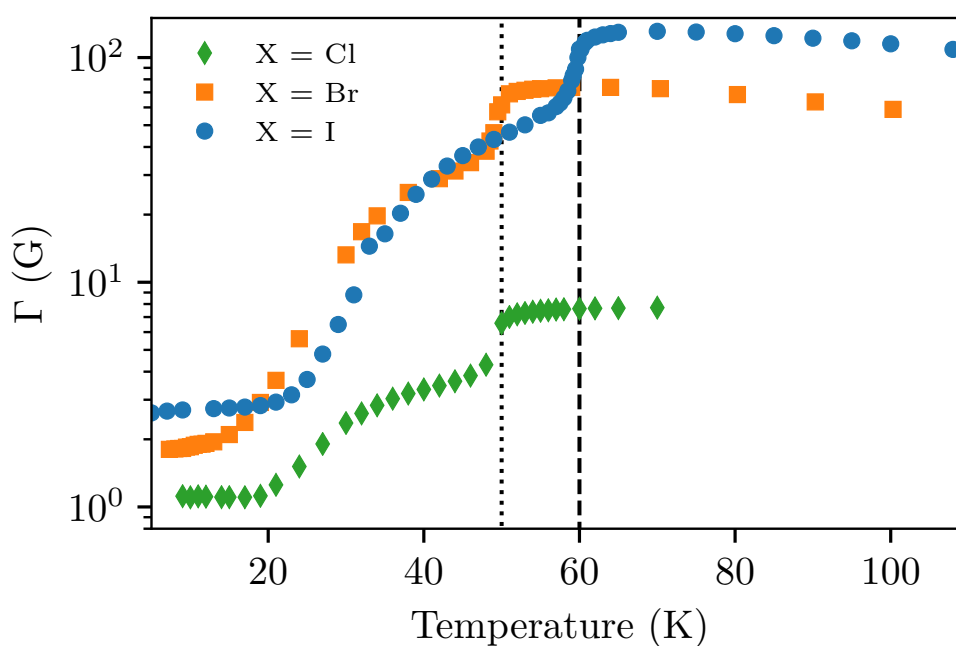


FIGURE 5.13 – Dépendance en température de la demi-largeur à mi-hauteur Γ extraite par l'ajustement des spectres RPE par l'équation (4.7). Les données expérimentales ont été représentées en échelle log-log afin de mettre en évidence la dépendance en température de la largeur de raie autour de la transition de spin-Peierls. La courbe verticale noire en pointillés et avec des tirés indiquent les températures de spin-Peierls de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$.

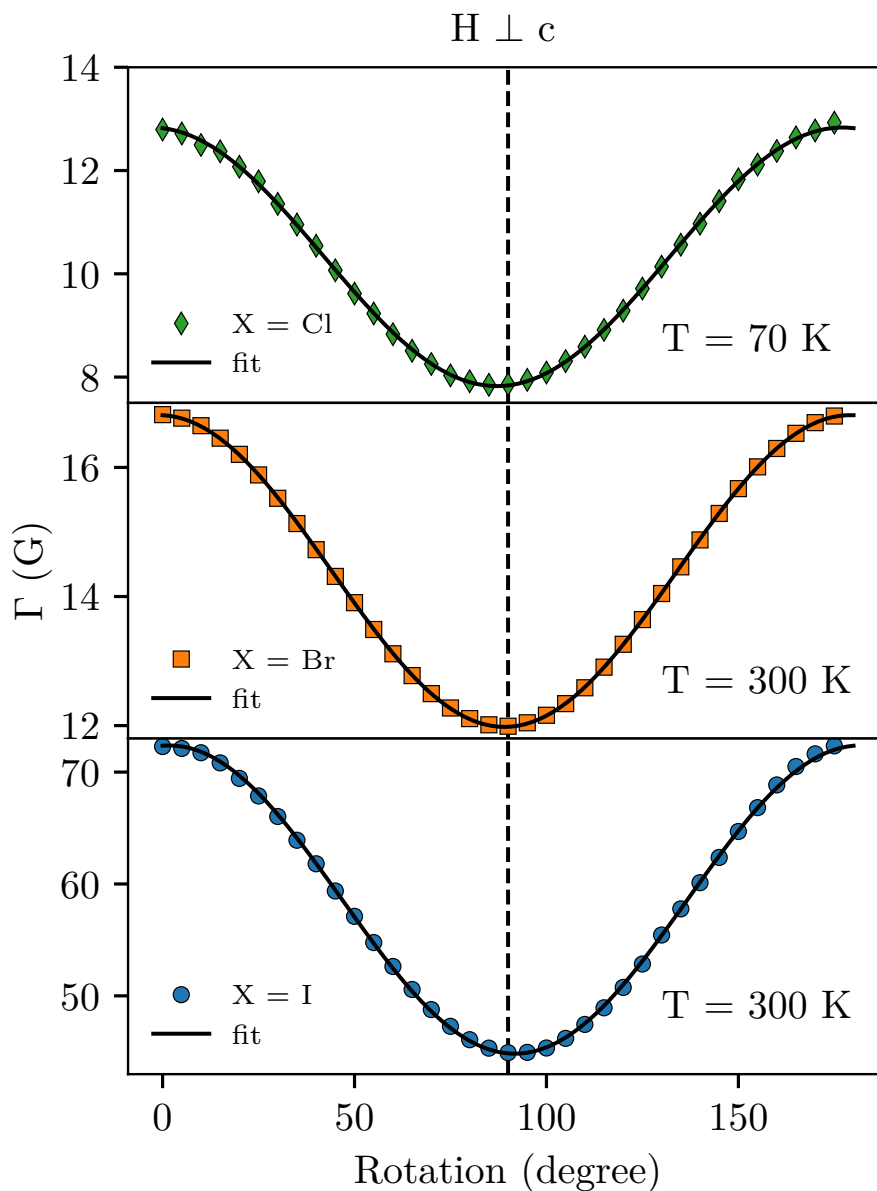


FIGURE 5.14 – Dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur Γ des chaînes uniformes sur les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ (losanges verts), $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ (carrés orange) et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ (ronds bleus) en bande X. Dans ces mesures l'échantillon a été orienté de $H_0 // c$ (0°) à $H_0 \perp c$ (90°). Les ajustement des données expérimentales avec l'équation $\Gamma_0 + \Gamma_1(1 + \cos^2 \theta)$ sont représentés par les courbes continues noires.

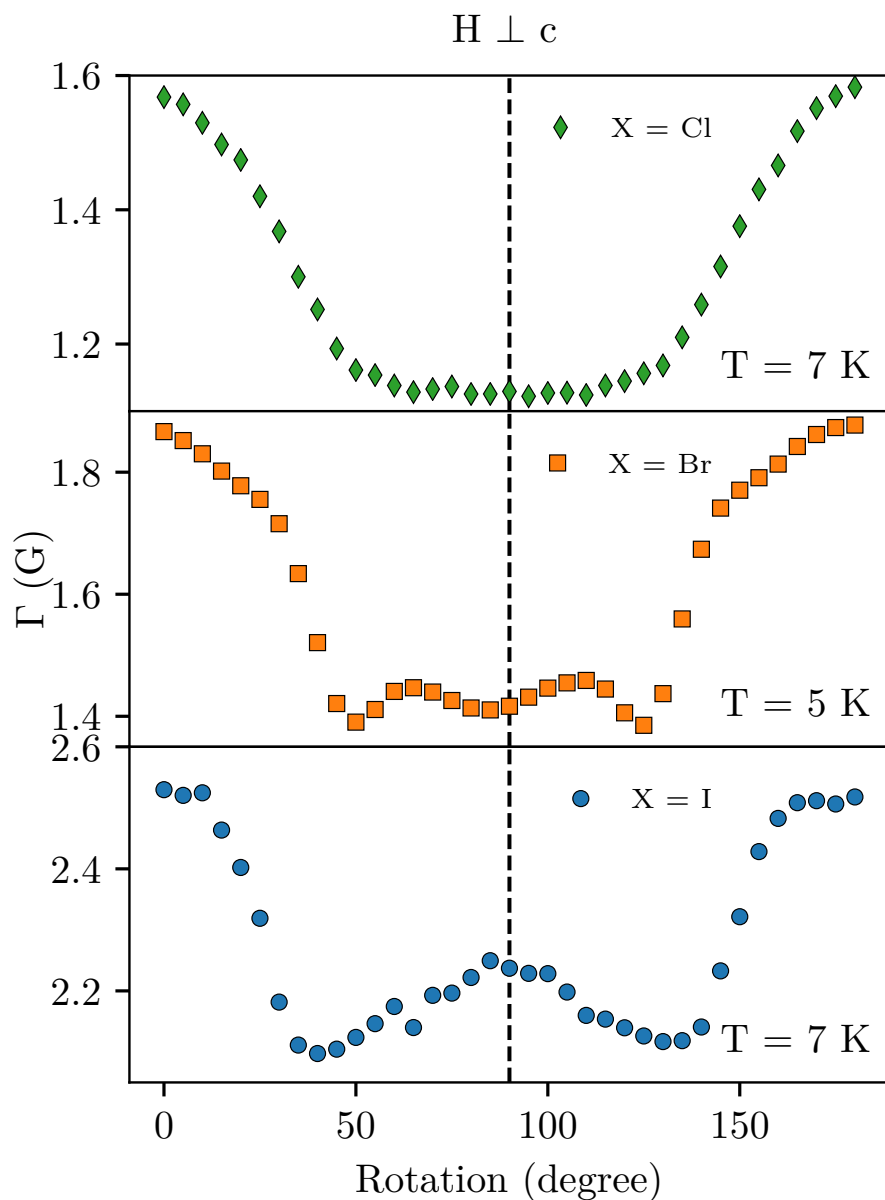


FIGURE 5.15 – Dépendance angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur Γ des défauts intrinsèques à basse température sur les composés $(o-DMTTF)_2Cl$ (losanges verts), $(o-DMTTF)_2Br$ (carrés orange) et $(o-DMTTF)_2I$ (ronds bleus) en bande X. Dans ces mesures l'échantillon a été orienté de $H_0 // c$ (0°) à $H_0 \perp c$ (90°).

5.1.5 Raies satellites à basse température

A basse température, typiquement entre 5 K et 20 K, nous avons constaté la présence de raies satellites dans nos spectres RPE. Un exemple de spectre RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ est présenté sur la figure 5.16. Il a été enregistré à $T = 5$ K, une température très inférieure à T_{SP} . Nous avons montré dans la partie 5.1.3 que le signal de la raie centrale provenait de solitons de $S = 1/2$. Cependant nous pouvons voir clairement deux autres raies satellites de part et d'autre de la raie centrale. Afin de séparer et quantifier les différentes contributions, nous avons suivi la procédure suivante pour les trois composés Cl, Br et I : nous avons ajusté la raie centrale par un modèle de dérivée lorentzienne avec dispersion (4.7). Ensuite, nous avons soustrait l'ajustement de la raie au spectre RPE expérimental pour enlever la contribution de la raie centrale. Cette méthode permet d'extraire avec une bonne précision sur la position des raies satellites (flèches noires) si les raies satellites sont bien résolues. Sur la figure 5.16 un exemple d'ajustement de la raie centrale est représenté par la courbe bleue, lorsqu'on soustrait cet ajustement au spectre expérimental on obtient un résidu avec deux raies (courbe verte). Nous avons répété la procédure pour extraire les raies satellites pour les trois composés et en faisant des rotations dans le plan (ac) , entre 0° et 180° par pas de 5° . Nous n'avons pu résoudre et extraire les raies satellites seulement sur les spectres de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$. Les résidus des spectres de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ sont mis à disposition en annexes C.2 et C.3.

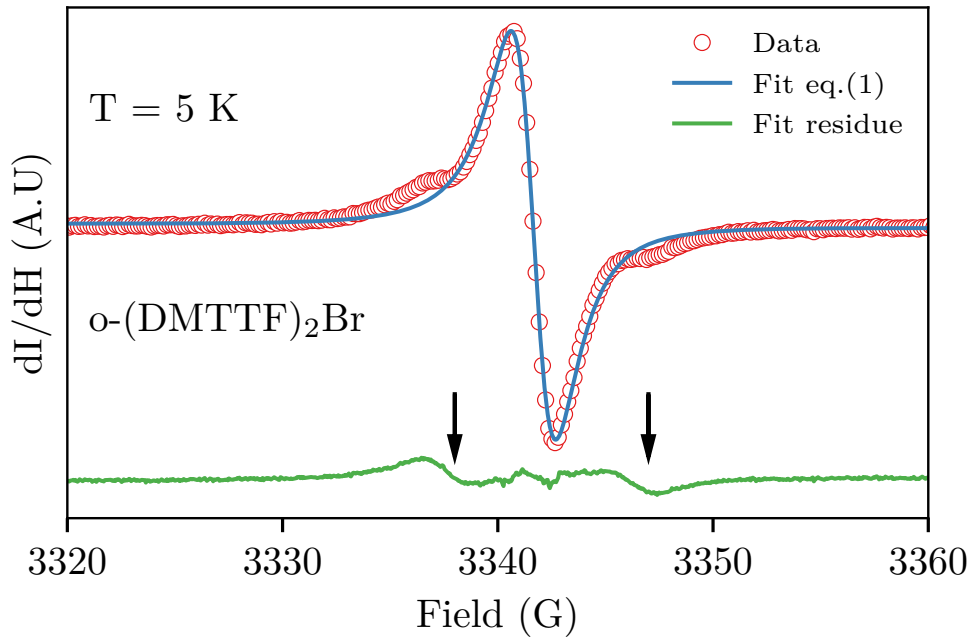


FIGURE 5.16 – Exemple de spectre RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5$ K et dans l'orientation $H // c$. La raie centrale a été ajustée par une dérivée de lorentzienne (courbe bleue). Le résidu de l'ajustement est représenté par la courbe verte, les deux flèches montrent la position des deux raies satellites.

La dépendance angulaire des raies satellites dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ en tournant dans le plan (ac) est donnée par la figure 5.17. Les cercles représentent le champ de résonance de la raie centrale avant la soustraction de la raie centrale. Nous pouvons remarquer que le centre de gravité des raies satellites suit la dépendance de la raie centrale (cercles), elles possèdent le même facteur g mais elles sont séparées par un terme d'anisotropie.

5.1.5. Raies satellites à basse température

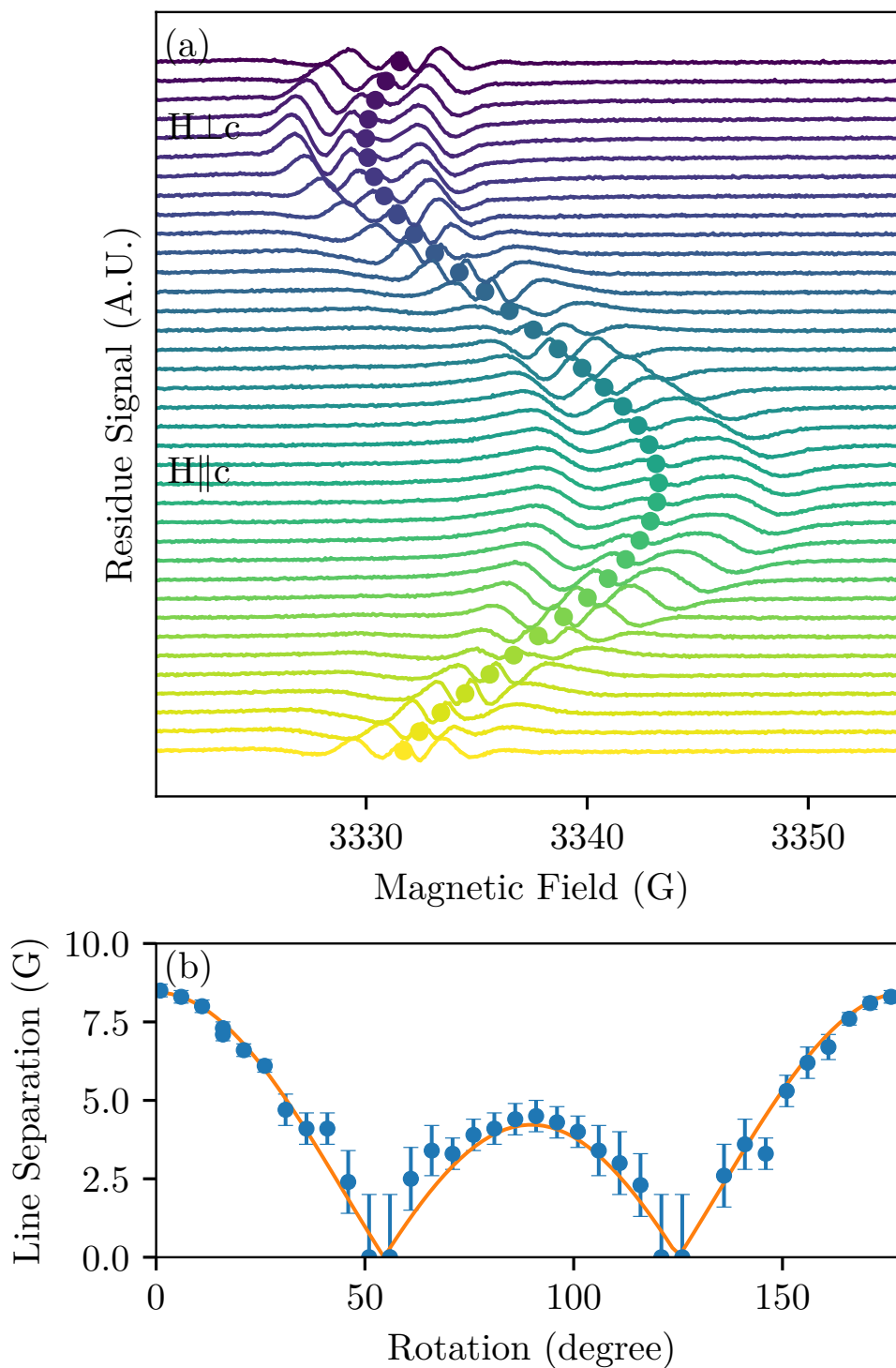


FIGURE 5.17 – *Dépendance angulaire des raies satellites dans $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5 \text{ K}$. (a) Dépendance angulaire du résidu. Les cercles montrent le champ de résonance de la raie centrale. (b) Écart entre les raies satellites. La courbe pleine est le meilleur ajustement avec l'expression $d(3 \cos^2 \theta - 1)$.*

Par conséquent, les signaux satellites proviennent comme la raie centrale des chaînes de spins. La figure 5.17.(b) montre l'écart entre les centres des raies satellites en fonction de l'orientation du champ magnétique statique H_0 . Les barres d'erreurs sont dues à la difficulté de trouver un ajustement de la raie centrale lorsque les raies satellites ne sont

5.1.6. Susceptibilité à basse température

pas bien résolues, en particulier quand on s'approche de l'angle magique ($\sim 54^\circ$). Les données de la figure 5.17.(b) ont été ajustées avec l'expression (5.3) donnant $d = 4.2 \pm 0.3$ G. Nous mentionnons que nous n'avons pu résoudre de signaux satellites dans (o-DMTTF)₂Cl pour aucune orientation mais la largeur de raie de la raie centrale a la même anisotropie [132].

$$H(\theta) = H_0 + d(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.3)$$

Ce type d'anisotropie peut être associée à une interaction dipôle-dipôle entre les défauts des chaînes de spins ou à un état triplet séparé par une anisotropie axiale par exemple. Cependant la probabilité de former aléatoirement des paires de défauts dans les chaînes de spins est très petite en considérant les faibles concentrations de la table 5.3. Par exemple, en utilisant la concentration en défauts dans (o-DMTTF)₂Br ($6.6 \cdot 10^{-4}$) et en prenant un réseau cubique, la probabilité de trouver une paire est de $3.9 \cdot 10^{-4}$ [147] alors que l'intensité RPE des raies satellites est de 3 ordres de grandeur plus grand. Deux paires de défauts aléatoires ont été récemment observées en RPE dans le composé quasi-bi-dimensionnel (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I [148] mais la concentration en défauts était bien supérieure (1%) ce qui amène à une probabilité d'existence de paire de 5 %. Deuxièmement, si les raies proviennent d'un état triplet des chaînes dimérisées, il devrait seulement être visible à une température proche de la valeur du gap de dimérisation Δ . Or nous sommes à une température bien inférieure (5 K) et le premier état excité de la chaîne infinie de spin-Peierls est totalement dépeuplée : à $T = 5$ K la population relative en spins dans le premier état excité pour $\Delta_{Br} = 180$ K est 10^{-16} . Par conséquent les raies satellites ne peuvent pas venir de l'état excité des chaînes de spin-Peierls. Une autre explication peut provenir directement de la nature unidimensionnelle du système (o-DMTTF)₂X. La figure 5.19 montre la structure magnétique locale induite par une brisure dans la symétrie de translation (cercles creux). Puisqu'une chaîne finie avec un nombre pair de spins ne contribue pas au signal RPE, nous considérons seulement les chaînes impaires sur le côté gauche (spins bleus). Sur l'autre côté du défaut il y a une autre chaîne (spins rouges). Si la chaîne rouge commence avec un couplage fort $J_1 = (1 + \delta)J$ seul le spin non apparié de la chaîne bleue contribue au signal. Par contre, si la chaîne rouge commence avec couplage faible $J_2 = (1 - \delta)J$ les deux spins non appariés des deux chaînes finies sont proches et interagissent entre eux avec un couplage effectif J_p d'origine dipolaire ou d'échange anisotrope. Dans ce scénario, nous avons considéré toutes les configurations possibles autour d'un défaut situé entre deux chaînes de spins (liste située en annexe C.4). On trouve que la probabilité d'avoir une paire de solitons qui interagissent atteint 50 % du nombre total de solitons et cette probabilité est indépendante de la concentration en défauts.

5.1.6 Susceptibilité à basse température

Afin de confronter les différentes explications quant à l'origine des raies satellites, nous avons étudié en détails la susceptibilité magnétique à basse température ($5 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$). Nous avons présenté dans la table 5.3 une estimation des concentration en solitons $S = 1/2$ basée sur un ajustement avec une loi de Curie. Le produit $\chi_{tot}T$ permet d'obtenir plus d'informations sur le comportement de la susceptibilité. Sur la figure 5.18 nous montrons le produit $\chi_{tot}T$ en fonction de la température pour les trois composés (o-DMTTF)₂X. Dans le cas de (o-DMTTF)₂I le produit $\chi_{tot}T$ est constant avec la température cela signifie

5.1.7. Dynamique d'un spin 1 dans une chaîne de spins 1/2

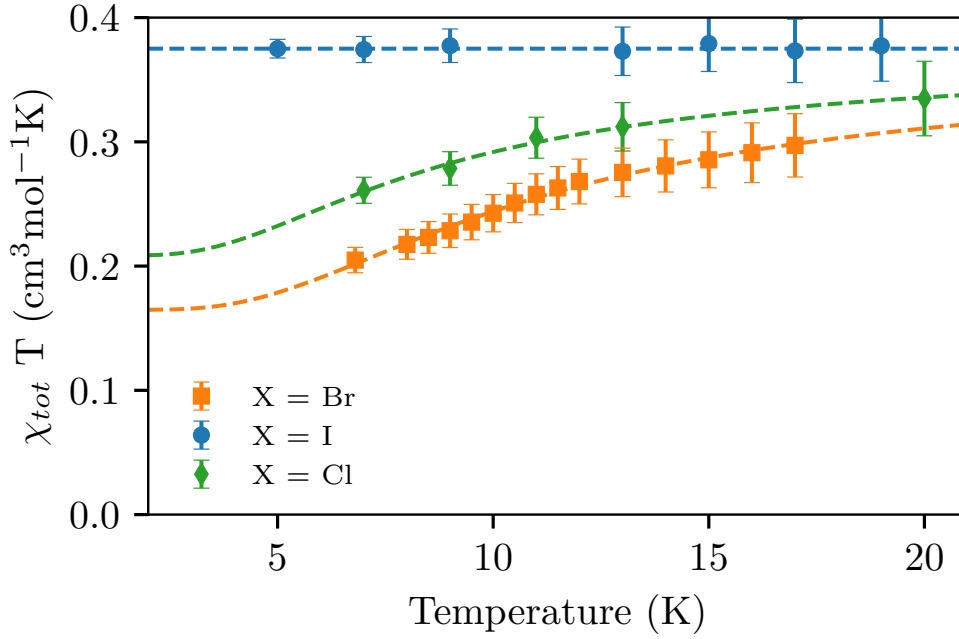


FIGURE 5.18 – Produits $\chi_{tot}T$ en fonction de la température pour les trois systèmes $X = Cl$, Br et I , mesurés par RPE continue dans l'orientation $H \parallel c$. Les courbes sont les meilleurs ajustements avec l'équation (5.4)

que la susceptibilité suit une parfaite loi de Curie. Le produit $\chi_{tot}T$ pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2Cl$ et $(o\text{-DMTTF})_2Br$ augmente visiblement avec la température.

Nous avons considéré le modèle simple de deux spins 1/2 couplés par un échange antiferromagnétique J_p conduisant à la formation d'un singulet séparé d'un état triplet par un gap d'énergie $\Delta_S = J_p$. Dans ce cas la susceptibilité est décrite par l'équation de Bowers-Bleaney [149]. Nous avons ajusté $\chi_{tot}T$ pour $(o\text{-DMTTF})_2Cl$ et $(o\text{-DMTTF})_2Br$ avec une somme pondérée d'une loi de Curie et l'équation de Bowers-Bleaney (équation (5.4)).

$$\chi_{tot}T = \frac{n_s}{2(1 + \frac{1}{3}e^{\frac{\Delta_S}{k_B T}})} + (1 - n_s)\frac{3}{8} \quad (5.4)$$

Le produit $\chi_{tot}T$ est en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, n_s est le ratio entre les défauts de spin 1/2 et les paires de défauts de spin 1/2 et Δ_S est le gap entre le singulet et le premier triplet (on considère $g = 2$ pour simplifier). La figure 5.18 montre le produit $\chi_{tot}T$ pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2X$ où $X = Cl$, Br et I . Le meilleur ajustement a été trouvé pour $n_s = 0.56$ et $\Delta_S = 20.3$ K pour $(o\text{-DMTTF})_2Br$ et $n_s = 0.44$ et $\Delta_S = 16.7$ K pour $(o\text{-DMTTF})_2Cl$. Les valeurs de n_s sont cohérentes avec le modèle de défauts entre deux chaînes dimérisées présenté à la figure 5.19 car elles donnent environ 50% de spins 1/2 et 50% de paires de spin 1/2. Nous discuterons de l'origine du couplage J_p et de son anisotropie dans la partie 5.1.8.

5.1.7 Dynamique d'un spin 1 dans une chaîne de spins 1/2

Afin de comprendre l'origine des raies satellites nous avons réalisé une séquence pour mesurer des oscillations de Rabi en fonction du champ magnétique statique H_0 . Cette

5.1.7. Dynamique d'un spin 1 dans une chaîne de spins 1/2

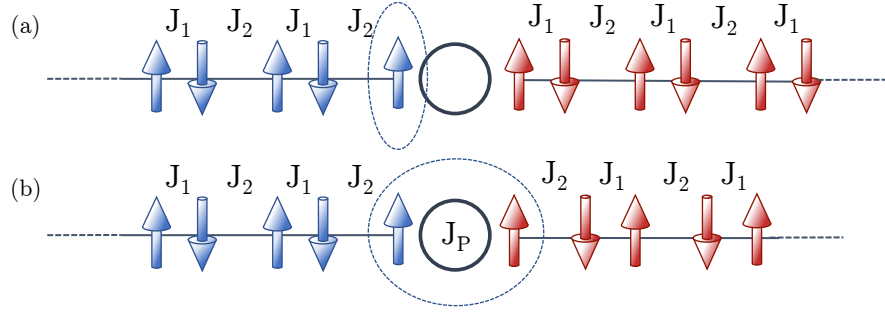


FIGURE 5.19 – Représentation de la configuration des spins autour d'un défaut non magnétique dans une chaîne de spin. (a) Lorsqu'il y a un spin non apparié d'un côté et un spin apparié de l'autre. (b) Lorsqu'il existe un spin non apparié de chaque côté du défaut, un couplage J_p apparaît entre les deux spins et forment une paire.

séquence de RPE pulsée est composée de trois pulses, le premier pulse induit une inversion de populations cohérente des spins et les deux pulses suivants génèrent un écho de Hahn qui sert de sonde de mesure. Chaque point est obtenu en intégrant 1000 échos de spin. Pendant une mesure d'oscillations de Rabi la fréquence ν et le champ de résonance H_0 sont fixés. En ajoutant la dimension temporelle pour chaque point de la raie RPE (figure 5.16.(a)) il est possible de sonder la nature des transitions de spins même si les raies satellites ne sont pas bien résolues [150].

La figure 5.20.(a) montre les oscillations de Rabi des solitons et des paires de solitons dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5$ K, $H_0 \parallel c$ et $\nu = 9.69$ GHz. Pour $H_0^1 = 3458$ G la raie centrale est sondée alors que pour $H_0^2 = 3454$ G on sonde une des raies satellites. On constate directement que les oscillations à H_0^1 sont plus lentes qu'à H_0^2 : les deux dynamiques sont différentes. La relation entre la fréquence de Rabi ν_R et l'amplitude du champ micro-onde h_{mw} est présentée dans l'encart de la figure 5.20.(a) pour H_0^1 avec des cercles rouges et H_0^2 avec des carrés bleus. Les lignes en pointillés sont les fréquences de Rabi attendues pour un spin 1/2 et un spin 1 en utilisant l'équation (5.5)[101].

$$\nu_R^{S=1} = \sqrt{S(S+1) - S_z(S_z+1)} \times \nu_R^{S=1/2} \quad (5.5)$$

S_z est le niveau où commence les oscillations de Rabi, pour $S = 1/2$ $S_z = -1/2$ et pour $S = 1$ $S_z = -1$ et 0. Nous obtenons $\nu_R(H_0^2) = \sqrt{2}\nu_R(H_0^1)$, cela confirme la dynamique de spin 1 des raies satellites. La distribution fréquentielle des oscillations de Rabi en fonction du champ magnétique H_0 est présentée sur la figure 5.20.(b). Les lignes en pointillés sont les valeurs de fréquences de Rabi attendues pour un spin 1/2 (en rouge) et un spin 1 (en bleu). Cette mesure permet d'attribuer sans ambiguïté la dynamique de spin 1/2 à la raie centrale et la dynamique d'un spin 1 (ou d'un état triplet) aux raies satellites séparées par une anisotropie de 4 G.

Les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ n'ont pas montré de raies satellites quelle que soit la température ou l'orientation en RPE continue. Les oscillations de Rabi en fonction du champ magnétique dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ montre une dynamique de $S = 1$ mais pas dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ (voir Annexe C.5). Nous pensons qu'en RPE continue la résolution était trop mauvaise pour identifier les raies satellites de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ mais les oscillations de Rabi ont permis de le faire en sondant l'espace fréquentiel.

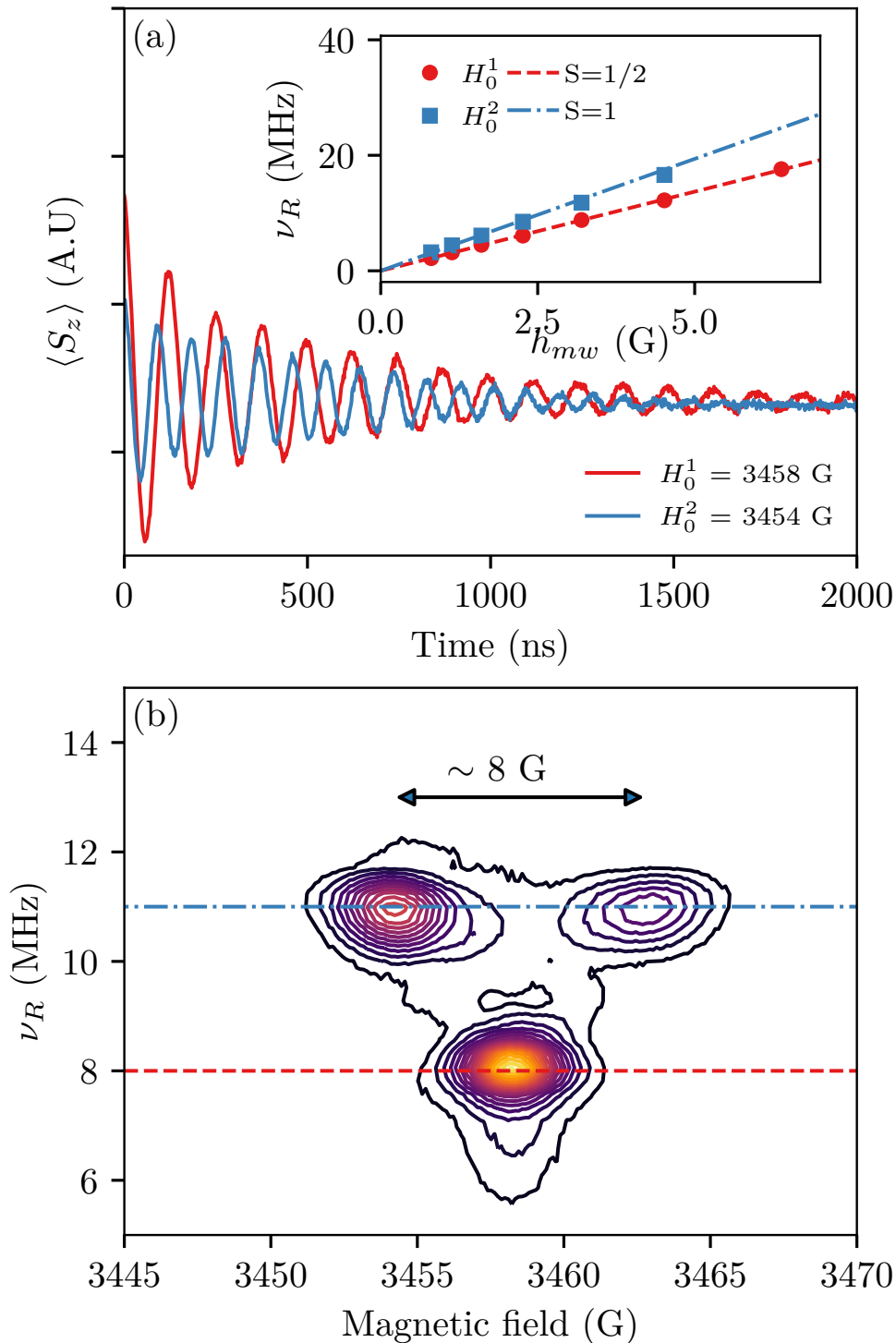


FIGURE 5.20 – (a) Oscillations de Rabi des défauts fortement corrélés de $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5$ K et $H_0 // c$. La fréquence micro-onde est fixée à $\nu = 9.69$ GHz et le champ magnétique $H_0^1 = 3458$ G correspond à la raie centrale et $H_0^2 = 3454$ G correspond à la raie satellite de gauche. L'encart est la fréquence de Rabi en fonction du champ micro-onde, les courbes en pointillés rouge et bleue représentent la dépendance attendue respectivement pour un spin 1/2 et un spin 1. (b) Contour-plot de la transformée de Fourier des oscillations de Rabi en fonction du champ magnétique de la figure 5.20.(a)

5.1.8 Estimation du couplage interchaîne J_p

Dans la partie 5.1.6 nous avons utilisé le modèle simple de Bowers-Bleaney qui décrit la susceptibilité de deux spins 1/2 couplés par J_p . Dans ce modèle le couplage d'échange donne lieu à un singulet et un triplet séparés par un gap de spin $\Delta_s = J_p$. Dans notre cas ce modèle n'est pas totalement correct puisque le signal à basse température provient des solitons de spin 1/2. A priori si deux solitons de spin 1/2 sont couplés par J_p nous ne savons pas si $\Delta_s = J_p$. Nous proposons maintenant d'estimer la valeur du couplage J_p en considérant le modèle de paires de solitons décrit à la figure 5.19 et la valeur de gap $\Delta_s = 20.3$ K déterminé expérimentalement sur (o-DMTTF)₂Br.

Les solitons sont des systèmes à N corps et pour modéliser cette structure plus complexe des calculs par des méthodes DMRG et QMC ont été nécessaires. Afin d'expliquer les interactions entre spins électroniques dans la phase de spin-Peierls nous avons réalisé des simulations Density Matrix Renormalization Group (DMRG) et QMC (Quantum Monte Carlo) grâce à l'environnement Python ALPS [143]. Nous considérons les deux structures magnétiques présentées sur la figure 5.19 : (1) deux chaînes de 31 spins couplées par J_p et (2) une chaîne de 31 spins couplée par J_p à une chaîne de 32 spins, on les représente respectivement par les hamiltoniens H_{SP}^{62} et H_{SP}^{63} . Dans tous les calculs nous avons pris le paramètre de dimérisation $\delta = 0.08$ (la valeur expérimentale de dimérisation dans (o-DMTTF)₂Br dans la table 5.2) et le couplage d'échange $J = 1$.

$$\begin{aligned}
 H_{SP}^{62} = \sum_{i=-1}^{-15} [J(1+\delta)S_{2i-1}.S_{2i} + J(1-\delta)S_{2i}.S_{2i+1}] \\
 + J_p S_{-1}.S_{+1} \\
 + \sum_{i=1}^{15} [J(1-\delta)S_{2i-1}.S_{2i} + J(1+\delta)S_{2i}.S_{2i+1}] \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{SP}^{63} = \sum_{i=-1}^{-15} [J(1+\delta)S_{2i-1}.S_{2i} + J(1-\delta)S_{2i}.S_{2i+1}] \\
 + J_p S_{-1}.S_{+1} \\
 + \sum_{i=1}^{15} [J(1+\delta)S_{2i-1}.S_{2i} + J(1-\delta)S_{2i}.S_{2i+1}] \\
 + J(1+\delta)S_{31}.S_{32} \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

La figure 5.22.(a) montre les cinquantes premières valeurs propres de H_{SP}^{62} et H_{SP}^{63} pour $J_p/J = 0.1$. Dans les deux cas il existe un grand gap d'énergie d'environ $\Delta/J = 0.3$ entre le niveau d'énergie fondamental et un quasi-continuum d'énergie. Ce gap est directement relié au paramètre de dimérisation δ par la relation $\Delta/J = 2\delta^{3/4}$. Dans le cas $N = 62$ on remarque un plus petit gap de $\Delta_s/J = 0.035$ entre le niveau fondamental et le premier excité. La figure 5.22.(b) montre la relation quasi-linéaire de Δ_s/J en fonction de J_p/J , on en extrait une pente de 0.35. Nous avons utilisé une méthode Quantum Monte-Carlo pour calculer la susceptibilité de H_{SP}^{62} en fonction de la température de 0.005 J à 0.5 J, en prenant $J = 600$ K, cela revient à $T = 3$ K à 300 K. Nous avons utilisé l'algorithme "looper" qui est particulièrement performant sur les hamiltoniens de type Heisenberg.

5.1.8. Estimation du couplage interchaîne J_p

La susceptibilité χ sur la figure 5.22.(c) a été calculée pour $J_p = 60$ K. Dans les basses températures ($T < 50$ K) la susceptibilité est correctement décrite par la formule de Bowers-Bleaney [149] avec un gap $\Delta_S = 21$ K. La formule de Bowers-Bleaney est la forme analytique de la susceptibilité pour deux spins 1/2 couplés par un échange isotrope. Ici nous avons deux spins 1/2 formés par des dizaines de spins, couplés par J_p et nous avons montré par DMRG $\Delta_S = 0.35 J_p$. La formule de Bowers-Bleaney est un bon modèle : $21\text{K}/60\text{ K} = 0.35$ si on renormalise le gap Δ_S par 0.35.

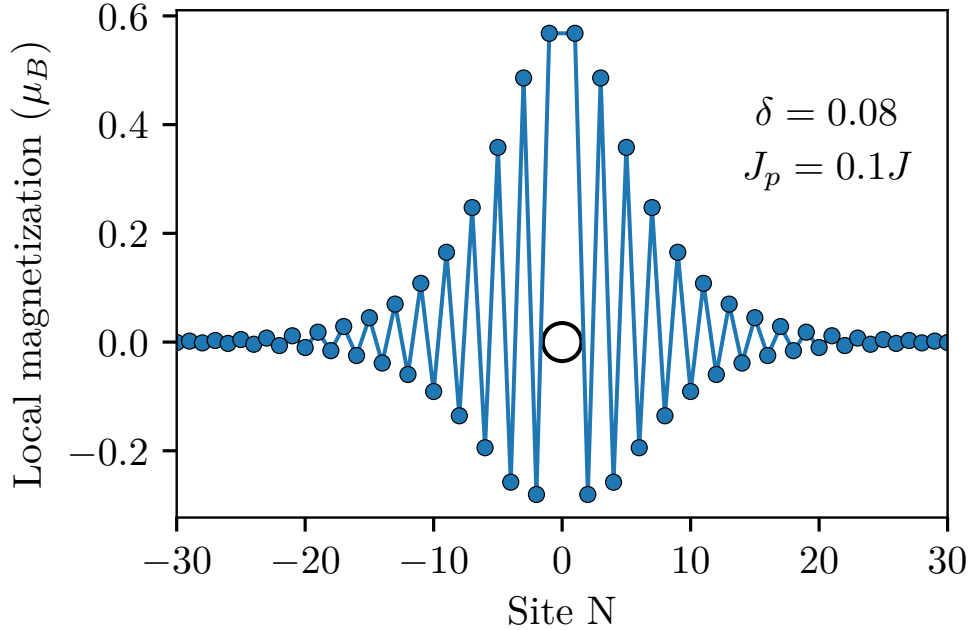


FIGURE 5.21 – *Aimantation locale du premier état excité de deux chaînes de 31 spins avec une dimérisation de $\delta = 0.08$ et couplées par $J_p = 0.1J$. Le cercle noir représente la localisation du défaut entre les deux chaînes. Ce résultat a été calculé par une méthode DMRG du code Python ALPS [143].*

L'anisotropie de type Ising observée sur la figure 5.17 peut être expliquée de deux manières différentes : (1) Une anisotropie d'échange symétrique qui est la conséquence du couplage spin-orbite et qu'on estime par $d = \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J_p \simeq 5$ G [151]. Cette estimation est en accord avec la valeur expérimentale de d . Cependant nous ne savons si cette formule calculée pour l'interaction superéchange uniforme reste valide pour des paires de solitons. (2) L'interaction dipôle-dipôle directe, cependant le soliton ne peut pas être considéré comme un dipôle ponctuel mais à une distribution d'aimantation locale. Nous avons évalué cette contribution dipolaire à l'anisotropie d . Nous avons pris la distribution de l'aimantation locale calculée par DMRG (figure 5.21) avec tous les sites espacés régulièrement par $a = 7$ Å.

$$d = \frac{4}{\mu_B a^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_i \mu_j}{(i+j)^3} \quad (5.8)$$

Cette somme sur tous les dipôles converge rapidement quand $N \rightarrow \infty$. Le résultat final donne $d = 4.0$ G avec $N \geq 5$. Mais une estimation plus rapide avec $N = 1$ donne $d = \mu_1^2/2\mu_B a^3 = 4.4$ G, une valeur de seulement 10 % en excès. Finalement les deux estimations

5.1.8. Estimation du couplage interchaîne J_p

théoriques (1) et (2) sont en accord avec la valeur expérimentale de l'anisotropie $d = 4.2$ G.

