



HAL
open science

Spectroscopie et dynamique de spin des systèmes frustrés : des pnictures aux pyrochlores

Antoine Roll

► **To cite this version:**

Antoine Roll. Spectroscopie et dynamique de spin des systèmes frustrés : des pnictures aux pyrochlores. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASP141 . tel-04915034

HAL Id: tel-04915034

<https://theses.hal.science/tel-04915034v1>

Submitted on 27 Jan 2025

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.

Spectroscopie et dynamique de spin des systèmes frustrés : des pnictures aux pyrochlores

*Spectroscopy and spin dynamics of frustated systems :
from pnictides to pyrochlores*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564 physique en Île-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **Laboratoire Léon Brillouin (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)** et **Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Sylvain PETIT**, ingénieur-chercheur, la co-direction de **Victor BALEDENT**, maître de conférences

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 22 novembre 2024, par

Antoine ROLL

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Fabrice BERT Professeur, Université Paris-Saclay	Président
Michel GINGRAS Professeur, Université de Waterloo	Rapporteur et examinateur
Tom FENNELL Chercheur, HDR, Institut Paul Scherrer	Rapporteur et examinateur
Manila SONGVILAY Chargé de recherche CNRS, Institut Néel	Examinatrice

Titre : Spectroscopie et dynamique de spin des systèmes frustrés : des pnictures aux pyrochlores

Mots clés : Magnétisme, Frustration, Spin, Neutrons

Résumé : Le magnétisme dit "frustré" regroupe un ensemble de situations (et de composés) où les interactions magnétiques ne sont pas toutes minimisées simultanément : il en résulte une dégénérescence de l'état fondamental, pouvant mener à des états exotiques de la matière, tels que les liquides de spin quantiques. Durant cette thèse, pour étudier ces propriétés, nous avons utilisé des méthodes de spectroscopie, notamment la diffusion des neutrons polarisés et non polarisés. La diffusion des neutrons est une sonde puissante pour observer les propriétés magnétiques. Contrairement aux rayons X, les neutrons sont porteurs d'un spin 1/2, ce qui les rend sensibles aux moments magnétiques ; il est ainsi possible de sonder spécifiquement les struc-

tures et les excitations magnétiques, notamment via la diffusion inélastique des neutrons. Dans la première partie de cette thèse, nous avons étudié le composé supraconducteur à base de fer BaFe_2Se_3 au moyen de la diffusion inélastique des neutrons en temps de vol, puis par simulations Monte Carlo couplées à des calculs du spectre des ondes de spin. Dans la seconde partie, nous avons étudié le composé liquide de spin pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à partir de la diffusion inélastique des neutrons, en temps de vol et sur spectromètre trois axes polarisés, expériences que nous avons cherché à interpréter à l'aide d'analyses de symétries et de simulations numériques RPA.

Title : Spectroscopy and spin dynamics of frustated systems : from pnictides to pyrochlores

Keywords : Magnetism, Frustration, Spin, Neutrons

Abstract : Frustrated magnetism refers to a set of situations (and compounds) where magnetic interactions are not minimized simultaneously : the result is a degeneracy of the ground state, which can lead to exotic states of matter, such as quantum spin liquids. In this thesis, we used spectroscopic methods to study these properties, in particular polarized and unpolarized neutron scattering. Neutron scattering is a powerful probe for observing magnetic properties. Unlike X-rays, neutrons carry a spin 1/2, making them sensitive to magnetic interactions ; it is therefore possible to probe magnetic struc-

tures and excitations specifically, notably via inelastic neutron scattering. In the first part of this thesis, we studied the iron-based superconducting compound BaFe_2Se_3 by means of inelastic neutron time-of-flight scattering, followed by Monte Carlo simulations coupled with spin-wave spectrum calculations. In the second part, we studied the liquid spin compound pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, using time-of-flight neutron inelastic scattering and polarized three-axis spectroscopy, experiments that we sought to interpret using symmetry analyses and numerical RPA simulations.

Remerciements

Pour le lecteur qui se serait égaré sur cette thèse, ces mots constituent l'introduction de ce manuscrit ; pour moi, ils concluent plus de 3 ans de travail. Ces 3 ans m'auront permis d'entrer dans le monde de la science, d'appréhender un sujet de recherche, mais surtout de rencontrer des gens exceptionnels : ce manuscrit représente la synthèse d'un travail de collaboration important, tant sur le plan scientifique que technique et administratif. Ces prochaines lignes sont dédiées à toutes ces personnes qui m'auront permis d'accomplir ce travail.

Commençons par les 2 piliers, mes directeurs de thèse, **Sylvain Petit** et **Victor Balédent** :

Sylvain, après mon stage au LLB, tu m'as fait confiance et accepté de me prendre en thèse pendant 3 ans. A tes côtés, j'ai appris énormément : la diffusion inélastique des neutrons, les simulations d'onde de spin, l'aspect théorique des systèmes frustrés... Je ne vais pas te cacher que tu connais tellement de choses que des fois j'étais un chouia perdu ! Mais travailler avec toi a été un réel plaisir durant ces 3 années.

Victor, à tes côtés, j'ai dû me mettre au pas pour te suivre, que ce soit lors des expériences synchrotron ou neutrons, mais ça en valait la peine : grâce à toi j'ai appris les méthodes de pression hydrostatique, les méthodologies pour les expériences de grands instruments, et aussi une compréhension approfondie des expériences, de la physique, de la théorie des groupes... J'espère que les prochains thésards que tu auras seront un peu plus "faciles" que moi (et Yassine) !

Après cette thèse, je voudrais simplement vous dire merci : si je veux continuer dans la recherche, c'est en partie grâce à vous. J'espère que j'aurai l'opportunité de pouvoir retravailler avec vous dans la suite de ma carrière. Et évidemment, on ira se prendre un canon la prochaine fois que je viendrai sur Orsay !

Je voudrais remercier les membres de mon jury de thèse qui ont accepté et pris de leur temps pour réviser mon manuscrit. Merci à **Michel Gingras** et **Tom Fennel** d'avoir effectué le déplacement en France et d'avoir accepté d'être examinateur de mon manuscrit.

Je remercie aussi **Manila Songvilay** pour avoir accepté d'être examinatrice et de s'être déplacée de Grenoble pour ma soutenance, et **Fabrice Bert** d'avoir été examinateur et président de ce jury de thèse.

Je me dois de remercier tous les scientifiques qui m'ont permis de réaliser les expériences en grand instrument : merci à **Marine Verseils** (on recourt quand tu veux!), **Jean-Blaise Brubach** et **Kelly Raider** pour m'avoir aidé pour les expériences infrarouges sur AILES. Merci à **Lucie Nataf** et à **Alain Polian** pour leur aide pour le chargement des cellules de pression. Merci à **Claire Colin** pour son aide sur D1B. Merci à **Alexandre Ivanov** et **Andrea Piovano** pour leur aide sur IN8, ainsi qu'à **Paul Steffens**, **Martin Boehm** et **Arno Hiess** sur THALES.

J'aimerais maintenant remercier les membres du LPS : merci **Pascale Foury** pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eues, et aussi pour tes conseils pour la suite. Merci à l'équipe MATRIX qui a su m'accueillir chaleureusement, et particulièrement l'aile ouest : merci à **Pierre-Antoine** pour nos discussions politiques disons sportives, merci à **Erwan Pascale**, **Stephan**, **Stéphane** et **Gilles**. Merci aussi aux doctorants, postdocs, et stagiaires de MATRIX : **Lucie** (bon courage pour le permis!), **Camille**, **Jules**, **Yifan**, **Mohammad**, **Ioanna**, **Claire**, **Lena** et **Laure**. Merci aux anciens doctorants de Victor, **Wen-gen** et **Antoine**, qui m'ont permis de bien commencer ma thèse. Et bien évidemment, je ne vous ai pas oubliés : merci beaucoup à **Thomas** et **Yassine**, pour l'ambiance et le temps passé avec vous. Je vous prends au baby-foot quand vous voulez.