5.1.8. Estimation du couplage interchaîne J_p

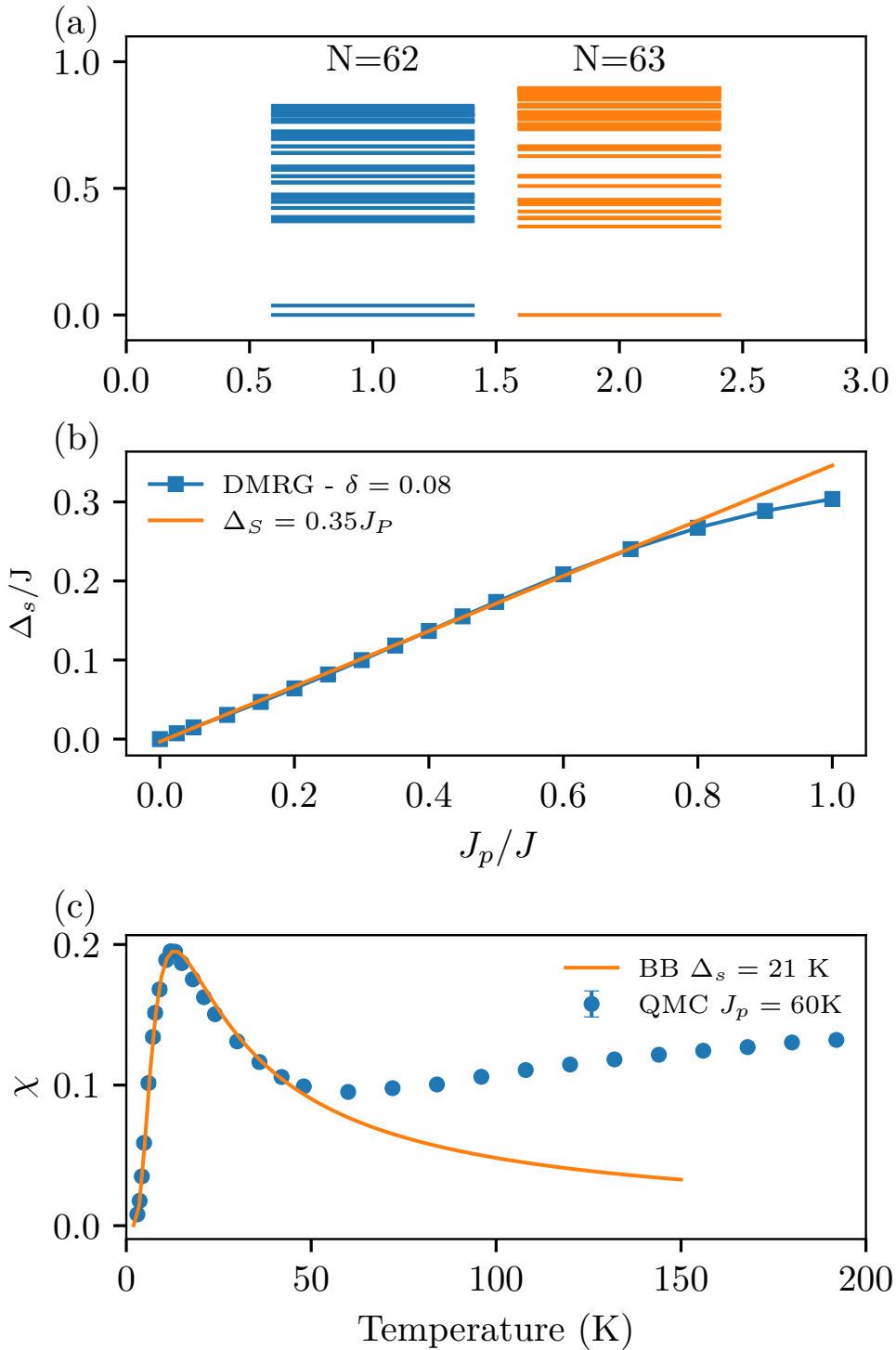


FIGURE 5.22 – (a) Spectre d'énergie d'une chaîne de spins dimérisée avec un défaut non magnétique au centre suivant le modèle décrit par la figure 5.19. Pour un nombre pair de spins les états $S_z = 0$ sont présentés alors que pour un nombre impair de spins ce sont les états $S_z = 1/2$. (b) Variation du gap d'énergie Δ_s entre l'état fondamental d'énergie et le premier excité en fonction du couplage effectif J_p entre les solitons. (c) Susceptibilité calculée par QMC d'une paire de solitons en prenant $J_p = 60$ K. A des températures suffisamment basses la susceptibilité peut être décrite par la formule de Bowers-Bleaney mais en renormalisant le gap Δ_s (courbe pleine). Aux températures hautes le quasi-continuum se peuple et le système ne peut plus être traité comme une paire de spins $1/2$.

5.2 Les (o-DMTTF)₂X avec des anions non centrosymétriques

5.2.1 Facteur g

Nous discutons ici de l'anisotropie du facteur g et sa dépendance en température. La figure 5.23 montre le facteur g en rotation entre l'orientation $H_0 // c^*$ (0°) et $H_0 \perp c^*$ (90°) des chaînes uniformes ($T > T_{SP}$) et des défauts fortement corrélés (basse température). Nous remarquons que le facteur g est varié très faiblement avec la température comme dans les (o-DMTTF)₂X avec des contranions centrosymétriques. Seul dans (o-DMTTF)₂NO₃ nous observons une variation de 1.10^{-3} entre $T = 293$ K et $T = 7$ K, néanmoins la symétrie du tenseur g n'est pas affectée. Le facteur g étant une grandeur locale qui dépend du champ local ressenti par les spins résonants, nous pensons que cette légère variation du facteur g peut être attribuée soit à la dimérisation du réseau soit à la transition de type anion ordering qui ont été observées par des mesures de rayons X dans (o-DMTTF)₂NO₃ [70].

L'anisotropie du facteur g est de type uniaxiale et est décrite par la relation (5.2). Nous avons ajusté les valeurs expérimentales avec cette équation, les ajustements sont représentés par les courbes continues noires. On extrait $g_{//} = 2.0019$, $g_{\perp} = 2.0092$ pour (o-DMTTF)₂NO₂ et pour (o-DMTTF)₂NO₃ $g_{//} = 2.0022$, $g_{\perp} = 2.0084$ à $T = 7$ K et $g_{//} = 2.0014$, $g_{\perp} = 2.0076$ à $T = 293$ K. On constate que le facteur g et son anisotropie sont très peu différents de ceux des (o-DMTTF)₂X avec anions centrosymétriques et sont également très peu dépendants de la température.

5.2.2 Susceptibilité magnétique

La figure 5.24 et 5.25 montre les susceptibilités magnétiques de (o-DMTTF)₂NO₂ et (o-DMTTF)₂NO₃ mesurées par RPE dans l'orientation $H_0 // c^*$. Comme pour les mesures de susceptibilité des (o-DMTTF)₂X avec des anions centrosymétriques nous avons utilisé comme référence des mesures faites au SQUID [70]. Notons que les mesures de SQUID de (o-DMTTF)₂NO₂ ne sont pas publiées à ce jour. Les mesures de SQUID sont représentées par des courbes pleines sur les figures 5.24 et 5.24 et les mesures extraites par RPE par des carrés et des cercles.

Dans la phase uniforme des chaînes les susceptibilités mesurées au SQUID et par RPE sont similaires pour les composés (o-DMTTF)₂NO₂ et (o-DMTTF)₂NO₃. Dans les deux composés on observe une chute brutale de la susceptibilité à $T = 70$ K pour (o-DMTTF)₂NO₂ et $T = 100$ K pour (o-DMTTF)₂NO₃. Dans le cas de (o-DMTTF)₂NO₃ des mesures de diffraction des rayons X confirment l'existence d'une transition de spin-Peierls aux alentours de 100 K précédée d'une transition de type anion-ordering à $T = 125$ K. En revanche aucune mesure complémentaire n'a été publiée sur (o-DMTTF)₂NO₂. Nous postulons que ce système subit une transition de spin-Peierls à $T_{SP} = 70$ K. Nous pouvons remarquer que les transitions de spin-Peierls ont été observées dans les mesures SQUID et RPE. A des températures inférieures à T_{SP} la susceptibilité remonte en loi de Curie, ce comportement est habituellement à des impuretés paramagnétiques. La quantité d'impuretés est bien plus importante dans les mesures de SQUID. La table 5.5 donne les concentrations en défauts extraites du comportement en loi de Curie à basse température en faisant les hypothèses que ce sont des spins 1/2 et $g = 2$. Comme nous l'avons montré dans la partie 5.1.3 le SQUID mesure toutes les impuretés paramagnétiques alors que la

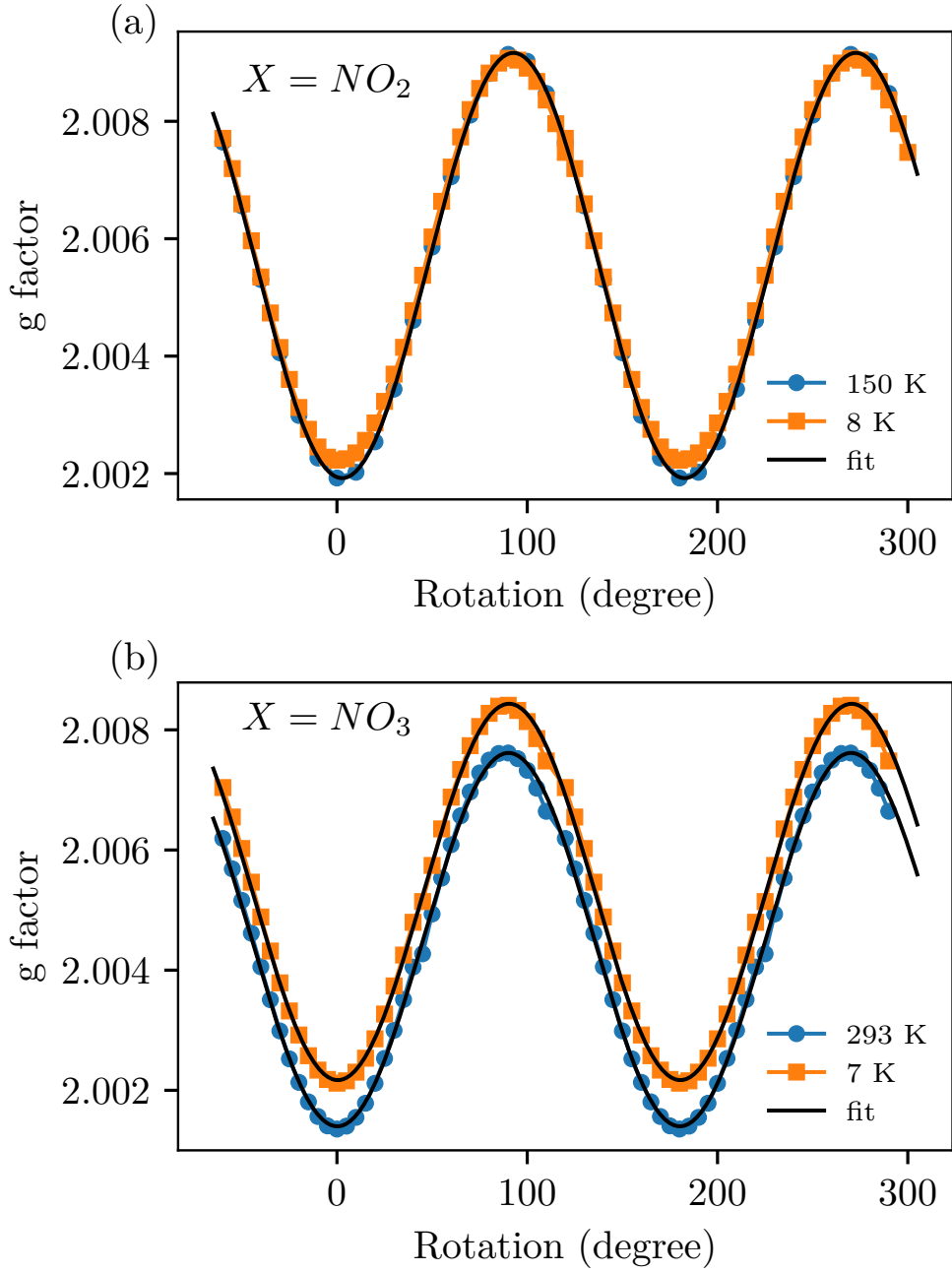


FIGURE 5.23 – (a) Dépendance angulaire du facteur g de la raie des défauts dans les chaînes de spins ($T = 7$ K) et celui de la raie de la chaîne uniforme ($T = 150$ K) dans ($o - DMTTF_2NO_2$). (b) Dépendance angulaire du facteur g de la raie des défauts dans les chaînes de spins ($T = 8$ K) et celui de la raie de la chaîne uniforme ($T = 293$ K) dans ($o - DMTTF_2NO_3$). Les courbes noires sont les meilleurs ajustements en utilisant l'équation (5.2) et donnent : $g_{\parallel} = 2.0019$, $g_{\perp} = 2.0092$ pour ($o - DMTTF_2NO_2$) et pour ($o - DMTTF_2NO_3$) : $g_{\parallel} = 2.0014$, $g_{\perp} = 2.0076$ à $T = 293$ K et $g_{\parallel} = 2.0022$, $g_{\perp} = 2.0084$ à $T = 7$ K.

RPE est sélective en fréquence de résonance et nous montrons que les défauts mesurés par RPE sont intrinsèques aux chaînes de spins. La concentration en défauts intrinsèques dans ($o - DMTTF$) $_2NO_3$ est naturellement 10 fois plus faible que pour $X = Cl, Br, I$ ou NO_2 . Les figures 5.24.(b) et 5.25.(b) représentent les susceptibilités χ_c déduite de la suscepti-

5.2.2. Susceptibilité magnétique

	Bul. FA	Bulaevskii [34]	Johnston et al. [35]
$(o - DM TTF)_2NO_2$	0.17	0.12	0.12
$(o - DM TTF)_2NO_3$	0.31	0.29	0.24

TABLE 5.4 – Paramètre de dimérisation $\delta(T = 0)$ pour les composés $(o - DM TTF)_2NO_2$ et $(o - DM TTF)_2NO_3$ extraits à l'aide de trois différentes modèles : Bulaevskii avec amplitude libre (Bul. FA) correspond à l'équation (5.1) avec l'amplitude a et δ comme paramètres d'ajustement, Bulaevskii 5.1 avec δ comme seul paramètre ajustable et le modèle de Johnston et al.

bilité χ_s en enlevant la contribution en loi de Curie à basse température respectivement pour $(o - DM TTF)_2NO_3$ et $(o - DM TTF)_2NO_2$. Les données SQUID et RPE se superposent correctement sur toute la gamme de température.

Afin de décrire le comportement des chaînes de spins uniformes ($T > T_{SP}$) nous avons utilisé la méthode décrite à la partie 5.1.1. Nous utilisons donc le modèle développé par Johnston et al. [35] et nous déterminons le couplage d'échange J en fonction de la température. Grâce à cette méthode et en incorporant les valeurs de $J_{eff}(T)$ extrapolées à basse température on calcule la valeur théorique de la susceptibilité uniforme représentée par la courbe en pointillés sur la figure 5.24.(b). Le couplage d'échange $J_{eff}(T)$ a été évalué entre $T = 220$ K et 300 K, il varie très faiblement autour de la valeur $J_{eff} = 520$ K. Jeannin et al. [70] extraient une valeur identique des données de SQUID à partir du modèle de Bonner-Fisher [19]. La susceptibilité s'éloigne du comportement de chaînes uniformes en dessous de $T = 180$ K, Jeannin et al. associent ce comportement à des fluctuations structurales précédant la transition de spin-Peierls.

Lorsque $T < T_{SP}$ une transition de spin-Peierls apparaît et la susceptibilité décroît jusqu'à une valeur nulle. Dans les composés $(o - DM TTF)_2NO_2$ et $(o - DM TTF)_2NO_3$ les températures de spin-Peierls sont respectivement $T_{SP} = 70$ K et $T_{SP} = 100$ K. Afin d'étudier les transitions de spin-Peierls en fonction de la température dans ces deux composés nous avons utilisé la méthode présentée dans la partie 5.1.2. Nous avons déterminé les valeurs de paramètre de dimérisation à température nulle à l'aide de trois méthodes présentées sur la figure 5.6 ; les résultats figurent dans la table 5.4. Les modèles Bulaevskii et Johnston donnent des résultats presque identiques alors que le modèle Bulaevskii avec amplitude libre surestime le paramètre de dimérisation. La figure 5.26 montre la dépendance en température du paramètre de dimérisation $\delta(T)$ et du gap de dimérisation $\Delta(T)$ pour les composés $(o - DM TTF)_2NO_2$ et $(o - DM TTF)_2NO_3$. Les lignes en pointillés sur la figure 5.26 sont les valeurs de δ et Δ à $T = 0$ K, elles sont les asymptotes de $\delta(T)$ et $\Delta(T)$ pour $T < 0.5T_{SP}$, dans ce régime de température de température δ et Δ sont indépendants de la température. Au dessus de $T = 0.5T_{SP}$ $\delta(T)$ et $\Delta(T)$ diminuent progressivement en augmentant la température mais n'atteignent pas une valeur nulle. A $T = T_{SP}$ les composés $(o - DM TTF)_2NO_2$ et $(o - DM TTF)_2NO_3$ présentent respectivement des pseudo-gap d'environ 100 K et 200 K. Dans le cas de $(o - DM TTF)_2NO_3$ l'apparition de ce pseudo-gap est en accord avec des mesures de diffraction des rayons X montrant l'existence de fluctuations structurales à des températures inférieures à 200 K [70]. Des fluctuations associées à une pré-transition ont déjà été observées par des mesures de rayons X dans des composés de spin-Peierls organiques [12; 137; 138] et inorganiques [25].

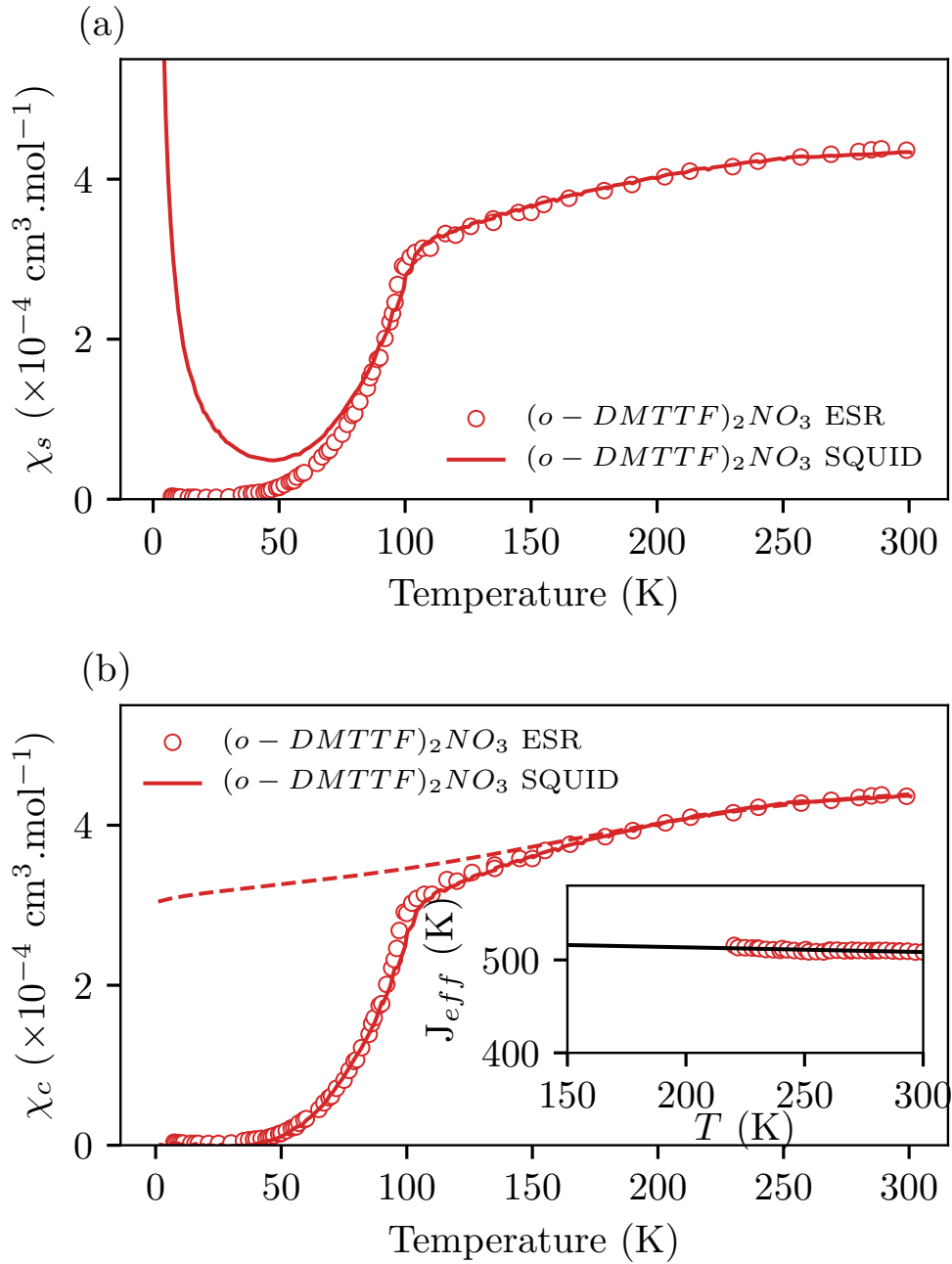


FIGURE 5.24 – (a) Susceptibilité χ_s en fonction de la température mesurée par RPE sur $(o-DMTTF)_2NO_3$ (cercles). Les lignes pleines correspondent aux mesures de SQUID faites par Jeannin et al. [70]. (b) Susceptibilité χ_c en fonction de la température corrigée par une loi de Curie. La courbe en pointillés correspond à la valeur théorique de la susceptibilité de $(o-DMTTF)_2NO_3$ en utilisant les valeurs de couplage J_{eff} et celles extrapolées à basse température.

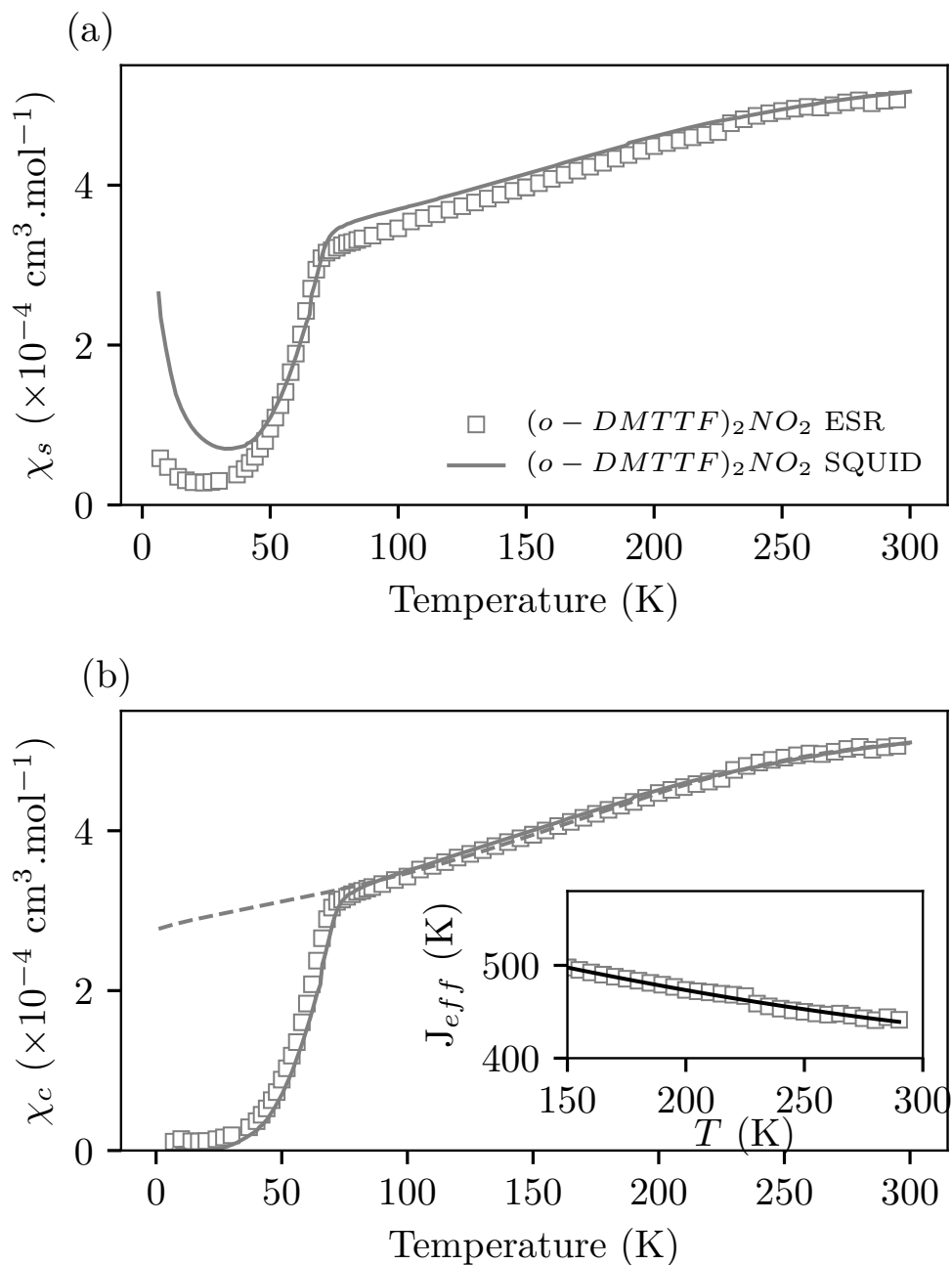


FIGURE 5.25 – (a) Susceptibilité χ_s en fonction de la température mesurée par RPE sur (*o*-DMTTF)₂NO₂ (carrés). Les lignes pleines correspondent aux mesures de SQUID. (b) Susceptibilité χ_c en fonction de la température corrigée par une loi de Curie. La courbe en pointillés correspond à la valeur théorique de la susceptibilité de (*o*-DMTTF)₂NO₂ en utilisant les valeurs de couplage J_{eff} et celles extrapolées à basse température.

5.2.2. Susceptibilité magnétique

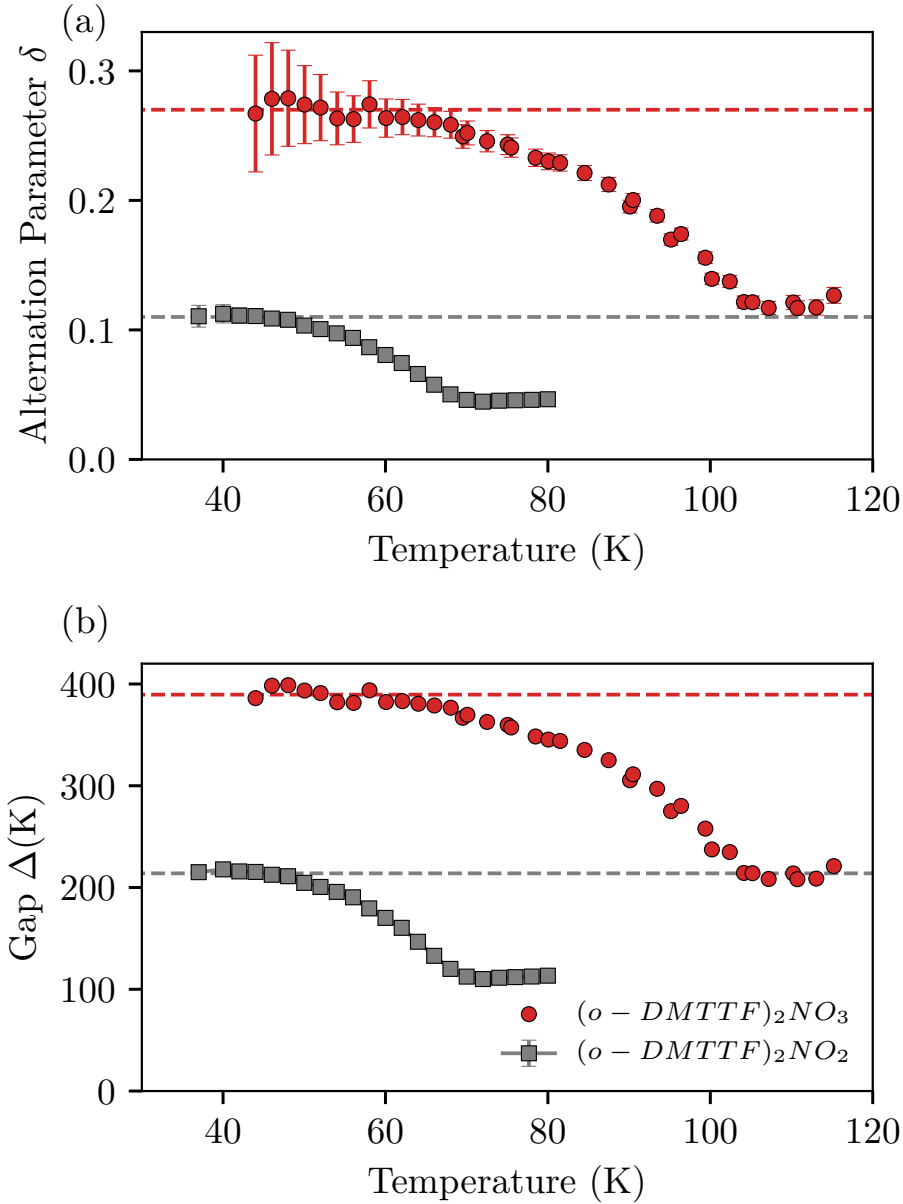


FIGURE 5.26 – Dépendance en température du paramètre de dimérisation δ (a) et du gap de dimérisation Δ (b) pour $(o-DMTTF)_2NO_2$ (carrés gris) et $(o-DMTTF)_2NO_3$ (cercles rouges). Les lignes en pointillés représentent les valeurs estimées à $T = 0$ K (voir Table 5.4).

	SQUID	SQUID (cm^{-3})	ESR	ESR (cm^{-3})	C_{tot} (cm^{-3})
$(o-DMTTF)_2NO_2$	37.10^{-4}	$7.4.10^{18}$	$7.9.10^{-4}$	$1.6.10^{18}$	$1.99.10^{21}$
$(o-DMTTF)_2NO_3$	66.10^{-4}	$12.3.10^{18}$	$0.12.10^{-4}$	$0.02.10^{18}$	$1.87.10^{21}$

TABLE 5.5 – Concentrations relatives et absolues en impuretés $S = 1/2$ dans $(o-DMTTF)_2NO_2$ et $(o-DMTTF)_2NO_3$ extraites du comportement en loi de Curie observé à basse température en considérant $g = 2$, C_{tot} correspond à la concentration totale en spins.

5.2.3 Largeur de raie

Nous avons étudié le comportement de la largeur de raie RPE dans les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. La demi-largeur à mi-hauteur Γ a été systématiquement extraite par un ajustement des spectres RPE avec le modèle lorentzien dispersif (4.7). Nous avons immédiatement remarqué une variation bien plus faible de la largeur de raie avec la température que dans les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ comme en témoignent les exemples de spectres RPE sur les figures 5.27 et 5.29. Outre la variation avec la température on constate que Γ ne dépasse jamais 4 G alors que dans le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ elle peut atteindre jusqu'à 250 G. En examinant avec attention la figure 5.27 on voit que la largeur de raie ne varie pas trop jusqu'à un affinement assez brutal à partir de 40 K. On observe alors l'apparition d'une raie plus fine au même champ de résonance que la raie large. Les deux raies existent simultanément entre 25 K et 45 K mais en baissant la température la raie large finit par disparaître au profit de la raie fine. Ce type de systèmes de raie RPE a également observé sur les composés organiques à chaînes de spins $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ et SbF_6) [140]. On peut montrer par un calcul numérique qu'une chaîne de Heisenberg XXZ donne un spectre RPE avec une raie fine et une raie large [152]. La raie large homogène qui domine à haute température correspond au signal de la chaîne tandis que la raie fine homogène dominante à basse température est associée au soliton $S = 1/2$ induit par une brisure dans la symétrie de translation.

Les figures 5.28 et 5.30 montre la variation angulaire de la demi-largeur à mi-hauteur Γ pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. La rotation a été effectuée dans la plan ac^* et $H_0 // c^*$ correspond à 0° et $H_0 \perp c^*$ à 90° . Nous avons également mesuré des spectres en tournant autour de l'axe c^* et nous avons constaté des variations très faibles de g ($< 10^{-4}$) et de la largeur de raie Γ (voir annexe C.6). On constate que l'anisotropie de Γ dépend très fortement de la température dans le plan ac^* . Dans le cas de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ nous n'avons pas pu établir de modèle pour décrire $\Gamma(\theta)$. En revanche pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ la relation (5.9) permet de modéliser correctement l'anisotropie de Γ jusqu'à 40 K environ. En dessous de cette température la raie fine apparaît, il devient alors plus difficile de déterminer précisément la largeur de raie. Nous avons tenté d'ajuster les spectres entre 25K et 45 K avec deux dérivées de lorentziennes, les résultats étaient presque identiques.

$$\Gamma(\theta) = \Gamma_0 + \Gamma_1(1 + \cos^2 \theta) + \Gamma_2(3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (5.9)$$

La constante Γ_0 est la partie isotrope de la largeur de raie provenant de l'élargissement homogène. Les préfacteurs Γ_1 et Γ_2 représentent les contribution à la largeur de raie sous la forme $1 + \cos^2 \theta$ et $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$. Les paramètres Γ_1 et Γ_2 sont présentés en fonction de la température sur la figure 5.32. Nous avons également mesuré Γ entre 5 et 300 K dans l'orientation $H_0 // c^*$ pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. Le comportement en température pour ces composés est effectivement assez différent qu'avec les contranions centrosymétriques Cl, Br et I. Cette variation avec la température se divise en 3 étapes. Premièrement à des températures supérieures à 100 K la largeur Γ est quasi-linéaire avec la température, une telle dépendance correspond à largeur de raie RPE d'une chaîne de spins uniforme en présence d'anisotropie d'échange. Le modèle établi par Oshikawa et Affleck [153; 154] précise qu'à partir de $T > T_{max}/2$ la largeur de raie peut s'écarter de son comportement linéaire. Dans notre cas T_{max} doit avoir une valeur élevée puisque le couplage d'échange est de 520 K dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ ce qui correspondrait à un $T_{max} \simeq$

5.2.3. Largeur de raie

330 K. En ce qui concerne l'anisotropie de Γ à $T > 100$ K le modèle $\Gamma_0 + \Gamma_1(1 + \cos^2 \theta)$ suffit à la décrire. En effet comme le montre la figure 5.32 le terme atteint une valeur quasiment nulle au delà de 100 K. Cette dépendance angulaire de la largeur de raie RPE est celle d'une chaîne quasi-infinie uniforme dans l'hypothèse de Kubo et Tomita (rétrécissement d'échange et température infinie) [82].

Deuxièmement en dessous de T_{SP} la transition de spin-Peierls commence et la chaîne uniforme se dimérise progressivement jusqu'à atteindre une dimérisation de $\delta = 0.25$. En dessous de $T_{SP}/2$ le paramètre et le gap de dimérisation sont indépendants de la température. Sur la figure 5.31 on observe très nettement que la largeur de raie Γ croît en diminuant la température entre T_{SP} et $T_{SP}/2$. Parallèlement la contribution à l'anisotropie de la largeur de raie Γ_2 passe d'une valeur nulle à $T = 100$ K à une valeur maximale de $\Gamma_2 = 0.8$ G à $T = 50$ K. Le préfacteur Γ_2 est associé au terme $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$ dans l'équation (5.9), ce type d'anisotropie est fréquemment associé à un élargissement dû à l'existence d'un triplet $S = 1$ non résolu et séparés à cause d'un couplage anisotrope [83; 155; 156]. Dans le cas des chaînes de spins dimérisées paires l'état fondamental et le premier état excité forme un système singulet-triplet. La contribution Γ_1 , elle, diminue avec la température jusqu'à atteindre une valeur nulle à $T = 50$ K. Afin d'expliquer ce résultat expérimental nous avons calculé la largeur de raie d'une chaîne de spins dimérisée pour $N = 9$ et $N = 10$ spins. Ces calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des moments, le moment d'ordre 2 M_2 permet de déduire directement la largeur de raie RPE. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure 5.33. A $T > 100$ K nous avons pris $\delta = 0$ et en dessous de 100 K nous avons progressivement augmenté δ en suivant les valeurs déterminées expérimentalement 5.26, en dessous de 50 K nous avons fixé δ à 0.25. La constante de couplage d'échange est de 520 K et l'anisotropie d'échange $d = 1.6 \cdot 10^{-6} J$. La largeur de la chaîne paire ($N = 10$) augmente à partir de 100 K jusqu'à une valeur constante alors que la chaîne dimérisée impaire ($N = 9$) décroît jusqu'à une valeur nulle. Dans une chaîne de spins dimérisée paire la largeur de raie est imposée par le gap d'anisotropie Δ_a que nous avons représenté sur la figure 5.34. Ce gap augmente avec l'anisotropie d mais aussi avec le paramètre de dimérisation δ . A des températures suffisamment basse la largeur de raie est directement reliée à l'écartement Δ_a entre les raies de l'état triplet. Par conséquent nous pensons que l'augmentation brutale de la largeur de raie est due à la transition de spin-Peierls associée à l'ouverture des gaps de dimérisation et d'anisotropie. Notons que la largeur de raie dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ est plus fortement dépendante de la température que dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ entre 50 et 100 K. Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre de dimérisation δ est plus faible dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ que dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$.

Troisièmement en dessous de $T_{SP}/2$ la largeur de raie chute brutalement jusqu'à 0.3 G dans le cas de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$. Ce comportement peut être lui aussi expliqué grâce aux calculs présentés sur la figure 5.33. En dessous de $T_{SP}/2$ la transition de spin-Peierls est terminée, le gap et le paramètre de dimérisation sont indépendants de la température. De surcroît à ces températures les états excités sont très peu peuplés et ne peuvent plus contribuer à l'élargissement du spectre RPE. Dès lors tous les spins sont soit dans l'état fondamental $S = 0$ (chaînes paires) soit l'état fondamental $S = 1/2$ (chaînes impaires). Seul l'état fondamental $S = 1/2$ est magnétique et participe au signal RPE. Or la largeur de raie d'une chaîne dimérisée impaire que nous avons calculée tend vers 0 quand T tend vers 0. Le résultat de ce calcul nous paraît cohérent car si tous les spins se trouvent dans l'état fondamental $S = 1/2$, tous les transitions de spins sont de même énergie et il n'existe plus de contribution à l'élargissement de la raie. Nous pensons donc que la chute de la

5.2.3. Largeur de raie

largeur de raie à $T < 50$ K est lié au dépeuplement des états excités des chaînes vers l'état fondamental. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que dans cette gamme de température la largeur de raie suit une loi ressemblant à la distribution de Boltzmann. Finalement le comportement de la largeur dans les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ s'explique par le caractère unidimensionnel de ces systèmes et permet d'identifier les trois systèmes existants lorsqu'on fait varier la température : chaîne uniforme infinie ($T > 100$ K), chaîne dimérisée ($50 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$) et solitons magnétiques à basse température.

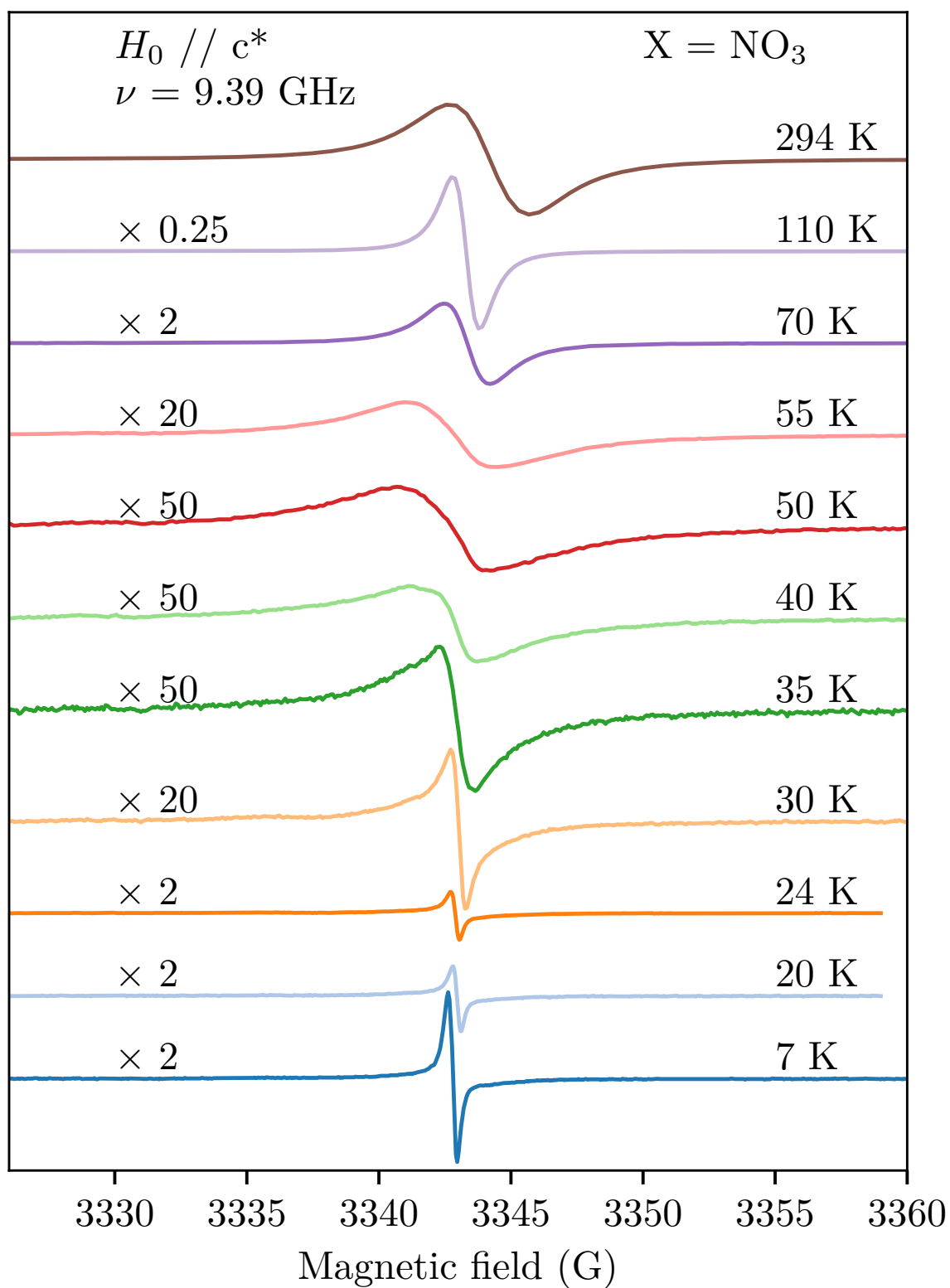


FIGURE 5.27 – Exemples de spectres RPE de $(o-DMTTF)_2NO_3$ mesurés dans la direction $H_0 // c^*$, en bande X et en faisant varier la température.

5.2.3. Largeur de raie

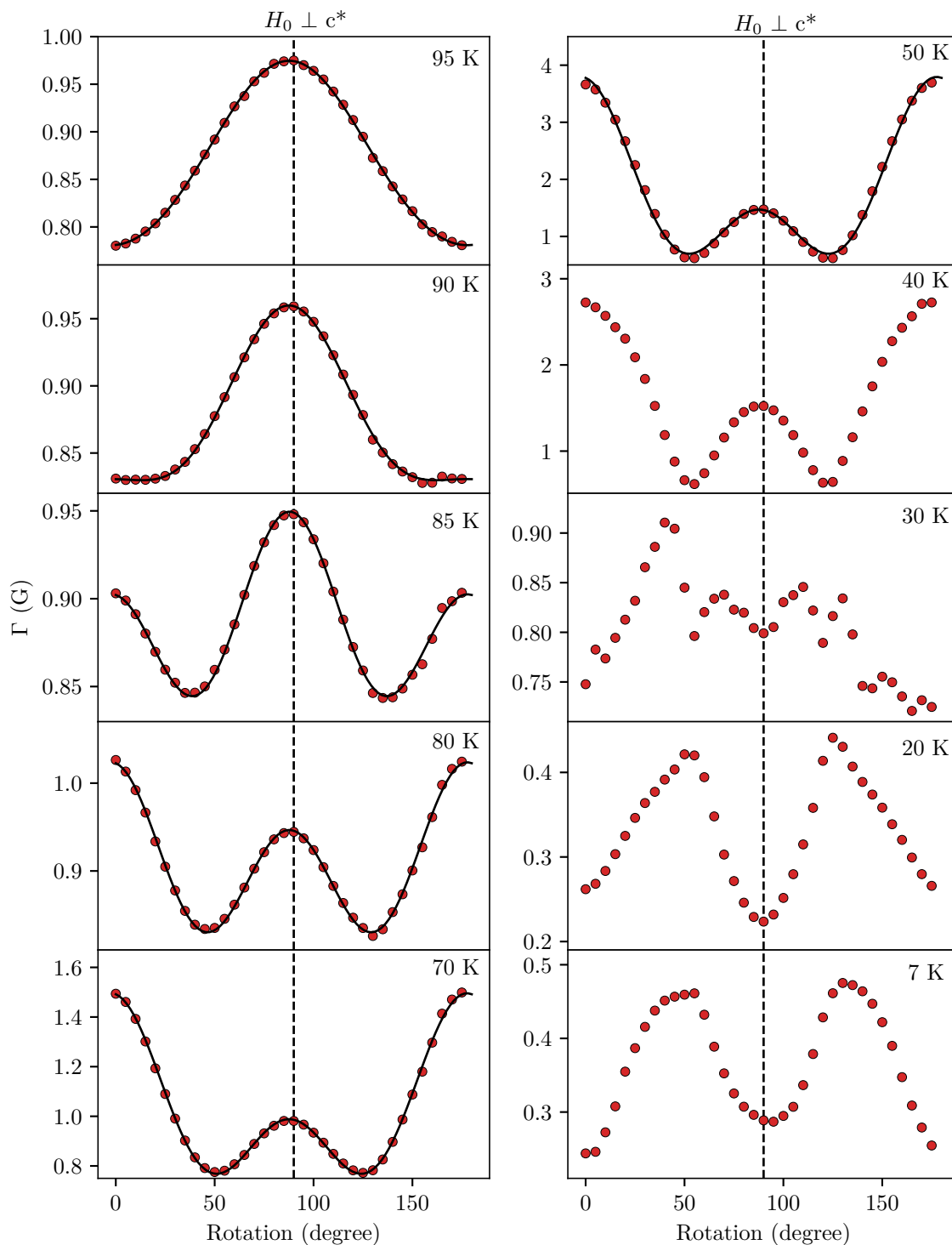


FIGURE 5.28 – Dépendance angulaire de la demi-largeur de raie à mi-hauteur Γ dans le plan ac du sel organique $(o - \text{DMTTF})_2\text{NO}_3$ mesuré par spectroscopie RPE en bande X. Les courbes continues noires représentent les ajustements des données expérimentales à l'aide de l'équation (5.9)

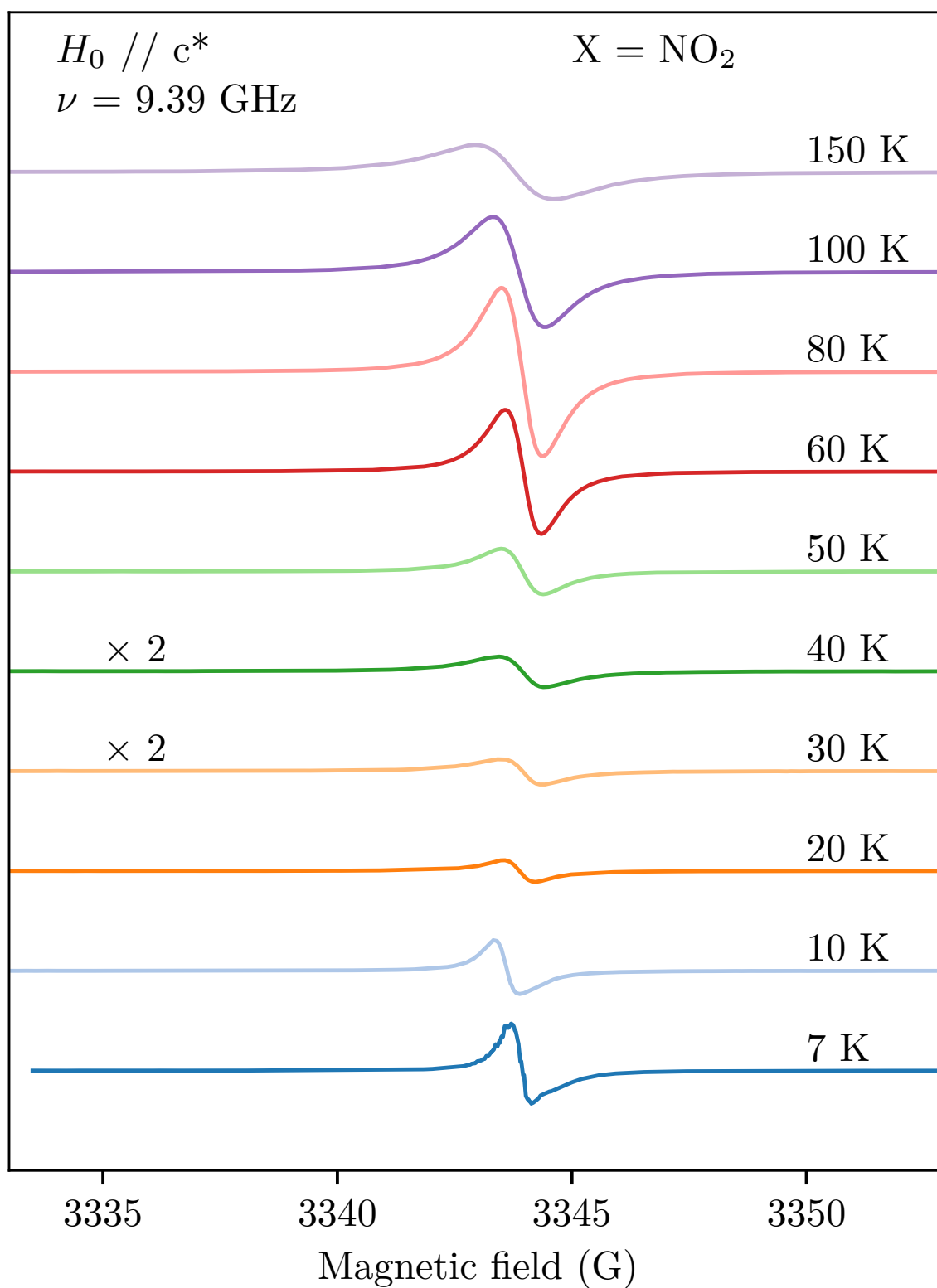


FIGURE 5.29 – Exemples de spectres RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ mesurés dans la direction $H_0 // c^*$, en bande X et en faisant varier la température.

5.2.3. Largeur de raie

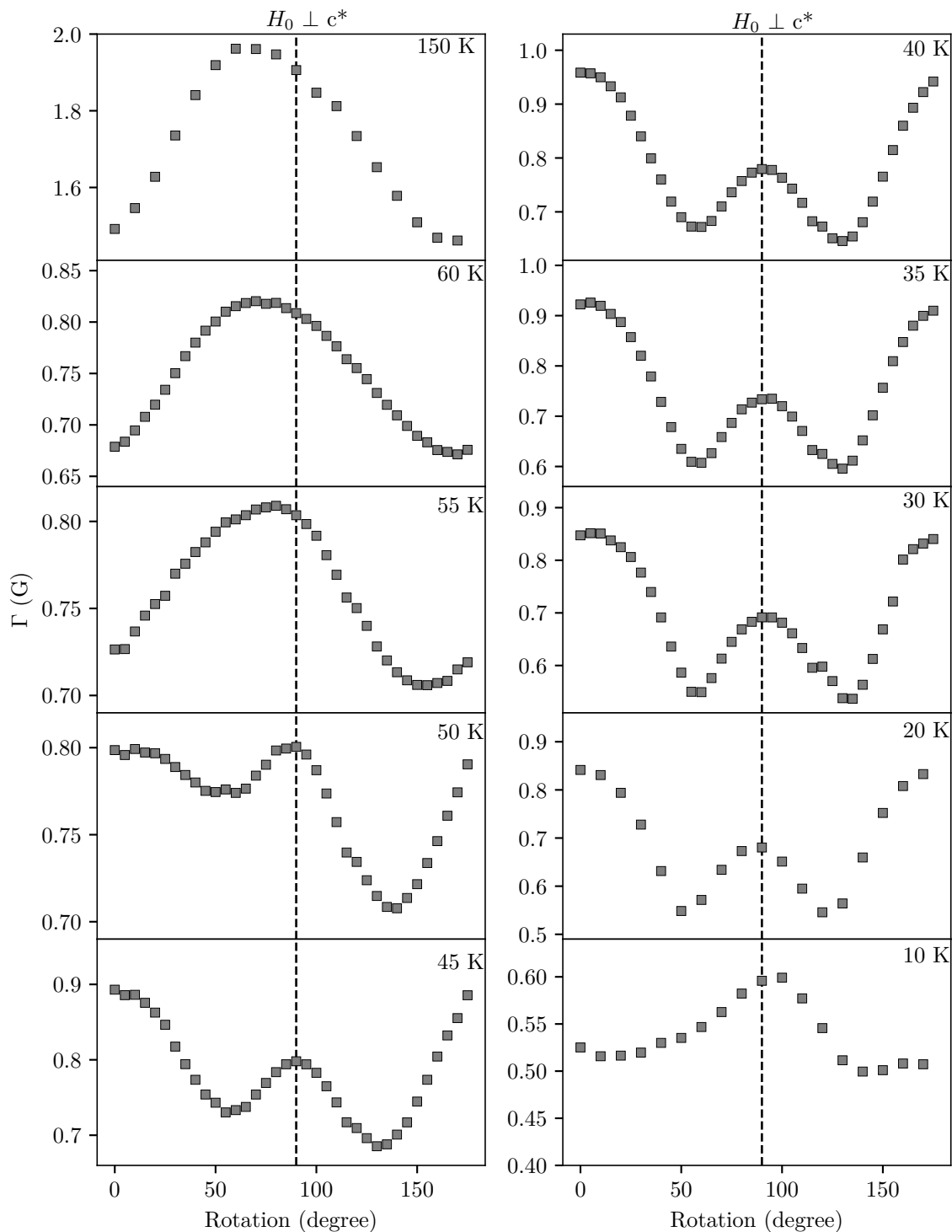


FIGURE 5.30 – Dépendance angulaire de la demi-largeur de raie à mi-hauteur Γ dans le plan ac du sel organique $(o-DMTTF)_2NO_2$ mesuré par spectroscopie RPE en bande X.

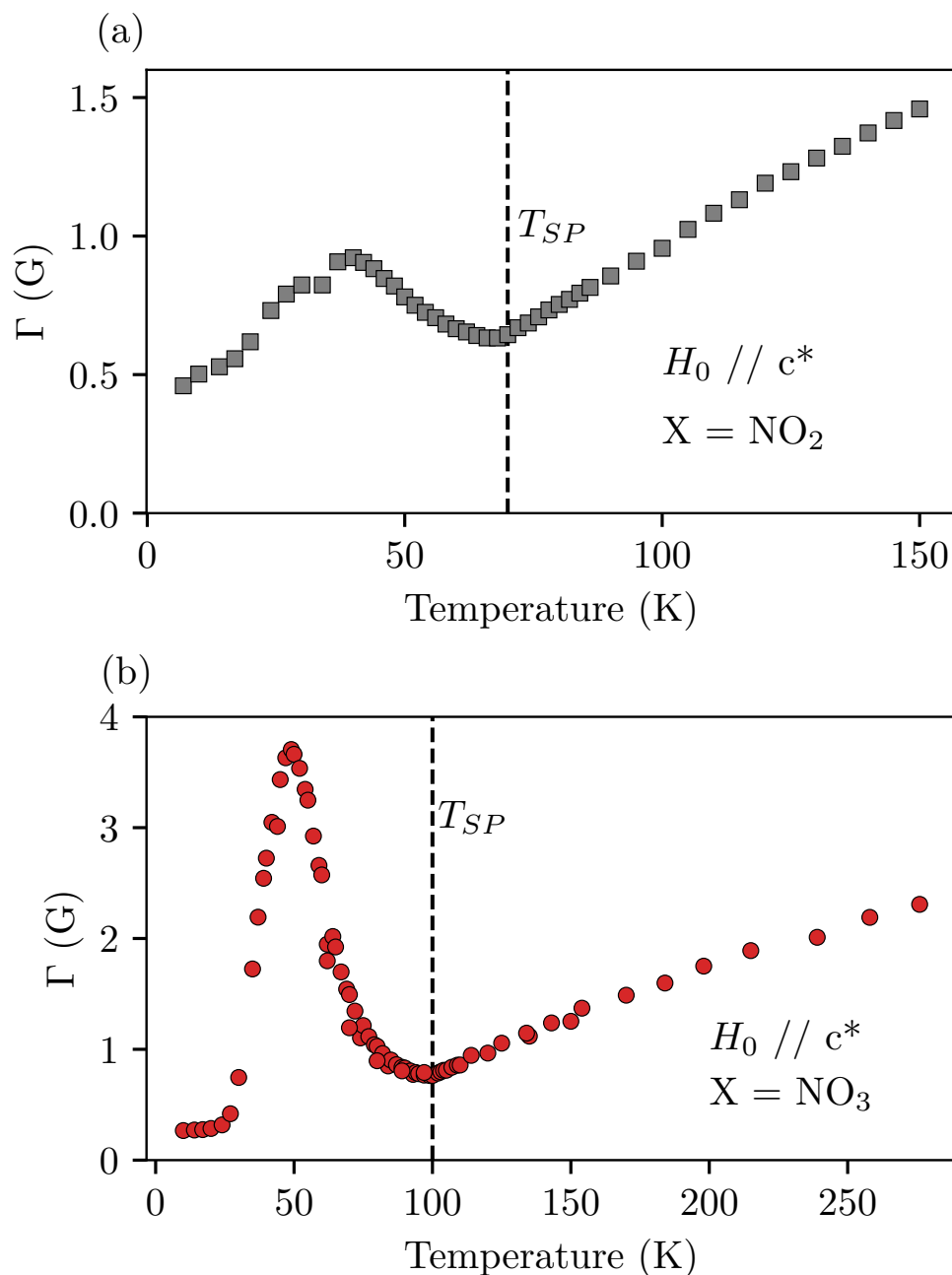


FIGURE 5.31 – Demi-largeurs à mi-hauteur Γ lorentziennes de $(o-DMTTF)_2NO_2$ (a) et $(o-DMTTF)_2NO_3$ (b) en fonction de la température et en bande X. Ce paramètre a été extrait des spectres RPE en utilisant l'équation (4.7) comme ajustement.

5.2.3. Largeur de raie

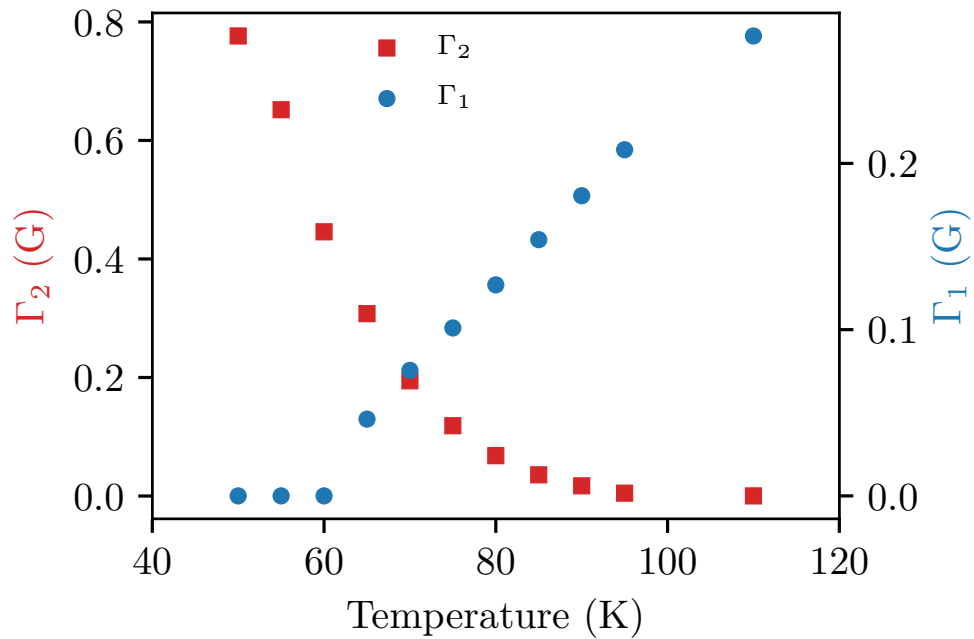


FIGURE 5.32 – Contributions Γ_1 et Γ_2 de largeur de raie en fonction de la température. Ces grandeurs ont été extraites en ajustant l'équation (5.9) aux données expérimentales de la figure 5.28.

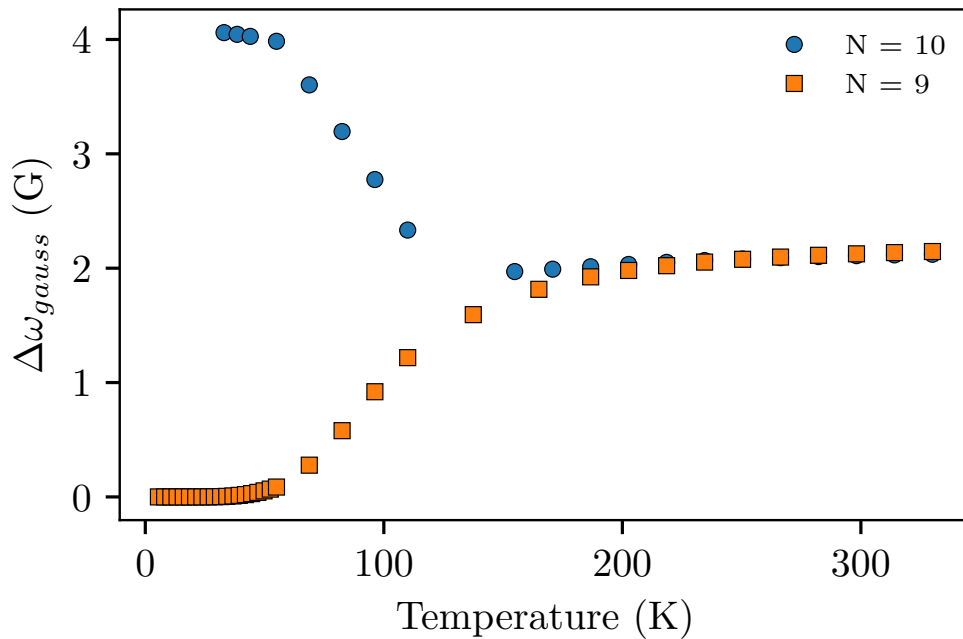


FIGURE 5.33 – Variation en fonction de la température de la demi largeur à mi-hauteur dans le cas d'un profil gaussien $\Delta\omega_{gauss}$ entre 5 K et 350 K pour un modèle de chaîne dimérisée avec $J = 550$ K, $\delta = 0.25$ et une anisotropie d'échange $d = 1.6 \cdot 10^{-6}$ J.

5.2.3. Largeur de raie

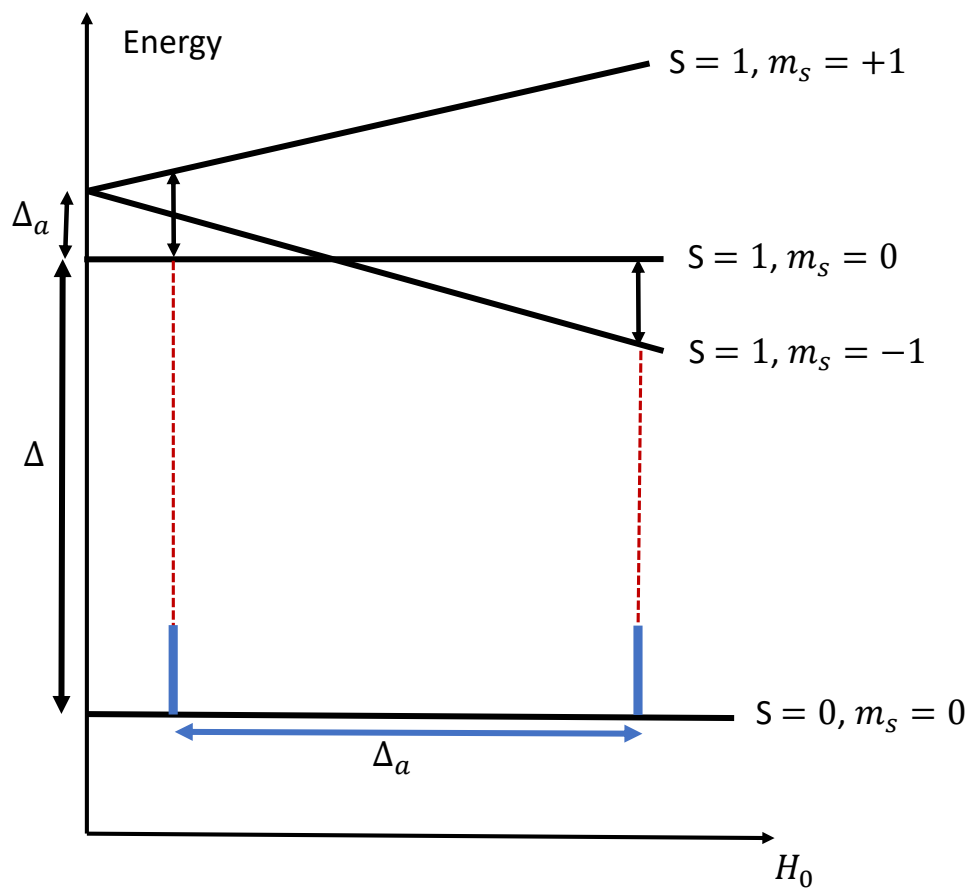


FIGURE 5.34 – Schéma des quatre premiers niveaux d'énergie d'une chaîne dimérisée paire en fonction du champ magnétique H_0 . Δ est le gap de dimérisation et Δ_a est le gap d'anisotropie.

5.2.4 Oscillations de Rabi

Nous avons réalisé des expériences de RPE pulsée sur le composé (o-DMTTF)₂NO₃ à basse température lorsque le système est dans un état fondamental spin-Peierls où la susceptibilité magnétique des chaînes de spins chute très fortement. La température de spin-Peierls dans ce composé est élevée $T_{SP} = 100$ K par conséquent à une température suffisamment basse (< 30 K) il est possible d'observer uniquement le signal provenant des défauts intrinsèques. Nous avons donc pu mesurer des oscillations de Rabi des défauts intrinsèques à 6 K en faisant varier le champ micro-onde de 1.4 G à 11 G. Le signal cohérent de nutation a été obtenu en appliquant un long pulse $P(t)$ puis en intégrant 1000 fois la FID générée. Dans ce composé il n'était pas possible de générer un écho de spin mais seulement une FID. Cette méthode de mesure est décrite en détails dans la partie 3.8. La figure 5.35 montre des exemples d'oscillations de Rabi mesurées à 6 K et bande X. Les courbes continues en rouge représentent les ajustements numériques en utilisant l'équation (5.10).

$$\langle S_x(t) \rangle \propto \sin(2\pi\nu_R t) e^{-\Gamma_R t} \quad (5.10)$$

Le modèle (5.10) est une sinusoïde de fréquence de Rabi ν_R et qui s'amortit exponentiellement avec l'amortissement de Rabi Γ_R . Nos mesures d'oscillations de Rabi sur (o-DMTTF)₂NO₃ ont été réalisées en fonction du champ micro-onde h_{mw} dans le but d'étudier l'influence de ce dernier sur la fréquence de Rabi. Si ce sont des oscillations de Rabi alors la relation entre la fréquence ν_R et le champ micro-onde h_{mw} est linéaire comme il est prédit dans la littérature [157; 158].

La figure 5.36 montre l'évolution de la fréquence de Rabi ν_R et l'amortissement de Rabi Γ_R en fonction du champ micro-onde h_{mw} . Nous pouvons remarquer que la fréquence de Rabi croît linéairement avec le champ micro-onde. Nous avons ajusté nos valeurs expérimentales par une droite représentée par la courbe continue bleue sur la figure 5.36 et nous trouvons une pente de 2.8 MHz.G⁻¹. Cette valeur est très proche de celle attendue pour des spins 1/2. Cette relation linéaire nous fournit des informations cruciales sur la nature des défauts. Ce résultat est une preuve supplémentaire en faveur de notre hypothèse de défauts intrinsèques créant un niveau fondamental $S = 1/2$.

La figure 5.36 présente également la dépendance en champ micro-onde de l'amortissement de Rabi Γ_R extrait des oscillations sur (o-DMTTF)₂NO₃. On constate clairement que le champ micro-onde a peu d'effet sur l'amortissement des oscillations. La courbe en pointillé rouge est un ajustement des données expérimentales par la relation (5.11) donnant la relation entre l'amortissement de Rabi et le champ micro-onde [159]. Dans cette expression Γ_0 est l'amortissement à champ micro-onde nul et γ est le coefficient d'inhomogénéité.

$$\Gamma_R = \Gamma_0 + \gamma h_{mw} \quad (5.11)$$

Grâce à la relation (5.11) on extrait la valeur de γ de 0.1 MHz.G⁻¹, une valeur environ 10 fois plus petite que dans les systèmes d'ions dilués [159; 160]. Dans notre système fortement corrélé, il semblerait que l'amortissement de Rabi soit presque indépendant du champ micro-onde contrairement aux défauts paramagnétiques dilués. Bertaina et al. ont fait cette observation précédemment [140] sur le sel organique (TMTTF)₂PF₆. Ils ont montré également que l'amortissement de Rabi diminue avec la température et n'atteint pas de valeur seuil comme pour les impuretés magnétiques diluées [159]. Ces observations peuvent nous laisser penser que la dynamique des systèmes fortement corrélés est très différente de celles des systèmes dilués.

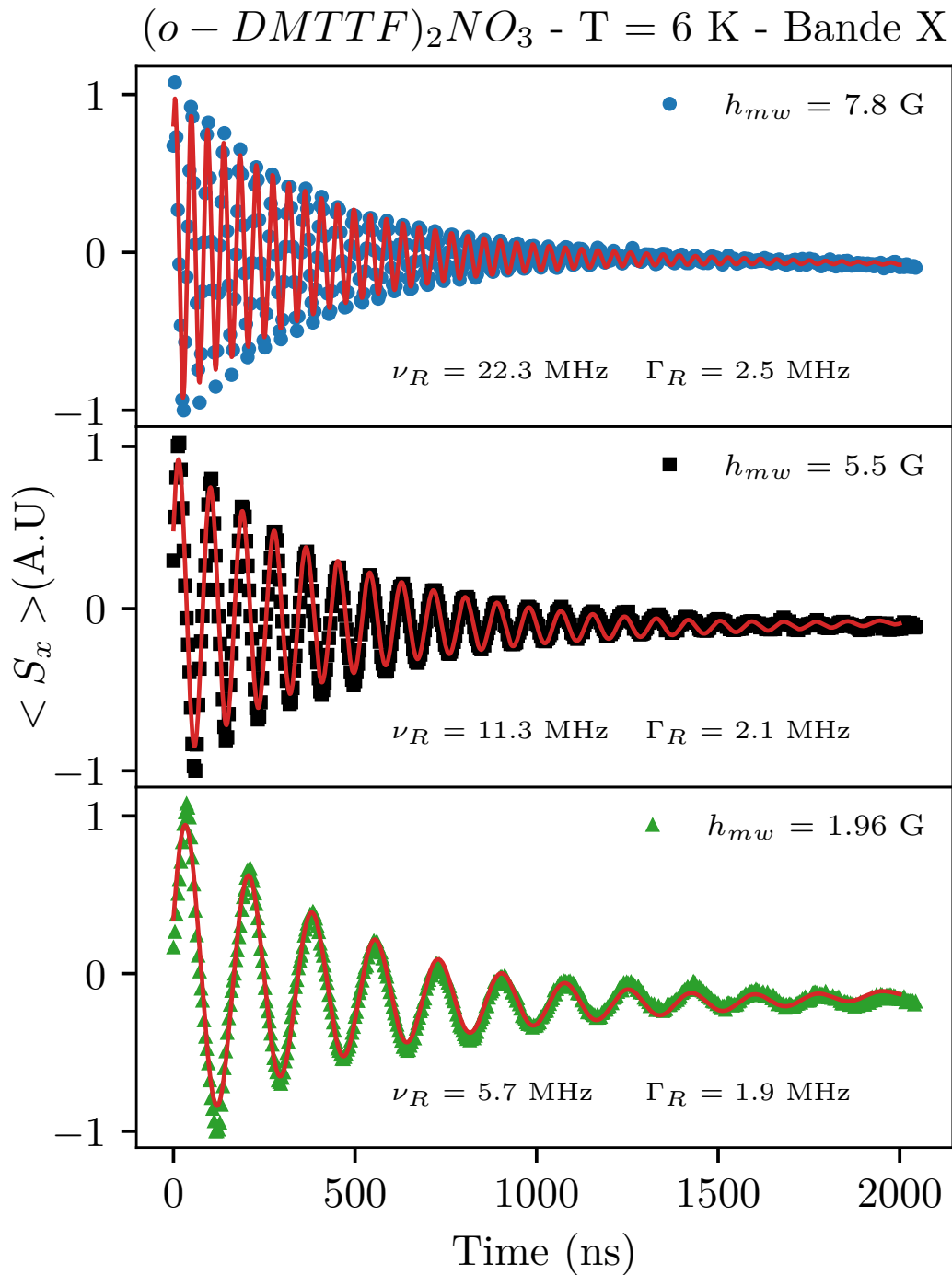


FIGURE 5.35 – Oscillations de Rabi des solitons obtenues dans $(o - DMTTF)_2NO_3$ en bande X et à T = 6 K. Le signal d'aimantation transverse $\langle S_x(t) \rangle$ a été mesuré par l'intégration de 1000 FID. Les trois courbes correspondent à trois valeurs de champ micro-onde différentes. Les symboles représentent les données expérimentales tandis que les courbes continues rouges sont les meilleurs ajustement en utilisant l'équation (5.10)

5.2.5. Facteur de mérite

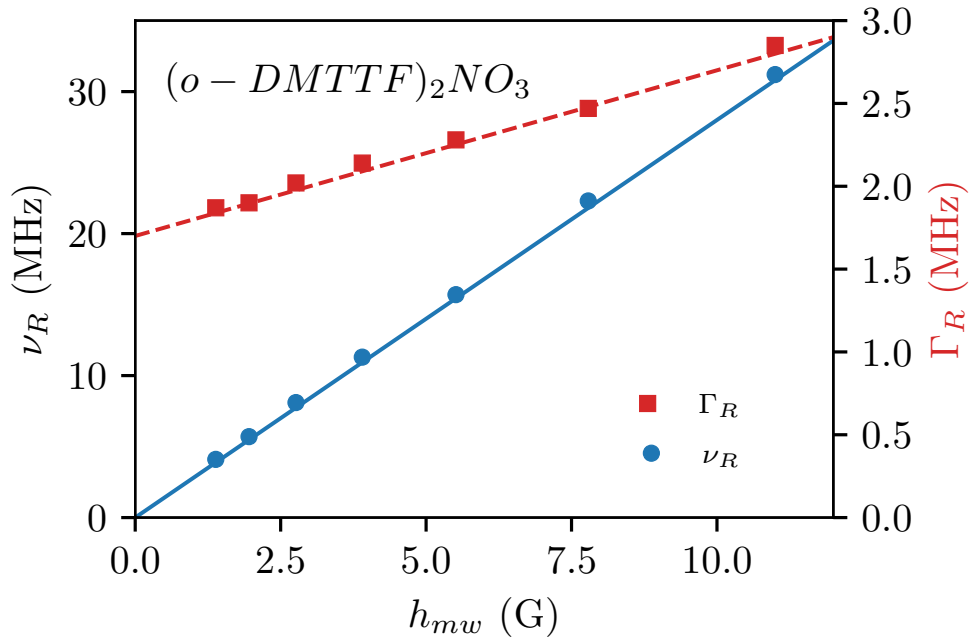


FIGURE 5.36 – Fréquence de Rabi et amortissement de Rabi en fonction du champ micro-onde h_{mw} dans le cas du sel organique $(o-DMTTF)_2NO_3$ mesuré en bande X et à $T = 6$ K. La courbe continue représente le modèle de Rabi pour un spin $1/2$: une droite de pente $2.8 \text{ MHz}\cdot\text{G}^{-1}$. La courbe en pointillé représente l’ajustement numérique de l’amortissement de Rabi Γ_R par la relation $\Gamma_0 + \gamma h_{mw}$. On trouve $\Gamma_0 = 1.7 \text{ MHz}$ (amortissement à champ micro-onde nul) et $\gamma = 0.1 \text{ MHz}\cdot\text{G}^{-1}$ (effet du champ micro-onde sur l’amortissement de Rabi).

5.2.5 Facteur de mérite

Nous avons comparé le facteur de mérite de notre composé $(o-DMTTF)_2NO_3$ à trois autres systèmes de spin $1/2$ et sur lesquels des oscillations de Rabi ont été mesurées. Le facteur de mérite est une grandeur qui permet de rendre compte de la décohérence induite par le champ micro-onde et de caractériser sa performance. Il s’exprime par le ratio entre la fréquence de Rabi et l’amortissement : $Q_M = \nu_R/\Gamma_R$. La figure 5.37 est une comparaison entre les facteurs de mérite de notre système et trois autres systèmes cohérents : $(TMTTF)_2PF_6$, $CaWO_4 :Er^{3+}$ et $MgO :Mn^{2+}$. $CaWO_4 :Er^{3+}$ et $MgO :Mn^{2+}$ sont des systèmes dilués et $(TMTTF)_2PF_6$ est un système de chaînes de spins avec des défauts fortement corrélés [140]. Nous pouvons noter que les facteurs de mérite des deux systèmes corrélés n’atteignent pas un plateau comme les systèmes dilués. Ceci permet de mettre en évidence que les systèmes corrélés $(o-DMTTF)_2NO_3$ et $(TMTTF)_2PF_6$ ont une dynamique différente de celle des impuretés paramagnétiques diluées. En 2007, Bertaina et al. proposent une expression phénoménologique pour lier l’amortissement de Rabi à l’inhomogénéité [161]. A partir de cette expression (5.12) nous avons ajuster le facteur de mérite en fonction de la fréquence de Rabi pour se rendre compte de l’effet de l’inhomogénéité dans nos systèmes. Les ajustements sont représentés sur la figure 5.37 par les courbes pleines noires.

$$Q_M = \frac{\nu_R}{\Gamma_0 + \gamma\nu_R} \quad (5.12)$$

On extrait pour les deux systèmes corrélés $(TMTTF)_2PF_6$ et $(o-DMTTF)_2NO_3$ respec-

5.2.5. Facteur de mérite

tivement $\gamma = 0.015$ et $\gamma = 0.036$. Pour les deux systèmes dilués il faut étudier l'équation 5.12 dans le régime $\Gamma_0 \ll \gamma\nu_R$. Dans ce régime le facteur de mérite Q_M ne dépend plus de la fréquence de Rabi et atteint une valeur constante égale à $1/\gamma$. Les composés $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$ et $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ atteignent rapidement une valeur de saturation, respectivement $1/\gamma = 5$ et $1/\gamma = 4$. De cette façon on trouve $\gamma = 0.2$ pour $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$ et $\gamma = 0.25$ pour $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$. Ce résultat montre que les systèmes corrélés sont 10 à 20 moins sensibles à l'inhomogénéité du champ micro-onde que les deux autres systèmes dilués. Le facteur de mérite est également plus grand dans les systèmes corrélés que dans les systèmes dilués. Cela signifie que l'on peut réaliser plus d'opérations logiques quantiques avant la perte de cohérence du système qu'avec des systèmes dilués et que ce nombre croît lorsque le champ micro-onde augmente.

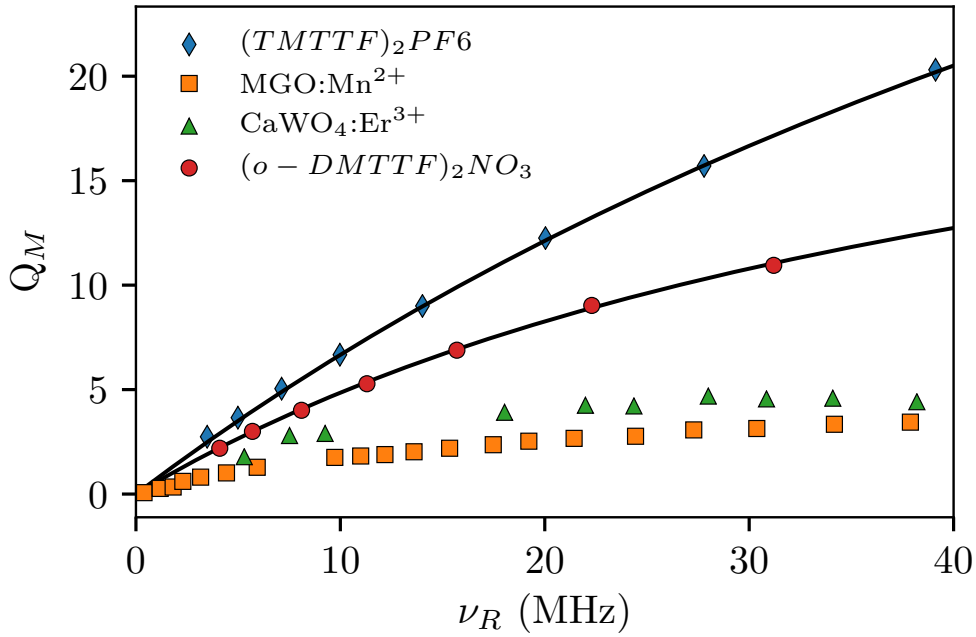


FIGURE 5.37 – Facteur de mérite du sel organique $(o-DMTTF)_2NO_3$ obtenu en bande X et à $T = 6$ K comparé à deux systèmes d'ions dilués et le système fortement corrélé $(TMTTF)_2PF_6$. Les courbes continues sont les ajustements définis par (5.12) : $Q_M = \nu_R/1.35 + 0.015\nu_R$ ($(TMTTF)_2PF_6$) et $Q_M = \nu_R/1.7 + 0.036\nu_R$.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude par RPE des sels organiques quasi-unidimensionnels $(o\text{-DMTTF})_2X$. Le chapitre a été divisé en deux parties : une première sur les $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions centrosymétriques ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) et la seconde sur les $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions non centrosymétriques ($X = \text{NO}_2$ et NO_3).

Premièrement nous avons étudié le comportement des chaînes uniformes à haute température ($T < T_{SP}$) à partir des mesures de susceptibilité RPE et nous avons déduit la dépendance en température du couplage d'échange isotrope $J_{eff}(T)$ à l'aide d'une méthode développée par Johnston et al. Les calculs de DFT moléculaire réalisés par Maylis Orio et les mesures par diffraction des rayons X effectuées par Michel Giorgi nous ont permis de montrer que la variation du couplage d'échange en fonction de la température provenait de la variation du paramètre cristallographique c en fonction de la température.

Deuxièmement, nous avons réalisé une analyse de la transition de spin-Peierls à partir des susceptibilités mesurées par RPE. Grâce à la méthode Johnston et al. nous avons pu déduire l'évolution du gap Δ et du paramètre de dimérisation δ en fonction de la température.

Troisièmement, nous avons remarqué qu'à basse température la susceptibilité RPE suivait un comportement semblable à une loi de Curie comme des impuretés paramagnétiques. La spectroscopie RPE étant sélective en fréquence de résonance, nous avons pu montrer que ce signal à basse température et le signal des chaînes uniformes possèdent exactement le même facteur g . Cette observation nous a permis de conclure que les chaînes de spins dimérisées possèdent des défauts intrinsèques. Ces défauts brisent la symétrie de translation des chaînes et peuvent induire un état d'énergie fondamental $S = 1/2$. Nous avons montré par des calculs DMRG et MCQ qu'à basse température les chaînes impaires produisent un signal en loi de Curie et qu'autour d'un défaut, des dizaines de spins sont polarisés. Ce système à N corps est un soliton magnétique de spin $1/2$.

Quatrièmement nous avons observé la présence des deux raies satellites bien résolues à basse température dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, nous n'avons pas pu les résoudre dans les autres composés. Ces deux raies sont centrées autour du facteur g de la raie centrale mais séparées par une anisotropie de quelques gauss. Nous avons pu en déduire que les solitons magnétiques $S = 1/2$ peuvent se coupler pour former des paires de solitons. L'étude de la susceptibilité à basse température nous a permis de comprendre que 50 % des solitons étaient isolés et 50 % formaient des paires par un couplage d'échange J_p . En justifiant à l'aide de calculs DMRG et MCQ, nous avons proposé un modèle basé sur la nature unidimensionnelle de notre système pour expliquer ces observations.

Enfin, nous avons mesuré par une séquence de RPE pulsée les oscillations de Rabi des solitons et des paires de solitons qui ont respectivement une dynamique de spin $1/2$ et de spin 1 . Nous allons nous focaliser dans le chapitre 6 sur l'étude de la relaxation et de la cohérence des solitons dans les composés $(o\text{-DMTTF})_2X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I).

Chapitre 6

Etude en RPE pulsée de la dynamique cohérente des solitons dans les chaînes spins organiques (o-DMTTF)₂X (X= Cl,Br,I et NO₂)

Sommaire

6.1	Relaxation spin-réseau	137
6.1.1	Mesure du temps de relaxation T_1	137
6.1.2	Processus de relaxation à basse température	139
6.1.3	Origine de l'effet phonon bottleneck	141
6.1.4	Processus de relaxation à haute température	142
6.1.5	Discussion et synthèse	145
6.2	Temps de cohérence électronique	151
6.2.1	Etude de la diffusion instantanée	151
6.2.2	Etude de la diffusion spectrale	153
6.2.3	Découplage dynamique	157
6.3	Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence	158
6.4	Temps de cohérence intrinsèque	162
6.5	Conclusion	166

6.1. Relaxation spin-réseau

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la relaxation et la cohérence des solitons observés à basse température ($T < 25K$). Nous avons vu dans le chapitre 5 que ces objets fortement corrélés ont une dynamique cohérente en mesurant leurs oscillations de Rabi à basse température. Ces oscillations sont limitées par le temps de cohérence T_2 . La RPE pulsée permet d'étudier le comportement des spins électroniques dans leur régime transitoire c'est à dire avant la relaxation. Dans un premier temps nous allons présenter une étude du temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de la température et à différents champs magnétiques. Nous identifierons les processus de relaxation issus des interactions spin-phonon. Dans un second temps nous mettrons en évidence les différents mécanismes responsables de la perte de cohérence comme la diffusion spectrale, la diffusion instantanée ou l'environnement magnétique nucléaire en utilisant des séquences comme l'écho de Hahn, l'écho stimulé ou la technique de spectroscopie hyperfine HYSCORE.