Merci aux autres doctorants et postdocs du LPS : **Antoine F**, **Antoine G** et **Antoine C** (je crois que c'est bon au niveau des Antoines), **Flo** bien sûr (on se refera un concert), **Matthieu** (quand tu veux pour une manif), **Greis**, **Malo**, **Jules**, **Alice** et **Alice**, **Hafsa**, **Malar**, **Sara**, **Marion**, **Reda**, **Aravind**... et désolé si j'en ai oublié! Je vous souhaite à tous bon courage pour la suite!

Je passe maintenant au LLB, mon laboratoire d'accueil : j'ai commencé là-bas mon stage de fin de master en avril 2021, et je ne pensais pas en entrant que j'allais avoir autant de mal à quitter cet endroit, 4 ans après.

Dalila (tu mérites ce paragraphe à toi toute seule!) : tu étais là à mon tout premier jour de stage, tu m'as toujours soutenue dans des moments de difficulté (que ce soit au niveau travail ou personnel), tu étais vraiment gentille, et je pense que tu es d'accord pour

dire qu'on s'est bien marrés (on se rappelle de la manip sur AILES ;). Merci beaucoup à toi : au même titre que mes directeurs, tu es une des personnes qui me donnent envie de continuer dans la recherche.

Nicolas (ba ouais mon pote tu t'attendais à quoi ?) : tu m'as toujours bluffé par ta culture scientifique, tes connaissances sur les neutrons, ton franc-parlé et par la facilité de contact que tu as avec les gens, et le respect que tu leur donnes. j'ai appris à avoir un peu plus confiance en moi à tes côtés. Je te remercie encore d'avoir été présent à ma soutenance, et je te promets de m'entraîner sérieusement à la course durant mon postdoc, et on se fait un trail quand je reviens. (et désolé encore de la soirée sur Orsay où tu as dû rentrer à 2 h du mat en vélo !)

Quentin : merci d'avoir été là pour me défoncer durant mes répétitions, pour parler (longuement) de physique et aussi pour nos discussions musique. Avec toi, j'ai eu l'opportunité de faire ma première expérience de RIXS à Grenoble (le dernier jour fut mémorable!), et aussi de pouvoir postuler à un postdoc sur le RIXS. On se fera une soirée techno quand tu passeras sur New York ou quand je rentrerai en France !

Merci beaucoup à l'ensemble de la team NFMQ pour les discussions autour d'un café ou non : **Phillipe**, pour avoir accepté d'être dans mon comité de suivi (et aussi pour les longues discussions scientifiques, politiques et musicales), **Yvan, Françoise, Xavier, Grégory, Arsène, Yuri, Mariano, Isabelle, Paul, Laurence, Richard**. Merci aussi à **Daniel** (on se fait un concert quand je rentre!), **Marion** et **Christiane** du groupe MMB pour leur bienveillance, et au directeur du LLB **Arnaud Desmedt**.

Merci à l'équipe administrative qui a été là pour moi, que ce soit pour les soucis administratifs ou les missions : merci beaucoup à **Olivier**, à **Aurore**, et bien sûr à **Sarah** (j'arrête de t'emmerder avec mes missions, promis!). Merci aussi à l'équipe informatique, **Rémi** et **Gaston**, de m'avoir aidé sur mes problèmes informatiques à la noix.

Je passe maintenant aux thésards et stagiaires qui ont partagé avec moi du temps dans ce labo : merci à toi **Olivier**, partenaire de bureau et de discussions interminables, pour tous les bons moments qu'on a passés (je te promets d'avoir mon permis début 2025!). Merci à **Max** pour les beuveries, et bon courage pour le powerlifting! Merci à **William** pour les moments qu'on a passés en concerts et en festival (le Motok c'était vraiment cool). Merci à **Alfonso** pour les bons moments aux Houches. Merci à **Zorana** pour ta

gentillesse et bienveillance. Et merci à **Mariame, Pierre, Manon, Thomas, Qiang, Ilona**. Bon courage à tous pour la suite !

Pour finir, merci à tous ceux qui ont collaboré avec moi, et aux gens que j'ai rencontrés à travers les voyages, conférences, expériences : **Laura** pour avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse, **Julien** pour ton aide avec la théorie des pyrochlores, **Elsa, Peter, Flavien, Felix, Thibault, Emile, Marie-Bernadette, Ketty...** Si j'ai oublié une personne, je suis vraiment désolé !

Merci aussi aux amis qui m'ont soutenu durant tout ce temps : **Robin, Oscar, Agathe, Alexandre, Toma, Daniel, Noé, Paul, Manon**.

Merci à mes parents (présents depuis le début !) : vous m'avez encouragé à faire ce qui me plaît, et malgré mon caractère casse-pieds, vous m'avez toujours soutenus durant mon cursus universitaire. Si j'ai pu m'épanouir professionnellement, c'est avant tout grâce à vous.

Et pour finir, merci à toi **Mél** (non je ne t'ai pas oublié !) : tu m'as supporté durant cette dernière année, et notamment les dernières semaines avant la soutenance (on s'en souvient), et tu as réussi à m'apaiser. Tu es quelqu'un de solaire. Merci à toi.

Table des matières

Remerciements	3
1 Introduction Générale	11
1.1 Frustration magnétique	11
1.1.1 Concept	11
1.1.2 Géométrie <i>vs</i> interactions	12
1.1.3 Mesure de la frustration	13
1.2 Exemples de réseaux frustrés	13
1.2.1 Liquides de spin quantique	14
1.2.2 Phases de Coulomb	16
1.2.3 Modèle de Shastry-Sutherland	17
1.3 Motivation pour l'étude des systèmes frustrés	18
2 Techniques expérimentales	23
2.1 De l'importance des neutrons	23
2.2 Section efficace de diffusion	25
2.3 Diffusion nucléaire	26
2.3.1 Diffusion cohérente et incohérente	27
2.3.2 Diffusion élastique cohérente nucléaire (loi de Bragg)	28
2.3.3 Diffusion inélastique cohérente nucléaire (phonons)	29
2.4 Diffusion magnétique	29
2.4.1 Diffusion élastique magnétique	32
2.4.2 Diffusion inélastique magnétique	32
2.5 Neutrons polarisés	34
2.6 Les spectromètres 3 axes	37
2.6.1 Le spectromètre IN8	39
2.6.2 Le spectromètre THALES	40
2.7 Les spectromètres temps-de-vol	41
2.7.1 Le spectromètre ARCS	42

2.7.2	Le spectromètre IN5	43
2.8	Autres méthodes expérimentales	44
2.8.1	Méthode de pression hydrostatique	44
2.8.2	Spectroscopie Optique Infrarouge	47
3	Théories et Techniques numériques	51
3.1	Théorie des ondes de spin linéaires	51
3.2	Champ cristallin	52
3.2.1	Définition de la base des états	53
3.2.2	Formulation du Hamiltonien	53
3.2.3	Opérateurs de Stevens	54
3.2.4	Considérations de symétries	55
3.3	Interactions multipolaires	56
3.4	Méthodes numériques	57
3.4.1	Champ moyen	57
3.4.2	Dynamique de spin et approximation de la phase aléatoire RPA	59
3.4.3	Méthode Monte Carlo classique et algorithme de Metropolis-Hasting	64
4	Le système Quasi-1D d'échelles de spins BaFe₂Se₃	71
4.1	Supraconducteurs à base de fer	71
4.2	BaFe ₂ Se ₃ : Structure cristalline et magnétique	74
4.3	Isolant de Mott sélectif en orbitales (OSMI)	77
4.4	Modèle d'Heisenberg	79
4.5	Diffusion inélastique des neutrons sur monocristal	81
4.6	Ondes de Spin et échanges magnétiques	84
4.6.1	Simulations Monte Carlo Classique (CMC)	84
4.6.2	Simulation des ondes de spins et comparaison avec l'expérience	86
4.7	Spectroscopie optique	89
4.7.1	Spectroscopie Infrarouge basse température - haute pression	89
4.7.2	Spectroscopie Raman basse température - haute pression	91
4.8	OSMI vs Heisenberg	92
5	Tb₂Ti₂O₇ : un liquide de spin quantique ?	99
5.1	Réseaux Pyrochlores et oxydes de terres rares	99
5.2	Glace de spin classique	101
5.3	Ions non Kramers et doublet fondamental	104