6.1 Relaxation spin-réseau

6.1.1 Mesure du temps de relaxation T_1

Nous avons étudié la relaxation des spins électroniques avec le réseau par la méthode d'inversion-récupération (IR). Cette méthode consiste à inverser les populations de spin par une impulsion π et mesurer le retour à l'équilibre suivant un temps caractéristique T_1 . Nous avons abordé en détails cette méthode à la sous-partie 3.8.6. Nous avons rencontré des difficultés à extraire le T_1 car nous avons constaté que le retour à l'équilibre n'avait pas une évolution monoexponentielle dans le temps pour les (o-DMTTF)₂X. Ce type de comportement a déjà été observé et a été attribué soit à une mauvaise thermalisation entre le réseau et le bain, soit à la diffusion spectrale. Par exemple dans les systèmes la largeur de raie RPE est supérieure à la largeur d'excitation de l'impulsion micro-onde, autrement dit il est fréquent que le pulse π n'arrive pas à inverser toutes les populations des spins. Dans ce cas la valeur du T_1 mesurée est susceptible d'être raccourcie par de la diffusion spectrale et le retour à l'équilibre n'est plus monoexponentiel. Ce cas de figure a été rencontré dans des radicaux de tyrosine [112] et dans les cristaux Al₂O₃ dopés par des ions Cr³⁺[162]. Afin de nous assurer que cette observation ne provenait pas de la méthode de mesure, nous avons mesuré dans des conditions exactement identiques le T_1 par inversion-recovery, par saturation-recovery et par la méthode picket-fence.

La figure 6.1 présente un exemple de retour à l'équilibre des spins mesuré par Inversion-Recovery (a) et Saturation Recovery (b) à $T = 5.4$ K et dans l'orientation $H_0 \perp c$. Nous avons ajusté les points expérimentaux avec un modèle monoexponentiel (courbes brisées noires) et un modèle stretched exponentiel défini par l'équation (6.1) (courbes continues noires). Ces deux figures montrent qu'avec deux méthodes de mesures différentes nous obtenons les mêmes ordres de grandeurs pour T_1 et l'exposant β . Dans les deux cas le retour à l'équilibre n'est pas monoexponentiel et ce comportement ne peut être associé avec une séquence de mesure particulière.

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] + I_1 \quad (6.1)$$

La figure 6.2 montre le paramètre d'ajustement β de l'équation (6.1) en fonction de la température pour (o-DMTTF)₂Br. Cet exposant permet de caractériser la non-exponentialité du retour à l'équilibre des spins, plus sa valeur est faible plus l'exponentielle

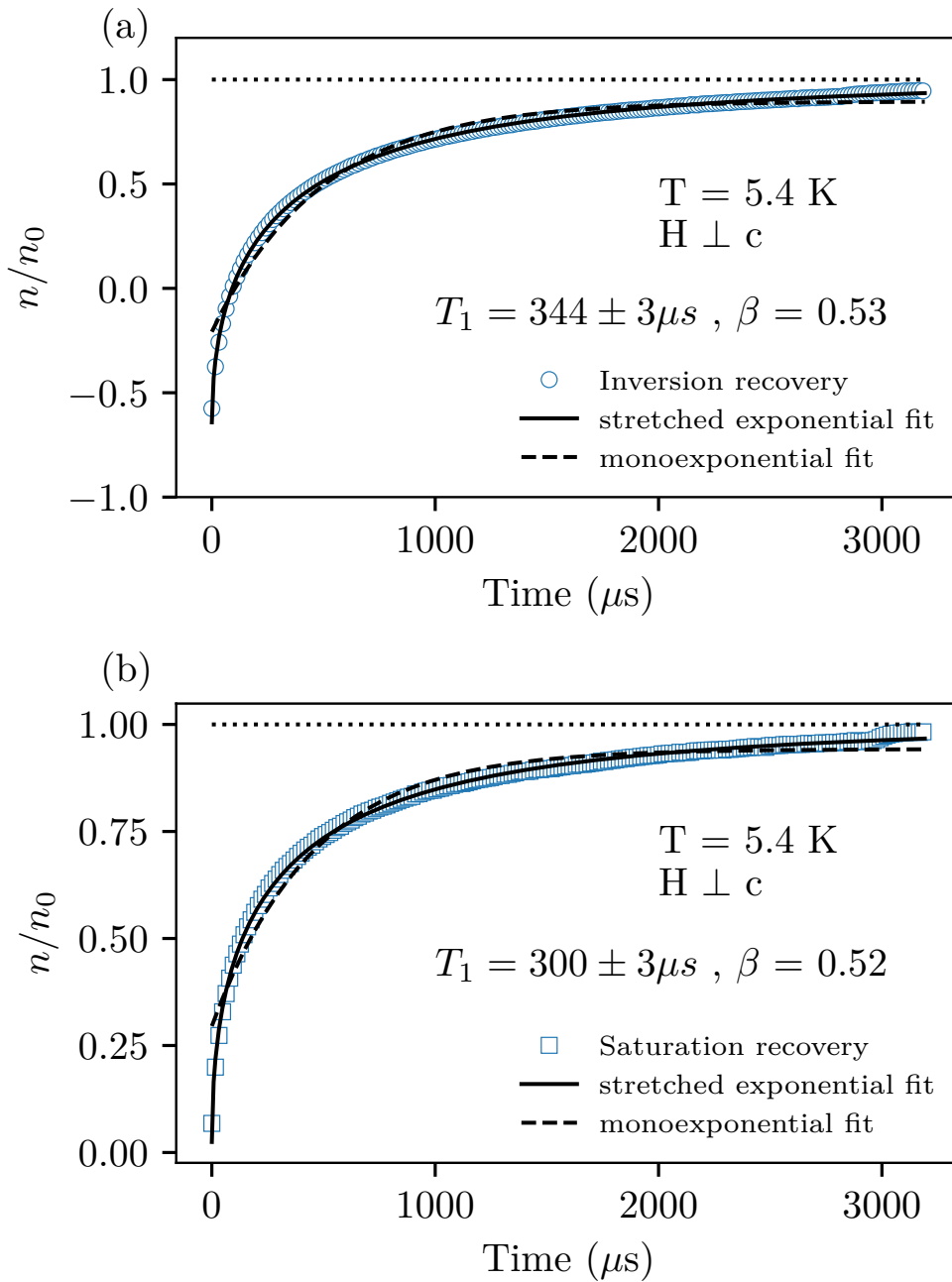


FIGURE 6.1 – (a) Retour à l'équilibre des spins électroniques mesuré par la méthode Inversion-Recovery à $T = 5.4 \text{ K}$ sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$. Les courbes noires en pointillés et continue représentent les meilleurs ajustements en utilisant respectivement une fonction exponentielle décroissante et l'équation (6.1), il donne les paramètres $T_1 = 344 \pm 3 \mu s$ et $\beta = 0.53$. (b) Retour à l'équilibre des spins électroniques mesuré par la méthode Saturation-Recovery à $T = 5.4 \text{ K}$ sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$. Les courbes noires en pointillés et continue représentent les meilleurs ajustements en utilisant respectivement une fonction exponentielle décroissante et l'équation (6.1), il donne les paramètres $T_1 = 300 \pm 3 \mu s$ et $\beta = 0.52$.

6.1.2. Processus de relaxation à basse température

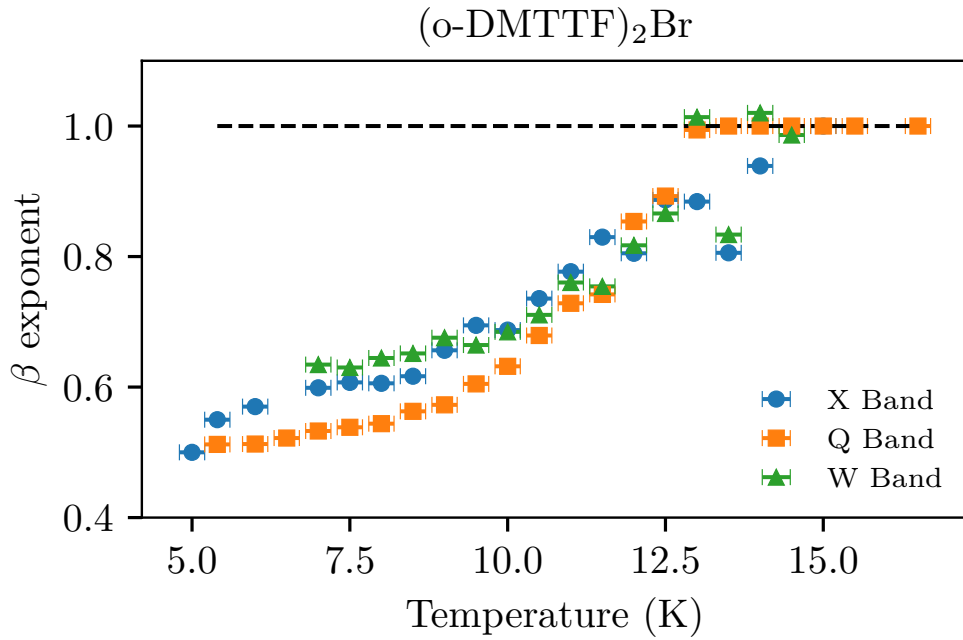


FIGURE 6.2 – Paramètres d’ajustement β extraits en utilisant l’équation (6.1) en fonction de la température. Les exposants β présentés sur cette figure correspondent à (o-DMTTF)₂Br en bande X, Q et W.

est étirée et si $\beta = 1$ la fonction est monoexponentielle. On constate très clairement que β augmente très rapidement avec la température, à environ 12 K l’exposant β atteint la valeur de 1. Cela signifie qu’à partir de 12 K le retour à l’équilibre est une exponentielle décroissante. Dans la suite nous avons étudié les processus intervenants dans temps de relaxation T_1 en le mesurant en fonction de la température et du champ magnétique H_0 .

6.1.2 Processus de relaxation à basse température

Nous avons mesuré le temps de relaxation T_1 en fonction de la température afin d’identifier les processus mis en jeu. Nous avons montré dans la partie 3.6 que ces processus sont issus des interactions spins-phonons et sont très dépendants de la température. La figure 6.3 montre sur l’exemple de (o-DMTTF)₂Br le taux de relaxation $1/T_1$ dans la partie basse température (5-11 K) en échelle log-log. A ces températures, le processus direct est généralement dominant et il dépend linéairement de la température (voir équation (6.2)). Nous avons tenté d’ajuster les points expérimentaux avec l’équation (6.2), les ajustements sont représentés par les droites en pointillés sur la figure 6.3. Il est clair que les taux de relaxation $1/T_1$ ne dépendent pas linéairement de la température. Cette observation a été faite également sur (o-DMTTF)₂Cl, (o-DMTTF)₂I et (o-DMTTF)₂NO₂.

$$1/T_{1d} = \alpha_D T \quad (6.2)$$

Nous avons vu 3.6.4 que lorsque le réseau et le cryostat ne sont pas en permanence à l’équilibre thermique il apparaît un phénomène de saturation du flux de phonons dans le réseau appelé effet phonon bottleneck. La dépendance en température de T_1 en présence de l’effet phonon-bottleneck est connue [87; 92], elle est donnée par la relation (6.3) :

$$1/T_{1b} = \alpha_B T^2 \quad (6.3)$$

6.1.2. Processus de relaxation à basse température

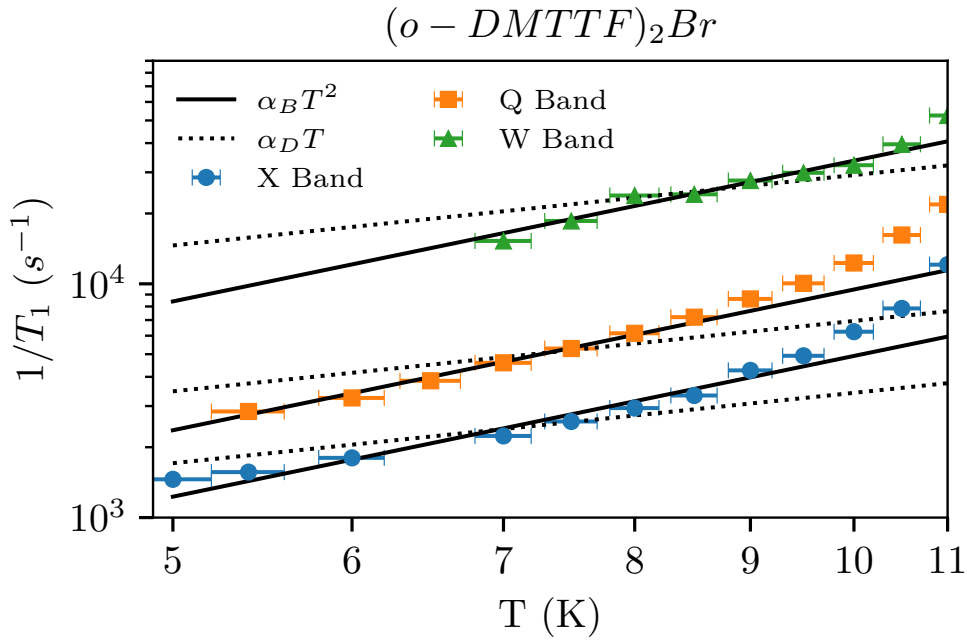


FIGURE 6.3 – Taux de relaxation $1/T_1$ en fonction de la température pour $(o-DM TTF)_2 Br$. Nous nous sommes focalisés sur la partie basse température [5 K, 11 K]. Les points expérimentaux dans cette zone ont été ajustés en utilisant l'équation (6.2) (courbes en pointillés) et l'équation (3.47) (courbes pleines).

L'expression (6.3) permet d'ajuster convenablement nos valeurs de T_1 à basse température. Les ajustements sont représentés pour les droites continues noires sur la figure 6.3. Nous avons donc évalué les préfacteurs α_B pour les trois composés $(o-DM TTF)_2 X$ ($X = Cl, Br, I$) à plusieurs champs magnétiques, les résultats sont donnés dans la table 6.1. Nous constatons directement les préfacteurs α_B dépendent quasi-linéairement du champ magnétique. Ce comportement en champ magnétique ne peut exister si le temps de relaxation spin-réseau T_1 suivent un processus direct à basse température mais ils devraient une dépendance en H_0^2 pour des non doublets de Kramers ou en H_0^4 pour des doublets de Kramers. En revanche Roinel et al. [163] ont observé ce comportement quasi-linéaire dans la relaxation de type phonon bottleneck des spins nucléaires ^{169}Tm dans $TmPO_4$. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'inhomogénéité de la raie de résonance qui s'élargit proportionnellement au champ magnétique. Cependant la théorie de la relaxation paramagnétique prévoit que α_B est proportionnel à la largeur de raie de résonance homogène (équation 6.4). La validité de cette relation pour des raies inhomogènes est controversée et il a été conclu que la raie peut être considérée comme homogène si l'origine de son inhomogénéité n'est pas macroscopique [164; 165].

Notre étude du temps de relaxation spin-réseau à basse température et à plusieurs champs magnétiques semble indiquer la présence de l'effet phonon bottleneck : le temps de relaxation T_1 décroît en $1/T^2$ avec la température et quasi-linéairement avec le champ magnétique. Nous avons également observé dans la partie précédente un retour à l'équilibre des spins non monoexponentielle visible sur la figure 6.1 que nous avons ajusté avec un modèle d'exponentielle étirée (6.1). Le paramètre d'étirement β décroît fortement lorsque la température augmente et atteint $\beta = 1$ à partir de 12 K. Ces comportements peuvent être également associés à la présence de l'effet phonon bottleneck [166; 87; 92]. En effet, le paramètre bottleneck σ décroît en $1/T$ et lorsque ce paramètre σ est non

6.1.3. Origine de l'effet phonon bottleneck

Fréquence	H_0 (T)	$\alpha_B(\text{Cl})$	$\alpha_B(\text{Br})$	$\alpha_B(\text{I})$
9.39 GHz (bande X)	0.335	68	49.1	88.8
33.4 GHz (bande Q)	1.193	350	94.6	157
94 GHz (bande W)	3.356	None	336	675

TABLE 6.1 – Préfacteurs α_B en fonction de la fréquence et du champ magnétique dans les $(o\text{-DMTTF})_2X$ ajustés d'après l'équation (3.47).

nul, le retour à l'équilibre des spins est non monoexponentiel. Nous pouvons associer qualitativement seulement le paramètre σ et le paramètre d'étirement β . Lorsque $\sigma = 0$ le retour à l'équilibre est monoexponentiel et $\beta = 1$. Dans le cas contraire σ est non nul alors le retour à l'équilibre n'est pas monoexponentiel et $\beta < 1$.

Nous mentionnons ici que le comportement du taux de relaxation en T^2 en fonction de la température peut s'expliquer par un processus Raman. En effet dans l'hypothèse où l'énergie de Debye $k_b\theta_D$ est inférieure à l'énergie thermique $k_B T$, il a été calculé analytiquement que le processus Raman donne lieu à une relaxation en $1/T_1 \propto T^2$ [91; 167]. On parle de processus Raman haute température. La condition $k_B\theta_D < k_B T$ est satisfaite le plus souvent dans des systèmes d'aimants moléculaires, ce type de relaxation Raman haute température a été observée par exemple dans un complexe dysprosocénium [168]. Néanmoins le processus Raman haute température ne permet d'expliquer ni la relation entre le champ magnétique et T_1 ni le caractère non monoexponentiel du retour à l'équilibre des spins électroniques. Enfin, il est peu probable que la condition $k_B\theta_D < k_B T$ soit respectée dans les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$. Bien que nous ne connaissions pas les températures de Debye θ_D de ces composés organiques, il est connu que les systèmes cristallins ont des températures de Debye bien plus élevées que les aimants moléculaires. De fait, si on se réfère aux températures de Debye mesurées sur les composés analogues $(\text{TMTSF})_2X$: $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ avec $\theta_D = 213$ K [169; 170], $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ avec $\theta_D = 200$ K [171] et $(\text{TMTSF})_2\text{Br}$ avec $\theta_D = 236$ K [172], on constate que les énergies de Debye sont bien supérieures à l'énergie thermique.

Finalement les différentes observations que nous avons pu faire dans la relaxation spin-réseau à basse température sont en accord avec la présence d'un effet phonon bottleneck.

6.1.3 Origine de l'effet phonon bottleneck

Dans la partie précédente nous avons mis en évidence les différents arguments montrant l'existence d'un engorgement des phonons dans le réseau cristallin ou effet phonon bottleneck. Dans la partie 6.1.1 nous avons remarqué que le retour à l'équilibre des spins n'était pas monoexponentiel quel que soit la méthode de mesure employée, cet aspect est assez caractéristique de l'effet phonon bottleneck [87; 92]. L'étude de T_1 nous a révélé une dépendance en température en $1/T^2$ et quasi linéaire en champ magnétique. Ces comportements ont été prédits et observés dans le cadre de l'effet phonon bottleneck [87; 92; 166; 163]. Nous avons vu dans la partie 3.6.4 que cet effet se manifestait lorsque la relaxation phonon-bain n'était plus négligeable devant la relaxation spin-phonon. La relaxation phonon-bain est caractérisée par le temps de vie des phonons dans le réseau T_{ph} , plus il est grand plus la relaxation phonon-bain est lente. Ce temps est directement relié au préfacteur α_B que nous avons extrait des mesures de T_1 par l'équation (6.4)

6.1.4. Processus de relaxation à haute température

[173; 87; 174]. Dans cette équation, n est la concentration en sites paramagnétiques, v la vitesse du son dans le matériau et $\Delta\delta$ est la largeur de la raie de résonance. Malgré la difficulté de mesurer précisément en raison de la non exponentialité du retour à l'équilibre il est possible de donner une estimation de la valeur de T_{ph} dans les $(o\text{-DMTTF})_2X$. Nous ne connaissons pas la vitesse du son dans les $(o\text{-DMTTF})_2X$ cependant des mesures de la vitesse du son dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ont été reportées par Chaikin et al. [175]. Ils ont mesuré la vitesse de propagation du son suivant l'axe de plus forte conduction de 4 K à 300 K, la vitesse du son varie faiblement autour de 3000 m.s^{-1} à basse température. Nous faisons l'hypothèse que la vitesse de propagation du son dans les $(o\text{-DMTTF})_2X$ est proche de cette valeur étant donné que la compositions chimique, la densité et les propriétés électroniques sont analogues.

$$\alpha_B = \frac{6\Delta\delta k_B^2}{\pi^2 n v^3 \hbar^3 T_{ph}} \quad (6.4)$$

A partir des préfacteurs α_B en bande X des tables 6.2, 6.3 et 6.4 nous avons calculé les temps de vie de phonons suivants : Cl : $T_{ph} = 1.3.10^{-6} \text{ s}$, Br : $T_{ph} = 1.8.10^{-6} \text{ s}$ et Iode : $T_{ph} = 1.3.10^{-6} \text{ s}$. Dans les trois composés le temps de vie des phonons est de l'ordre de la microseconde. Ils existent quatre principaux phénomènes limitant le temps de vie des phonons :

- Collisions phonons-phonons, cet effet est négligeable aux températures proches de l'hélium liquide [176].
- Impuretés dans la structure cristalline, la contribution des impuretés de tout type à la diffusion des phonons est difficile à estimer. Klemens [176] a déduit la formule suivante en considérant uniquement des défauts ponctuels, n est la concentration relative en défauts, a est la distance interatomique et v est la vitesse du son dans ce milieu :

$$T_{ph} = \frac{v^3 n}{3\pi a^3 \omega^4}$$

- Diffusion élastique des phonons aux interfaces. Une partie des phonons est transmise directement au bain et le reste est réfléchi à cause de la différence d'impédance acoustique, on observe typiquement $Q \sim 100$ réflexions. Dans ce cas le temps de vie de phonon est directement relié à la longueur d'une cristal l : $T_{ph} \simeq Ql/v$
- Diffusion inélastique aux surfaces en phonons d'énergies différentes : $T_{ph} \simeq l/v$

En prenant la longueur typique de nos monocristaux $l = 3 \text{ mm}$ on calcule $T_{ph} \simeq l/v = 1.10^{-6}$ alors qu'en considérant la contribution des défauts ponctuels on trouve $T_{ph} = 3.10^{-3} \text{ s}$. Par conséquent le temps de vie des phonons dans les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$ est limité par de la diffusion inélastique aux interfaces.

6.1.4 Processus de relaxation à haute température

A des températures plus élevées les processus à deux phonons résonants Orbach et non résonants Raman apparaissent. Nous avons vu dans la partie 3.6 que le processus Orbach suit une loi exponentielle avec la température alors que le processus Raman est décrit par T^n . L'exposant n prend des valeurs très différentes suivant la nature du système étudié [91]. Pour des doublets de Kramers cet exposant a été calculé et vaut $n = 9$. Les relations (6.5) et (6.6) décrivent respectivement les dépendances en température des processus Orbach et Raman :

$$1/T_{10} = \alpha_o \Delta_0^3 e^{-\Delta_0/T} \quad (6.5)$$

6.1.4. Processus de relaxation à haute température

$$1/T_{1R} = \alpha_R T^9 \quad (6.6)$$

Le processus Raman existe toujours, en revanche le processus Orbach peut ne pas apparaître si les phonons intervenant dans le processus Orbach ont une énergie plus grande que l'énergie de phonon maximale du réseau cristallin $k_B \theta_D$, θ_D étant la température de Debye. Dans le cas des $(o\text{-DMTTF})_2X$ il était délicat de distinguer par un ajustement une loi de puissance (Raman) et une loi exponentielle (Orbach). Par conséquent nous avons retranché la partie basse température $\alpha_B T^2$ aux taux de relaxation expérimentaux $1/T_1$ et nous les avons représentés sur deux échelles différentes. Le processus Orbach apparaît linéaire si on prend le logarithme de $1/T_1$ en fonction de $1/T$ alors que le processus Raman apparaît linéaire si on prend le logarithme de $1/T_1$ en fonction du logarithme de T . Nous avons donc représenté sur la figure 6.4 $1/T_1 - \alpha_B T^2$ en échelle logarithmique et en fonction de $1/T$. Nous observons clairement que sur cette échelle les relaxations à haute température de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ suivent une dépendance linéaire et correspondent à une relaxation de type Orbach (droites continues noires) dont la pente est Δ_0 . Les données de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ ne suivent pas ce comportement linéaire. Sur la figure 6.5 nous représentons les mêmes données $1/T_1 - \alpha_B T^2$ mais en échelle log-log. On constate sur cette échelle que les taux de relaxation à haute température de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ ont un comportement linéaire et suivent donc un processus de type Raman T^9 (droites en pointillés noires). Nous avons pu donc en conclure que les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ suivent un processus Orbach à haute température alors que $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ suivent le processus Raman T^9 .

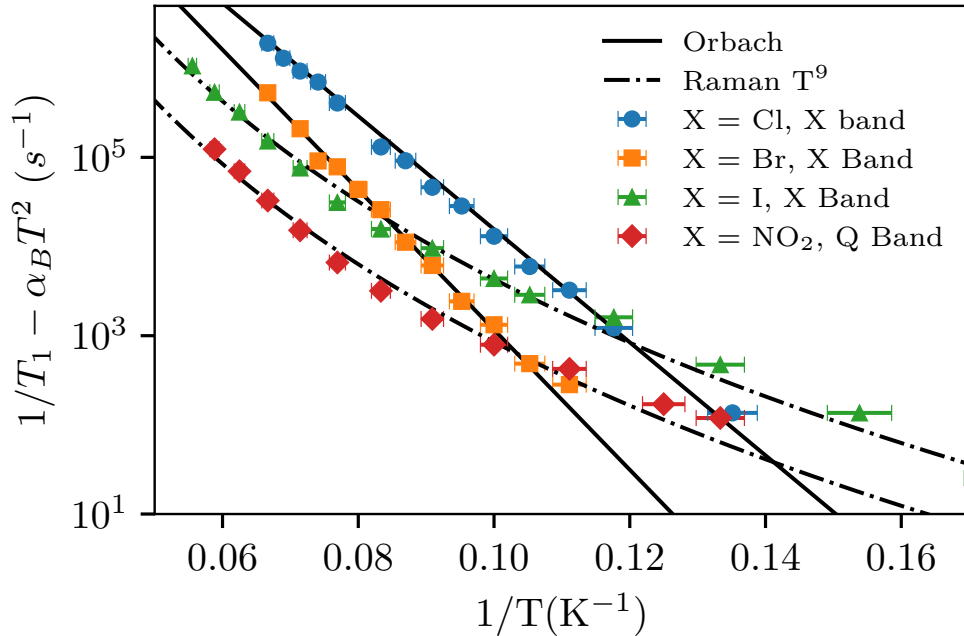


FIGURE 6.4 – Taux de relaxation $1/T_1$ corrigé en enlevant la partie direct bottleneck $\alpha_B T^2$ en fonction de $1/T$ pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$. L'axe des ordonnées est en échelle logarithmique. Les droites continues noires représentent les meilleurs ajustements en utilisant l'équation : $-\Delta_0/T + \log(\alpha_O \Delta_0^3)$

Nous avons donc ajusté les taux de relaxation corrigés $1/T_1 - \alpha_B T^2$ par l'équation du processus Orbach (6.5) pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et par l'équation (6.6) du processus Raman T^9 pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$, et ceci pour plusieurs

6.1.4. Processus de relaxation à haute température

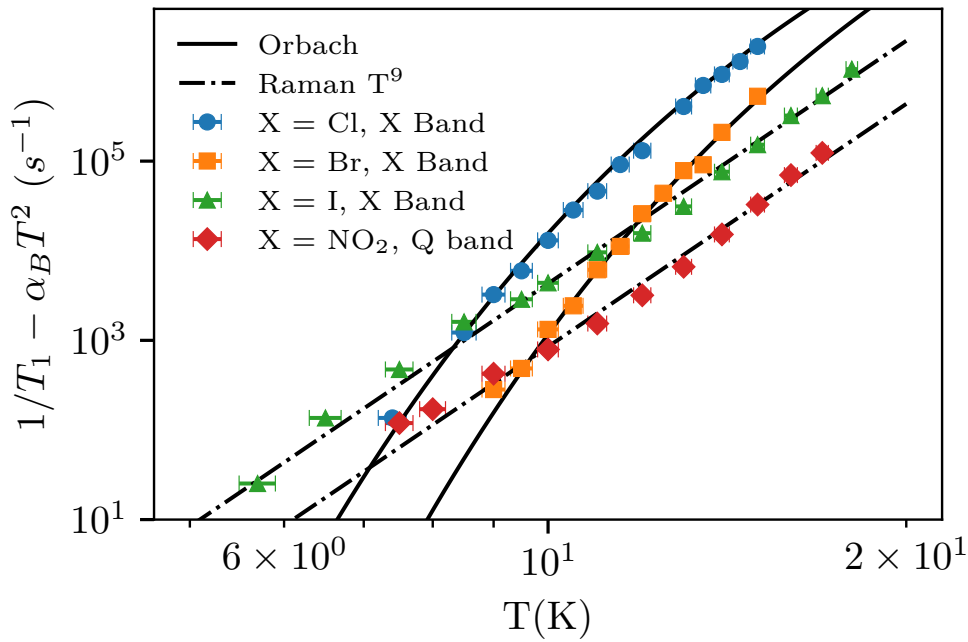


FIGURE 6.5 – Taux de relaxation $1/T_1$ corrigé en enlevant la partie direct bottleneck $\alpha_B T^2$ en fonction T pour $(o - DM TTF)_2 Cl$, $(o - DM TTF)_2 Br$, $(o - DM TTF)_2 I$ et $(o - DM TTF)_2 NO_2$. Les données sont représentées en échelle log-log. Les droites brisées noires représentent les meilleurs ajustements en utilisant l'équation : $9 \log(T) + \log(\alpha_R)$

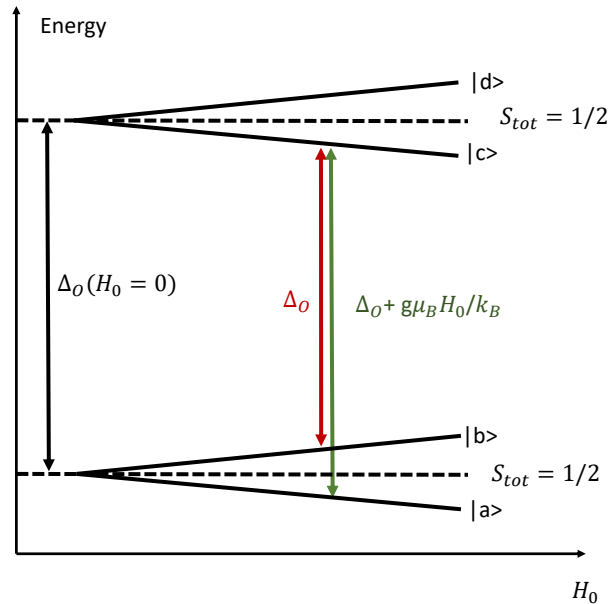


FIGURE 6.6 – Structure énergétique d'une chaîne dimérisée impaire en fonction du champ magnétique, seuls les quatre premiers niveaux sont représentés. Le doublet d'énergie fondamental $\{|a\rangle, |b\rangle\}$ est séparé par le gap de dimérisation $\Delta = \Delta_O(H_0 = 0)$ du doublet d'énergie suivant $\{|c\rangle, |d\rangle\}$. Les deux phonons résonants intervenant dans le processus Orbach ont des énergies dépendantes du champ magnétique : $k_B \Delta$ et $k_B \Delta + g \mu_B H_0$.

6.1.5. Discussion et synthèse

champs magnétiques. Nous donnons les paramètres d'ajustements obtenus dans les tableaux 6.2, 6.3 et 6.4. Les préfacteurs α_R et α_O correspondent respectivement aux préfacteurs des termes Raman T^9 et Orbach. Aucune dépendance au champ magnétique de α_R et α_O n'a été observée pour les composés (o-DMTTF)₂X étudiés. C'est un comportement attendu pour la relaxation des doublets de Kramers [87; 177]. Néanmoins dans le cas de (o-DMTTF)₂Cl et (o-DMTTF)₂Br les gaps Orbach Δ_O diminuent légèrement avec le champ magnétique. Cette différence n'est pas imputable uniquement à l'incertitude sur la mesure mais au Zeeman splitting $g\mu_B H_0/k_B$. Nous avons vu dans la partie 6.5 que le processus Orbach faisait intervenir deux phonons résonants : un d'énergie Δ_O et un autre d'énergie $\Delta_O + g\mu_B H_0/k_B$, et à condition $g\mu_B H_0/k_B \ll \Delta_O$ on trouve que le processus Orbach dépend exponentiellement de la température. Lorsque le champ magnétique H_0 devient suffisamment grand cette condition n'est pas nécessairement respectée et la dépendance en température du processus Orbach n'est plus décrite par une loi exponentielle. De plus le gap Orbach Δ_O est par définition dépendant du champ magnétique. Dans le cas d'une chaîne dimérisée impaire le niveau d'énergie fondamental est un doublet $|a\rangle, |b\rangle$ séparé par le gap de dimérisation Δ d'un autre doublet $|c\rangle, |d\rangle$, Δ_O est défini comme la différence d'énergie entre le niveau $|b\rangle$ et le niveau $|c\rangle$. Dans ce cas précis, la dépendance du gap Orbach en champ magnétique du gap est $\Delta_O = \Delta_0(H_0 = 0) - g\mu_B H_0$ où $\Delta_0(H_0 = 0)$ est la valeur du gap Orbach à champ magnétique nul. En bande Q et W, cet effet du champ magnétique n'est plus tout à fait négligeable, pour $g = 2$ $g\mu_B H_0/k_B = 1.6$ K et 4.6 K respectivement. Par conséquent les valeurs de gap Orbach Δ_O les plus fiables sont celles en bande X : $\Delta_{O,Cl} = 147$ K et $\Delta_{O,Br} = 181$ K.

6.1.5 Discussion et synthèse

Pour résumer notre travail sur les mécanismes de relaxation spin-réseau nous avons représenté les taux de relaxation $1/T_1$ pour les quatre composés (o-DMTTF)₂X sur les quatre figures 6.7,6.8,6.9 et 6.10. Les études à basse température, haute température et à plusieurs champs magnétiques nous ont permis d'identifier deux modèles de relaxation. Le premier modèle est défini par l'équation (6.7) et décrit la relaxation des composés (o-DMTTF)₂Cl et (o-DMTTF)₂Br. Le deuxième modèle de relaxation est défini par l'équation (6.8) et décrit la relaxation des composés (o-DMTTF)₂I et (o-DMTTF)₂NO₂.

$$1/T_1 = \alpha_B T^2 + \alpha_O \Delta_0^3 e^{-\Delta_0/T} \quad (6.7)$$

$$1/T_1 = \alpha_B T^2 + \alpha_R T^9 \quad (6.8)$$

Nous avons représenté sur les figures de synthèse 6.7,6.8,6.9 et 6.10 les modèles de relaxation par des courbes continues noires en utilisant les paramètres α_B , α_R , α_O et Δ_O déterminés dans les parties 6.1.2 et 6.1.4, ils sont données dans les tables 6.2, 6.3 et 6.4. Nous constatons que ces modèles de relaxation reproduisent bien le comportement du T_1 mesuré en fonction de la température.

Maintenant que nous avons identifié les processus de relaxation nous discutons du sens physique des paramètres de relaxation. L'aspect le plus intrigant de notre analyse des temps de relaxation est que la relaxation des composés (o-DMTTF)₂Cl et (o-DMTTF)₂Br est décrite par le processus Orbach alors que la relaxation à haute température dans (o-DMTTF)₂I suit un processus Raman T^9 . De surcroît, les valeurs de gap Orbach Δ_O correspondent aux gaps de dimérisation extraits avec les mesures de RPE continue qui sont d'environ 180 K pour (o-DMTTF)₂Cl et (o-DMTTF)₂Br et de 220 K pour (o-DMTTF)₂I.

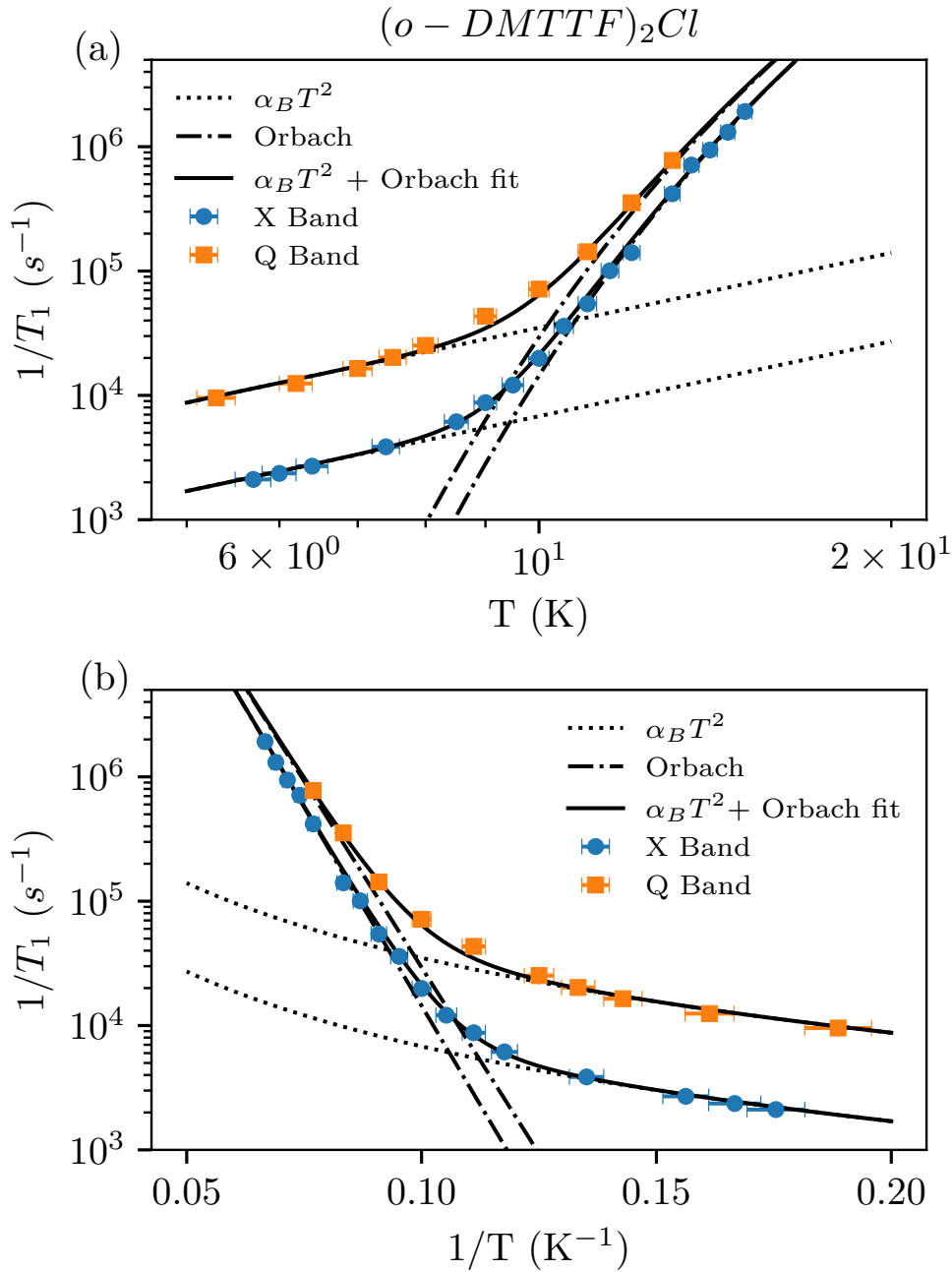


FIGURE 6.7 – Taux de relaxation $1/T_1$ de $(o-DMTTF)_2Cl$ mesuré par la méthode inversion recovery en fonction de la température T (a) et en fonction de $1/T$ (b). Les courbes continues noires ont été obtenues en ajustant nos données expérimentales avec l'équation (6.7), les courbes discontinues représentent chacune un des termes de cette équation.

Ce résultat est intéressant car les mesures amenant aux gap de dimérisation et Orbach ont été faites de manière totalement indépendantes. Egalement ce résultat confirme la structure microscopique de notre système de chaînes de spins : un état fondamental $S = 1/2$ séparé d'un quasi-continuum par un gap d'énergie Δ . En suivant ce raisonnement nous devrions observer un processus Orbach avec un gap d'environ 220 K dans la relaxation de $(o-DMTTF)_2I$ mais un autre paramètre est à prendre compte : l'énergie de Debye $k_B\theta_D$. En effet l'énergie de Debye est l'énergie maximale d'un phonon dans le réseau cristallin

6.1.5. Discussion et synthèse

Fréquence	X	Q
$\alpha_B(s^{-1}.K^{-2})$	68	350
$\alpha_O(10^4s^{-1}.K^{-3})$	1.1	1.1
Δ_O (K)	147	138

TABLE 6.2 – Paramètres de relaxation de $(o - DM TTF)_2Cl$ ajustés d'après l'équation (6.7).

Fréquence	X	Q	W
$\alpha_B(s^{-1}.K^{-2})$	49.1	94.6	336
$\alpha_O(10^4s^{-1}.K^{-3})$	1.4	1.4	1.4
Δ_O (K)	181	170	165

TABLE 6.3 – Paramètres de relaxation de $(o - DM TTF)_2Br$ ajustés d'après l'équation (6.7).

Fréquence	X	Q	W
$\alpha_B(s^{-1}.K^{-2})$	88.8	157	675
$\alpha_R(s^{-1}.K^{-9})$	4.17	4.17	4.17

TABLE 6.4 – Paramètres de relaxation de $(o - DM TTF)_2I$ ajustés d'après l'équation (6.8).

par conséquent le processus Orbach ne peut exister que si $k_B\Delta_o < k_B\theta_D$. La température de Debye dans les $(o-DM TTF)_2X$ n'est pas connue à ce jour dans la littérature. En revanche des nombreuses études ont été réalisées sur les $(TMTSF)_2X$ dans les années 1980-1990 et leurs températures de Debye ont été déterminées autour de 200 K à partir des mesures de chaleur spécifique, par exemple dans $(TMTSF)_2ClO_4$ $\theta_D = 213$ K [169; 170], dans $(TMTSF)_2PF_6$ $\theta_D = 200$ K [171] et dans $(TMTSF)_2Br$ $\theta_D = 236$ K [172]. Les composés $(TMTSF)_2X$ sont également des systèmes électroniques unidimensionnels et sont similaires aux $(o-DM TTF)_2X$ dans leur composition chimique. La température de Debye étant dépendante surtout des propriétés mécaniques d'un solide nous pensons que la température de Debye des $(o-DM TTF)_2X$ se situe autour de 200 K et plus précisément entre 180 K et 220 K. Cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi dans le processus Orbach existe dans $(o-DM TTF)_2Cl$ et $(o-DM TTF)_2Br$ et pas dans $(o-DM TTF)_2I$.

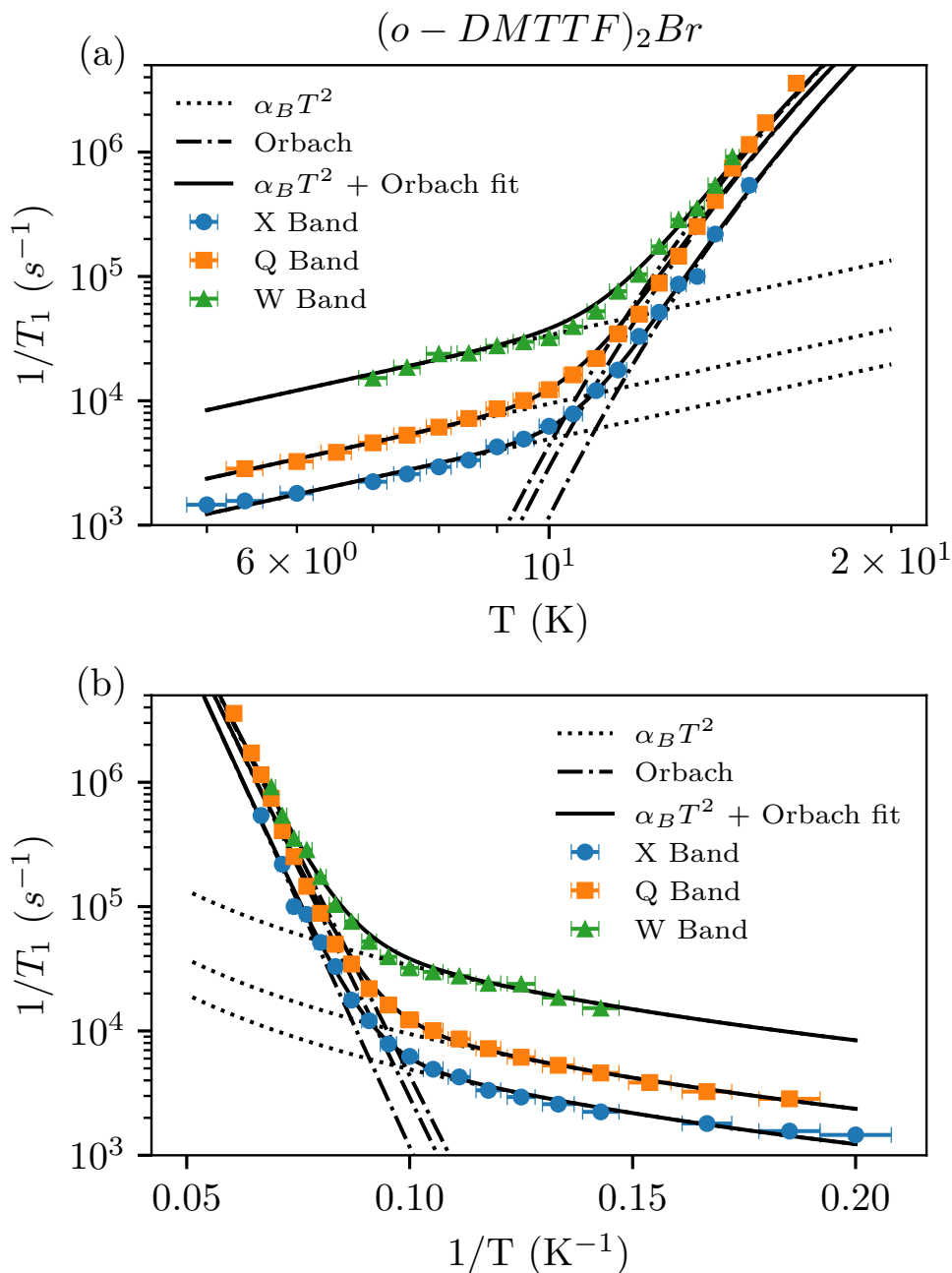


FIGURE 6.8 – Taux de relaxation $1/T_1$ de $(o - DM TTF)_2 Br$ mesuré par la méthode inversion recovery en fonction de la température T (a) et en fonction de $1/T$ (b). Les courbes continues noires ont été obtenues en ajustant nos données expérimentales avec l'équation (6.7), les courbes discontinues représentent chacune un des termes de cette équation.

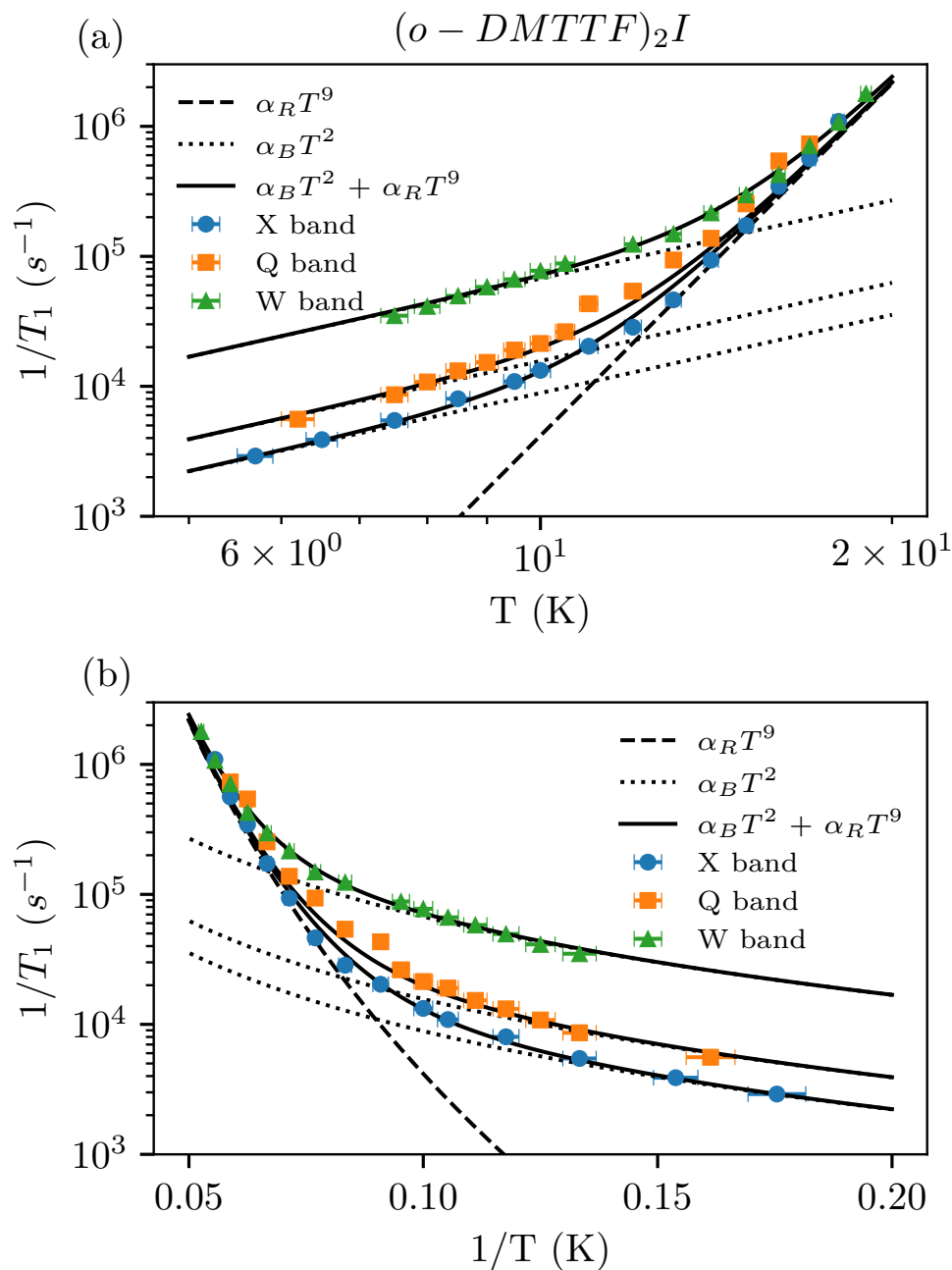


FIGURE 6.9 – Taux de relaxation $1/T_1$ de $(o - DM TTF)_2I$ mesuré par la méthode inversion recovery en fonction de la température T (a) et en fonction de $1/T$ (b). Les courbes continues noires ont été obtenues en ajustant nos données expérimentales avec l'équation (6.8), les courbes discontinues représentent chacune un des termes de cette équation.

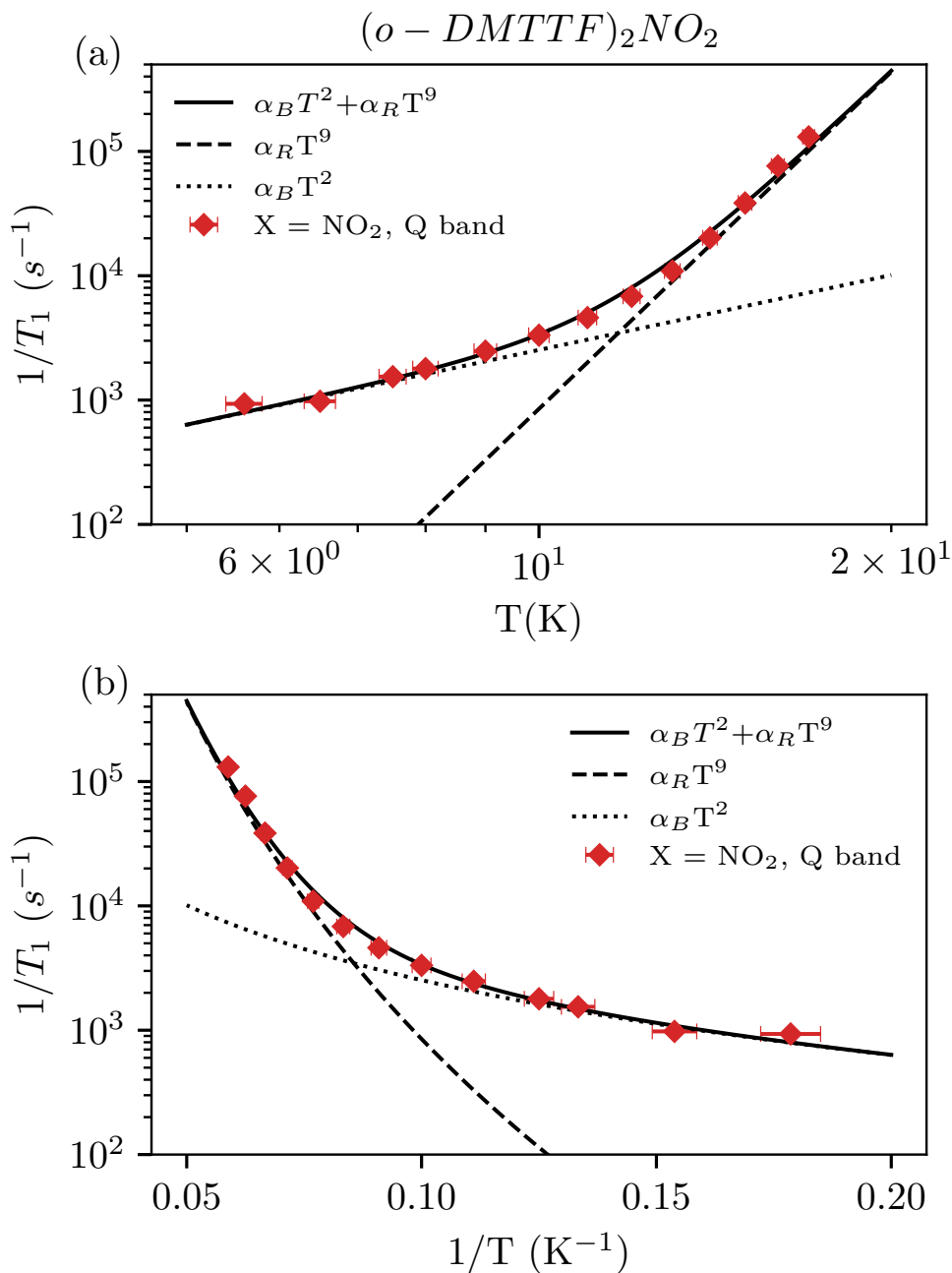


FIGURE 6.10 – Taux de relaxation $1/T_1$ (a) en fonction de T en échelle log-log et (b) en fonction de $1/T$ en échelle semi-log. Les données expérimentales mesurées sur (o-DMTTF)₂NO₂ sont représentées par des losanges rouges. La courbe continue noire correspond au modèle de relaxation (6.8) avec $\alpha_B = 25.3 \text{ s}^{-1} \cdot K^{-2}$ et $\alpha_R = 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot K^{-9}$.

6.2 Temps de cohérence électronique

Dans cette deuxième partie de chapitre nous nous intéressons au temps de cohérence électronique T_2 et aux mécanismes de décohérence. Il existe plusieurs phénomènes responsables de la perte de cohérence des spins électroniques. Tout d'abord la relaxation spin-réseau issue des interactions spin-phonons constitue la limite physique du temps de cohérence autrement dit $T_2 < 2T_1$. Nous avons vu en détails les différents mécanismes de relaxation dans la partie 3.6 et nous avons identifié lesquels intervenaient dans la relaxation des (o-DMTTF)₂X dans la première partie de ce chapitre 6.1. Cette limite est rarement atteinte car les spins excités sont sujets à des déphasages aléatoires engendrés par les interactions spin-spin. Ces déphasages vont contribuer à réduire le temps de cohérence T_2 et sont regroupés dans le terme Γ_ϕ . Le temps de cohérence est alors relié au temps de relaxation T_1 par la relation (6.9) :

$$\frac{1}{T_2} = \Gamma_\phi + \frac{1}{2T_1} \quad (6.9)$$

Notons que le terme Γ_ϕ est une somme de différentes contributions aux déphasages aléatoires. Certaines contributions aux déphasages sont intrinsèques comme le flip-flop et d'autres dépendent de la méthode de mesure comme la diffusion spectrale [96] et la diffusion spectrale instantanée [98; 178]. Par conséquent la valeur du temps de cohérence est dépendante de la mesure. Ces différents mécanismes de décohérence ont été détaillés dans la partie 3.7 et sont illustrés sur la figure 3.7.

Nous avons mesuré le temps de cohérence électronique en utilisant la séquence d'écho de Hahn. Cette séquence consiste à basculer les spins dans le plan transverse par un pulse $\pi/2$, les spins se défocalisent pendant un temps τ et on les refocalise par un pulse correspondant à un angle θ_2 , à $t = 2\tau$ on observe un écho de Hahn. L'ensemble des spins sont refocalisés si $\theta_2 = 180^\circ$.

Pour les trois composés nous n'avons constaté aucune anisotropie du temps de cohérence, nous avons orienté la plupart du temps le cristal avec le champ magnétique $H_0 \perp$ à l'axe c pour des raisons de contraintes de porte-échantillon. La figure 6.11 montre deux exemples de décroissance d'écho de Hahn mesurées sur (o-DMTTF)₂I à 5.8 K, nous avons ajusté ces données par un modèle monoexponentiel décroissant (6.10) représenté par les courbes continues noires.

$$I(2\tau) = I_0 e^{-2\tau/T_2} \quad (6.10)$$

Nous avons remarqué que les temps de cohérence changeaient peu avec le contre-ion X, nous mesurons des temps de cohérence entre 2 et 4 μs à $T = 5$ K. Le temps de cohérence mesuré est donc 100 fois plus petit que le temps de relaxation spin-réseau T_1 , un écart assez conséquent. Parallèlement nous avons remarqué la puissance micro-onde et l'angle de refocalisation θ_2 peuvent faire varier le temps de cohérence jusqu'à un facteur 2. Le temps de cohérence change donc suivant notre façon de le mesurer. Ces observations nous ont motivé à réaliser une étude de mécanismes de décohérence extrinsèques que nous présentons dans la suite.

6.2.1 Etude de la diffusion instantanée

La diffusion instantanée est un mécanisme de décohérence inhérent à la mesure et il est provoqué par les excitations micro-onde que l'on utilise pour générer un écho de spin. Lors

6.2.1. Etude de la diffusion instantanée

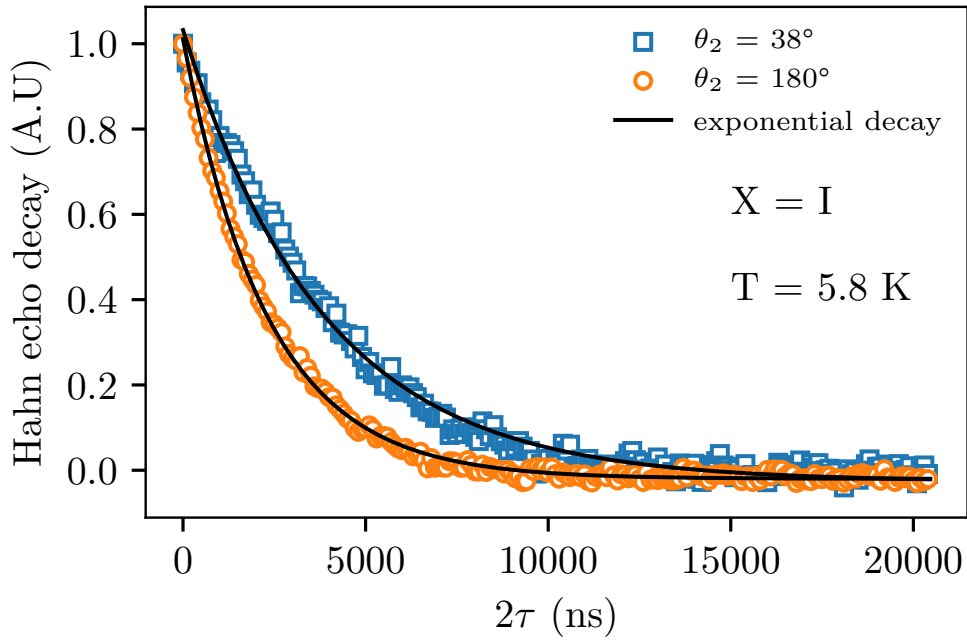


FIGURE 6.11 – Décroissance de l'écho de Hahn mesurée sur $(o - DMTTF)_2I$ à $T = 5.8$ K. Les données expérimentales ont été mesurées en utilisant un premier pulse de 90° ou $\pi/2$, puis un angle de refocalisation $\theta_2 = 180^\circ$ (cercles orange) et $\theta_2 = 38^\circ$ (carrés bleus). Les courbes continues noires sont les ajustements des points expérimentaux à l'aide d'une décroissance monoexponentielle. On extrait $T_2 = 3.8 \mu s$ pour $\theta_2 = 38^\circ$ et $T_2 = 2.3 \mu s$ pour $\theta_2 = 180^\circ$.

d'un pulse de refocalisation π on inverse les populations de spins, alors l'état quantique m_s des spins résonants change et le champ local ressenti pour les spins est brutalement modifié. Cela induit un déphasage instantané dont la valeur a été calculée analytiquement [94; 179]. Nous discutons plus en détails de la diffusion instantanée à la partie 3.7.4. Le déphasage engendré par la diffusion instantanée est relié au temps de cohérence par la relation (6.11) :

$$1/T_2 = \pi\Gamma_{0,ID} + \pi\Gamma_{ID} \langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f \quad (6.11)$$

Dans l'équation (6.11) le terme de déphasage Γ_{ID} est proportionnel à la concentration en spins comme le montre la relation (6.12) [95; 101]. L'équation 6.13 donne l'expression de la fonction $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f$ qui décrit la probabilité moyenne d'inverser l'ensemble des spins. Elle dépend de différents paramètres comme le champ micro-onde (proportionnel à la fréquence de Rabi ν_R), le profil f de la raie RPE ou l'écart au champ de résonance Δ . Lorsque $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f = 1$ on excite tous les spins qui composent la raie RPE.

$$\Gamma_{ID} = \frac{\pi\mu_0 g^2 \mu_B C}{9\sqrt{3}\hbar} \quad (6.12)$$

$$\langle \sin^2 (\theta_2/2) \rangle_f = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\nu_R^2}{\nu_R^2 + \delta^2} \sin^2 \left(\frac{\theta_2}{2} \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{\nu_R^2}} \right) f(\delta + \Delta) d\delta \quad (6.13)$$

Afin de voir l'effet de la diffusion instantanée sur le temps de cohérence électronique nous avons mesuré la décroissance de l'écho de Hahn en changeant l'angle de refocalisation θ_2 . La figure 6.11 montre deux exemples de décroissance de l'écho de Hahn avec $\theta_2 = 38^\circ$

6.2.2. Etude de la diffusion spectrale

X =	Cl	Br	I
$\pi\Gamma_0$ (kHz)	296	245	226
$\pi\Gamma_{ID}$ (kHz)	184	248	364
$C(10^{17}cm^{-3})$	2.1	2.8	4

TABLE 6.5 – Paramètres ajustés d’après l’équation 6.11. Le déphasage associé à la diffusion instantanée Γ_{ID} permet de calculer la concentration en défauts paramagnétiques C à l’aide de l’équation (3.54).

et $\theta_2 = 180^\circ$ mesuré à $T = 5.8$ K sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$, représentées par les cercles orange et les carrés bleus. Ces données expérimentales ont été ajustées par une exponentielle décroissante et donne un temps de cohérence $T_2 = 2.3 \mu\text{s}$ pour $\theta_2 = 180^\circ$ et $T_2 = 3.8 \mu\text{s}$ pour $\theta_2 = 38^\circ$. La diffusion instantanée a donc un effet non négligeable sur le temps de cohérence dans notre système.

La figure 6.12.(a) montre l’inverse du temps de cohérence en fonction de l’angle de refocalisation pour le composé $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. On remarque que le temps de cohérence atteint un minimum à environ π radians. Les points expérimentaux suivent parfaitement la fonction $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f$ avec les paramètres suivants : $\nu_R = 10.5$ MHz la fréquence des oscillations de Rabi mesurée par RPE pulsée et un profil de raie lorentzien de demi-largeur à mi-hauteur $\Gamma = 2.4$ G mesuré par RPE continue. Avec ces paramètres $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f = 0.56$ pour un pulse de refocalisation totale $\theta_2 = 180^\circ$. Nous sommes dans le cas où la largeur de raie inhomogène est supérieure à la largeur d’excitation, la puissance micro-onde ne suffit pas à exciter l’ensemble de spins composant la raie inhomogène. L’utilisation de la fonction (6.13) est indispensable pour décrire l’effet de la diffusion instantanée sur le temps de cohérence.

Nous avons représenté sur la figure 6.12.(b) $1/T_2$ en fonction de $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f$ afin de faire apparaître leur relation linéaire. Ainsi à l’aide de l’équation 6.11 nous avons pu extraire la pente Γ_{ID} et l’ordonnée à l’origine $\Gamma_{0,ID}$. Nous avons utilisé cette méthode pour les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, les données sont présentées en annexe. Le tableau 6.5 donne les valeurs ajustées de $\Gamma_{0,ID}$ la largeur de raie en l’absence de diffusion instantanée, Γ_{ID} le déphasage associé à la diffusion instantanée et C la concentration extraite de Γ_{ID} . Les concentrations C extraites sont de l’ordre de 10^{17} spins/cm³, le même ordre de grandeur que les concentrations mesurées en RPE continue (table 5.3). Les valeurs de $\Gamma_{0,ID}$ nous permettent d’extrapoler des temps de cohérence en l’absence de diffusion instantanée par $T_{2,0ID} = 1/\pi\Gamma_{0,ID}$, on trouve : $T_{2,0ID} = 3.4 \mu\text{s}$ (Chlore), $T_{2,0ID} = 4.1 \mu\text{s}$ (Brome) et $T_{2,0ID} = 4.4 \mu\text{s}$ (Iode). Finalement, nous avons observé une augmentation significative du temps de cohérence et limiter la diffusion instantanée en réduisant le nombre de spins excités. Cependant la diffusion instantanée ne constitue pas le mécanisme de décohérence principal.

6.2.2 Etude de la diffusion spectrale

La diffusion spectrale est un mécanisme de décohérence intervenant pendant l’évolution libre du système. Les spins effectuent des flips ou des flip-flops qui entraînent des fluctuations du champ magnétique local. La fréquence de résonance des spins sondés est alors modifiée au cours du temps et crée des déphasages entre eux. Le déphasage induit

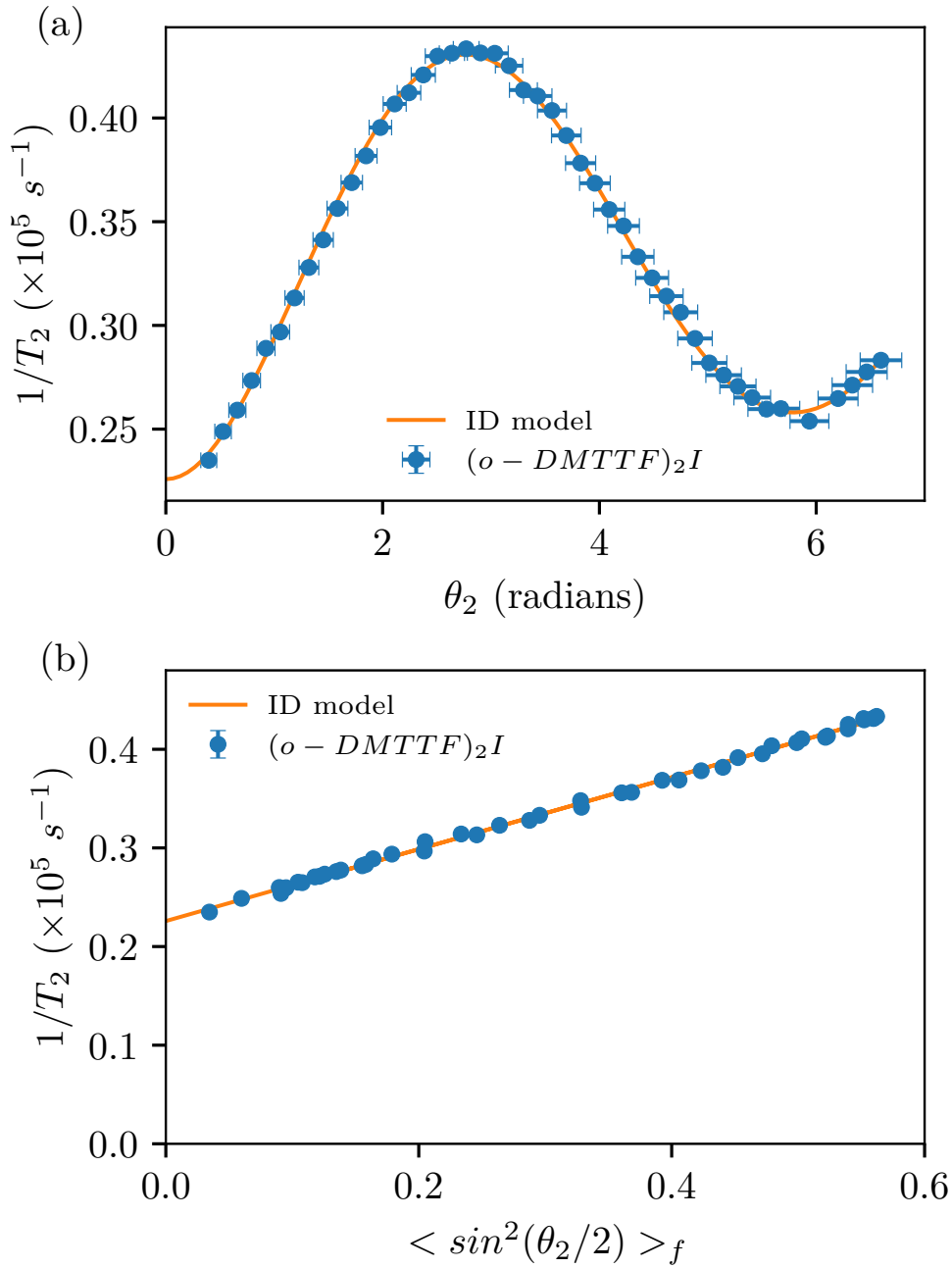


FIGURE 6.12 – Effet de la diffusion spectrale instantanée sur le temps de cohérence T_2 mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn dans $(o - DM TTF)_2 I$ et à $T = 5.8 \text{ K}$. (a) L'inverse du temps de cohérence est présenté en fonction de θ_2 l'angle de rotation du second pulse. La courbe pleine est l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (6.11). (b) L'inverse du temps de cohérence est rigoureusement linéaire vis à vis de $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle_f$. La droite pleine est l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (6.11).

6.2.2. Etude de la diffusion spectrale

est donc dépendant du temps et non pas instantané comme c'est le cas pour la diffusion spectrale instantanée. Nous avons abordé dans la section 3.7.5 l'origine de ce phénomène et les modèles couramment utilisés pour décrire son effet sur le temps de cohérence. Lorsqu'on mesure le temps de cohérence par la décroissance de l'écho de Hahn, le déphasage accumulé pendant l'évolution libre 2τ du système est décrit par l'équation (6.14), $\Gamma_{0,SD}$ est la contribution à l'élargissement de la raie homogène autre que la diffusion spectrale comme la diffusion instantanée par exemple, Γ_{SD} est l'élargissement dû à la diffusion spectrale et R est le taux de relaxation des spins environnants.

$$\frac{1}{T_2} = \pi\Gamma_{0,SD} + 1/2\Gamma_{SD}R\tau \quad (6.14)$$

La diffusion spectrale est généralement la source de déphasage principale dans les systèmes dilués dopés par des ions [180; 181; 182]. Dans ces systèmes, l'influence de la diffusion spectrale est prépondérante et le déclin de l'écho de Hahn ne peut être décrit par une monoexponentielle décroissante. Dans notre cas la décroissance de l'écho de Hahn est bien monoexponentielle comme le montre la figure 6.11 et ne nous donne pas d'informations directes sur la diffusion spectrale. Une explication possible est que la contribution $\Gamma_{0,SD}$ soit bien plus grande que la contribution de la diffusion spectrale $\Gamma_{SD}R\tau$ dans notre système. Afin d'illustrer ce propos nous avons représenté la décroissance de l'écho de Hahn en présence de diffusion spectrale à l'aide de l'équation(6.14). La courbe bleue a été tracée à partir des paramètres estimés dans le système $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$: $\Gamma_{0,SD} = 3 \text{ kHz}$ et $\Gamma_{SD}R = 350 \text{ kHz}^2$ et la courbe orange représente la décroissance de l'écho de Hahn avec la même contribution de diffusion spectrale $\Gamma_{SD}R = 350 \text{ kHz}^2$ mais un déphasage $\Gamma_{0,SD} = 100 \text{ kHz}$ correspondant à la valeur extraite dans $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$. Ce calcul permet de comprendre pourquoi nous ne voyons pas l'effet de la diffusion spectrale dans la décroissance de l'écho de Hahn. Nous pouvons déjà supposer que le processus de décohérence dominant n'est pas la diffusion spectrale et est contenu dans le terme $\Gamma_{0,SD}$.

Pour corroborer cette hypothèse nous avons cherché à quantifier le déphasage engendré par la diffusion spectrale. Dans le cas des $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$ nous avons vu que l'écho de Hahn décroissait sur une échelle de temps trop courte pour voir l'effet de la diffusion spectrale. Afin de voir un effet significatif de la diffusion spectrale nous avons mesuré la décroissance de l'écho stimulé par la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T_W-\pi/2$ et on mesure l'écho stimulé à $t = 2\tau+T_W$. L'avantage de cette méthode est que l'on peut voir l'effet de la diffusion spectrale sur une échelle de temps plus longue que le temps de cohérence car l'écho stimulé décroît suivant T_1 si on incrémente le temps T_W entre le deuxième et le troisième pulse. Nous expliquons en détails cette séquence et la formation de l'écho stimulé dans la partie 3.8.4. La figure 6.14 montre la décroissance de l'écho stimulé en fonction de 2τ et pour différentes valeurs de T_W par pas de $5 \mu\text{s}$. On remarque que le déclin de l'écho stimulé en fonction de 2τ est monoexponentiel et lorsqu'on augmente la durée T_W entre le deuxième et le troisième pulse le temps de cohérence diminue. Les temps de cohérence ont été extraits en ajustant avec l'équation (6.10) en fonction de T_W . On définit $\Gamma_L(T_W)$ l'inverse du temps de cohérence et dans le cas où $R\tau \ll 1$ on peut décrire la largeur de raie effective Γ_L par la relation (6.16) :

$$\frac{1}{T_{2,SE}} = \pi\Gamma_L \quad (6.15)$$

$$\Gamma_L(T_W) = \Gamma_{0,SD} + \frac{\Gamma_{SD}}{2} (1 - \exp(-RT_W)^\beta) \quad (6.16)$$

6.2.2. Etude de la diffusion spectrale

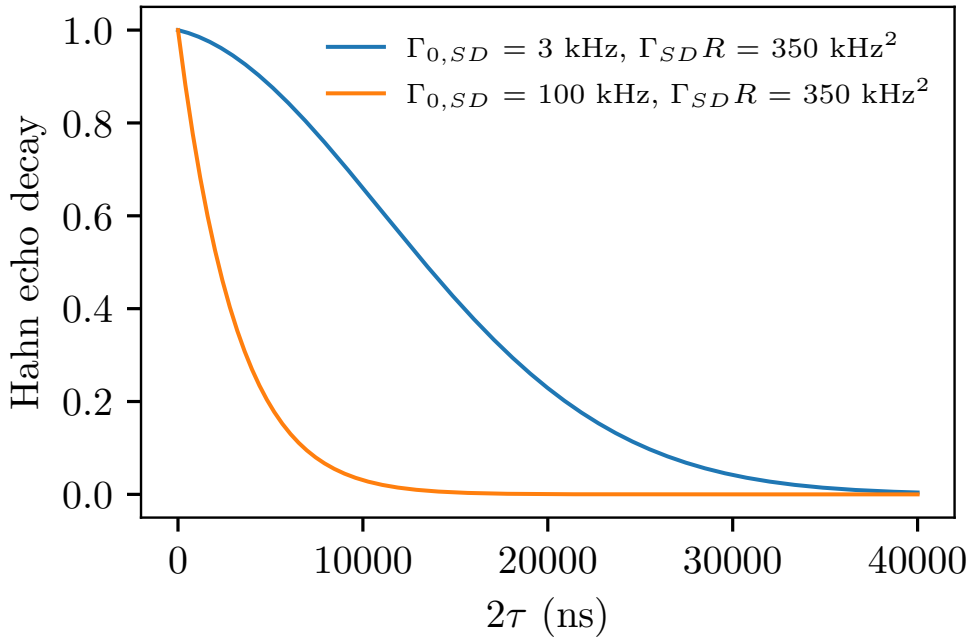


FIGURE 6.13 – Décroissance de l'écho de Hahn calculée à partir de l'équation (6.14) en comparant notre système (courbe orange) à $\text{Yb}^{3+} : \text{Y}_2\text{SiO}_5$ [183] (courbe bleu). Si $\Gamma_{0,SD}$ est suffisamment grand la diffusion spectrale n'a pas d'effet visible sur la décroissance de l'écho de Hahn.

Les valeurs de la largeur de raie effective Γ_L en fonction de T_W pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$ sont reportées sur la figure 6.15. Des mesures identiques ont été réalisées sur $(\text{o-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$. Nous avons ajusté les données expérimentales de Γ_L avec le modèle stretched exponentiel (6.16) avec R et β fixés par les valeurs extraites de la relaxation T_1 . L'ajustement a été particulièrement utile pour extrapoler Γ_L lorsque T_W tend vers l'infini et doit correspondre à $\Gamma_0 + 1/2\Gamma_{SD}$. Les lignes noires en pointillés sur la figure 6.15 sont les valeurs extrapolées de $\Gamma_L(T_W = 0) = \Gamma_{0,SD}$ et $\Gamma_L(T_W \rightarrow \infty) = \Gamma_{0,SD} + 1/2\Gamma_{SD}$. La table 6.6 donne les paramètres $\Gamma_{0,SD}$ et Γ_{SD} pour les trois composés $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$. Tout d'abord nous pouvons remarquer que la largeur homogène sans diffusion spectrale $\Gamma_{0,SD}$ est de l'ordre de 100 kHz, des valeurs identiques à celles trouvées par la décroissance de l'écho de Hahn et de manière indépendante. Cette observation confirme le fait que la diffusion spectrale n'est pas le mécanisme de décohérence dominant car $\Gamma_{0,SD} \gg \Gamma_{SD}R\tau$ sur le temps caractéristique de l'expérience. A partir des valeurs extraites de Γ_{SD} et en faisant l'hypothèse que la diffusion spectrale est essentiellement causée par la relaxation des spins électroniques (indirect spin-flip), nous pouvons déduire la concentration en spins électroniques C_β . Cette hypothèse n'est pas sans fondement puisque nous n'avons pas observé de modulations importantes de l'écho de spin, cela signifie que les interactions spins électroniques-spins nucléaires sont faibles. Nous présentons des mesures de spectroscopie hyperfine dans la partie 6.3. En considérant cette hypothèse le déphasage lié à la diffusion spectrale peut être calculé à partir de la largeur dipolaire d'interaction (équation 3.59). Dans les conditions de nos mesures d'écho stimulé $T = 5.4\text{K}$ et $H_0 = 0.34\text{ T}$, $\text{sech}^2\left(\frac{g\mu_B H_0}{2k_B T}\right) \simeq 1$. Par conséquent nous pouvons faire l'approximation $\Gamma_{dd} = \Gamma_{SD}$.

$$\pi\Gamma_{SD} = \frac{2\pi\mu_0\mu_B^2 g^2}{9\sqrt{3}\hbar} C_\beta \quad (6.17)$$

6.2.3. Découplage dynamique

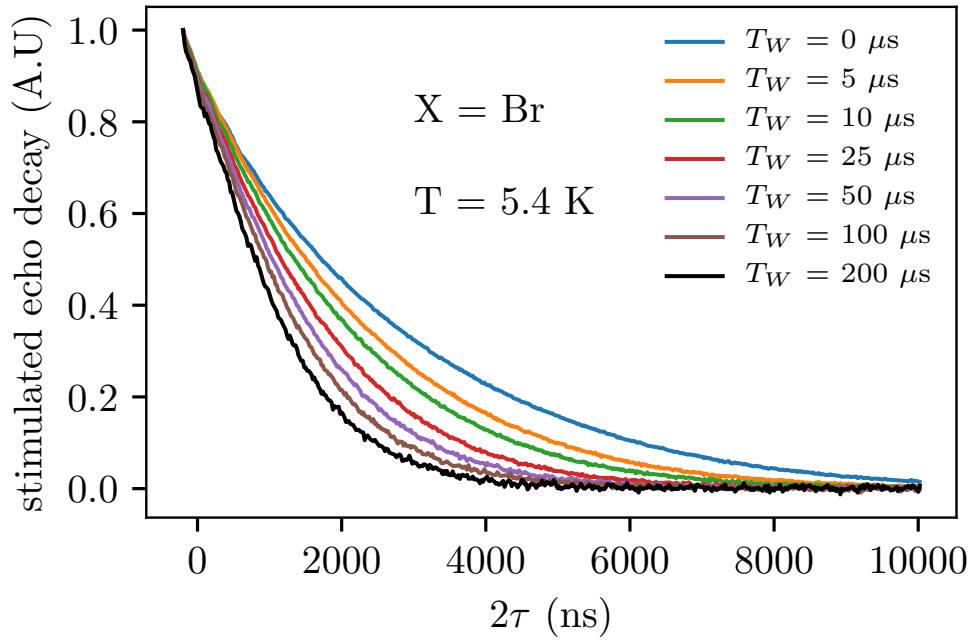


FIGURE 6.14 – Déclins d'échos stimulés en fonction de 2τ , τ est la durée entre le premier et second pulse dans la séquence à trois pulses pour générer un écho stimulé. Chaque déclin correspond à une valeur de T_W différente, la durée entre le deuxième et le troisième pulse. Ces mesures ont été réalisées sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ à $T = 5.4\text{ K}$ et $\pi/2 = 20\text{ ns}$.

X =	Cl	Br	I
$\Gamma_{0,SD}$ (kHz)	107	100	118
Γ_{SD} (kHz)	230	548	310
R (s^{-1})	7900	2600	3800
$C_\beta(10^{17}\text{cm}^{-3})$	4.2	9.9	5.6

TABLE 6.6 – Valeurs des paramètres $\Gamma_{0,SD}$, Γ_{SD} , R et C_β extraits à partir à partir des mesures d'échos stimulés.

La relation (6.17) permet de déduire les concentrations en impuretés paramagnétiques C_β présentées dans le tableau 6.6 à partir des valeurs expérimentales de Γ_{SD} . Les concentrations C_β se situent entre $4 \cdot 10^{17}$ et $1 \cdot 10^{18}$ spins.cm⁻³, un ordre de grandeur qui correspond aux concentrations en défauts intrinsèques estimés en RPE continue (voir 5.3). Il semble donc la diffusion spectrale soit principalement créée par la relaxation des spins électroniques (indirect spin-flip) dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$.

6.2.3 Découplage dynamique

Nous avons montré dans la section 6.2.2 que la diffusion spectrale était majoritairement issue de la relaxation des spins électroniques et de leurs couplages dipolaires. Du fait de la concentration importante en spins électroniques la largeur dipolaire d'interactions est grande, de l'ordre de plusieurs centaines de kHz. Nous avons mesuré le temps de cohérence par la séquence CPMG (voir section 3.8.5). Cette méthode de mesure permet de faire du

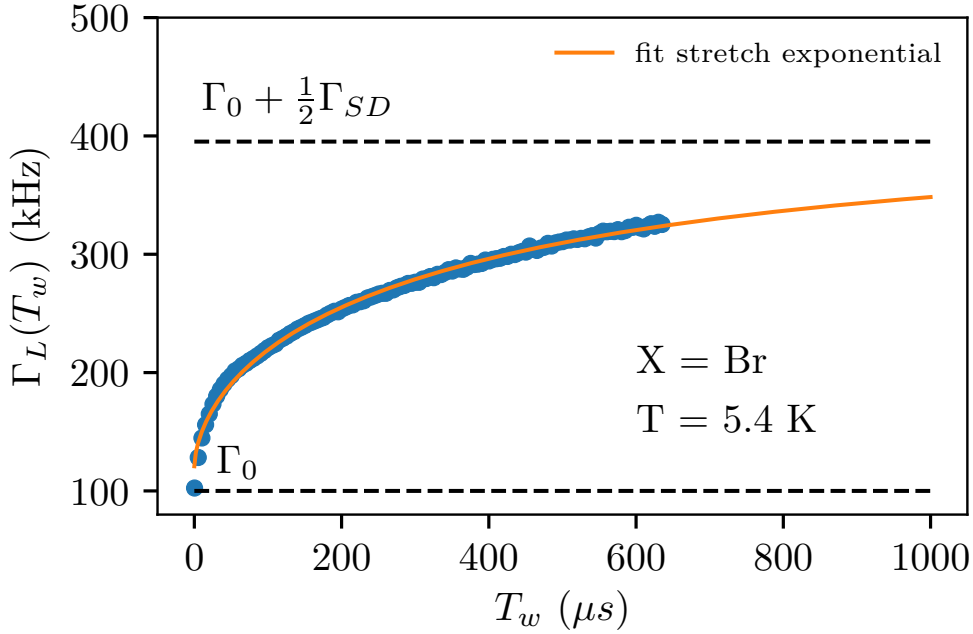


FIGURE 6.15 – Inverse du temps de cohérence mesuré par la décroissance de l'écho stimulé Γ_L (voir équation (6.15)) en fonction de la durée T_w . La courbe orange correspond au meilleur ajustement en utilisant la relation (6.16).

découplage dynamique, c'est à dire découpler les spins observés de leur environnement électronique nucléaire. Ce découplage s'effectue en limitant l'évolution libre du système.