5.4	Couplages transverses - phases magnétiques	106
5.5	Glace de spin quantique	109
5.6	Tb ₂ Ti ₂ O ₇	109
5.6.1	Physique de l'ion Terbium	109
5.6.2	Diffusion diffuse	110
5.6.3	Dynamique et spectre du composé Tb ₂ Ti ₂ O ₇	111
5.7	Mode excitonique - 1.5 meV	115
5.7.1	Diffusion inélastique des neutrons - Temps de vol	115
5.7.2	Modèle	116
5.7.3	Simulations de champ moyen	118
5.7.4	Comparaisons Simulations vs Expériences	120
5.7.5	Comparaison des champ cristallins	122
5.7.6	Critère de correspondance	124
5.7.7	Discussion	125
5.7.8	Première conclusion	126
5.8	Mode de basse énergie - 0.3 meV	127
5.8.1	Diffusion inélastique des neutrons polarisés - 3 axes	127
5.8.2	Modèle	133
5.8.3	Analyse de symétrie des paramètres d'ordre quadrupolaires	135
5.8.4	Premiers résultats	140
5.8.5	Discussion	143
5.8.6	Seconde conclusion	145
6	Conclusion et perspectives	153
6.1	Conclusion générale	153
6.2	Conclusion et perspectives pour BaFe ₂ S ₃	153
6.3	Conclusion et perspectives pour Tb ₂ Ti ₂ O ₇	155
A	Développement du théorème de Kramers	159
A.1	Développement originel	159
A.2	Développement moderne	161
B	Opérateurs de Stevens	163
C	Couplages dipolaires	165
C.1	Formulation dans les bases locales	165
C.2	Paramètres d'ordres des phases dipolaires magnétiques	165

C.2.1	Γ_3 AIAO	166
C.2.2	Γ_5 AFM	166
C.2.3	Représentations Γ_7 (PC) et Γ_9 (OSI et SFM)	166
C.2.4	Récapitulatif	167
D	Couplages quadrupolaires	169
D.1	Formulation dans les bases locales	169
D.2	Formulation dans la base cartésienne	170
D.3	Interactions électriques entre quadrupoles	172

1 - Introduction Générale

1.1 - Frustration magnétique

La première utilisation du terme de frustration apparaît dans un article de Gérard Toulouse [1], puis de Jacques Villain [2] en 1977, mais on retient aussi que c'est en 1973, sur un tableau, que P.W. Anderson aurait écrit : "Frustration is the name of the game" (Ref. 1 de [3]). Cette phrase résume le concept que nous essaierons d'expliciter dans cette introduction. Nous envisagerons les différents types de frustration, provenant soit de la géométrie du réseau, soit de la compétition entre les interactions magnétiques. Nous donnerons également des exemples de systèmes frustrés connus, et de leur physique originale.

1.1.1 - Concept

Considérons le modèle de Heisenberg décrivant l'interaction entre spins plus proches voisins :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J \sigma_i \sigma_j, \quad (1.1)$$

avec i, j les indices parcourant l'ensemble des sites du réseau, et σ_i représentant le spin au site i . Nous verrons que la dimensionnalité a une importance cruciale. Introduisons maintenant la définition rigoureuse de la frustration. La frustration est l'incapacité d'un système à satisfaire et minimiser simultanément l'énergie de toutes les interactions magnétiques, ce qui peut mener à l'existence de plusieurs états fondamentaux dégénérés (de même énergie).

La Figure 1.1 montre la différence entre un réseau non frustré carré et un réseau frustré triangulaire, considérant le modèle de Heisenberg avec des moments magnétiques de type Ising en interaction antiferromagnétique entre premiers voisins ($J > 0$ selon notre convention). Sur un réseau carré, les moments magnétiques n'ont pas de soucis pour "paver" le réseau. Dans le cas du réseau triangulaire, le premier moment étant orienté vers le haut, celui en bas à gauche va, sous l'effet de l'interaction antiferromagnétique avec son voisin, avoir tendance à s'orienter vers le bas. Quelle sera alors la situation pour le troisième moment ? Le couplage avec le spin situé au sommet du triangle aura tendance à l'orienter vers le bas, tandis que le couplage avec le spin de gauche aura tendance à l'orienter vers le haut : il existe 2 configurations pour ce site, de même énergie, mais qui

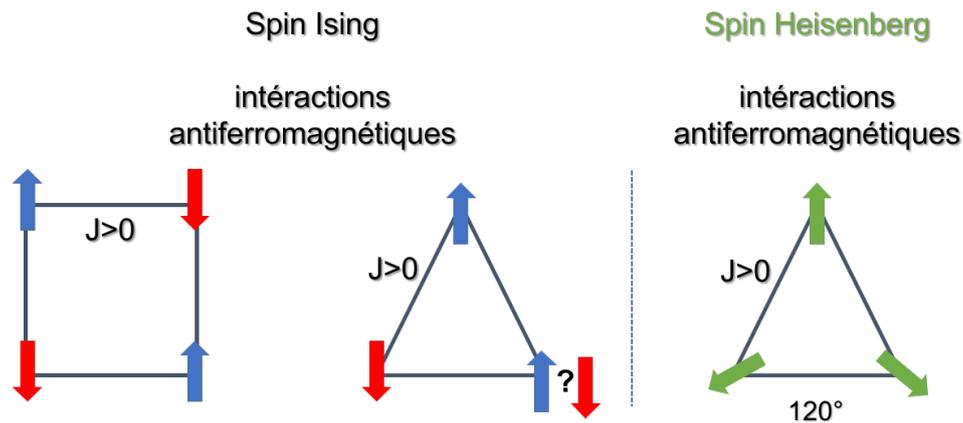


FIGURE 1.1 – Frustration magnétique sur réseau simple. (gauche) Interactions antiferromagnétiques entre moments Ising sur les pavages carré et triangulaire. (droite) interactions antiferromagnétiques entre moments Heisenberg sur un pavage triangulaire.

ne satisfont pas l'une des interactions d'échange : on parle de dégénérescence de l'état fondamental. La nature de l'anisotropie du moment est essentielle dans cet exemple : un spin Ising, ne possédant qu'un seul degré de liberté, sera forcément frustré sur ce type de réseau, alors que des spins Heisenberg (à 3 degrés de liberté) trouvent un compromis avec des orientations relatives à 120° sur le réseau triangulaire, comme cela est illustré à droite sur la Figure 1.1.

1.1.2 - Géométrie *vs* interactions

On distingue ainsi la frustration d'origine géométrique de celle due à la compétition entre interactions. Nous avons pu voir sur la Figure 1.1 le pavage triangulaire de moments Ising avec un seul type d'interaction antiferromagnétique J (la géométrie triangulaire du réseau est un leitmotiv dans les composés frustrés) ; sur la Figure 1.3.a) est représentée une chaîne de moments à 2 interactions antiferromagnétiques : premiers voisins J_1 et seconds voisins J_2 . Sur cette chaîne, c'est le rapport J_1/J_2 qui contraint les spins à adopter telle ou telle configuration pour minimiser l'énergie globale de la chaîne.

Notons l'existence d'une troisième façon de générer de la frustration dans un système, à partir d'une distribution aléatoire des interactions d'échanges, ce qui définit le domaine des "verres de spin" [4]. Celui-ci constitue tout un pan de la physique des systèmes frustrés, et a valu le prix Nobel 2021 au physicien théoricien G. Parisi.

1.1.3 - Mesure de la frustration

La frustration magnétique peut se mesurer à partir de l'entropie du matériau, via des mesures de chaleur spécifique : dans les matériaux magnétiques conventionnels, pour lesquels la dégénérescence de l'état fondamental du système est limitée à un petit nombre d'états reliés entre eux par les symétries, la phase ordonnée à longue portée est compatible avec la troisième loi de la thermodynamique selon laquelle l'entropie d'un système doit être nulle quand la température tend vers 0 K. Si l'on s'intéresse au modèle frustré simple par excellence, le modèle de spin Ising soumis à des interactions antiferromagnétiques sur un réseau triangulaire (Figure 1.2.a) pour lequel on observe une dégénérescence de l'état fondamental, on obtient une valeur finie de l'entropie lorsque la température tend vers 0 : l'entropie à une température donnée est obtenue par la formule de Boltzmann $S = k_B \log \Omega$, où Ω est le nombre de configurations accessibles au système. Puisque dans les systèmes frustrés la dégénérescence est extensive, on tente d'évaluer la frustration du système par le calcul de l'entropie par site. Par triangle (3 sites), on compte 2 états possibles, soit $S \approx 0.23 k_B$. C'est par cette méthode qu'a été mesuré dans $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ une entropie résiduelle à très basse température [5].

1.2 - Exemples de réseaux frustrés

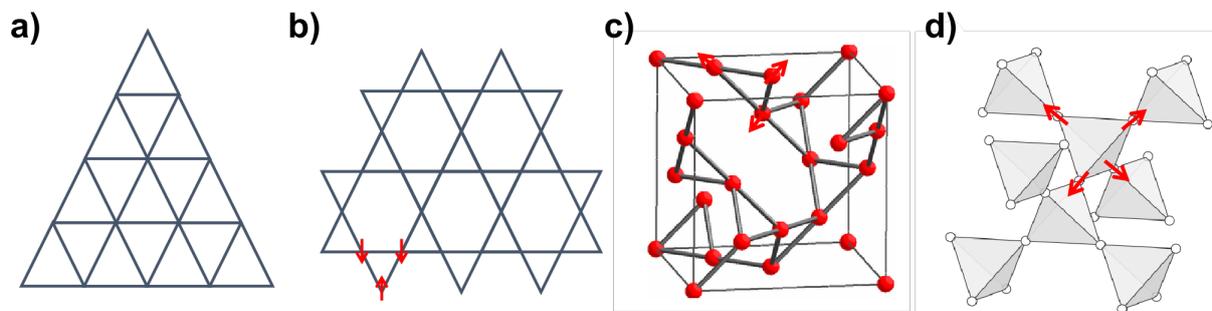


FIGURE 1.2 – Différents types de réseaux frustrés. a) Réseau triangulaire b) Réseau Kagomé c) Réseau hyper-Kagomé d) Réseau pyrochlore

La Figure 1.2 présente plusieurs types de réseaux frustrés géométriques, en dimension 2 et 3 : a) est le pavage triangulaire, décrit dans la partie 1.1.1. b) présente le pavage tri-hexagonal, aussi appelé “Kagomé”, qui est un pavage semi-régulier du plan euclidien, constitué de triangles équilatéraux et d’hexagones. Ce réseau est typique de certains composés comme l’Herbertsmithite ou la Kapellasite [6, 7]. Ensuite viennent les réseaux 3D,

tels que le réseau hyper-Kagomé c), un réseau Kagomé replié sur lui même, présent notamment dans les grenats tels que $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [8, 9], et le réseau 3D pyrochlore d), archétype de la structure 3D frustrée, constitué de 2 structures imbriquées dite “diamants” de tétraèdres joints par leurs sommets, et dont nous reparlerons au chapitre 5.

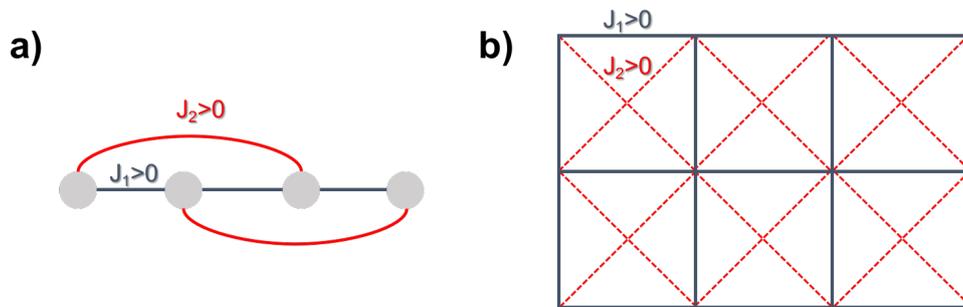


FIGURE 1.3 – a) Interactions antiferromagnétiques entre premiers et seconds voisins sur une chaîne 1D. b) Interactions antiferromagnétiques entre premiers et seconds voisins sur un réseau carré.

La frustration magnétique peut également se manifester du fait de la compétition entre différentes constantes d’échanges. La Figure 1.3 présente 2 types de structures non géométriquement frustrées, qui en présence de deux couplages le deviennent. a) présente une chaîne unidimensionnelle à couplages antiferromagnétiques premiers et seconds voisins, déjà discuté en 1.1.2. b) présente un pavage carré bidimensionnel possédant 2 types d’interactions antiferromagnétiques, l’une suivant les arêtes du carré, l’autre les diagonales. Nous voyons donc qu’un réseau géométrique *a priori* non frustré peut le devenir via la compétition entre les interactions. Un point important à noter dans ces systèmes est la possibilité d’ordonner le système à basse température : contrairement à la géométrie, l’interaction d’échange n’induit pas forcément de configurations locales menant à une dégénérescence extensive du système, ce qui suggère la possibilité au système de s’ordonner à basse température.

Nous allons maintenant décrire 3 exemples de phases induites par la frustration magnétique.

1.2.1 - Liquides de spin quantique

L’un des états singuliers les plus connus pouvant émerger de la frustration magnétique est le “liquide de spin quantique” (QSL) ; la description de cet état étant relativement

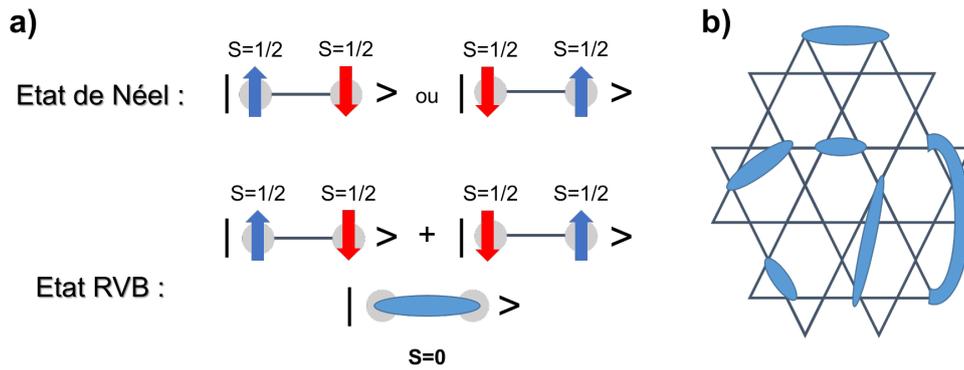


FIGURE 1.4 – a) Comparaison entre un état de Néel et un état RVB. b) Exemple de configurations d'un liquide de spin quantique (QSL) sur un réseau Kagomé. La fonction d'onde du fondamental d'un QSL est représentée par la superposition quantique de toutes les configurations dégénérées.

complexe, nous utiliserons plusieurs revues et articles [10, 11, 12] afin de définir rigoureusement cette notion.