La figure 6.16 montre un exemple de mesure sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ avec la séquence CPMG en prenant $\pi/2 = 20$ ns suivant x et $\pi = 40$ ns à $T = 5.8$ K. Chaque carré orange correspond au maximum d'intensité de l'écho. Nous comparons sur la figure 6.16 la décroissance de l'écho de Hahn avec la décroissance CPMG. On constate très nettement qu'avec la séquence CPMG l'écho décroît plus lentement. En ajustant les données expérimentales avec une exponentielle décroissante on trouve $T_{2,EH} = 2.4 \mu\text{s}$ avec l'écho de Hahn et $T_{2,CPMG} = 5.7 \mu\text{s}$. Nous avons répété cette mesure sur les deux autres composés et en fonction de la température, les temps de cohérence mesurés par CPMG sont présentés sur les figures 6.20 et 6.21. Nous avons systématiquement remarqué que le temps de cohérence était plus long en mesurant avec la séquence CPMG. Le découplage dynamique a bien l'effet escompté, il permet de rallonger le temps de cohérence en limitant le déphasage amené par la diffusion spectrale. Cependant le temps de cohérence reste faible devant la limite théorique de $1/2T_1$, cette observation confirme que la diffusion spectrale n'est pas le mécanisme de décohérence dominant. A titre d'exemple, dans des systèmes comme les centres N-V où la diffusion spectrale est la principale source de décohérence le découplage dynamique peut multiplier par plusieurs centaines le temps de cohérence [184; 185].

6.3 Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence

Nous présentons ici les résultats obtenus par des expériences HYSORE (Hyperfine Sublevel Correlation) sur des monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$. Les défauts fortement corrélés sont utilisés pour sonder leurs interactions hyperfines avec les spins nucléaires dans

6.3. Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence

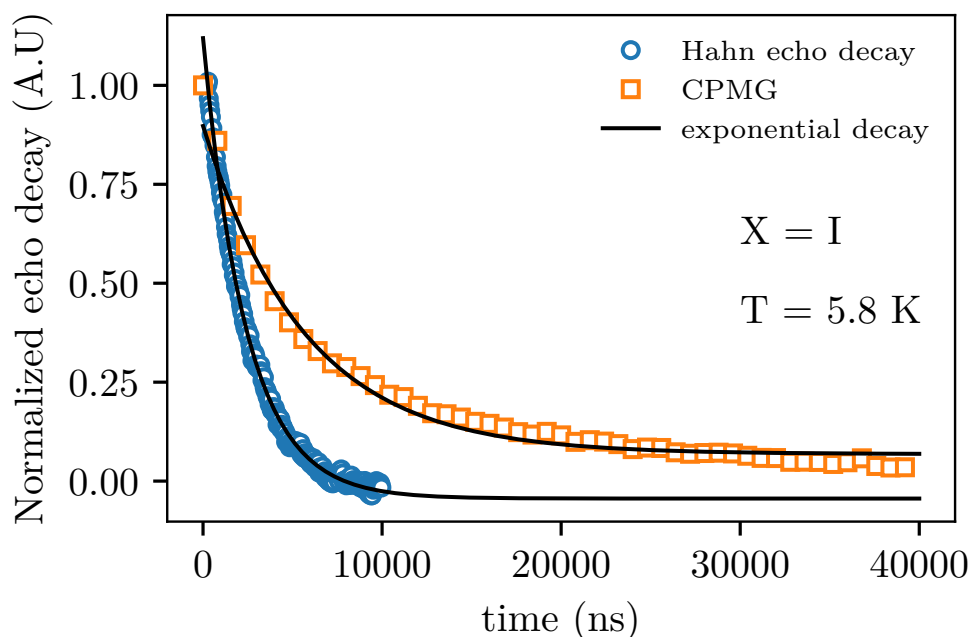


FIGURE 6.16 – Comparaison entre la décroissance de l'écho de Hahn (cercles bleus) et CPMG (carrés orange) sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et à $T = 5.8\text{ K}$. Dans les deux cas nous avons utilisé un pulse $\pi/2 = 20\text{ ns}$. Les intensités des échos de spins ont été normalisées par la valeur de leurs intensités respectives à $t = 1100\text{ ns}$, le temps auquel la première mesure de CPMG a été effectuée. Les courbes continues noires sont les meilleurs ajustements en utilisant un modèle de décroissance exponentielle (équation (6.10)).

$(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$. La figure 6.17 montre la transformée de Fourier à deux dimensions des signaux HYSORE pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ enregistrés à $T = 6\text{ K}$ et avec le champ H_0 orienté perpendiculairement à l'axe des chaînes. Nous pouvons voir des tâches sur le quadrant positif (couplage faible) et positionnées sur la diagonale. Le quadrant négatif montre un signal intense provenant d'anti-échos sur la diagonale, souvent dû à des erreurs sur les pulses. En changeant l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique, la valeur de τ ou la longueur des pulses nous n'avons pas constaté de changement drastique dans le signal. La figure 6.17 correspond à la séquence la mieux optimisée pour résoudre un maximum de pics. Étonnamment, nos résultats d'HYSORE sont assez simples et peuvent être décrits graphiquement sans utiliser de simulations complexes. Nous observons la tâche caractéristique du proton ^1H à 14.7 MHz au champ utilisé en bande X. En regardant aux basses fréquences, on voit quelques autres pics à 3.7 MHz , 1.9 MHz et 1.2 MHz . D'autres signaux existent en dessous de 1 MHz mais ne sont pas résolus, une étude à plus haute fréquence serait nécessaire pour les identifier. En examinant $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, la tâche à 3.7 MHz peut être attribuée soit au ^{13}C (abondance 1.07%) soit au ^{79}Br (abondance 50.7%). Cependant, le ^{81}Br (abondance 49.3%) à 3.9 MHz n'est pas présent et la tâche à 3.7 MHz est aussi présente dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ dans lequel aucun atome de Br n'est présent. Le ^{127}I (abondance 100%) à 2.96 MHz n'est pas visible également. Nous avons conclu que les spins électroniques dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ n'interagissent pas avec l'anion mais avec le ^{13}C . La tâche à 1.2 MHz peut être attribuée à la fréquence de Larmor du ^{33}S tabulé à $\nu_R = 1.14\text{ MHz}$. L'abondance naturel du ^{33}S est de seulement de 0.75% mais puisque nous avons clairement observé le ^{13}C il semble raisonnable que l'on puisse détecter le ^{33}S . Néanmoins nous sommes conscients que l'azote 14 est très

6.3. Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence

abondant et sa fréquence de Larmor très proche du ^{33}S . Bien que l'azote n'intervient pas dans la composition des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$, les réactifs utilisés pour la synthèse des cristaux en contiennent. Des résidus de complexes contenant de l'azote ont pu être repoussés en surface durant le processus de croissance. Nous avons porté une attention particulière à rincer les cristaux pour enlever le maximum d'impuretés en surface.

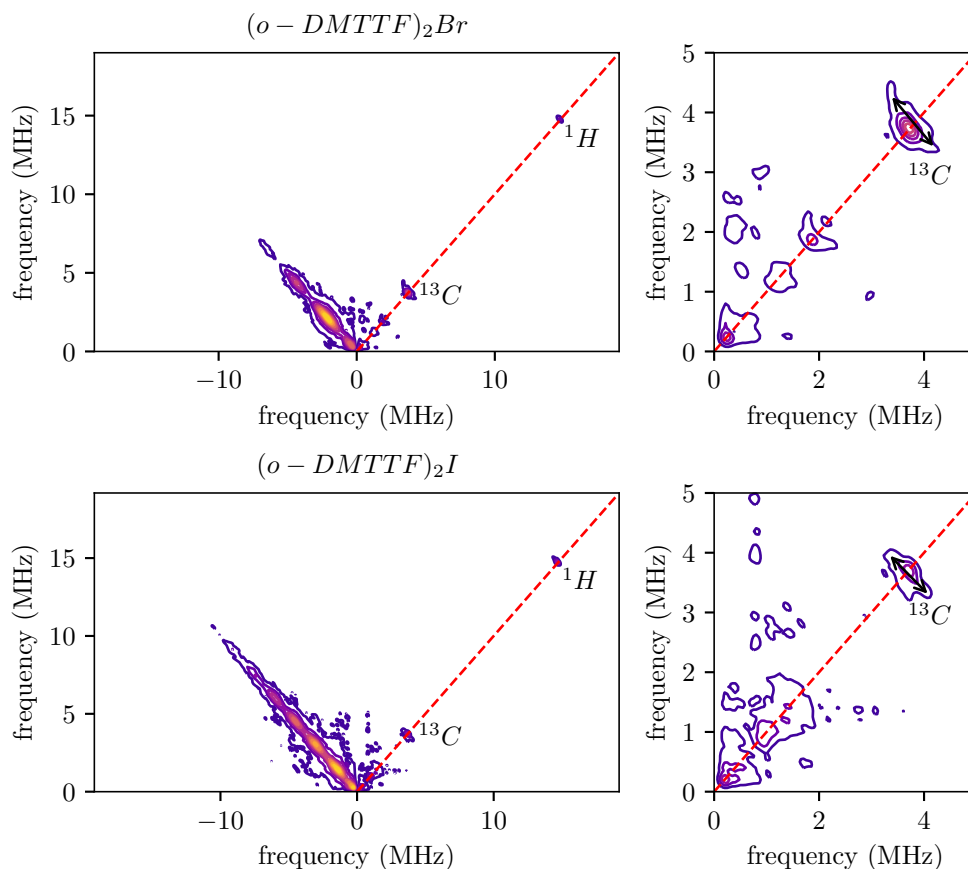


FIGURE 6.17 – Transformée du signal obtenu par la séquence HYScore sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ (haut) et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ (bas) à $T = 6\text{ K}$ dans l'orientation $H_0 \perp c$. Les figures à droite sont une vue grossie de la zone entre 0 et 5 MHz.

La largeur des tâches peut nous donner des informations sur la constante de couplage hyperfin A , tout au moins une valeur seuil. A partir de la figure 6.17 nous obtenons pour ^1H $A_H < 0.7\text{ MHz}$, pour ^{13}C $A_C < 1.3\text{ MHz}$ et pour ^{33}S $A_S < 0.4\text{ MHz}$. Ces valeurs sont très basses si on compare à des radicaux organiques non corrélés [186; 187].

Les constantes de couplage hyperfin extraites expérimentalement sont plutôt petites. Nous pensons que ces valeurs faibles sont la conséquence du couplage d'échange isotrope. Le grand nombre de mailles élémentaires impliquées dans un défaut fortement corrélé (environ 20 pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$) empêche tout calcul sur cette structure fortement corrélée. Néanmoins il est possible de calculer les constantes de couplage hyperfin entre les spins électroniques et les spins nucléaires dans une maille élémentaire $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ sans couplage d'échange. Ce calcul a été effectué en prenant une maille élémentaire composée de deux molécules de DMTTF et 8 anions iodures. Nous nous sommes focalisés sur le calcul du couplage hyperfin entre le spin électronique et les spins nucléaires. Tous les atomes présents dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ ont au moins un isotope avec un spin nucléaire.

La figure 6.18 montre la répartition de la densité de spins électroniques dans la maille

6.3. Contribution de l'environnement nucléaire à la décohérence

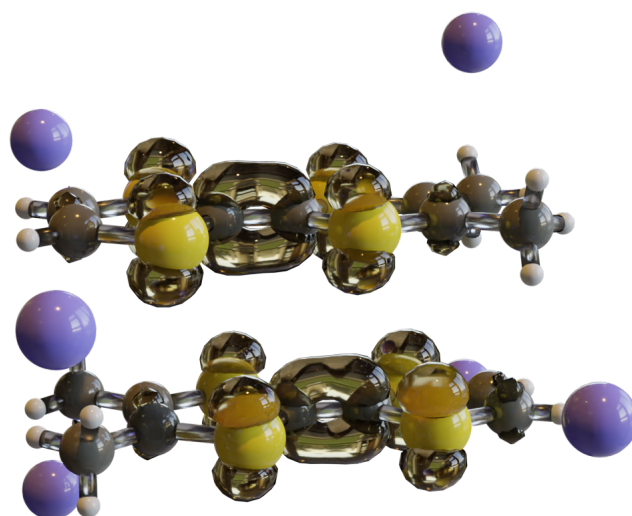


FIGURE 6.18 – Densité de spin électronique calculée sur $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ par DFT moléculaire. La couleur noire correspond aux atomes de carbone, le blanc aux atomes d'hydrogène, le jaune aux atomes de soufre et le violet aux atomes d'iode.

élémentaire calculée par DFT. On remarque que le spin total $S = 1/2$ est réparti équitablement sur les 2 DM-TTF et distribué sur plusieurs atomes, en particulier sur les atomes de carbone centraux et les atomes de soufre. Sur ce graphe, la densité de spins sur les protons, carbons externes et iodes est très faible. Par conséquent, le couplage hyperfin attendu pour cette molécule "en l'absence de couplage d'échange isotrope" devrait être large. La table 6.7 donne les valeurs moyennes de constante de couplage hyperfin pour les spins nucléaires présents dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. Les valeurs de couplage hyperfin pour chaque site atomique sont en annexe. Les constantes de couplage calculées par DFT sont bien plus grandes que celles mesurées en HYS-CORE. Nous attribuons cette grande différence à la présence de l'interaction d'échange entre les molécules de $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$. L'état d'énergie fondamental $S = 1/2$ est formé par environ 20 spins dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ et les corrélations entre chaque spin agissent comme un effet de rétrécissement d'échange [188]. Les calculs de DFT associés aux résultats expérimentaux montre un effet d'écran de l'interaction hyperfine par le couplage d'échange isotrope.

	A_{min} (MHz)	A_{mid} (MHz)	A_{max} (MHz)	A_{iso} (MHz)
^{33}S	-2.6	-3.4	23.7	5.9
$^{13}\text{C}_{iner}$	-5	-5.6	15.5	1
$^{13}\text{C}_{outer}$	-1.1	-2	3.2	0.8
^1H	0.3	0.4	1.5	0.5
^{127}I	1.8	1.8	2.6	2

TABLE 6.7 – Valeurs moyennes des constantes de couplage hyperfin entre le spin électronique et les spins nucléaires calculés par DFT dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$.

6.4 Temps de cohérence intrinsèque

Dans les parties précédentes nous avons étudié et quantifié les mécanismes de décohérence de diffusion spectrale et instantanée. Nous avons constaté que la diffusion instantanée et spectrale contribuaient de manière non négligeable à la décohérence des spins électroniques. Ces mécanismes sont dépendants de la méthode de mesure du temps de cohérence par conséquent leurs effets peuvent être limités en changeant la méthode de mesure. Nous avons utilisé la séquence de découplage dynamique CPMG, qui permet de limiter l'effet de la diffusion spectrale, pour mesurer le temps de cohérence et nous mesurons un temps de cohérence maximal $T_2^{CPMG} = 6 \mu s$. Nous avons effectué des mesures de temps de cohérence en fonction de l'angle de refocalisation θ_2 et en fonction de la probabilité moyenne d'excitation $\langle \sin^2 \theta_2 / 2 \rangle_f$. Cela nous a permis d'extrapoler la valeur du temps de cohérence en l'absence de diffusion instantanée $T_{2,0ID}$ d'environ $4 \mu s$. A partir des mesures de spectroscopie hyperfine, nous avons pu déduire que les interactions entre spins électroniques et spins nucléaires étaient faibles. Nous avons conclu que l'environnement ne jouait pas un rôle déterminant dans la perte de cohérence. Nous pensons donc que notre système possède un temps de cohérence intrinsèque au sens où il ne dépendrait pas de la méthode de mesure. Nous avons fait une estimation de ce temps de cohérence à partir $\Gamma_{0,SD}$ le déphasage dû à des mécanismes de décohérence autre que la diffusion spectrale déterminé lors des mesures d'écho stimulé (voir table 6.6). Nous avons enlevé à $\Gamma_{0,SD}$ le déphasage induit par la diffusion instantanée $\Gamma_{ID} \langle \sin^2 \theta_2 / 2 \rangle_f$. Cela revient à effectuer la différence suivante :

$$\Gamma_{int} = \Gamma_{0,SD} - \Gamma_{ID} \langle \sin^2 \theta_2 / 2 \rangle_f \quad (6.18)$$

On peut alors estimer un temps de cohérence intrinsèque $T_{2,int}$ à partir du déphasage intrinsèque Γ_{int} et du taux de relaxation $1/T_1$, qui constitue le limite physique du temps de cohérence, par la relation (6.19) :

$$1/T_{2,int} = \pi\Gamma_{int} + 1/T_1 \quad (6.19)$$

Nous avons estimé le temps de cohérence intrinsèque par cette méthode pour (o-DMTTF)₂Cl, (o-DMTTF)₂Br et (o-DMTTF)₂I. A 5 K nous les estimons à $T_{2,int} = 4 \mu s$ pour le chlore, $T_{2,int} = 6 \mu s$ pour le brome et l'iode. Les résultats ont été représentés par des courbes noires en pointillés sur les figures 6.19, 6.20 et 6.21. Ces figures regroupent les mesures en fonction de la température de T_1 en bande X, T_2 par écho de Hahn en bande X et T_2 par la séquence de découplage dynamique CPMG. On remarque que les temps de cohérence mesuré par écho de Hahn et CPMG sont presque indépendants de la température jusqu'à 12 K. Dans cette gamme de température le temps de cohérence est gouverné par les mécanismes de décohérence comme la diffusion spectrale, instantanée et autres. En augmentant la température la relaxation s'accélère par l'intermédiaire des processus Orbach ou Raman et devient le mécanisme de décohérence dominant. Cela se traduit par une chute du temps de cohérence après 12 K, il rejoint progressivement le T_1 . Pour cette raison on considère souvent qu'à haute température $T_1 = T_2$. Nos estimations des temps de cohérences semblent correctes étant donné qu'aucun T_2 mesuré ne dépasse cette limite et ils semblent bien décrire le comportement en température du temps de cohérence.

Plusieurs scénarios sont envisageables pour expliquer l'origine du temps de cohérence. Le premier est le flip-flop direct, nous avons expliqué ce mécanisme d'origine dipolaire dans la partie 3.7.1. Si deux spins sont couplés par une interaction dipolaire ils peuvent

6.4. Temps de cohérence intrinsèque

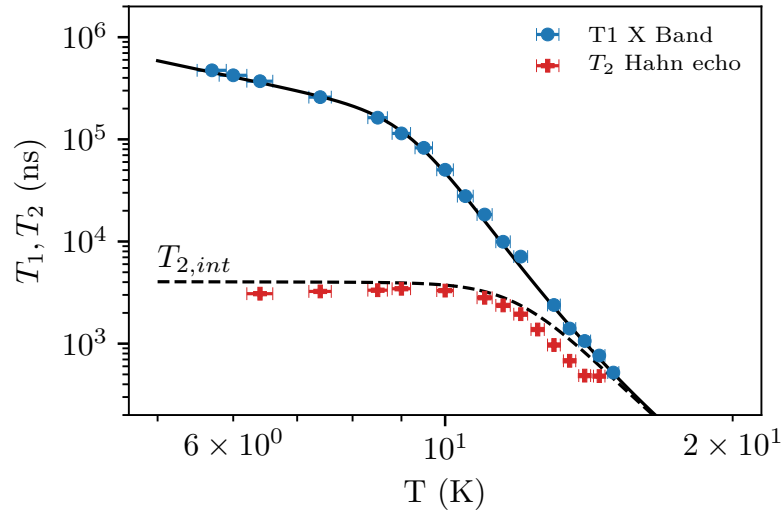


FIGURE 6.19 – Temps de relaxation spin-réseau mesurés par la méthode inversion-récupération sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Cl}$ en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées en bande X (cercle bleus). Les croix rouges correspondent au temps de cohérence T_2 mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn en fonction de la température et en bande X. La courbe en pointillés correspond au temps de cohérence intrinsèque estimé à partir de l'équation (6.19).

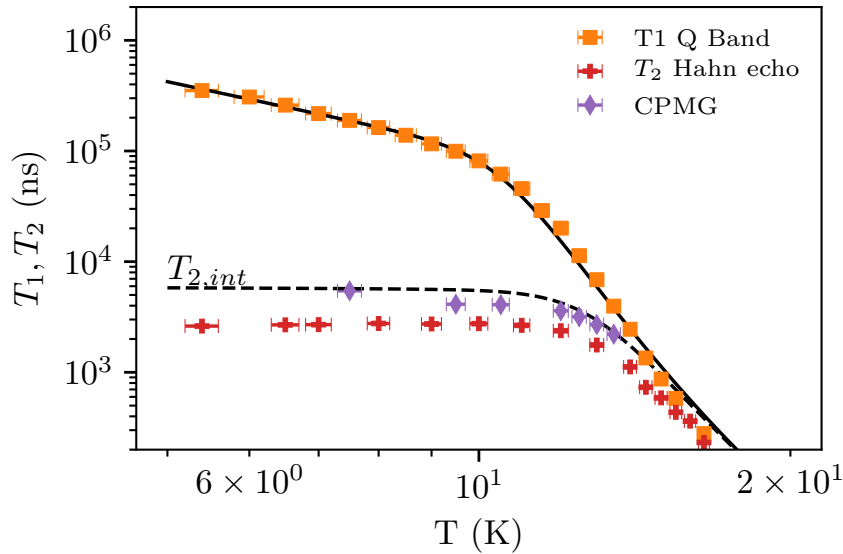


FIGURE 6.20 – Temps de relaxation spin-réseau mesurés par la méthode inversion-récupération sur $(o - \text{DMTTF})_2\text{Br}$ en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées en bande Q (carrés orange). Les croix rouges correspondent au temps de cohérence T_2 mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn en fonction de la température et en bande Q. Les losanges violets sont le temps de cohérence mesurés par découplage dynamique CPMG. La courbe en pointillés correspond au temps de cohérence intrinsèque estimé à partir de l'équation (6.19).

échanger spontanément leur états de spins m_s tout en conservant l'énergie du système (voir schéma 3.50). Il est possible de calculer un taux de flip-flop électronique [182] en utilisant la relation (6.20) si on ne tient pas compte de l'anisotropie du tenseur g , cette

6.4. Temps de cohérence intrinsèque

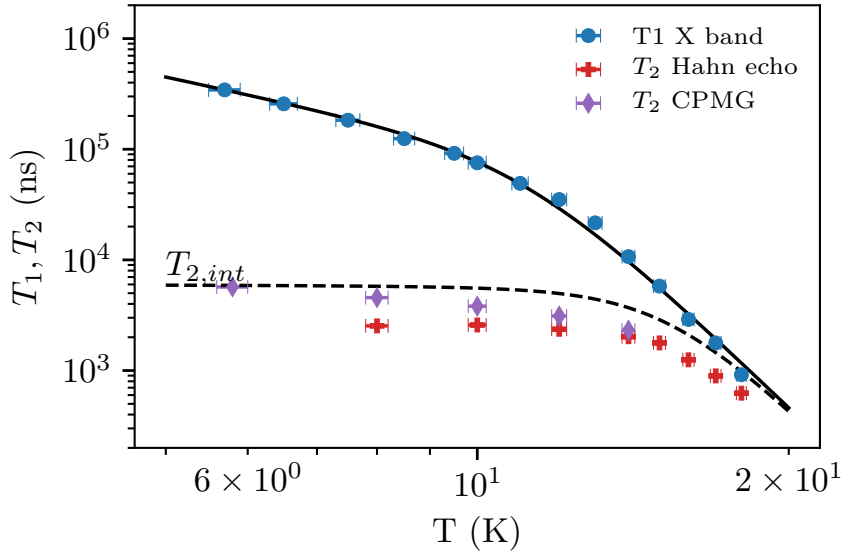


FIGURE 6.21 – Temps de relaxation spin-réseau mesurés par la méthode inversion-récupération sur $(o-DMTTF)_2I$ en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées en bande X (cercles bleus). Les croix rouges correspondent aux temps de cohérence T_2 mesurés par la décroissance de l'écho de Hahn en fonction de la température et en bande X. Les losanges violets sont les temps de cohérence mesurés par découplage dynamique CPMG. La courbe en pointillés correspond au temps de cohérence intrinsèque estimé à partir de l'équation (6.19).

approximation donne de bons résultats pour des systèmes isotropes [189].

$$R_{ff} = \frac{2\pi\omega_{d-d}^2}{\Gamma_{inh}} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{g\mu_B H_0}{2k_B T} \right) \quad (6.20)$$

avec Γ_{inh} la demi-largeur à mi-hauteur inhomogène en RPE et ω_{d-d} la demi-largeur à mi-hauteur d'interaction dipolaire, c'est à dire la variation moyenne en fréquence que va créer un changement d'état m_s :

$$\omega_{d-d} = \frac{2\pi^2\mu_0\mu_B^2g^2}{9\sqrt{3}h}C = \frac{2\pi 52.04}{r^3} [MHz.nm^3] \quad (6.21)$$

La largeur ω_{dd} peut être exprimée en fonction de la concentration en spins électroniques C ou en fonction de la distance moyenne entre les spins électroniques r [190].

Nous avons calculé le taux de flip-flop R_{ff} à partir de la concentration des spins et la largeur de raie inhomogène mesurée par RPE continue sur $(o-DMTTF)_2X$. A partir du taux de flip-flop on peut déterminer un temps de cohérence intrinsèque $T_{2,ff} = 1/R_{ff}$, nous avons obtenu les temps de cohérence suivant $T_{2,ff}^{Cl} = 21 \mu s$, $T_{2,ff}^{Br} = 12.5 \mu s$ et $T_{2,ff}^I = 8 \mu s$. Dans le cas des $(o-DMTTF)_2X$ avec $X = Cl, Br$ et I , l'hypothèse du flip-flop semble plausible puisqu'il permet d'estimer du même ordre de grandeur que l'estimation faite expérimentalement $T_{2,int} \simeq 6 \mu s$. Néanmoins ce modèle ne semble pas adapté pour $X = NO_3$ et NO_2 puisqu'on estime $T_{2,ff}^{NO_3} = 440 \mu s$ et $T_{2,ff}^{NO_2} = 133 \mu s$ à partir du taux de flip-flop alors que le temps de cohérence maximal mesuré est de $T_2 = 130 ns$ par FID sur $(o-DMTTF)_2NO_3$ et $T_2 = 1.5 \mu s$ par décroissance d'écho de Hahn sur $(o-DMTTF)_2NO_2$. De surcroît la relation (6.20) a été calculée en considérant l'interaction dipolaire d'un spin central $S = 1/2$ et une distribution de spins $1/2$ aléatoire. Ce modèle peut s'avérer erroné

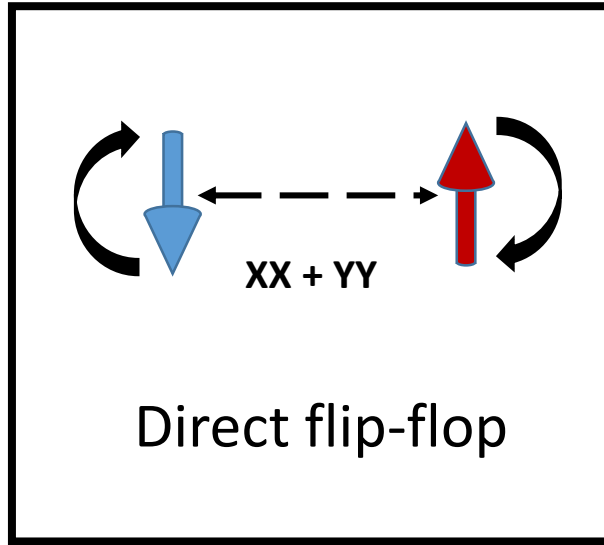


FIGURE 6.22 – Schéma représentant le mécanisme de *flip-flop*.

dans notre cas puisque nous avons des solitons de spin $1/2$ et nous ignorons si ils sont aléatoirement répartis.

Nous avons considéré un modèle plus qualitatif en considérant l'interaction entre deux solitons de spin $1/2$. Pour cela nous avons considéré des chaînes dimérisées de 31 spins modélisées par l'hamiltonien (6.22) composé d'un terme de type spin-Peierls et d'un terme d'anisotropie de type Ising d.

$$\mathcal{H} = J \sum_i (1 + \delta) S_{2i-1} S_{2i} + (1 - \delta) S_{2i} S_{2i+1} + d S_i^z S_{i+1}^z \quad (6.22)$$

Nous avons calculé le gap d'énergie d_{eff} entre le niveau $S^z = 0$ et le suivant $S^z = 1$ en fonction du paramètre de dimérisation δ . Pour des spins $1/2$ isolés (i.e $\delta = 1$) on trouverait $d_{eff} = d/2$, ici le couplage d'échange alterné J_1, J_2 modifie la valeur de d_{eff} . On observe que lorsque le paramètre δ diminue le gap d_{eff} est significativement réduit et semble même tendre vers 0 pour $\delta = 0$, par exemple pour $\delta = 0.08$ le gap $d_{eff} = 0.1d$. Qualitativement cette simulation peut expliquer pourquoi nous avons mesuré des temps de cohérence plus élevés dans les $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$, $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ où $0.08 < \delta < 0.1$ que dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$ où $\delta = 0.25$. Ce phénomène est connu sous le nom de rétrécissement par échange [188]. Anderson et Weiss ont montré qu'en présence de fortes interactions d'échange J , la largeur de raie se rétrécissaient et était donnée par la relation :

$$\Gamma \simeq \frac{d^2}{J} \quad (6.23)$$

Le terme contient les contributions à l'élargissement de la raie homogène RPE et à la décohérence. Le fort couplage d'échange a tendance à réduire l'effet des mécanismes de décohérence. Nous avons calculé la largeur de raie rétrécie dans le cas où d est d'origine dipolaire dans ce cas $d = \omega_{d-d}$ et dans le cas d est donné par l'anisotropie d'échange symétrique issue du couplage spin-orbite par $d = (\frac{\Delta g}{g})^2 J$. On obtient respectivement $\omega_{d-d}^2/J = 4.6 \cdot 10^{-3}$ Hz ce qui donnerait $T_2 = 69$ s et $(\frac{\Delta g}{g})^4 J = 3 \cdot 10^3$ Hz donnerait $T_2 = 106$ μs en prenant $J = 600$ K. Dans notre cas le couplage d'échange est colossal mais n'explique

6.5. Conclusion

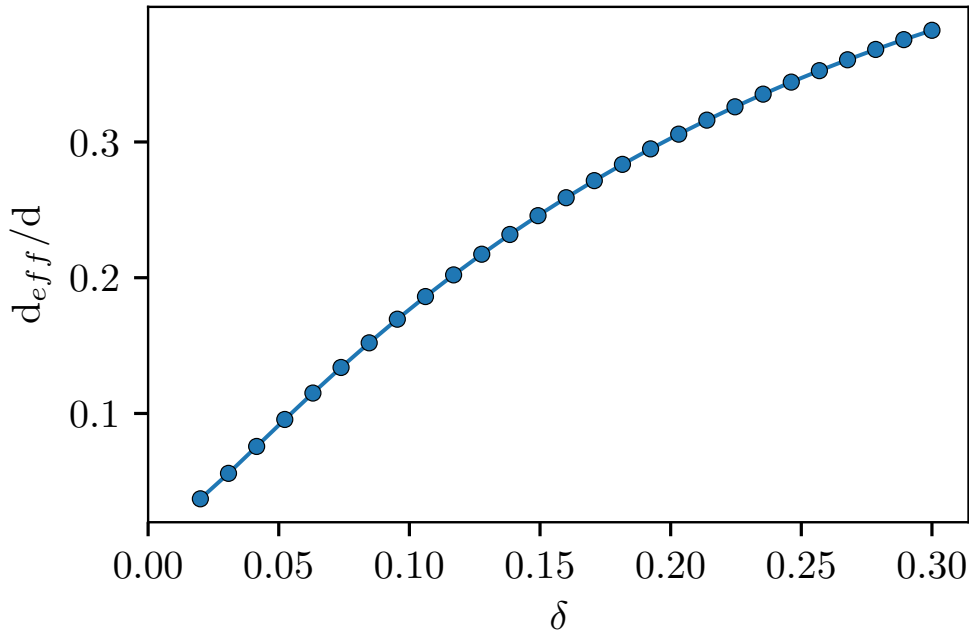


FIGURE 6.23 – Calcul par méthode DMRG du gap d’anisotropie d_{eff} en fonction du paramètre de dimérisation δ pour deux chaînes dimérisées de $N = 31$ spins.

l’ordre de grandeur de notre temps de cohérence intrinsèque. Nous pensons donc qu’il est probable que les différents mécanismes que nous venons d’évoquer soient en compétition, l’un ou l’autre peut dominer suivant la concentration en spins, la dimérisation des chaînes ou l’inhomogénéité de la raie. Nous ne pouvons pas conclure à ce jour sur l’origine du temps de cohérence intrinsèque dans $(o\text{-DMTTF})_2X$ mais nous pensons utiliser des gradients de champs magnétiques afin de déterminer si le flip-flop est le mécanisme de cohérence intrinsèque. Un gradient de champ magnétique permet d’élargir artificiellement les raies RPE et devrait réduire le taux de flip-flop. Nous devrions alors observer une augmentation du temps de cohérence. Il existe également des méthodes de mesures directes du taux de flip-flop en utilisant des gradients pulsés [191]. Nous projetons d’utiliser l’imagerie RPE pour voir comment sont répartis les défauts intrinsèques dans les monocristaux de $(o\text{-DMTTF})_2X$.

6.5 Conclusion

Ce dernier chapitre a été consacré à l’étude de la relaxation et des mécanismes de décohérence des solitons de spin 1/2 observés à basse température. Dans la première partie de ce chapitre nous avons étudié la relaxation spin-réseau caractérisée par le temps T_1 en utilisant la séquence inversion recovery. L’étude du T_1 en température, à trois champs magnétiques différents et avec différents séquences de mesures a révélé que notre système manifestait un effet phonon bottleneck à $T < 12$ K. Ensuite l’étude du T_1 avec la température et le champ magnétique nous a permis d’identifier que les composés $(o\text{-DMTTF})_2Cl$ et $(o\text{-DMTTF})_2Br$ suivaient un processus de relaxation de type Orbach avec des gaps Orbach $\Delta_O = 150$ K et $\Delta_O = 180$ K respectivement alors $(o\text{-DMTTF})_2I$ et $(o\text{-DMTTF})_2NO_2$ un processus de type Raman T^9 . Or le processus de relaxation Orbach ne peut exister que si l’énergie des phonons $k_B\Delta_O$ est inférieure à l’énergie de Debye $k_B\theta_D$. Les températures de Debye des $(o\text{-DMTTF})_2X$ ne sont pas connues à ce jour mais celles

6.5. Conclusion

des composés analogues $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ont été mesurées et se situent autour de 200-220 K. Nous pensons donc que la relaxation dans $(\text{o-DMTTF})_2\text{X}$ est directement reliée au gap de dimérisation Δ . Lorsque ce gap d'énergie est inférieur à la température de Debye le processus Orbach existe et apparaît avec $\Delta_O = \Delta$ c'est le cas rencontré dans $(\text{o-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{Br}$, dans le cas contraire pour $(\text{o-DMTTF})_2\text{I}$ et $(\text{o-DMTTF})_2\text{NO}_2$ seul le processus Raman existe.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons étudié les mécanismes de décohérence des solitons. Nous avons tout d'abord mesuré le temps de cohérence par la séquence de l'écho de Hahn. Ces mesures ont permis de mettre en évidence et de quantifier la diffusion instantanée dans notre système. Ce mécanisme de décohérence apparaît lors de la refocalisation des spins, il est donc dépendant des paramètres expérimentaux mais également des caractéristiques du système comme la concentration en spins et le profil de la raie RPE. L'effet de la diffusion spectrale n'était pas prépondérant dans la décroissance de l'écho de Hahn. Nous avons utilisé la séquence à trois pulses pour générer un écho stimulé et nous avons mesuré sa décroissance. Cet écho présente l'avantage d'être sensible à la diffusion spectrale et il décroît suivant le temps de relaxation T_1 , cela permet d'observer des phénomènes de diffusion sur une échelle de temps plus grande que le temps de cohérence. En complément nous avons mesuré le temps de cohérence par découplage dynamique CPMG et nous avons obtenu un temps de cohérence jusqu'à 6-7 μs . Une séquence de spectroscopie hyperfine HYSCORE nous a permis de montrer que les couplages entre les spins électroniques entre les spins nucléaires sont très faibles, la contribution des spins nucléaires à la décohérence des spins électroniques est donc négligeable. Nous avons extrapolé un temps de cohérence intrinsèque de l'ordre de 6 μs à partir de notre étude des mécanismes de cohérence. Nous concluons ce chapitre en discutant de l'origine de ce temps de cohérence intrinsèque.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des propriétés magnétiques des sels organiques unidimensionnels $(o\text{-DMTTF})_2X$ avec des anions centrosymétriques $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I et des anions non centrosymétriques $X = \text{NO}_2$ et NO_3 . Ces composés organiques sont analogues aux sels de Fabre $(\text{TMTTF})_2X$, comme eux, ils sont des conducteurs unidimensionnels à haute température et des chaînes de spins $1/2$ antiferromagnétiques et atteignent un état fondamental de spin-Peierls à basse température. Des récentes études par RPE sur les sels de Fabre menées par Dutoit et al. ont montré que les défauts sont intrinsèques. Le signal RPE des solitons et leurs oscillations de Rabi ont été observées pour la première fois. L'étude en RPE pulsée des solitons dans $(\text{TMTTF})_2X$ a montré des limites pour deux raisons principales. La première est qu'aucun écho de spin n'a été détecté rendant impossible l'utilisation de séquences pulsées plus complexes. La deuxième est que les transitions de spin-Peierls apparaissent à des températures basses (10-20 K) dans les $(\text{TMTTF})_2X$ ce qui limite l'étude en température de la cohérence des solitons. Ces résultats très encourageants ont motivé notre étude par RPE sur les $(o\text{-DMTTF})_2X$ qui eux ont des températures de spin-Peierls bien plus élevées (50-100 K) et présentent une raie inhomogène à basse température, cela laisse présager l'observation d'écho de spin à basse température.

Nous avons commencé notre étude par RPE en étudiant la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Les mesures ont révélé trois régimes distincts : un comportement de chaînes de spins uniformes à haute température, une chute de la susceptibilité en dessous de T_{SP} et une remontée suivant une loi de Curie à basse température. A haute température une étude minutieuse de la susceptibilité nous a permis de déterminer une variation en température de la constante de couplage J de l'ordre de 15 % entre 100 K et 300 K. Des mesures de diffraction des rayons X effectuées par Michel Giorgi et des calculs de DFT réalisés par Maylis Orio nous ont permis de relier ce changement dans le couplage à une variation du paramètre cristalllographique c de l'ordre de 2 %.

En dessous de T_{SP} nous avons étudié la transition de spin-Peierls. Grâce à une méthode développée par Johnston et al. nous avons déterminé l'ouverture progressive du gap de spin $\Delta(T)$ et la dépendance en température du paramètre de dimérisation $\delta(T)$. Ces deux paramètres deviennent indépendants de la température à partir de $T < 0.5T_{SP}$, les valeurs de gap estimées dans la phase de spin-Peierls sont $\Delta = 180\text{K}$ pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, $\Delta = 220\text{K}$ pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ et $\Delta = 390\text{K}$ $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$.

A basse température, typiquement à $T < 0.5T_{SP}$, nous avons constaté que la susceptibilité RPE semblait suivre une loi de Curie. Ces signaux paramagnétiques sont habituellement attribués à des impuretés ou des défauts extrinsèques. Nous avons pu montrer en comparant le facteur g de la raie uniforme et de la raie à basse température que les défauts étaient intrinsèques aux chaînes de spins. En utilisant le code ALPS, nous avons

calculé la susceptibilité d'une chaîne dimérisée de 201 spins avec $\delta = 0.08$ et nous avons montré qu'elle suit une loi de Curie parfaite jusqu'à 30 K. Un calcul d'aimantation locale par DMRG nous a permis de comprendre que les défauts intrinsèques dans les chaînes de spins induisent un fondamental d'énergie $S = 1/2$ composé de dizaines de spins : un soliton magnétique.

A basse puissance et à basse température, les spectres RPE de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ ont révélé une structure de deux raies satellites autour de la raie centrale des défauts. Le signal des raies satellites a été extrait en gardant le résidu de l'ajustement lorentzien de la raie centrale. Notre étude angulaire du résidu a montré que les deux raies possèdent le même facteur g que la raie centrale et sont séparées par une anisotropie de type Ising $d = 4.2$ G. Nous en avons conclu que ces deux raies satellites étaient issues d'un couplage entre deux solitons magnétiques $S = 1/2$. L'étude approfondie de la susceptibilité magnétique à basse température a révélé que le $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ ne possédait que des solitons de spin $1/2$ alors que les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ possèdent environ 50 % de solitons de spin $1/2$ et 50 % des paires de solitons de spin $1/2$ couplés par de l'échange J_p . Le couplage J_p entre les solitons crée un système singulet-triplet séparé par un gap d'énergie $\Delta_s^{Cl} = 16.7$ K pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $\Delta_s^{Br} = 20.3$ K pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$. Afin d'expliquer l'importante concentration en paires de solitons nous avons proposé un modèle basé sur le caractère unidimensionnel de notre système. Nous avons considéré deux chaînes dimérisées séparées par un défaut non magnétique et couplées par J_p , la somme de toutes les configuration au voisinage du défaut a montré que 50 % du signal provient de solitons $s = 1/2$ et 50 % provient des paires de solitons. Dans le cas de deux spins $1/2$ isolés couplés par l'échange J_p la susceptibilité est décrite par le modèle de Bowers-Bleaney et le gap de spin est donné par $\Delta_s = J_p$. Par des calculs DMRG et QMC nous avons prouvé que ce modèle reste valable pour des solitons de spin $1/2$ à condition de renormaliser le gap de spin par la relation $\Delta_s = 0.35J_p$.

Des échos de spin ont été observés à basse température et nous ont permis de mesurer les oscillations de Rabi des solitons avec une dynamique de spin $1/2$ et des paires de solitons avec une dynamique de spin 1.

Le chapitre 6 a été consacré à l'étude de la relaxation et des mécanismes de décohérence des solitons de spin $1/2$ observés à basse température. Nous avons étudié la relaxation spin-réseau caractérisé par le temps T_1 en mesurant le retour à l'équilibre des spins électroniques au cours du temps. L'étude du T_1 en température, à trois champs magnétiques différents et avec différents séquences de mesures a révélé que notre système manifestait un effet phonon bottleneck à $T < 12$ K. Ce phénomène aussi appelé engorgement de phonons se produit lorsque le réseau cristallin n'est pas en équilibre permanent avec un réservoir thermique et se caractérise par le ralentissement de la relaxation spin-réseau. A des températures plus élevées la relaxation spin-réseau s'accélère et l'effet phonon bottleneck disparaît. De nouveau l'étude du T_1 avec la température et le champ magnétique nous a permis d'identifier que les composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ suivaient un processus de relaxation de type Orbach avec des gaps Orbach $\Delta_O = 150$ K et $\Delta_O = 180$ K respectivement alors $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ un processus de type Raman T^9 . Or le processus de relaxation Orbach ne peut exister que si l'énergie des phonons $k_B\Delta_O$ est inférieure à l'énergie de Debye $k_B\theta_D$. Les températures de Debye des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ ne sont connues mais celles des composés analogues $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ont été mesurées et se situent autour de 200-220 K. Nous pensons donc que la relaxation dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ est directement relié au gap de dimérisation Δ . Lorsque ce gap d'énergie

Conclusion générale

est inférieur à la température de Debye le processus Orbach existe et apparaît avec $\Delta_O = \Delta$ c'est le cas rencontré dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$, dans le cas contraire pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_2$ seul le processus Raman existe.

Dans la deuxième partie du chapitre 6 nous avons étudié les mécanismes de décohérence des spins électroniques. Premièrement le temps de cohérence possède une limite physique qui est le temps de relaxation spin-réseau, dans notre cas cette limite est de l'ordre de plusieurs centaines de microsecondes. Nous avons tout d'abord mesuré le temps de cohérence par la séquence de l'écho de Hahn. Ces mesures ont permis de quantifier un premier mécanisme de décohérence : la diffusion instantanée. Ce mécanisme de décohérence apparaît lors de la refocalisation des spins, il est donc dépendant des paramètres expérimentaux mais également des caractéristiques du système comme la concentration en spins et le profil de la raie RPE. La décroissance de l'écho de Hahn ne nous permettait pas de voir d'effet prépondérant de la diffusion spectrale. Nous avons utilisé la séquence à trois pulses pour générer un écho stimulé et nous avons mesuré sa décroissance. Cet écho présente l'avantage d'être sensible à la diffusion spectrale et il décroît suivant le temps de relaxation T_1 , cela permet d'observer des phénomènes de diffusion sur une échelle de temps plus grande que le temps de cohérence. En complément nous avons mesuré le temps de cohérence par découplage dynamique CPMG et nous avons obtenu un temps de cohérence jusqu'à 6-7 μs . Enfin nous avons sondé l'interactions entre les spins électroniques entre les spins nucléaires en réalisant des mesures de spectroscopie hyperfine HYSCORE. Les résultats montrent que les couplages hyperfins sont quasi-inexistants. Nous en avons conclu que la contribution des spins nucléaires à la décohérence des spins électroniques est négligeable. A partir de l'étude des différents mécanismes de décohérence nous avons déduit que notre système possédait un temps de cohérence intrinsèque de l'ordre de 6 μs et qui ne dépend pas clairement de la concentration en spins électroniques. Le calcul du taux de flip-flop électronique n'explique pas ce résultat en général. Nous pensons que ce modèle n'est pas adapté à notre système car il est basé sur l'hypothèse que les spins 1/2 sont isolés et aléatoirement répartis. Nous concluons ce dernier chapitre en discutant de différents modèles pouvant expliquer l'origine du temps de cohérence intrinsèque.

Cette étude par RPE a été d'une grande richesse et nous permet d'envisager de nombreuses perspectives. Tout d'abord l'origine du couplage d'échange J_p entre les solitons n'est pas bien connu. Nous ne savons pas pourquoi les paires de solitons ont été observées dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ et $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$ et pas dans les autres composés. Nous pourrions envisager des modèles plus complexes en incluant le couplage spin-phonons dans nos simulations. Nous allons travailler sur le contrôle de la concentration en défauts en élaborant des cristaux type solutions solides $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}_{1-x}\text{Y}_{8x}$ ou par irradiation X/gamma des monocristaux, pour augmenter la concentration en défauts. A l'inverse pour diminuer la quantité de défauts il est possible d'utiliser des tables anti-vibrations lors de la croissance de cristaux. Des essais ont été réalisés et montrent des résultats encourageants. L'étude des $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ à différentes concentrations pourrait nous apporter beaucoup de réponses sur l'inhomogénéité des raies à basse température, confirmer nos résultats sur le rôle de la diffusion instantanée et spectrale. L'influence de la concentration en défauts sur le temps de cohérence intrinsèque peut aussi nous renseigner sur son origine. Nous souhaitons également poursuivre nos investigations concernant les couplages hyperfins en faisant des mesures d'HYSCORE avec une meilleure résolution et en étudiant des composés $(o\text{-DMTTF})_2\text{X}$ deutérés. L'imagerie par RPE peut nous apporter de précieuses informations sur la répartition des défauts dans les chaînes de spins. La plupart des mo-

Conclusion générale

dèles que nous avons utilisés dans cette thèse ont été calculés en considérant des spins $1/2$ répartis aléatoirement. Cette hypothèse est peut être fausse dans notre cas. Enfin nous pensons que l'utilisation des gradients de champ magnétique pourrait nous renseigner sur le ou les mécanismes de cohérence intrinsèques. Nous pourrions utiliser les gradients de champ magnétique pour élargir artificiellement les raies RPE et réduire l'effet de certains mécanismes de décohérence comme la diffusion instantanée ou le flip-flop. Il existe également des séquences de RPE pulsée utilisant des gradients pulsés et permettant une mesure directe du taux de flip-flop électronique.

Annexe A

Paramètres de la fonction $\chi^*(\alpha, t)$

	m = 0	m = 1	m = 2	m = 3	m = 4
N_{1m}	0.63427990	-2.06777217	-0.70972219	4.89720885	-2.80783223
N_{2m}	0.18776962	-2.84847225	5.96899688	-3.85145137	0.64055849
N_{3m}	0.033603616	-0.757981757	4.137970390	-6.100241386	2.701116573
N_{4m}	0.0038611069	0.5750352896	-2.3359243110	2.934083364	-1.1756629304
N_{5m}	0.00027331430	-0.10724895512	0.40345647304	-0.48608843641	0.18972153852
N_{6m}	0	0.00578123759	-0.02313572892	0.02892774508	-0.01157325374
N_{7m}		$2.59870347 \cdot 10^{-7}$	$-2.39236193 \cdot 10^{-7}$		
D_{1m}	-0.11572010	-1.31777217	1.29027781	3.39720885	-2.80783223
D_{2m}	0.08705969	-1.44693321	5.09401919	-10.51861382	8.97655318
D_{3m}	0.00563137	0.65986015	-1.38069533	-0.09849603	7.54214913
D_{4m}	0.0010408866	0.1008789796	-0.9188446197	1.6052570070	-0.7511481272
D_{5m}	0.0000683286	-0.1410232710	0.6939435034	-0.9608700949	0.4106951428
D_{6m}	0	0.0367159872	-0.1540749976	0.1982667100	-0.0806430233
D_{7m}	0	-0.00314381636	0.01140642324	-0.01338139741	0.00511879053
D_{8m}		$1.25124679 \cdot 10^{-7}$	$-1.03824523 \cdot 10^{-7}$		
	D_{25}	D_{26}	D_{27}	D_{35}	D_{36}
	5.75312680	-11.83647774	4.21174835	-22.31810507	27.60773633
	D_{37}	D_{38}	D_{39}	D_{310}	
	-6.39966673	-15.69691721	13.37035665	-3.15881126	
	g_1	g_2	y	z	
	0.38658545	-0.20727806	4.69918784	3.55692695	

TABLE A.1 – Paramètres de la fonction $\chi^*(\alpha, T)$ (1.8) décrivant la susceptibilité d'une chaîne de spins 1/2 avec un couplage d'échange antiferromagnétique alterné. Notons que D_2 et D_3 possèdent des termes d'ordre 7 à 10.

Annexe B

Simulations sur l'évolution de l'aimantation

B.1 Passage dans le référentiel tournant

L'hamiltonien qui décrit un spin lors d'un pulse à la résonance dans le référentiel du laboratoire est :

$$H_{Lab} = \omega_0 S_z + \frac{g\mu_B \hbar m_w}{2\hbar} S_x \cos \omega t$$

Pour éviter d'utiliser la théorie des perturbations dépendantes du temps on se place dans le référentiel tournant à la fréquence f en réalisant une transformation unitaire.

$$H_{RF} = U^\dagger H_{Lab} U + i\hbar U^\dagger \frac{\partial U}{\partial t}$$

$U = e^{i\omega S_z t}$ est un opérateur unitaire

$$H_{RF} = e^{-i\omega S_z t} (\omega_0 S_z + \frac{g\mu_B \hbar m_w}{\hbar} S_x \cos(\omega t)) e^{2i\pi \hat{S}_z f t} + i e^{-i\omega S_z t} i\hbar \omega S_z e^{i\omega S_z t}$$

$$H_{RF} = e^{-i\omega \hat{S}_z t} [(\omega_0 - \omega) \hat{S}_z + 2h_{\mu W} S_x \cos \omega t] e^{i\omega \hat{S}_z t}$$

S_z commute avec U et U^\dagger car U est une fonction de S_z .

$$H_{RF} = (\omega - \omega_0) S_z + e^{-i\omega S_z t} (\frac{g\mu_B \hbar m_w}{2\hbar} S_x \cos \omega t) e^{i\omega S_z t}$$

On utilise la formule de Baker-Hausdorff [101] afin de simplifier pour A et B des opérateurs unitaires et indépendants du temps :

$$e^{-i\phi B} A e^{i\phi B} = A(1 - \frac{\phi^2}{2!} + \frac{\phi^4}{4!} + \dots) - i[B, A](\phi - \frac{\phi^3}{3!} + \frac{\phi^5}{5!} + \dots)$$

$$e^{-i\phi B} A e^{i\phi B} = A \cos \phi - i[B, A] \sin \phi$$

Si on prend $A = S_x$ et $B = S_z$:

$$e^{-i\omega S_z t} S_x e^{i\omega S_z t} = S_x \cos \omega t - i[S_z, S_x] \sin \omega t$$

$$e^{-i\omega S_z t} S_x e^{i\omega S_z t} = S_x \cos \omega t + S_y \sin \omega t$$

Posons $\Delta = (\omega_0 - \omega)$:

B.1. Passage dans le référentiel tournant

$$H_{RF} = \Delta S_z + \frac{g\mu_B h_{mw}}{\hbar} S_x \cos^2 \omega t + \frac{g\mu_B h_{mw}}{\hbar} S_y \cos \omega t \sin \omega t$$

Si la phase est bien choisie le troisième terme de l'hamiltonien devient nul et on peut simplifier par la formule de trigonométrie $\cos^2 x = \frac{1+\cos 2x}{2}$:

$$H_{RF} = \Delta \hat{S}_z + h_{mw} \hat{S}_x \left(\frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \right)$$

On peut négliger le terme en $\cos 4\pi ft$ car les oscillations sont trop rapides :

$$\mathcal{H}_{RF} = \Delta S_z + \frac{g\mu_B h_{mw}}{2\hbar} S_x$$

B.2 Simulations en langage Python

Fonction lorentzienne :

```
def f(delta, gamma):
    return 1/math.pi*gamma/(gamma**2+delta**2)
    # delta est l'ecart a la frequence de resonance et gamma la demi
    # largeur a mi hauteur
```

Programme calculant l'évolution de l'aimantation pendant un pulse $\pi/2$:

```
#dt, t_p, T1 et T2 en ns
#gamma en GHz
def FID(dt, l, n, t_p, gamma, T1, T2):
    t_lim = dt*l
    delta_lim = 10*gamma
    n_p = int(t_p/dt)
    b1 = 0.25/t_p # frequence micro-onde
    t = np.linspace(0, t_lim, l) # duree de la mesure apres le pulse
    delta = np.linspace(-delta_lim, delta_lim, n)
    # initialisation des tableaux
    S_x = np.zeros((1+n_p, n))
    S_y = np.zeros((1+n_p, n))
    S_z = np.zeros((1+n_p, n))
    M_x = np.zeros(1+n_p)
    M_y = np.zeros(1+n_p)
    M_z = np.zeros(1+t_p)
    # x, y et z les matrices de Pauli pour un spin 1/2
    x = np.array([[0, 0.5], [0.5, 0]])
    y = np.array([[0, -0.5*1j], [0.5*1j, 0]])
    z = np.array([[0.5, 0], [0, -0.5]])
    # R la matrice de relaxation
    R = np.array([[1/T1, 0, 0, 0], [0, 1/T2, 0, 0], [0, 0, 1/T2, 0], [0, 0, 0, 1/T1]])
    # passage dans l'espace de Liouville
    xl = np.kron(x, np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2), x.T)
    yl = np.kron(y, np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2), y.T)
    zl = np.kron(z, np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2), z.T)
    yv = np.reshape(y, (4, 1))
    zv = np.reshape(z, (4, 1))
    xv = np.reshape(x, (4, 1))
    for i in range(n): #somme sur toutes les contributions de la raie
        # RPE
        ham1 = (delta[i]*z + b1*x) #
        ham2 = delta[i]*z
        liou1 = 1j*(np.kron(ham1, np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2), ham1.T))
        liou2 = 1j*(np.kron(ham2, np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2), ham2.T))
        U_p = expm(-2*math.pi*liou1*dt) # pulse pi/2
        U_t = expm(-2*math.pi*liou2*dt)
        rho = zv
        for j in range(n_p): # evolution pendant le pulse
            rho = U_p@rho
        for j in range(l): # evolution apres le pulse
            rho = U_t@rho
            S_x[j, i] = np.real(rho.T@xv)
            S_y[j, i] = np.real(rho.T@yv)
            S_z[j, i] = np.real(rho.T@zv)
        M_x = M_x + S_x[:, i]*f(delta[i], gamma)
        M_y = M_y + S_y[:, i]*f(delta[i], gamma)
        M_z = M_z + S_z[:, i]*f(delta[i], gamma)
```

B.2. Simulations en langage Python

```
return S_x,S_y,S_z,M_x,M_y,M_z
# retourne les composantes de l'aimantation et les composantes moyennes
de l'aimantation
```

B.2. Simulations en langage Python

Programme calculant l'évolution de l'aimantation pendant la séquence écho de Hahn :

```
#dt,tau,t_p,T1 et T2 en ns
#gamma en GHz
def Hahn_echo(dt,tau,l,n,t_p,gamma,T1,T2):
    t_lim = dt*l
    n_tau = tau/dt
    n_p = t_p/dt
    delta_lim = 10*gamma
    b1 = 0.25/t_p # frequence micro-onde
    t = np.linspace(0,t_lim,1) # duree de la mesure a la fin de la
                               # sequence
    delta = np.linspace(-delta_lim,delta_lim,n)
    tot = l+3*n_p+n_tau
    # initialisation des tableaux
    S_x = np.zeros((tot,n))
    S_y = np.zeros((tot,n))
    S_z = np.zeros((tot,n))
    M_x = np.zeros(tot)
    M_y = np.zeros(tot)
    M_z = np.zeros(tot)
    #x,y et z les matrices de Pauli
    x = np.array([[0,0.5],[0.5,0]])
    y = np.array([[0,-0.5*1j],[0.5*1j,0]])
    z = np.array([[0.5,0],[0,-0.5]])
    # R la matrice de relaxation
    R = np.array([[1/T1,0,0,0],[0,1/T2,0,0],[0,0,1/T2,0],[0,0,0,1/T1]])
    # passage dans l'espace de Liouville
    xl = np.kron(x,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),x.T)
    zl = np.kron(z,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),z.T)
    yv = np.reshape(y,(4,1))
    zv = np.reshape(z,(4,1))
    xv = np.reshape(x,(4,1))
    for i in range(n): # somme sur toutes les contributions de la raie
                       # RPE
        ham1 = (delta*z + b1*x)
        ham2 = delta*z
        liou1 = 1j*(np.kron(ham1,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),ham1.T))
                + R
        liou2 = 1j*(np.kron(ham2,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),ham2.T))
                + R
        U_p = expm(-2*math.pi*liou1*dt) # operateur d'impulsion
        U_t = expm(-2*math.pi*liou2*dt) # operateur d'evolution libre
        rho = zv
        for j in range(n_p): # evolution pendant le premier pulse
            rho = U_p@rho
            S_x[j,i] = np.real(rho.T@xv)
            S_y[j,i] = np.real(rho.T@yv)
            S_z[j,i] = np.real(rho.T@zv)
        for j in range(n_p,n_p+n_tau): # evolution libre entre les deux
                                       # pulses
            rho = U_t@rho
            S_x[j,i] = np.real(rho.T@xv)
            S_y[j,i] = np.real(rho.T@yv)
            S_z[j,i] = np.real(rho.T@zv)
        for j in range(n_p+n_tau,2*n_p+n_tau): # evolution pendant le
                                                # deuxieme pulse
            rho = U_p@rho
            S_x[j,i] = np.real(rho.T@xv)
```

B.2. Simulations en langage Python

```
S_y[j,i] = np.real(rho.T@yv)
S_z[j,i] = np.real(rho.T@zv)
for j in range(tot-1,tot): # evolution apres la sequence
    rho = U_t@rho
    S_x[j,i] = np.real(rho.T@xv)
    S_y[j,i] = np.real(rho.T@yv)
    S_z[j,i] = np.real(rho.T@zv)
    M_x = M_x + S_x[:,i]*f(delta[i],gamma)
    M_y = M_y + S_y[:,i]*f(delta[i],gamma)
    M_z = M_z + S_z[:,i]*f(delta[i],gamma)
return S_x,S_y,S_z,M_x,M_y,M_z
# retourne les composantes de l'aimantation et les composantes moyennes
# de l'aimantation
```

B.2. Simulations en langage Python

Evolution de l'aimantation lors d'une séquence de nutation :

```
#dt,tau,t_p,T1 et T2 en ns
#gamma,h et dh en GHz
def nutation(dt,l,n,h,gamma,dh,delta,T1,T2): # nutation of spin 1/2
    dh_list = np.linspace(-dh,dh,n)
    t_lim = dt*l
    t = np.linspace(0,t_lim,1) # duree de la mesure a la fin de la
                                sequence

    # intialisation des tableaux
    S_x = np.zeros((l,1))
    S_y = np.zeros((l,1))
    S_z = np.zeros((l,1))
    M_x = np.zeros(1)
    M_y = np.zeros(1)
    M_z = np.zeros(1)
    # x,y,z les matrices de Pauli pour un spin 1/2
    x = np.array([[0,0.5],[0.5,0]])
    y = np.array([[0,-0.5*1j],[0.5*1j,0]])
    z = np.array([[0.5,0],[0,-0.5]])
    # R la matrice de relaxation
    R = np.array([[1/T1,0,0,0],[0,1/T2,0,0],[0,0,1/T2,0],[0,0,0,1/T1]])
    # passage dans l'espace de Liouville
    xl = np.kron(x,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),x.T)
    yl = np.kron(y,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),y.T)
    zl = np.kron(z,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),z.T)
    yv = np.reshape(y,(4,1))
    zv = np.reshape(z,(4,1))
    xv = np.reshape(x,(4,1))

    for i in range(n): # somme sur l'inhomogeneite du champ micro-onde
        ham = (h+dh_list[i])*x+delta*z
        liou = 1j*(np.kron(ham,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),ham.T)) +
                R
        U = expm(-2*math.pi*liou*(dt))
        rho = zv
        for j in range(1): # evolution temporelle
            rho = U@rho
            Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
            Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
            Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)

        M_x = M_x + Sx[:,i]*f(dh_list[i],gamma)
        M_y = M_y + Sy[:,i]*f(dh_list[i],gamma)
        M_z = M_z + Sz[:,i]*f(dh_list[i],gamma)
    return S_x,S_y,S_z,M_x,M_y,M_z
# retourne les composantes de l'aimantation et les composantes moyennes
de l'aimantation
```


B.2. Simulations en langage Python

Programme calculant l'évolution de l'aimantation pendant la séquence $\pi/2-\tau-\pi/2-T-\pi/2$

```
#dt,tau1,tau2,t_p,T1 et T2 en ns
#gamma en GHz
def s_echo(l,n,dt,t_p,gamma,tau_1,tau_2,T1,T2):
    t = np.linspace(0,dt*l,1)
    delta_lim = 10*gamma
    b1 = 0.25/t_p
    n_p = int(t_p/dt)
    n_tau1 = int(tau_1/dt)
    n_tau2 = int(tau_2/dt)
    tot = 1+3*n_p+n_tau1+n_tau2
    delta = np.linspace(-delta_lim,delta_lim,n)
    S_x = np.zeros((tot,n))
    S_y = np.zeros((tot,n))
    S_z = np.zeros((tot,n))
    M_x = np.zeros(tot)
    M_y = np.zeros(tot)
    M_z = np.zeros(tot)
    # x,y,z les matrices de Pauli pour un spin 1/2
    x = np.array([[0,0.5],[0.5,0]])
    y = np.array([[0,-0.5*1j],[0.5*1j,0]])
    z = np.array([[0.5,0],[0,-0.5]])
    p = x+1j*y
    m = x-1j*y
    dia = np.eye(2)
    # R la matrice de relaxation
    R = np.array([[1/T1,0,0,0],[0,1/T2,0,0],[0,0,1/T2,0],[0,0,0,1/T1]])
    # passage dans l'espace de Liouville
    Sx1 = np.kron(x,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),x.T)
    Syl = np.kron(y,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),y.T)
    Szl = np.kron(z,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),z.T)
    Syv = np.matrix.flatten(y)
    Szv = np.matrix.flatten(z)
    Sxv = np.matrix.flatten(x)
    Smv = np.matrix.flatten(m)
    Spv = np.matrix.flatten(p)
    dia_v = np.matrix.flatten(dia)
    for i in range(n):
        ham1 = delta*z
        ham2 = delta*z + b1*x
        liou1 = 1j*(np.kron(ham1,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),ham1.T))
            +R
        liou2 = 1j*(np.kron(ham2,np.eye(2)) - np.kron(np.eye(2),ham2.T))
            +R
        U_p = expm(-2*math.pi*liou2*dt)
        U_t = expm(-2*math.pi*liou1*dt)
        rho = Szv
        for j in range(n_p): #evolution pendant le premier pulse
            rho = U_p@rho
            Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
            Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
            Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)
        #rho = rho*Spv selection de l'etat de coherence +1
        for j in range(n_p,n_p+n_tau1):#evolution libre entre le 1er et
            2e pulse
            rho = U_t@rho
            Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
            Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
```

B.2. Simulations en langage Python

```
Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)
for j in range(n_p+n_tau1,2*n_p+n_tau1):#evolution pendant le
    second pulse
    rho = U_p@rho
    Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
    Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
    Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)
#rho = rho*dia_v projection suivant z
for j in range(2*n_p+n_tau1,2*n_p+n_tau1+n_tau2):#evolution
    libre entre le 2e et 3e pulse
    rho = U_t@rho
    Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
    Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
    Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)
for j in range(2*n_p+n_tau1+n_tau2,3*n_p+n_tau1+n_tau2):#
    evolution a la fin de la sequence
    rho = U_p@rho
    Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
    Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
    Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)
#rho = rho*Smv selection de l'etat de coherence -1
for j in range(tot-1,tot):
    rho=U_t@rho
    Sx[j,i] = np.real(rho.T@xv)
    Sy[j,i] = np.real(rho.T@yv)
    Sz[j,i] = np.real(rho.T@zv)

M_x = M_x + Sx[:,i]*f(delta[i],gamma)
M_y = M_y + Sy[:,i]*f(delta[i],gamma)
M_z = M_z + Sz[:,i]*f(delta[i],gamma)
return S_x,S_y,S_z,M_x,M_y,M_z
```

Annexe C

C.1 Ajustements par les modèles de Bulaevskii et Johnston

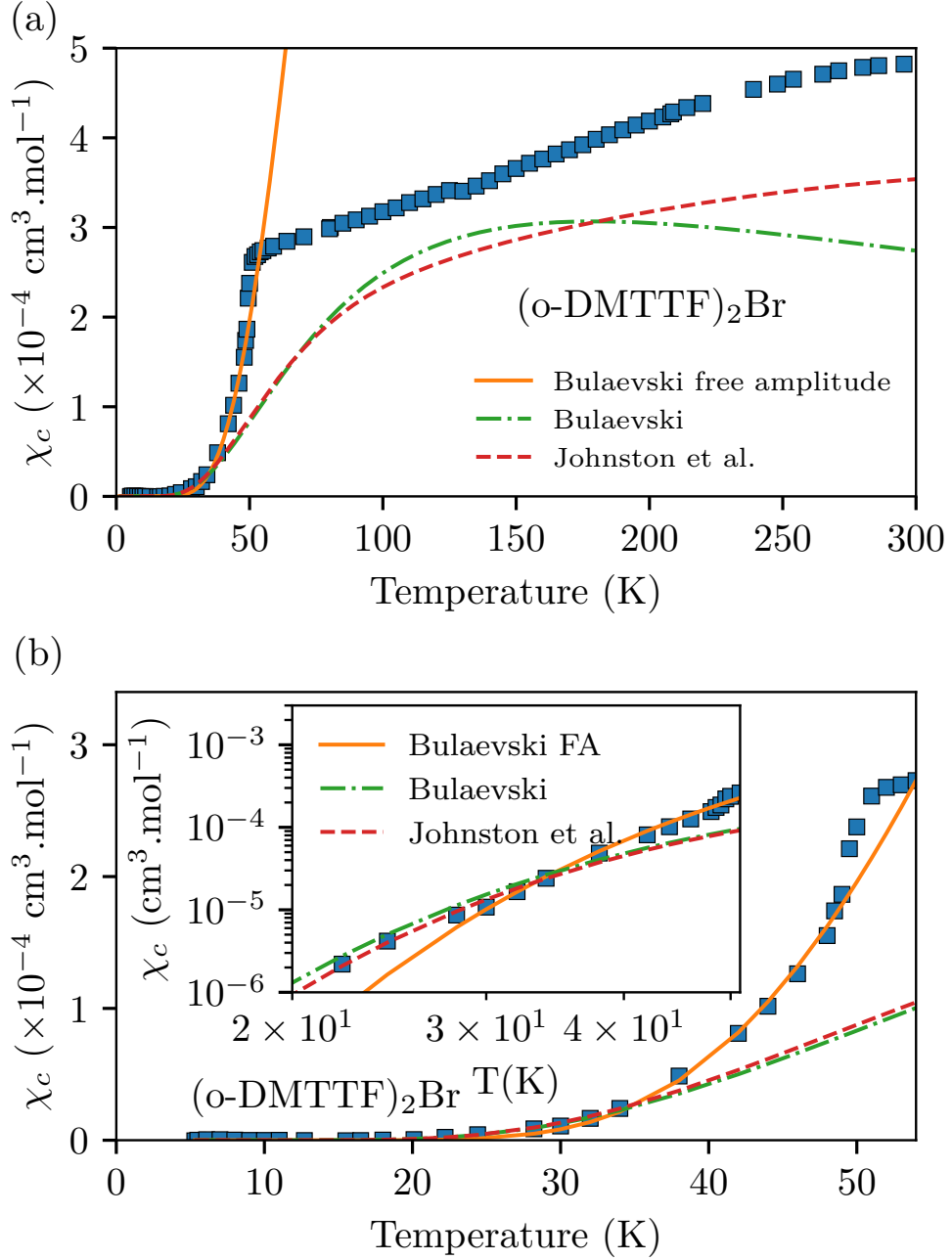


FIGURE C.1 – Dépendance en température de la susceptibilité de spin dans la partie haute (a) et basse température (b) pour $(o\text{-DMTTF})_2\text{Br}$. En dessous de $T_{SP} = 50$ K la susceptibilité chute vers 0. La courbe pleine orange est le meilleur ajustement en utilisant l'équation (5.1) et en considérant l'amplitude a et le gap de spin Δ indépendants de δ . Les courbes vertes et rouges discontinues sont respectivement les ajustements avec les modèles de Bulaevskii et Johnston en utilisant uniquement δ comme paramètre d'ajustement. L'encart est la même figure en échelle log-log, il montre clairement la divergence du modèle de Bulaevskii avec amplitude libre à basse température.

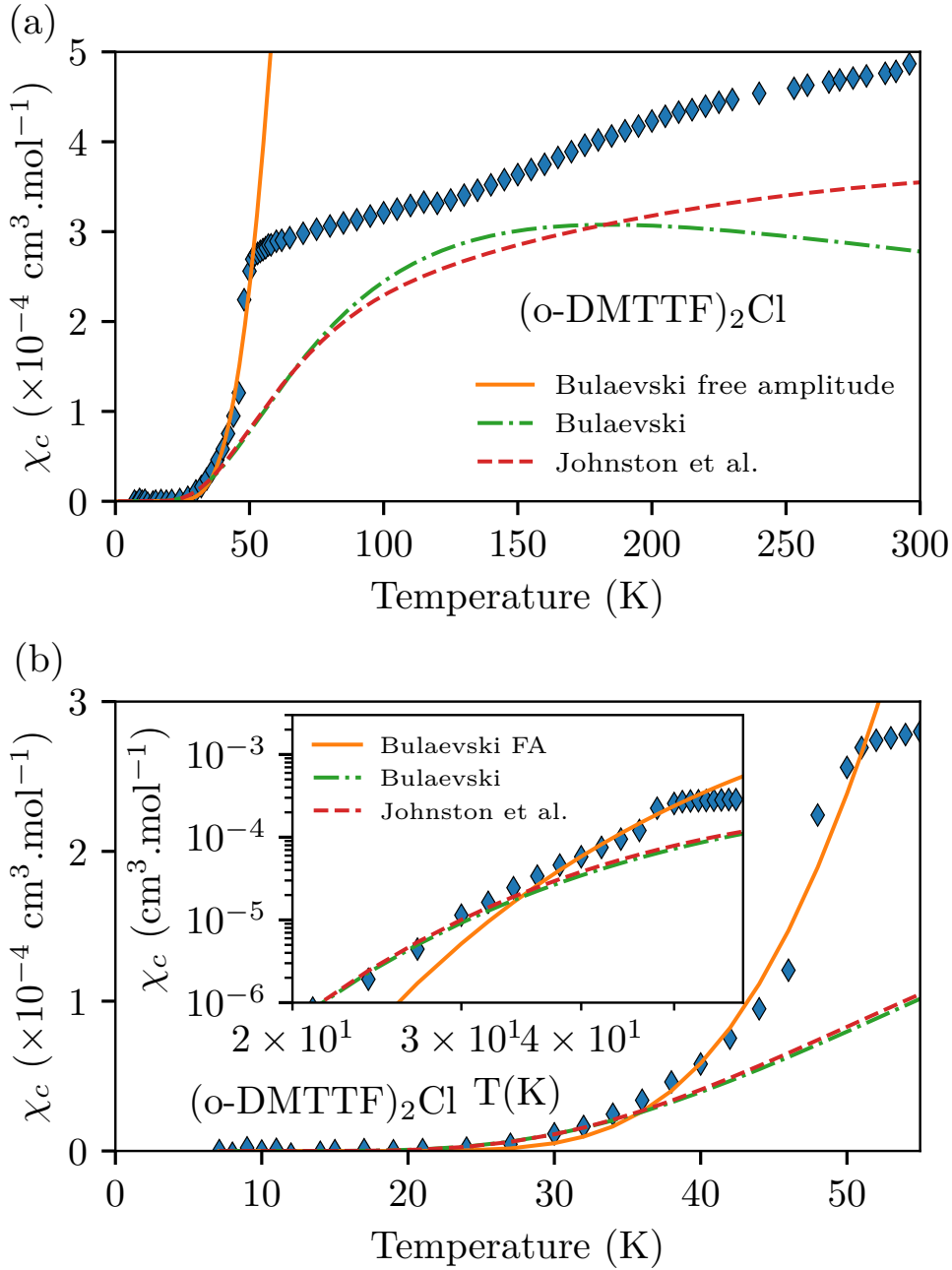


FIGURE C.2 – Dépendance en température de la susceptibilité de spin dans la partie haute (a) et basse température (b) pour (o-DMTTF)₂Cl. En dessous de $T_{SP} = 50$ K la susceptibilité chute vers 0. La courbe pleine orange est le meilleur ajustement en utilisant l'équation (5.1) et en considérant l'amplitude a et le gap de spin Δ indépendants de δ . Les courbes vertes et rouges discontinues sont respectivement les ajustements avec les modèles de Bulaevskii et Johnston en utilisant uniquement δ comme paramètre d'ajustement. L'encart est la même figure en échelle log-log, il montre clairement la divergence du modèle de Bulaevskii avec amplitude libre à basse température.

C.2 Residus de fits lorentzien sur (o-DMTTF)₂Cl

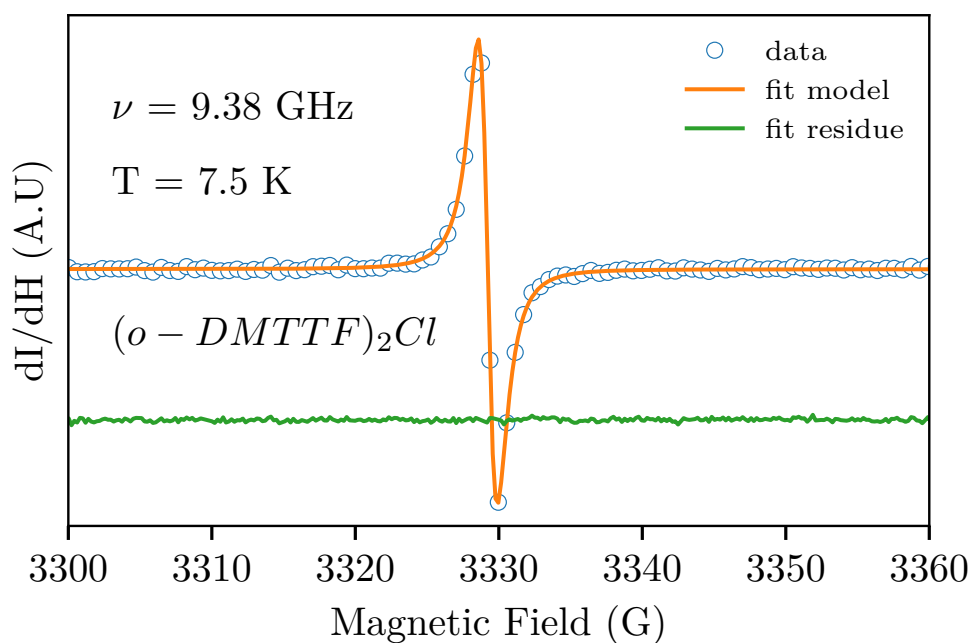


FIGURE C.3 – Exemple de spectre RPE de (o-DMTTF)₂Cl à $T = 7 \text{ K}$ et $H_0 // c$. Les raies ont été ajustées en utilisant un modèle de dérivée d'une lorentzienne (lignes oranges). Les résidus de ces ajustements sont représentés par les lignes vertes.

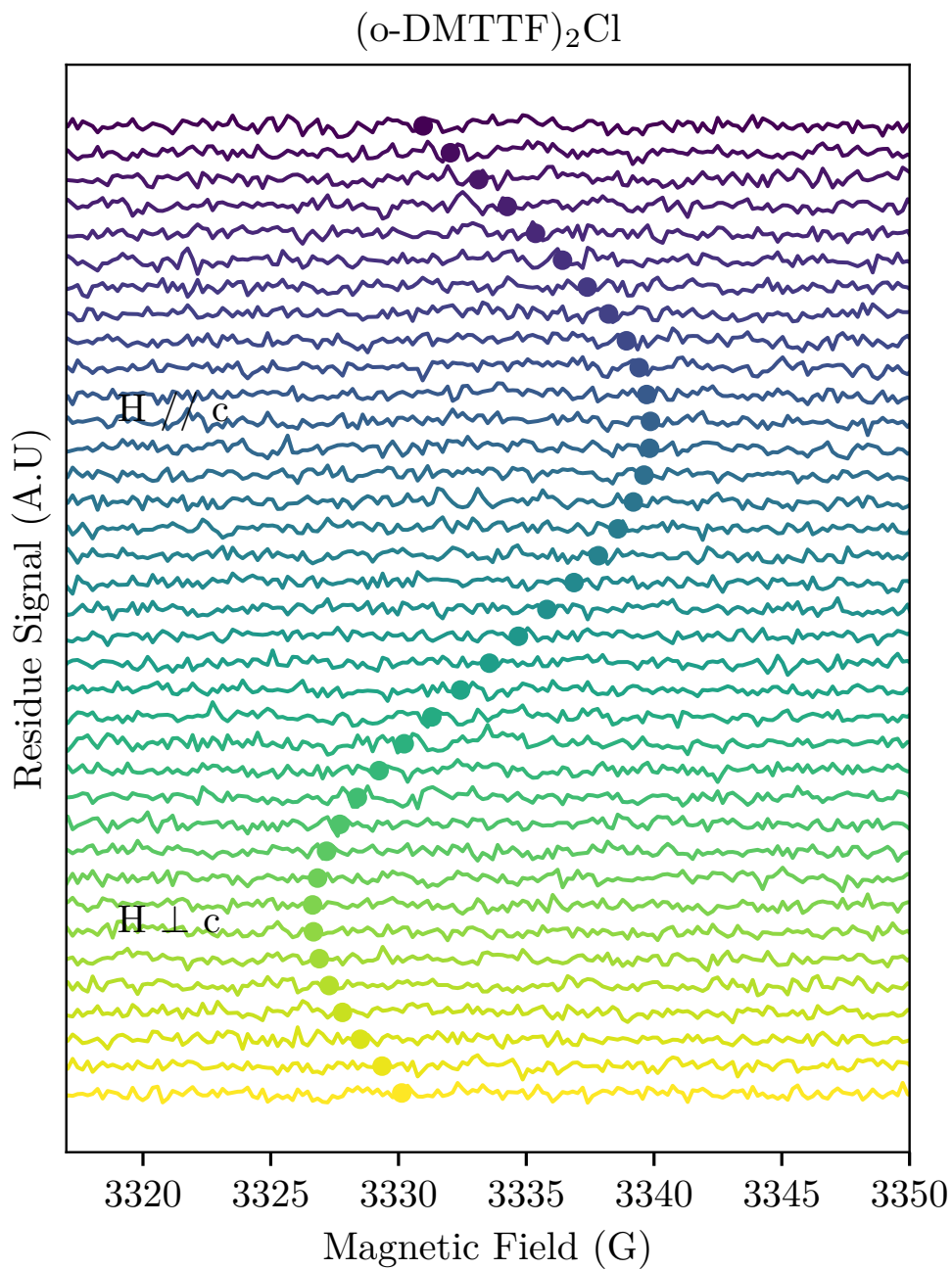


FIGURE C.4 – Dépendance angulaire du résidu d’ajustement de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$. Les cercles montrent le champ de résonance de la raie centrale.

C.3 Residus de fits lorentzien sur (o-DMTTF)₂I

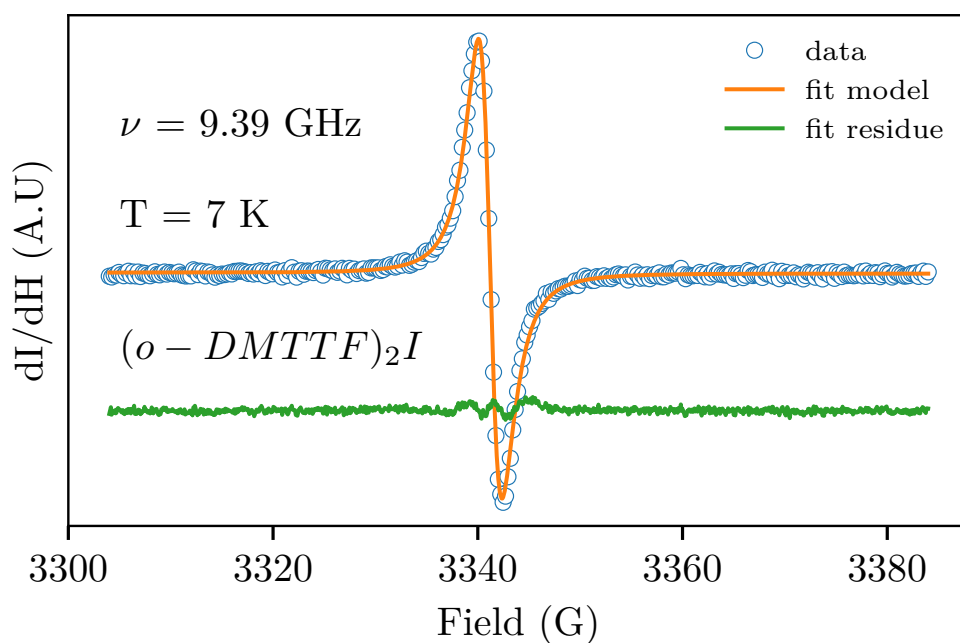


FIGURE C.5 – Exemple de spectre RPE de (o-DMTTF)₂I à $T = 7 \text{ K}$ et $H_0 // c$. Les raies ont été ajustées en utilisant un modèle de dérivée d'une lorentzienne (lignes oranges). Les résidus de ces ajustements sont représentés par les lignes vertes.

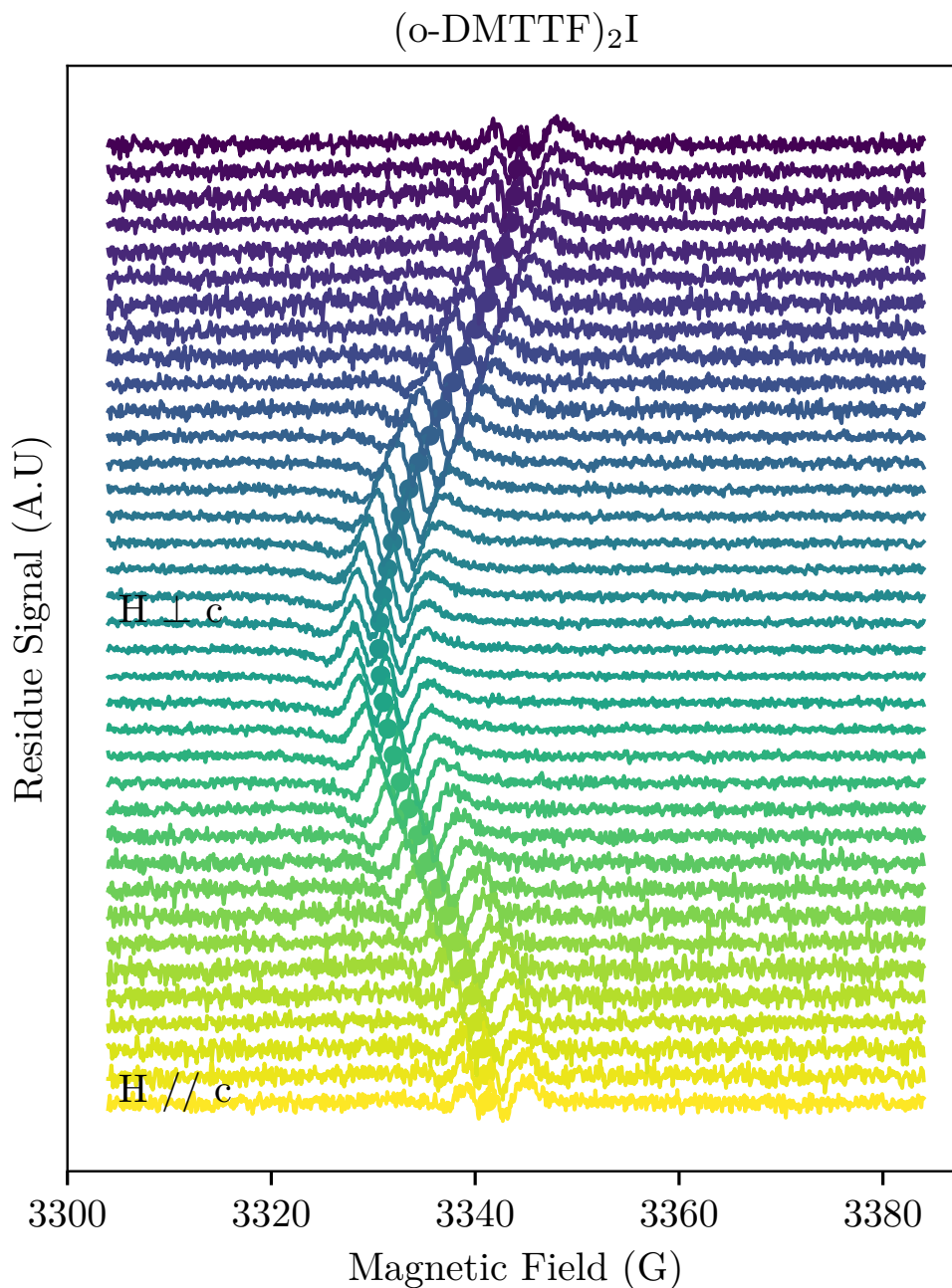


FIGURE C.6 – Dépendance angulaire du résidu d’ajustement de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$. Les cercles montrent le champ de résonance de la raie centrale.