En 1973, P.W. Anderson propose un état fondamental exotique pour décrire les spins interagissant de manière antiferromagnétique sur un réseau triangulaire bidimensionnel. Le modèle utilisé pour décrire cet état est le modèle RVB ou “*Resonating Valence Bound*” (que l'on pourrait traduire par état à liaisons de valence résonnantes), dans lequel deux spins antiparallèles s'apparient pour former un singulet de spin, de spin total $S = 0$. La Figure 1.4.a) montre la différence entre un état de Néel antiferromagnétique conventionnel et un état RVB. En raison de fortes fluctuations quantiques dues à la frustration géométrique, il n'y a pas d'arrangement particulier de ces singulets. D'un point de vue formel, la fonction d'onde de l'état RVB est une superposition linéaire de toutes les configurations possibles des singulets (c.f. Figure 1.4.b pour un exemple de configuration possible sur un réseau Kagomé). Dans ce cas, les spins ne développent pas d'ordre magnétique à longue portée, même à $T = 0$ K à cause des fluctuations de point zéro très fortes. La configuration des spins pour un tel état ressemble à un liquide (il est possible de passer d'un état à l'autre via une symétrie continue). Ce nouvel état quantique est appelé liquide de spin quantique (QSL pour “*Quantum Spin Liquid*”) et présente les caractéristiques suivantes :

- Absence d'ordre magnétique à longue portée ;
- Absence de brisure spontanée de la symétrie de translation et de la symétrie par renversement du temps ;

- Intrication quantique à longue portée ;
- Existence d'excitations de spin fractionnaires [13].

Il existe plusieurs classes de QSL, définies par l'existence ou non d'un gap dans le spectre des excitations [10]. Encore aujourd'hui, l'existence d'un matériau réalisant cette phase est largement débattue au sein de la communauté scientifique [12]. De nombreux matériaux candidats existent, mais bien que les résultats expérimentaux soient prometteurs, l'absence de sonde pour observer l'intrication à grande échelle des fonctions d'ondes est une difficulté majeure pour prouver l'existence de ces états.

D'un point de vue moderne, l'état QSL peut être décrit comme "l'opposé" de l'état supraconducteur à haute température, où la mesure de la supraconductivité est relativement aisée (via des mesures de résistivité), mais le mécanisme est encore incompris ; les QSL sont des états théoriquement bien compris, mais leur observation expérimentale est encore aujourd'hui largement débattue au sein de la communauté des expérimentateurs.

1.2.2 - Phases de Coulomb

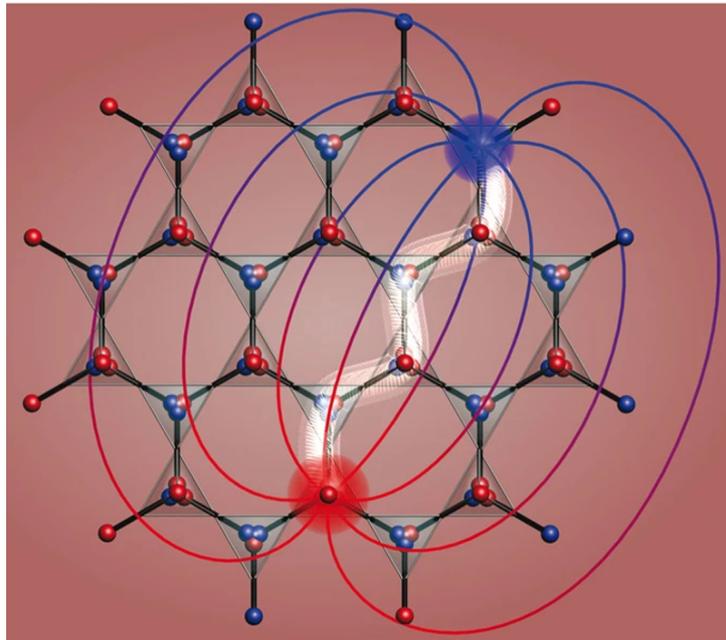


FIGURE 1.5 – Interaction coulombienne magnétique entre 2 monopoles sur un réseau pyrochlore, dans l'approximation du "modèle des haltères". Tiré de [14].

La phase de Coulomb, contrairement à l'état QSL, est clairement observée expérimentalement dans certains systèmes pyrochlores, notamment via l'existence d'une diffusion

diffuse [15, 16]. C'est un état qui ne possède pas d'ordre à longue portée, mais qui est caractérisé par des contraintes locales fortes sur ses moments magnétiques, qui se comportent comme les lignes de flux d'un champ magnétique fictif, de divergence nulle (notion de champ de jauge émergent). Les conditions pour obtenir ces systèmes sont définies dans [17] :

- A chaque variable de spin S_i peut être associé un flux P_i s'étendant le long d'un lien i ;
- Les variables obéissent à des contraintes strictes, de sorte que la somme algébrique des flux est nulle ;
- Le système est dans une phase désordonnée, sans ordre à longue portée.

On peut décrire cette phase comme un "liquide de spin classique". Dans les "glaces de spin", les excitations sont fractionnaires, et appelées "monopoles" (chapitre 5). Elles interagissent via un "potentiel de Coulomb magnétique" en $\frac{1}{r^3}$ [14, 18], comme cela est présenté Figure 1.5.

1.2.3 - Modèle de Shastry-Sutherland

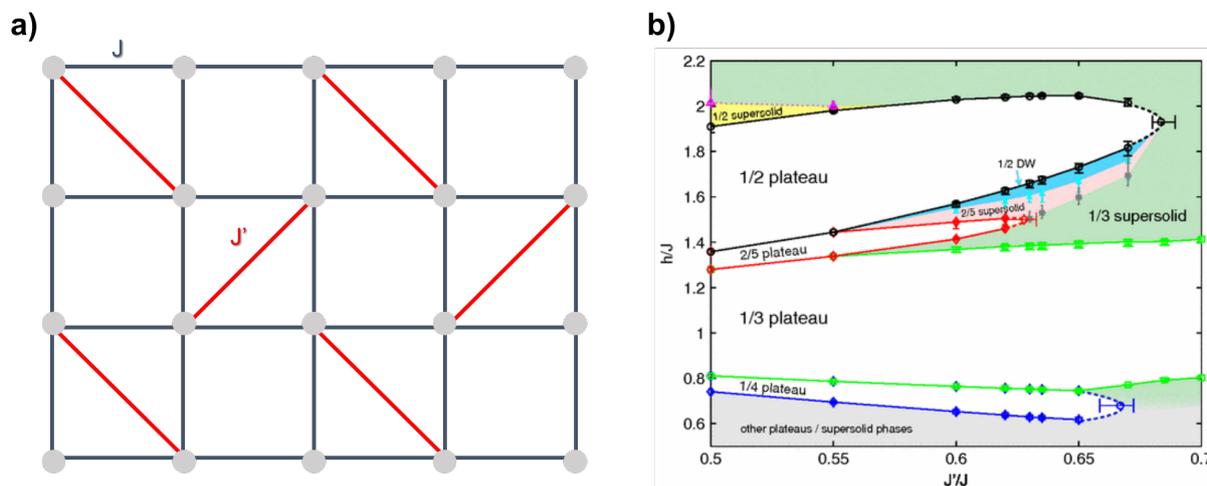


FIGURE 1.6 – a) Réseau de Shastry-Sutherland. b) Diagramme de phase de SCBO du champ vs le rapport des interactions. Tiré de [19].

Un autre modèle connu est le réseau de Shastry-Sutherland, un pavage carré où les interactions antiferromagnétiques entre plus proches voisins sont en compétition avec les

interactions diagonales, 1 carré sur 2, comme représenté Figure 1.6.a). Ce modèle possède des plateaux d'aimantation à des valeurs fractionnaires de la valeur de l'aimantation à saturation [20]. Certains matériaux semblent être une réalisation expérimentale de ce modèle, comme le composé $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ (SCBO) [21], où les ions magnétiques Cu^{2+} , portant un spin $S = 1/2$, s'organisent selon une géométrie orthogonale-dimère sous forme de réseau de Shastry-Sutherland. À basse température, SCBO présente une courbe d'aimantation avec de multiples anomalies, notamment des plateaux ayant des valeurs comprises entre $1/8$ et $1/2$ de l'aimantation à saturation M_s . Le diagramme de phase Figure 1.6.b) représentant le champ en fonction du rapport des couplages antiferromagnétiques J'/J [19], montre la diversité, complexité et richesse de ce système frustré, en présence d'un champ magnétique.

1.3 - Motivation pour l'étude des systèmes frustrés

Dans cette introduction, nous avons expliqué le concept de frustration magnétique. Il est à la base de nombreux modèles décrivant la physique de matériaux aux propriétés magnétiques non conventionnelles. Par ces différents exemples, nous avons pu présenter une partie de la zoologie des systèmes frustrés, qui montrent que ce concept [22], donne lieu dans la nature à une variété de possibilités physiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons d'étudier deux matériaux magnétiques frustrés : le premier est un pnicture à base de fer qui devient supraconducteur sous pression. A pression ambiante, les échanges magnétiques frustrés sont à l'origine d'un ordre non conventionnel en blocs, que nous expliciterons au chapitre 4. Le second est un composé de structure pyrochlore, présentée Figure 1.2.d), et qui développe un état liquide de spin très particulier (c.f. section 5.6).

Nous avons étudié ces deux systèmes magnétiques à partir des mêmes techniques expérimentales, et de modèles et techniques numériques similaires. Ces deux matériaux, relativement différents par leur physique, ont pour trait commun la frustration magnétique. Les résultats de cette thèse sont présentés et scindés en quatre parties : le chapitre 2 est consacré aux techniques expérimentales utilisées, principalement la diffusion des neutrons. Nous décrivons le principe, puis les différents types de spectromètres utilisés dans ce travail. Nous décrivons aussi brièvement les autres techniques expérimentales. Le chapitre 3 est consacré aux théories - le modèle des ondes de spin linéaire, théorie du champ cristallin et développements multipolaires - et aux techniques numériques utilisées,

notamment le champ moyen, le Monte Carlo Classique et la méthode de la RPA. Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés aux résultats obtenus sur chacun des matériaux, le chapitre 4 sur le pnicture BaFe_2Se_3 et le chapitre 5 sur le pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Bibliographie

- [1] G. Toulouse, J. Vannimenus, and J.M. Maillard. Spin glasses and roughening transition. *Journal de Physique Lettres*, 38(22) :459–461, 1977.
- [2] J. Villain. Two-level systems in a spin-glass model. i. general formalism and two-dimensional model. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(23) :4793, 1977.
- [3] P. Chandra, P. Coleman, and I. Ritchey. The anisotropic kagome antiferromagnet : a topological spin glass? *Journal de Physique I*, 3(2) :591–610, 1993.
- [4] M. Mézard, G. Parisi, and M.A. Virasoro. *Spin glass theory and beyond : An Introduction to the Replica Method and Its Applications*, volume 9. World Scientific Publishing Company, 1987.
- [5] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, and B.S. Shastry. Zero-point entropy in spin ice. *Nature*, 399(6734) :333–335, 1999.
- [6] T. Han, J.S. Helton, S. Chu, D.G. Nocera, J.A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y.S. Lee. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet. *Nature*, 492(7429) :406–410, 2012.
- [7] M.R. Norman. Colloquium : Herbertsmithite and the search for the quantum spin liquid. *Reviews of Modern Physics*, 88(4) :041002, 2016.
- [8] G. Chen and L. Balents. Spin-orbit effects in $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$: a hyper-kagomé lattice antiferromagnet. *Physical Review B*, 78(9) :094403, 2008.
- [9] I.A. Kibalin, F. Damay, X. Fabrèges, A. Gukassov, and S. Petit. Competing interactions in dysprosium garnets and generalized magnetic phase diagram of $S = 1/2$ spins on a hyperkagomé network. *Physical Review Research*, 2(3) :033509, 2020.
- [10] L. Savary and L. Balents. Quantum spin liquids : a review. *Reports on Progress in Physics*, 80(1) :016502, 2016.
- [11] J. Wen, S. Yu, S. Li, W. Yu, and J. Li. Experimental identification of quantum spin liquids. *npj Quantum Materials*, 4(1) :12, 2019.
- [12] C. Broholm, R.J. Cava, S.A. Kivelson, D.G. Nocera, M.R. Norman, and T. Senthil. Quantum spin liquids. *Science*, 367(6475), 2020.

- [13] C. Castelnovo, R. Moessner, and S.L. Sondhi. Spin ice, fractionalization, and topological order. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 3(1) :35–55, 2012.
- [14] C. Castelnovo, R. Moessner, and S.L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451(7174) :42–45, 2008.
- [15] T. Fennell, P.P. Deen, A.R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R.J. Aldus, D.F. McMorrow, and S.T. Bramwell. Magnetic coulomb phase in the spin ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Science*, 326(5951) :415–417, 2009.
- [16] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, H. Mutka, J. Ollivier, M. Ruminy, U. Stuhr, O. Zaharko, L. Bovo, A. Cervellino, et al. Magnetoelastic excitations in the pyrochlore spin liquid $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 112(1) :017203, 2014.
- [17] C. L. Henley. The “coulomb phase” in frustrated systems. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1 :179, 2010.
- [18] L.D.C. Jaubert, J.T. Chalker, P.C.W. Holdsworth, and R. Moessner. Three-dimensional kasteleyn transition : Spin ice in a [100] field. *Physical Review Letters*, 100(6) :067207, 2008.
- [19] Y.H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S.R. Manmana, G.R. Foltin, K.P. Schmidt, and F. Mila. Magnetization of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ in ultrahigh magnetic fields up to 118 T. *Physical Review Letters*, 111(13) :137204, 2013.
- [20] T. Nomura, P. Corboz, A. Miyata, S. Zherlitsyn, Y. Ishii, Y. Kohama, Y.H. Matsuda, A. Ikeda, C. Zhong, H. Kageyama, et al. Unveiling new quantum phases in the shastry-sutherland compound $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ up to the saturation magnetic field. *Nature Communications*, 14(1) :3769, 2023.
- [21] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, and Y. Ueda. Exact dimer ground state and quantized magnetization plateaus in the two-dimensional spin system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. *Physical Review Letters*, 82(15) :3168, 1999.
- [22] J. Sadoc and R. Mosseri. *Geometrical frustration*. 1999.

2 - Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées durant ce travail. La première section est consacrée à la diffusion des neutrons, principale technique expérimentale utilisée au cours de cette thèse : nous revenons sur les principes de base, tels que les formules des sections efficaces des diffusions nucléaires et magnétiques. Nous décrivons aussi le principe des neutrons polarisés, puis nous décrivons les différents types de spectromètres utilisés. Finalement, nous discutons brièvement des autres méthodes expérimentales utilisées, telle que la méthode de la cellule à enclumes de diamant pour les expériences sous pression, appliquée notamment à la spectroscopie optique infrarouge. Chaque partie est également accompagnée de références permettant d'aller plus en profondeur.

2.1 - De l'importance des neutrons



FIGURE 2.1 – Pile-piscine de l'Institut Laue Langevin (ILL), Grenoble

C'est durant une expérience en 1932 que James Chadwick, bombardant du béryllium avec des particules d'hélium, détecte une radiation inconnue qui éjecte des protons du noyau. Il en conclut que ce rayonnement est formé par des particules de masse approximativement égale à celle du proton mais sans charge électrique : les neutrons. Cette

Grandeur physique	neutron	électron	photon
Masse	$m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	0
Charge	0	$-e = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	0
Spin	$\sigma = 1/2$	$\sigma = 1/2$	$\sigma = 1$
Classification	fermion	fermion	boson

TABLE 2.1 – Propriétés physiques des neutrons, électrons et photons

découverte lui valut le prix Nobel en 1935.