C.4 Configurations possibles de deux chaînes autour d'un défaut

Chaîne à gauche	Chaîne à droite	Nature
E_W	E_W	Paire
E_W	E_S	Isolé
E_W	O_L	Paire
E_W	O_R	Isolé
E_S	E_W	Isolé
E_S	E_S	Aucun
E_S	O_L	Isolé
E_S	O_R	Aucun
O_L	E_W	Isolé
O_L	E_S	Aucun
O_L	O_L	Isolé
O_L	O_R	Aucun
O_R	E_W	Paire
O_R	E_S	Isolé
O_R	O_L	Paire
O_R	O_R	Isolé

TABLE C.1 – Liste des configurations possibles autour d'un défaut entre deux chaînes dimérisées. Autour du défaut, les chaînes de spins peuvent être impaires avec un spin non apparié à l'extrémité gauche O_L ou à l'extrémité droite O_R , Elles peuvent être également paires avec un spin non apparié à chaque extrémité de la chaîne E_W ou non E_S .

C.5 Oscillations de Rabi

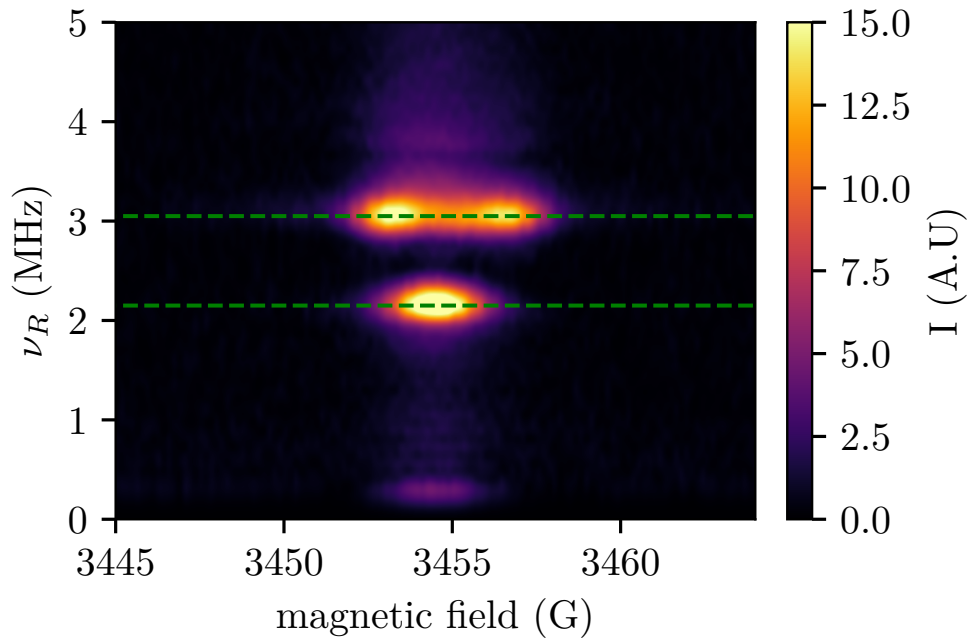


FIGURE C.7 – Image de la transformée de Fourier des oscillations de Rabi de $(o\text{-DMTTF})_2\text{Cl}$ dans l'orientation H_0 à 54° par rapport à c , $T = 5.5$ K et $h_{mw} = 0.8$ G.

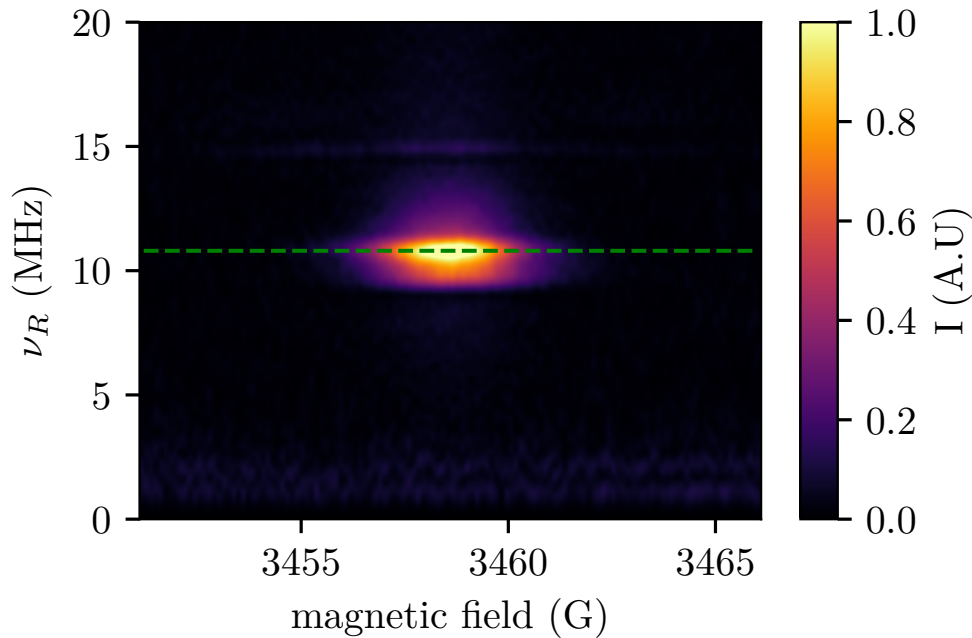


FIGURE C.8 – Image de la transformée de Fourier des oscillations de Rabi de $(o\text{-DMTTF})_2\text{I}$ dans l'orientation $H_0 // c$, $T = 5.4$ K et $h_{mw} = 2.7$ G.

C.6 Rotation autour de l'axe c^* dans $(o\text{-DMTTF})_2\text{NO}_3$

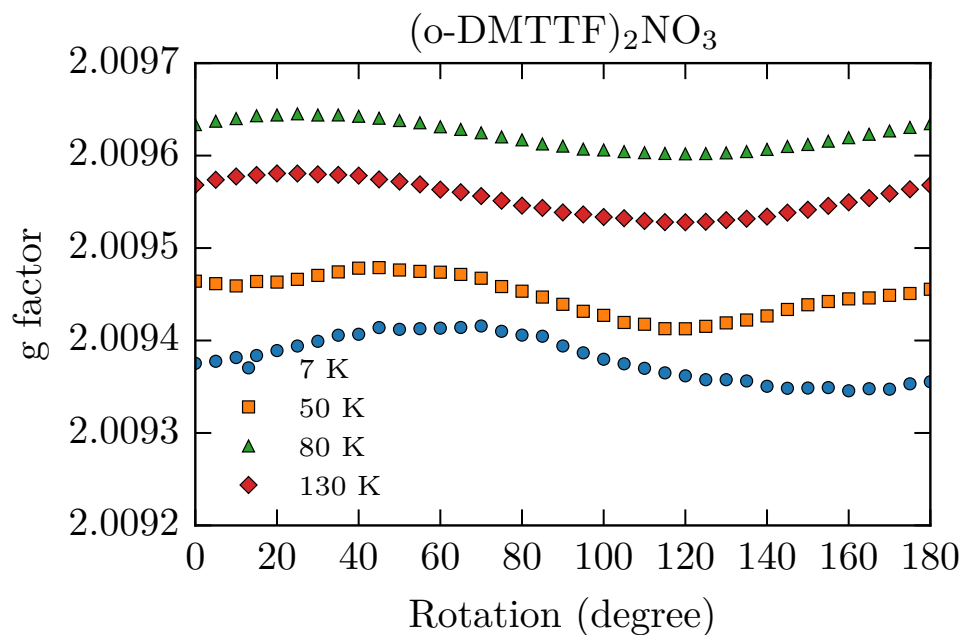


FIGURE C.9 – Facteur g en rotation autour de l'axe c^* à différentes températures et en bande X. Les mesures ont été réalisées avec une bonne précision grâce à un marqueur DPPH isotrope à $g = 2.0036$.

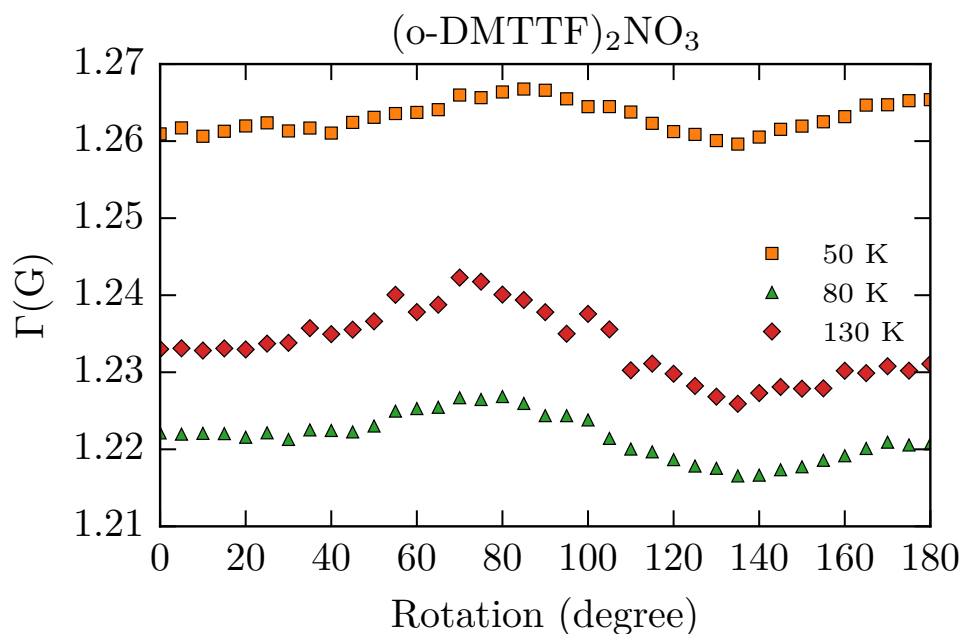


FIGURE C.10 – Demi-largeur à mi-hauteur Γ extraite des spectres RPE en utilisant (4.7) en rotation autour de l'axe c^* , à différentes températures et en bande X.

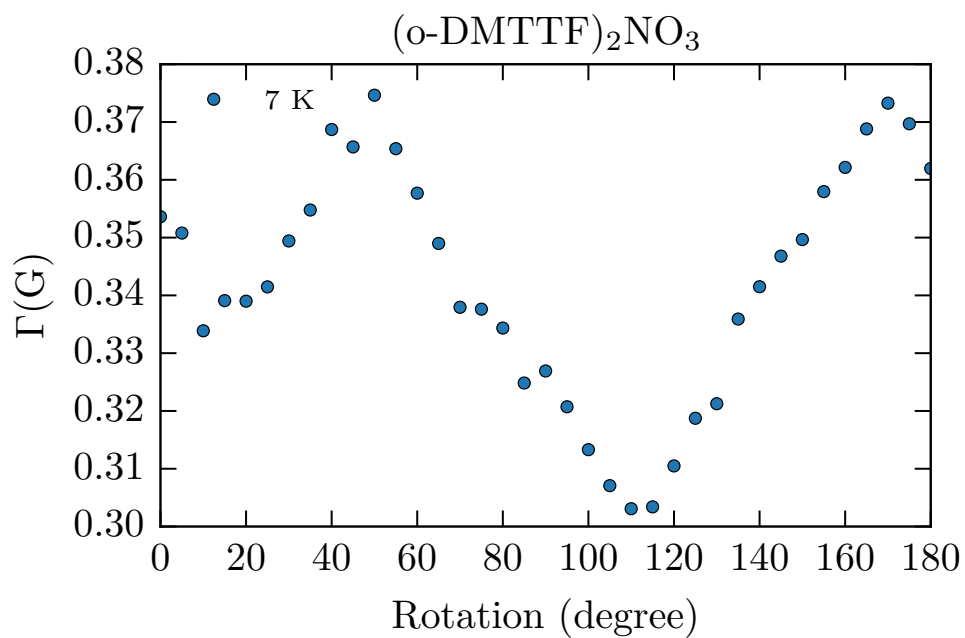


FIGURE C.11 – Demi-largeur à mi-hauteur Γ extraite des spectres RPE en utilisant (4.7) en rotation autour de l'axe c^* , à 7 K et en bande X.

Annexe D

D.1 Effet de la diffusion instantanée sur le temps de cohérence

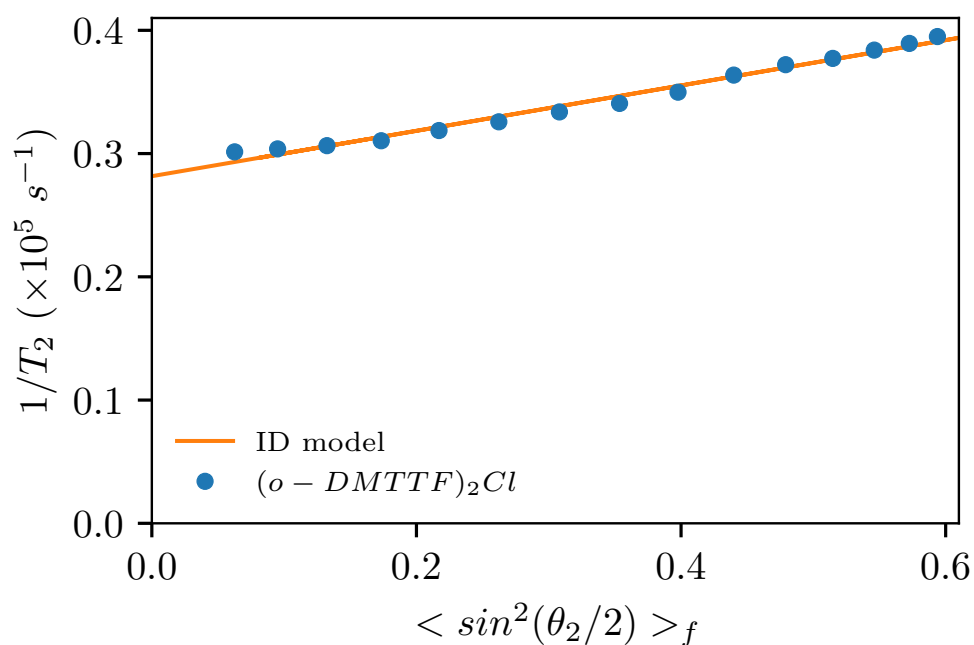


FIGURE D.1 – Effet de la diffusion spectrale instantanée sur le temps de cohérence T_2 mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn dans $(o - DM TTF)_2Cl$ et à $T = 5.8 \text{ K}$. (b) L'inverse du temps de cohérence est rigoureusement vis à vis de $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle$. La droite pleine est l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (6.11).

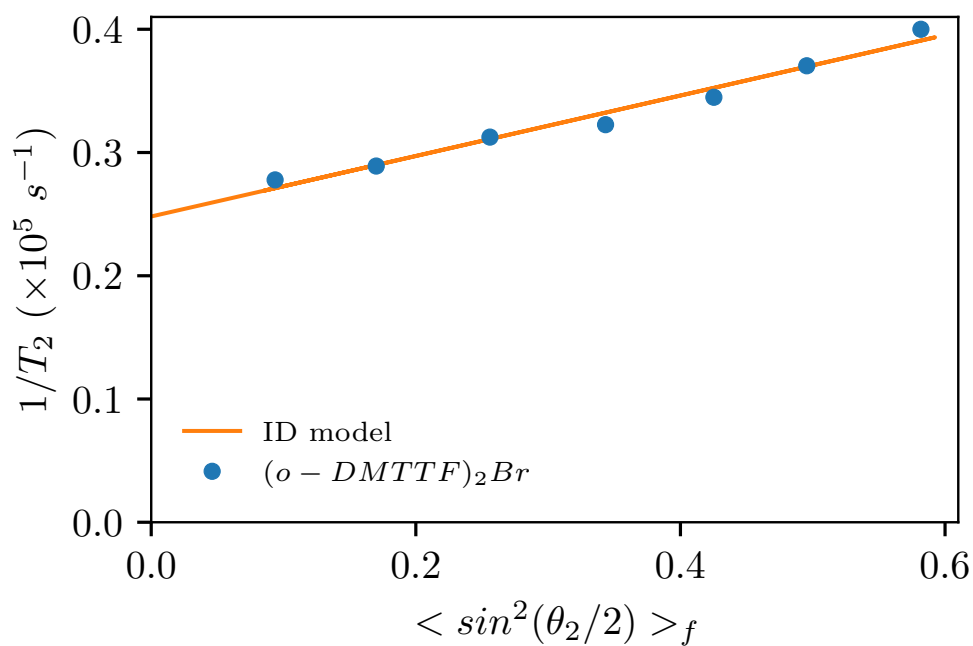


FIGURE D.2 – Effet de la diffusion spectrale instantanée sur le temps de cohérence T_2 mesuré par la décroissance de l'écho de Hahn dans $(o - DMTTF)_2Br$ et à $T = 5.8 \text{ K}$. L'inverse du temps de cohérence est linéaire vis à vis de $\langle \sin^2 \theta_2/2 \rangle$. La droite pleine est l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (6.11).

Bibliographie

- [1] H. Bethe, *Zeitschrift für Physik* **71**, 205 (1931).
- [2] L. Hulthén, *Ark. Mat. Astron. Fys.* **A26** (1938).
- [3] V. Srinivasa, J. Levy, and C. S. Hellberg, *Physical Review B* **76**, 094411 (2007).
- [4] N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Physical Review Letters* **76**, 3212 (1996).
- [5] S. Kadota, I. Yamada, S. Yoneyama, and K. Hirakawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **23**, 751 (1967).
- [6] M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, *Physical Review Letters* **70**, 3651 (1993).
- [7] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda, and H. Sawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **66**, 326 (1997).
- [8] A. Andrieux, H. J. Schulz, D. Jerome, and K. Bechgaard, *Physical Review Letters* **43**, 227 (1979).
- [9] Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, L. J. Tao, and R. S. Title, *Physical Review Letters* **32**, 1363 (1974).
- [10] K. Bechgaard, C. Jacobsen, K. Mortensen, H. Pedersen, and N. Thorup, *Solid State Communications* **33**, 1119 (1980).
- [11] P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Toreilles, J. M. Fabre, and L. Giral, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **50**, 43 (1979).
- [12] P. Foury-Leylekian, P. Auban-Senzier, C. Coulon, O. Jeannin, M. Fourmigué, C. Pasquier, and J.-P. Pouget, *Physical Review B* **84**, 195134 (2011).
- [13] F. Haldane, *Physics Letters A* **93**, 464 (1983).
- [14] F. Haldane, *Physical Review Letters* **50**, 1153 (1983).
- [15] M. T. Batchelor, *Physics Today* **60**, 36 (2007).
- [16] R. Orbach, *Physical Review* **112**, 309 (1958).
- [17] M. Karbach, K. Hu, and G. Müller, *Computers in Physics* **12**, 565 (1998).
- [18] M. Karabach, G. Müller, H. Gould, and J. Tobochnik, *Computers in Physics* **11**, 36 (1997).
- [19] J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Physical Review* **135**, A640 (1964).

- [20] R. B. Griffiths, *Physical Review* **133**, A768 (1964).
- [21] M. Reis, *Computer Physics Communications* **183**, 99 (2012).
- [22] S. Eggert, I. Affleck, and M. Takahashi, *Physical Review Letters* **73**, 332 (1994).
- [23] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales, and T. Barnes, *Physical Review Letters* **79**, 745 (1997).
- [24] Z. He, T. Kyômen, and M. Itoh, *Physical Review B* **69**, 220407 (2004).
- [25] A. I. Smirnov, V. N. Glazkov, L. I. Leonyuk, A. G. Vetkin, and R. M. Eremina, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **87**, 1019 (1998).
- [26] M. C. Cross and D. S. Fisher, *Physical Review B* **19**, 402 (1979).
- [27] D. Bohm and D. Pines, *Physical Review* **92**, 609 (1953).
- [28] T. Barnes, J. Riera, and D. A. Tennant, *Physical Review B* **59**, 11384 (1999).
- [29] T. Papenbrock, T. Barnes, D. J. Dean, M. V. Stoitsov, and M. R. Strayer, *Physical Review B* **68**, 024416 (2003).
- [30] E. Orignac, *The European Physical Journal B* **39**, 335 (2004).
- [31] G. Bouzerar, A. P. Kampf, and G. I. Japaridze, *Physical Review B* **58**, 3117 (1998).
- [32] D. Augier, D. Poilblanc, S. Haas, A. Delia, and E. Dagotto, *Physical Review B* **56**, R5732 (1997).
- [33] D. Augier and D. Poilblanc, *The European Physical Journal B* **1**, 19 (1998).
- [34] L. Bulaevskii, *Soviet physics-solid state* **11**, 1132 (1969).
- [35] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, and P. C. Canfield, *Physical Review B* **61**, 9558 (2000).
- [36] X. Wang and T. Xiang, *Physical Review B* **56**, 5061 (1997).
- [37] I. Peschel, M. Kaulke, X. Wang, and K. Hallberg, eds., *Density-Matrix Renormalization*, Vol. 528 (Springer Berlin Heidelberg, 1999).
- [38] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe, and Y. Ueda, *Physical Review B* **59**, 3299 (1999).
- [39] M. J. Konstantinovic, K. Ladavac, A. Belic, Z. V. Popovic, A. N. Vasil'ev, M. Isobe, and Y. Ueda, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 2103 (1999).
- [40] S. Fujimoto and S. Eggert, *Physical Review Letters* **92**, 037206 (2004).
- [41] S. Fujimoto and S. Eggert, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 36 (2005).
- [42] J. Sirker, N. Laflorencie, S. Fujimoto, S. Eggert, and I. Affleck, *Physical Review Letters* **98**, 137205 (2007).
- [43] J. Sirker, S. Fujimoto, N. Laflorencie, S. Eggert, and I. Affleck, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2008**, P02015 (2008).

- [44] M. Nishino, H. Onishi, K. Yamaguchi, and S. Miyashita, *Physical Review B* **62**, 9463 (2000).
- [45] S. Eggert and F. Anfuso, *Physica B: Condensed Matter* **384**, 192 (2006).
- [46] D. Augier, J. Riera, and D. Poilblanc, *Physical Review B* **61**, 6741 (2000).
- [47] E. Sorensen, I. Affleck, D. Augier, and D. Poilblanc, *Physical Review B* **58**, R14701 (1998).
- [48] P. Hansen, D. Augier, J. Riera, and D. Poilblanc, *Physical Review B* **59**, 13557 (1999).
- [49] M. Horvatić, C. Berthier, Y. Fagot-Revurat, N. Piegay, M. Hanson, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi, *Physica B: Condensed Matter* **246-247**, 22 (1998).
- [50] M. Horvatić, Y. Fagot-Revurat, C. Berthier, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi, *Physical Review Letters* **83**, 420 (1999).
- [51] Y. Fagot-Revurat, M. Horvatić, C. Berthier, P. Ségransan, G. Dhahlenne, and A. Revcolevschi, *Physical Review Letters* **77**, 1861 (1996).
- [52] F. Tedoldi, R. Santachiara, and M. Horvatić, *Physical Review Letters* **83**, 412 (1999).
- [53] F. Alet and E. S. Sørensen, *Physical Review B* **62**, 14116 (2000).
- [54] D. B. Chesnut, *The Journal of Chemical Physics* **45**, 4677 (1966).
- [55] P. Pincus, *Solid State Communications* **9**, 1971 (1971).
- [56] E. Pytte, *Physical Review B* **10**, 4637 (1974).
- [57] 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* **35**, 744 (1975).
- [58] I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, and J. C. Bonner, *Physical Review B* **14**, 3036 (1976).
- [59] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. de Jonge, and J. Roos, *Physical Review B* **19**, 4723 (1979).
- [60] A. Maaroufi, S. Flandrois, G. Fillion, and J. P. Morand, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **119**, 311 (1985).
- [61] V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer, and A. Freimuth, *Physical Review B* **68**, 140405 (2003).
- [62] D. V. Zakharov, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, M. Hoinkis, M. Klemm, M. Sing, R. Claessen, M. V. Eremin, S. Horn, and A. Loidl, *Physical Review B* **73**, 094452 (2006).
- [63] S. S. P. Parkin, M. Ribault, D. Jerome, and K. Bechgaard, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, 5305 (1981).

- [64] B. Salameh, *Electron spin resonance investigations of organic spin chains and two-dimensional organic conductors*, **PhD Thesis**, Universität Stuttgart (2005).
- [65] P. Foury-Leylekian, D. Le Bolloc'h, B. Hennion, S. Ravy, A. Moradpour, and J.-P. Pouget, **Physical Review B** **70**, 180405 (2004).
- [66] M. Dumm, B. Salameh, M. Abaker, L. K. Montgomery, and M. Dressel, **Journal de Physique IV (Proceedings)** **114**, 57 (2004).
- [67] C.-E. Dutoit, *Etude par résonance paramagnétique électronique des composés organiques (TMTTF)₂X (X=AsF₆, PF₆ et SbF₆)*, **Thèse de doctorat**, Aix-Marseille Université (2016).
- [68] A. Abderraba, R. Laversanne, E. Dupart, C. Coulon, P. Delhaes, and C. Hauw, **Le Journal de Physique Colloques** **44**, C3 (1983).
- [69] M. Fourmigué, E. W. Reinheimer, K. R. Dunbar, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, and C. Coulon, **Dalton Transactions**, 4652 (2008).
- [70] O. Jeannin, E. W. Reinheimer, P. Foury-Leylekian, J.-P. Pouget, P. Auban-Senzier, E. Trzop, E. Collet, and M. Fourmigué, **IUCrJ** **5**, 361 (2018).
- [71] C. Coulon, P. Foury-Leylekian, J.-M. Fabre, and J.-P. Pouget, **The European Physical Journal B** **88**, 85 (2015).
- [72] P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito, and A. J. Heeger, **Physical Review Letters** **31**, 601 (1973).
- [73] E.K. Zavoisky, **J. Phys. USSR** **9**, 211 (1945).
- [74] R. L. Cumberow and D. Halliday, **Physical Review** **70**, 433 (1946).
- [75] D. M. S. Bagguley and J. H. E. Griffiths, **Nature** **160**, 532 (1947).
- [76] L. G. Rowan, E. L. Hahn, and W. B. Mims, **Physical Review** **137**, A61 (1965), publisher : American Physical Society.
- [77] W. B. Mims, **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences** **283**, 452 (1965).
- [78] M. Labanowska, **ChemPhysChem** **2**, 712 (2001).
- [79] I. D. Sahu, R. M. McCarrick, and G. A. Lorigan, **Biochemistry** **52**, 5967 (2013).
- [80] A. M. Tyryshkin, S. Tojo, J. J. L. Morton, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, T. Schenkel, M. L. W. Thewalt, K. M. Itoh, and S. A. Lyon, **Nature Materials** **11**, 143 (2012).
- [81] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, **Quantum Mechanics** **1**, 898 (1986).
- [82] R. Kubo and K. Tomita, **Journal of the Physical Society of Japan** **9**, 888 (1954).
- [83] I. S. Camara, R. Gautier, E. Le Fur, J.-C. Trombe, J. Galy, A. M. Ghorayeb, and A. Stepanov, **Physical Review B** **81**, 184433 (2010).

Bibliographie

- [84] S. Miyashita, T. Yoshino, and A. Ogasahara, *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 655 (1999).
- [85] A. M. Stoneham, *Reviews of Modern Physics* **41**, 82 (1969).
- [86] J. Pescia, *Journal de Physique* **27**, 782 (1966).
- [87] P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Physical Review* **127**, 32 (1962).
- [88] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*.
- [89] C. B. P. Finn, R. Orbach, and W. P. Wolf, *Proceedings of the Physical Society* **77**, 261 (1961).
- [90] R. Orbach, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **264**, 458 (1961).
- [91] L. Gu and R. Wu, *Physical Review B* **103**, 014401 (2021).
- [92] B. Faughnan and M. Strandberg, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**, 155 (1961).
- [93] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, Oxford, New York, 1983).
- [94] K. Salikhov, S. Dzuba, and A. Raitsimring, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **42**, 255 (1981).
- [95] S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, and F. M. Gelardi, *Physical Review B* **64**, 174423 (2001).
- [96] W. B. Mims, K. Nassau, and J. D. McGee, *Physical Review* **123**, 2059 (1961).
- [97] A. M. Portis, *Physical Review* **104**, 584 (1956).
- [98] J. R. Klauder and P. W. Anderson, *Physical Review* **125**, 912 (1962).
- [99] P. Hu and S. R. Hartmann, *Physical Review B* **9**, 1 (1974).
- [100] Y. S. Bai and M. D. Fayer, *Physical Review B* **39**, 11066 (1989).
- [101] A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press, Oxford, New York, 2001).
- [102] L. Li, *Calculation of two-dimensional pulse electron paramagnetic resonance (EPR) signals using Stochastic Liouville equation and application to a system of coupled electron spin $\frac{1}{2}$ and nuclear spin $\frac{1}{2}$ in a malonic acid crystal*, *PhD Thesis*, Concordia University (2019).
- [103] E. L. Hahn, *Physical Review* **80**, 580 (1950).
- [104] R. J. Blume, *Physical Review* **109**, 1867 (1958).
- [105] B. Cagnac, L. Tchang-Brillet, and J.-C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique - Tome 2 - 2ème édition* (Dunod).

Bibliographie

- [106] H. C. Torrey, *Physical Review* **76**, 1059 (1949).
- [107] S. Stoll, G. Jeschke, M. Willer, and A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance* **130**, 86 (1998).
- [108] P. B. Kingsley, *Concepts in Magnetic Resonance* **7**, 167 (1995).
- [109] H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Physical Review* **94**, 630 (1954).
- [110] S. Meiboom and D. Gill, *Review of Scientific Instruments* **29**, 688 (1958).
- [111] A. M. Souza, G. A. Álvarez, and D. Suter, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **370**, 4748 (2012).
- [112] W. F. Beck, J. B. Innes, J. B. Lynch, and G. W. Brudvig, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **91**, 12 (1991).
- [113] A. I. Veinger, A. G. Zabrodskii, T. V. Tisnek, S. I. Goloshchapov, and P. V. Semnikhin, *Technical Physics* **58**, 1806 (2013).
- [114] B. Salameh, S. Yasin, M. Dumm, G. Untereiner, L. Montgomery, and M. Dressel, *Physical Review B* **83**, 205126 (2011).
- [115] J. P. Pouget, P. Foury-Leylekian, S. Petit, B. Hennion, C. Coulon, and C. Bourbonnais, *Physical Review B* **96**, 035127 (2017).
- [116] P. Foury-Leylekian, S. Petit, C. Coulon, B. Hennion, A. Moradpour, and J.-P. Pouget, *Physica B: Condensed Matter* **404**, 537 (2009).
- [117] P. Wzietek, F. Creuzet, C. Bourbonnais, D. Jérôme, K. Bechgaard, and P. Batail, *Journal de Physique I* **3**, 171 (1993).
- [118] A. W. Sandvik, R. R. P. Singh, and D. K. Campbell, *Physical Review B* **56**, 14510 (1997).
- [119] R. W. Kühne and U. Löw, *Physical Review B* **60**, 12125 (1999).
- [120] T. Granier, B. Gallois, L. Ducasse, A. Fritsch, and A. Filhol, *Synthetic Metals* **24**, 343 (1988).
- [121] K. Furukawa, T. Hara, and T. Nakamura, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 104713 (2009).
- [122] M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, *Physical Review Letters* **101**, 216403 (2008).
- [123] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2**, 73 (2012).
- [124] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1372 (1993).
- [125] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- [126] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 5829 (1994).

Bibliographie

- [127] L. Noodleman and E. R. Davidson, *Chemical Physics* **109**, 131 (1986).
- [128] L. Noodleman and D. A. Case, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 38 (Elsevier, 1992) pp. 423–470.
- [129] L. Noodleman, *The Journal of Chemical Physics* **74**, 5737 (1981).
- [130] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, *Chemical Physics Letters* **319**, 223 (2000).
- [131] E. Orignac and R. Chitra, *Physical Review B* **70**, 214436 (2004).
- [132] J. Zeisner, O. Pilone, L. Soriano, G. Gerbaud, H. Vezin, O. Jeannin, M. Fourmigué, B. Büchner, V. Kataev, and S. Bertaina, *Physical Review B* **100**, 224414 (2019).
- [133] D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, eds., *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons* (Springer-Verlag, New York, 2004).
- [134] S. R. White, *Physical Review Letters* **69**, 2863 (1992).
- [135] J. L. Black and V. J. Emery, *Physical Review B* **23**, 429 (1981).
- [136] G. Spronken, B. Fourcade, and Y. Lépine, *Physical Review B* **33**, 1886 (1986).
- [137] C. Rovira, J. Tarrés, J. Llorca, E. Molins, J. Veciana, S. Yang, D. O. Cowan, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell, P. Delhaes, E. Canadell, and J. P. Pouget, *Physical Review B* **52**, 8747 (1995).
- [138] P. Fertey, M. Poirier, M. Castonguay, J. Jegoudez, and A. Revcolevschi, *Physical Review B* **57**, 13698 (1998).
- [139] L. Soriano, J. Zeisner, V. Kataev, O. Pilone, M. Fourmigué, O. Jeannin, H. Vezin, M. Orio, and S. Bertaina, *Applied Magnetic Resonance* **51**, 1307 (2020).
- [140] S. Bertaina, C.-E. Dutoit, J. Van Tol, M. Dressel, B. Barbara, and A. Stepanov, *Physical Review B* **90**, 060404 (2014).
- [141] T. Ami, M. K. Crawford, R. L. Harlow, Z. R. Wang, D. C. Johnston, Q. Huang, and R. W. Erwin, *Physical Review B* **51**, 5994 (1995).
- [142] Y. Utz, F. Hammerath, R. Kraus, T. Ritschel, J. Geck, L. Hozoi, J. van den Brink, A. Mohan, C. Hess, K. Karmakar, S. Singh, D. Bounoua, R. Saint-Martin, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi, B. Büchner, and H.-J. Grafe, *Physical Review B* **96**, 115135 (2017).
- [143] B. Bauer, L. D. Carr, H. G. Evertz, A. Feiguin, J. Freire, S. Fuchs, L. Gamper, J. Gukelberger, E. Gull, S. Guertler, A. Hehn, R. Igarashi, S. V. Isakov, D. Koop, P. N. Ma, P. Mates, H. Matsuo, O. Parcollet, G. Pawłowski, J. D. Picon, L. Pollet, E. Santos, V. W. Scarola, U. Schollwöck, C. Silva, B. Surer, S. Todo, S. Trebst, M. Troyer, M. L. Wall, P. Werner, and S. Wessel, *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* **2011**, P05001 (2011).
- [144] F. Chabre, A. M. Ghorayeb, P. Millet, V. A. Pashchenko, and A. Stepanov, *Physical Review B* **72**, 012415 (2005).

Bibliographie

- [145] R. E. Dietz, F. R. Merritt, R. Dingle, D. Hone, B. G. Silbernagel, and P. M. Richards, *Physical Review Letters* **26**, 1186 (1971).
- [146] L. J. de Jongh, F. Lévy, and E. Mooser, eds., *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1990).
- [147] R. E. Behringer, *The Journal of Chemical Physics* **29**, 537 (1958).
- [148] L. N. Majer, B. Miksch, O. Iakutkina, T. Kobayashi, A. Kawamoto, and M. Dressel, *Physical Review B* **102**, 214430 (2020).
- [149] K. Bowers and B. Bleaney, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **214**, 451 (1952).
- [150] M. Orio, J. K. Bindra, J. van Tol, M. Giorgi, N. S. Dalal, and S. Bertaina, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 154201 (2021).
- [151] T. Moriya, *Physical Review* **120**, 91 (1960).
- [152] H. Ikeuchi, H. De Raedt, S. Bertaina, and S. Miyashita, *Physical Review B* **92**, 214431 (2015).
- [153] M. Oshikawa and I. Affleck, *Physical Review Letters* **82**, 5136 (1999).
- [154] M. Oshikawa and I. Affleck, *Physical Review B* **65**, 134410 (2002).
- [155] C. Coulon and R. Clérac, *Chemical Reviews* **104**, 5655 (2004).
- [156] A. Bencini and D. Gatteschi, *EPR of exchange coupled systems* (Dover, 2012).
- [157] I. Chiorescu, Y. Nakamura, C. J. P. M. Harmans, and J. E. Mooij, *Science* **299**, 1869 (2003).
- [158] 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* **489**, 541 (2012).
- [159] H. De Raedt, B. Barbara, S. Miyashita, K. Michielsen, S. Bertaina, and S. Gambarelli, *Physical Review B* **85**, 014408 (2012).
- [160] 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* **109**, 050401 (2012).
- [161] S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, and B. Barbara, *Nature Nanotechnology* **2**, 39 (2007).
- [162] R. Boscaino, F. Gelardi, and R. Mantegna, *Physics Letters A* **103**, 391 (1984).
- [163] Y. Roinel, V. Bouffard, J.-F. Jacquinot, C. Fermon, and G. Fournier, *Journal de Physique* **46**, 1699 (1985).
- [164] J. A. Giordmaine, L. E. Alsop, F. R. Nash, and C. H. Townes, *Physical Review* **109**, 302 (1958).
- [165] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, and J. O. Artman, *Physical Review* **114**, 445 (1959).

Bibliographie

- [166] R. P. Budoyo, K. Kakuyanagi, H. Toida, Y. Matsuzaki, W. J. Munro, H. Yamaguchi, and S. Saito, *Applied Physics Express* **11**, 043002 (2018).
- [167] K. N. Shrivastava, *physica status solidi (b)* **117**, 437 (1983).
- [168] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, and D. P. Mills, *Nature* **548**, 439 (2017).
- [169] P. Garoche, R. Brusetti, and K. Bechgaard, *Physical Review Letters* **49**, 1346 (1982).
- [170] P. Garoche, R. Brusetti, D. Jérôme, and K. Bechgaard, *Journal de Physique Lettres* **43**, 147 (1982).
- [171] J. Lasjaunias, K. Biljaković, P. Monceau, and K. Bechgaard, *Solid State Communications* **84**, 297 (1992).
- [172] J. C. Lasjaunias, P. Monceau, D. Starešinić, K. Biljaković, and J. M. Fabre, *Journal de Physique I* **7**, 1417 (1997).
- [173] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (Oxford University Press, Oxford, 2012).
- [174] R. H. Ruby, H. Benoit, and C. D. Jeffries, *Physical Review* **127**, 51 (1962).
- [175] P. Chaikin, T. Tiedje, and A. Bloch, *Solid State Communications* **41**, 739 (1982).
- [176] P. Klemens, in *Solid State Physics*, Vol. 7 (Elsevier, 1958) pp. 1–98.
- [177] K. W. H. Stevens, *Reports on Progress in Physics* **30**, 189 (1967).
- [178] A. M. Raitsimring, K. M. Salikhov, B. A. Umanskii, and Y. D. Tsvetkov, *Fizika Tverdogo Tela* **16**, 756 (1974).
- [179] A. Maryasov, S. Dzuba, and K. Salikhov, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) **50**, 432 (1982).
- [180] F. Mentink-Vigier, L. Binet, D. Gourier, and H. Vezin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 316002 (2013).
- [181] S. Welinski, P. J. Woodburn, N. Lauk, R. L. Cone, C. Simon, P. Goldner, and C. W. Thiel, *Physical Review Letters* **122**, 247401 (2019).
- [182] T. Böttger, C. W. Thiel, Y. Sun, and R. L. Cone, *Physical Review B* **73**, 075101 (2006).
- [183] S. Welinski, *Propriétés optiques et magnétiques de cristaux dopés par des terres rares paramagnétiques pour les technologies quantiques*, *Thèse de doctorat*, Paris Sciences et Lettres (ComUE) (2018).
- [184] C. A. Ryan, J. S. Hodges, and D. G. Cory, *Physical Review Letters* **105**, 200402 (2010).
- [185] N. Bar-Gill, L. Pham, A. Jarmola, D. Budker, and R. Walsworth, *Nature Communications* **4**, 1743 (2013).

Bibliographie

- [186] Y. Deligiannakis, A. Ivancich, and A. Rutherford, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **58**, 1191 (2002).
- [187] N. Maltar-Strmečki and B. Rakvin, *Journal of Magnetic Resonance* **222**, 81 (2012).
- [188] P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Reviews of Modern Physics* **25**, 269 (1953).
- [189] R. Macfarlane, R. Wannemacher, D. Boye, Y. Wang, and R. Meltzer, *Journal of Luminescence* **48-49**, 313 (1991).
- [190] G. Jeschke, *ChemPhysChem* **3**, 927 (2002).
- [191] E. Dikarov, O. Zgadzai, Y. Artzi, and A. Blank, *Physical Review Applied* **6**, 044001 (2016).

Nous présentons dans cette thèse une étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des sels organiques quasi-unidimensionnels (o-DMTTF)₂X avec des contre-ions centrosymétriques (X = Cl, Br, I) et non centrosymétriques (X = NO₂ et NO₃). D'un point de vue magnétique ces composés organiques sont considérés comme des chaînes de spins 1/2 avec un couplage antiferromagnétique et subissent une transition de spin-Peierls en dessous de $T < T_{SP}$. A haute température, nous avons étudié le comportement des chaînes uniformes. Pendant la transition de spin-Peierls, nous avons déterminé la dépendance en température du gap de spin-Peierls et de la dimérisation des chaînes. A basse température, nous avons montré l'existence des défauts intrinsèques piégeant des solitons magnétiques. Nous avons également observé que 50 % solitons sont isolés et 50 % forment des paires par un fort couplage d'échange. Par la suite, la mesure des oscillations de Rabi nous a permis de montrer que les solitons et les paires de solitons ont respectivement une dynamique cohérente de spin 1/2 et de spin 1.

Dans un deuxième temps nous avons étudié les mécanismes de décohérence et de relaxation dans les chaînes de spins par des séquences de RPE pulsée. Pour cela nous avons identifié les processus de relaxation intervenant dans le temps de relaxation spin-réseau T_1 , certains composés suivent un processus Orbach et d'autres Raman. Nous avons identifié et quantifié la décohérence causée par les interactions spin-spin comme la diffusion spectrale et instantanée. Cette étude nous a permis de conclure que notre système possède un temps de cohérence intrinsèque et faiblement sensible à la concentration en défauts. Ces travaux s'inscrivent dans une volonté de concilier la physique des aimants fortement corrélés et celle des systèmes magnétiques dilués.

Mots clés : Résonance paramagnétique électronique, dynamique des spins, chaînes de spins quantiques, cohérence, (o-DMTTF)₂X, transition de spin-Peierls, sels organiques.

This thesis focuses on the Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study of the one-dimensional organic salts (o-DMTTF)₂X with centrosymmetric (X = Cl, Br and I) and non centrosymmetric (X = NO₂, NO₃) counteranions. These organic compounds are antiferromagnetic spin 1/2 chains and below T_{SP} a spin-Peierls transition occurs. At high temperature we have studied their uniform spin chains behavior. During spin-Peierls transition, we have determined the spin gap and dimerisation temperature dependences. At lower temperature we have provided evidence of intrinsic defects which pinned magnetic solitons. We have shown that the one-half of the total number of solitons are in isolation whereas the other half form pairs with a strong magnetic coupling. The Rabi oscillations of both the single-soliton and the soliton-dimer have been observed and they have respectively the spin dynamics of spin 1/2 and spin 1.

In a second time, by means of pulse EPR sequences we have studied decoherence and spin relaxation mechanisms in spin chains. For this purpose we have identified relaxation processes involved in the spin-lattice relaxation, the dominant process is sometimes Orbach next time Raman. We have identified and quantified electron spin decoherence sources like spectral and instantaneous diffusion. We have found that our system has an intrinsic coherence lifetime not related to the concentration of defects. This work tries to make the connection between strongly correlated magnets and diluted spin systems.

Keywords : Electron paramagnetic resonance, spin dynamics, quantum spin chains, coherence, (o-DMTTF)₂X, spin-Peierls transition, organic salts.