Le neutron est une particule constituante des noyaux, de spin $1/2$, ayant quasiment la même masse que le proton mais ne possédant pas de charge. Le tableau 2.1 compare les propriétés des neutrons à celle des électrons et des photons. Du fait de l'absence de charge, le neutron interagit avec la matière via deux types de mécanismes : premièrement, le neutron peut interagir avec le noyau atomique via l'interaction forte. Deuxièmement, le neutron possède un moment magnétique intrinsèque qui s'écrit $\vec{\mu}_n = -\gamma\mu_N\vec{\sigma}$, et où $\gamma = 1.913$ est le rapport gyromagnétique du neutron, μ_N le magnéton nucléaire et $\sigma = 1/2$ est la valeur du spin du neutron. Ce moment intrinsèque interagit avec la distribution des champs magnétiques microscopiques présents au sein de la matière (et créés par le moment magnétique individuel des électrons non appariés), via l'interaction dipolaire magnétique.

Le neutron est une sonde caractérisée par une grande longueur de pénétration, ce qui en fait un outil de choix quant à l'étude de la physique des matériaux en volume. En effet, l'interaction neutron - matière est très faible, de sorte que l'approximation de Born au premier ordre, qui décrit les neutrons comme des ondes planes, est presque toujours adéquate.

Etant une particule massive, la longueur d'onde de de Broglie d'un neutron s'écrit comme $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m_n E}}$ avec h la constante de Planck, m_n la masse du neutron et E son énergie. A température ambiante (300 K), c'est à dire à une énergie typique $E = k_B T \approx 30 \text{ meV}$, la longueur d'onde de de Broglie est égale à 3Å , soit de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique typique dans les cristaux. Il est donc possible de faire diffracter un faisceau de neutrons par le réseau cristallin.

On distingue trois types de neutrons, en fonction de leur vitesse ou de leur énergie : froids, thermiques et chauds. Ces différents types permettent de sonder les excitations

de la matière à différentes échelles. Dans le cas du magnétisme, l'échelle d'énergie des excitations étudiées peut varier d'une fraction de meV à une centaine de meV. Les neutrons froids et thermiques sont adaptés à cette gamme d'énergie, et l'interaction entre le faisceau de neutrons et l'excitation peut être mesurée via le transfert d'énergie entre le neutron et la matière.

Dans les prochains chapitres, nous introduisons les bases des outils théoriques développés au cours du XX^e siècle pour étudier la matière à l'aide de la diffusion neutronique.

2.2 - Section efficace de diffusion

Dans cette section, nous introduisons la notion de section efficace de diffusion, à la base de toute mesure neutronique, quel que soit le processus, élastique ou inélastique. Au cours d'une expérience de diffusion, le neutron incident, de vecteur d'onde incident \vec{k}_i , d'énergie incidente E_i et de spin σ_i , arrivant sur un échantillon dans un état λ est diffusé par celui-ci dans un angle solide $d\Omega$, et acquiert un vecteur d'onde final \vec{k}_f , une énergie finale E_f et un spin σ_f . Le système passe dans un état λ' . Nous définissons le vecteur de diffusion comme la différence $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. la conservation de l'énergie impose $E_i + E_\lambda = E_f + E_{\lambda'}$ et nous définissons le transfert d'énergie comme $\Delta E = \hbar\omega = E_i - E_f = -(E_{\lambda'} - E_\lambda)$, l'énergie étant reliée à la longueur d'onde par la formule $E = \frac{\hbar^2}{2m_n\lambda^2}$, m_n étant la masse du neutron. En diffusant sur la cible, celui-ci peut transférer au système une impulsion $\hbar\vec{Q}$ et une énergie $\hbar\omega$.

Lorsque l'on s'intéresse à la diffusion d'un neutron sur un ensemble de noyaux atomiques, appelé système diffuseur, la section efficace de diffusion représente l'ensemble des processus permettant de passer de l'état λ à λ' tandis que le neutron passe de l'état (\vec{k}_i, σ_i) à l'état (\vec{k}_f, σ_f) . Elle est obtenue à partir de la règle d'or de Fermi et dans l'approximation de Born [1] :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda\sigma_i \rightarrow \lambda'\sigma_f}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_f, \sigma_f, \lambda' | V | \vec{k}_i, \sigma_i, \lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_\lambda + E_i - E_f), \quad (2.1)$$

avec V le potentiel d'interaction. Cette équation traduit le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide Ω avec une énergie comprise entre les énergies E_f et $E_f + dE_f$. Le potentiel prend plusieurs formes, dépendant de la nature de l'interaction avec le système

diffuseur. La section efficace de diffusion totale est la somme des sections efficaces sur l'ensemble des états initiaux (σ_i, λ) et finaux (σ_f, λ') , où p_{σ_i} et p_{λ} représentent les probabilités des différents états initiaux possibles :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \sum_{\sigma_i, \sigma_f} \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\sigma_i} p_{\lambda} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda\sigma_i \rightarrow \lambda'\sigma_f}. \quad (2.2)$$

Pour terminer ce paragraphe, il est intéressant de présenter la section efficace de diffusion comme la somme des contributions nucléaires et magnétiques, que nous allons décrire dans les prochaines sections :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) (\vec{Q}, \omega) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)^N (\vec{Q}, \omega) + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)^M (\vec{Q}, \omega). \quad (2.3)$$

2.3 - Diffusion nucléaire

Dans cette partie nous ne considérons pas le spin du neutron. La diffusion des neutrons par les noyaux se fait via l'interaction forte. Le potentiel d'interaction V entre le neutron et le système diffuseur peut se décomposer comme la somme de potentiels d'interaction avec chacun des noyaux de la façon suivante :

$$V(\vec{r}) = \sum_j V_j(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (2.4)$$

avec \vec{r} la position du neutron et \vec{R}_j la position du noyau j . Pour modéliser ce potentiel, nous utilisons le pseudo-potential de Fermi [1] :

$$V_j(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j). \quad (2.5)$$

La constante b_j représente la longueur de diffusion associée au noyau j . Ces longueurs sont dépendantes de l'isotope considéré et du moment cinétique nucléaire, son amplitude caractérise la force de l'interaction du neutron avec le noyau cible. La section efficace de diffusion nucléaire s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)^N (\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{j'}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.6)$$

où la moyenne $\langle \dots \rangle$ s'effectue sur l'ensemble des états λ à la température T . Le facteur de structure nucléaire, dépendant de la longueur de diffusion et de la position de chaque

noyau, s'écrit :

$$N(\vec{Q}, t) = \sum_j b_j e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)}, \quad (2.7)$$

et il est alors possible de réécrire l'équation 2.6 sous une notation compacte :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)^N (\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.8)$$

avec \dagger définissant le complexe conjugué.

2.3.1 - Diffusion cohérente et incohérente

Nous pouvons en fait décomposer cette section efficace comme la somme de 2 termes :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)^N = \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}}^N + \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{inc}}^N \quad (2.9)$$

pour tenir compte du désordre isotopique au sein du matériau et par conséquent de la distribution des valeurs des longueurs de diffusion.

- Le terme de diffusion incohérente correspond aux écarts à la valeur moyenne. Il caractérise le désordre moyen des longueurs de diffusion.
- Le terme de diffusion cohérente correspond aux situations où on peut considérer que chaque noyau du système diffuseur a une longueur de diffusion moyenne \bar{b}_j . Dans ces conditions,

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}}^N (\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.10)$$

avec

$$N(\vec{Q}, t) = \sum_j \bar{b}_j e^{i \vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)}. \quad (2.11)$$

L'une des difficultés provient de la présence du produit de 2 exponentielles

$$e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)},$$

que l'on souhaite, pour des raisons pratiques, transformer en l'exponentielle d'une somme d'opérateurs, de la forme : $e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0) + i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)}$. Cette transformation est possible, en écrivant $R_j(t) = R_j^{(0)} + \vec{u}_j(t)$ où $R_j^{(0)}$ est la position d'équilibre indépendante du temps et $\vec{u}_j(t)$ est le vecteur déplacement calculé dans le cadre de déplacements

harmoniques (phonons). Nous pouvons alors dériver la section efficace de diffusion cohérente d'un cristal en posant $U_j = -i\vec{Q} \cdot \vec{u}_j(0)$ et $V_j = i\vec{Q} \cdot \vec{u}_j(t)$:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}}^{\text{N}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} e^{i\vec{Q} \cdot (-\vec{R}_j^{(0)} + \vec{R}_{j'}^{(0)})} e^{\langle U_j \rangle^2/2 + \langle V_{j'} \rangle^2/2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\langle U_j V_{j'} \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (2.12)$$

2.3.2 - Diffusion élastique cohérente nucléaire (loi de Bragg)

Considérons le cas de la diffusion élastique, c'est à dire sans transfert d'énergie sur la cible, soit $\hbar\omega = E_i - E_f = -(E_\lambda - E_{\lambda'}) = 0$. En développant l'exponentielle $e^{\langle UV \rangle}$ à l'ordre 0, la section efficace élastique cohérente s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{el,N}}(\vec{Q}) = N_{\text{cell}} \frac{(2\pi)^3}{V_o} \sum_{\vec{r}} |N(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}), \quad (2.13)$$

avec

$$N(\vec{Q}) = \sum_j \bar{b}_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} e^{-W_j(\vec{Q})}, \quad (2.14)$$

qui représente le facteur de structure nucléaire d'une maille. $W_j(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_j)^2 \rangle$ est le facteur de Debye-Waller, représentant l'agitation thermique de l'atome j . N_{cell} et V_o représentent respectivement le nombre de cellules unités et le volume d'une cellule dans l'espace réciproque. \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque : la fonction δ de Dirac de l'équation 2.13 traduit la condition de Bragg d'une réflexion. Le développement pour retrouver la forme classique de la loi de Bragg est décrit dans [1]. Comme la diffusion est élastique,

$$\vec{Q}^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2k_i^2 \cos(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \quad (2.15)$$

$$\vec{Q}^2 = 2k_i^2(1 - \cos 2\theta), \quad (2.16)$$

$$\vec{Q}^2 = 4k_i^2 \sin^2 \theta. \quad (2.17)$$

Avec $|\vec{Q}| = 2\pi/d$ (d étant la distance inter-réticulaire), on retrouve la loi de Bragg :

$$\frac{2\pi}{d} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.18)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.19)$$

2.3.3 - Diffusion inélastique cohérente nucléaire (phonons)

Dans le cas de la diffusion inélastique, le transfert d'énergie avec la cible est non nul, $\hbar\omega$ pouvant être positif et ainsi apporter de l'énergie au système (processus de création) ou négatif (processus d'annihilation). En développant l'exponentielle $e^{\langle UV \rangle}$ à l'ordre 1, et donc dans le cas simple du processus de diffusion à 1 phonon d'énergie $\omega_s(\vec{q})$, la section de diffusion inélastique cohérente s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}}^{\text{inel}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{V_o} \sum_{\vec{G}} \sum_s |F_s(\vec{Q})|^2 S_s(\vec{q}, \omega) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G}), \quad (2.20)$$

où :

$$S_s(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\omega_s(\vec{q})} [1 + n_B(\omega_s, T)] \delta(\omega - \omega_s(\vec{q})) + n_B(\omega_s, T) \delta(\omega + \omega_s(\vec{q})), \quad (2.21)$$

$$F_s(\vec{Q}) = \sum_j \frac{1}{\sqrt{M_j}} \bar{b}_j [\vec{Q} \cdot \vec{e}_j^s(\vec{q})] e^{-W_j(\vec{Q})} e^{i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j}, \quad (2.22)$$

où \vec{G} représente un vecteur du réseau réciproque, $\vec{e}_j^s(\vec{q})$ est le vecteur polarisation du phonon et M_j la masse du noyau situé à la position j . $F_s(\vec{Q})$ représente le facteur de structure du phonon s .

Deux points sont à souligner : la section efficace est proportionnelle au carré du module de $F_s(\vec{Q})$, et donc au carré de \vec{Q} ; elle est inversement proportionnelle à l'énergie du phonon mesuré. Autrement dit, les processus à 1 phonon sont plus facilement mesurables à grand $|\vec{Q}|$ et plus difficilement mesurables pour des énergies élevées. De plus, le processus de création $\delta(\omega - \omega_j)$ est pondéré par le facteur $1 + n_B(\omega_s, T)$. Dans cette formule, $n_B(\omega_s, T) = (e^{\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}} - 1)^{-1}$ désigne la statistique de Bose. Le processus d'annihilation $\delta(\omega + \omega_s)$ est pondéré par $n_B(\omega_s, T)$. Cette différence de pondération entre dans les deux types de processus traduit le principe de la balance détaillée et correspond physiquement à une asymétrie dans le peuplement des états excités à une température donnée.

2.4 - Diffusion magnétique

Le neutron est aussi sensible au cortège électronique entourant les noyaux via son spin : celui-ci subit l'interaction dipolaire entre son moment magnétique de spin et les moments magnétiques des électrons non-appariés produisant un champ magnétique autour

des noyaux. Rappelons que le moment magnétique de spin du neutron s'écrit $\vec{\mu}_n = -\gamma\mu_N\vec{\sigma}$, où $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n}$, m_n et $\vec{\sigma}$ sont respectivement la masse et le spin du neutron, et γ est le rapport gyromagnétique du neutron et vaut 1.913. Le moment magnétique de spin de l'électron vaut quant à lui $\vec{\mu}_e = -2\mu_B\vec{s}$, où $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr et \vec{s} , le spin de l'électron, vaut 1/2.

Il est possible de formaliser le potentiel d'interaction magnétique V en tenant compte d'une part du champ magnétique créé par le spin d'un électron B_S , et d'autre part du champ magnétique créé par le mouvement de cet électron sur son orbite B_L :

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B}_e = -\vec{\mu}_n \cdot (\vec{B}_S + \vec{B}_L) \\ &= -\vec{\mu}_n \cdot \sum_i \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\text{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_e \times (\vec{r} - \vec{R}_i)}{(\vec{r} - \vec{R}_i)^3} \right) - \frac{2\mu_B \vec{p}_i \times (\vec{r} - \vec{R}_i)}{\hbar (\vec{r} - \vec{R}_i)^3} \right), \end{aligned} \quad (2.23)$$

où la somme s'effectue sur l'ensemble des électrons non appariés, \vec{R}_i représente la position de l'électron i , et \vec{p}_i sa quantité de mouvement. En présence d'un champ extérieur, il faut rajouter un terme supplémentaire B_{ext} afin d'obtenir le potentiel d'interaction total. Nous pouvons maintenant dériver la contribution magnétique à la section efficace de diffusion, en injectant le potentiel d'interaction électronique dans l'équation 2.1 :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)^M(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{p^2}{2\pi\hbar} \sum_{j,j'} f_{j'}(\vec{Q}) f_j(\vec{Q}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{m}_{\perp}^{j'}(0) \vec{m}_{\perp}^j(t) \rangle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j(t) - \vec{R}_{j'}(0))} e^{-i\omega t} dt, \quad (2.24)$$

où

$$\begin{aligned} p &= 4\pi \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right) \gamma\mu_N 2\mu_B \frac{\mu_0}{4\pi} = 4\pi \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \gamma \frac{e\hbar}{2m_n} 2 \frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \\ &= \gamma \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = \gamma r_0 = 0.2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

r_0 est le rayon classique de l'électron. $f_j(\vec{Q})$ désigne le facteur de forme magnétique du site j , dépendant de \vec{Q} , et où la moyenne $\langle \dots \rangle$ s'effectue sur l'ensemble des états λ et des spins σ_i à la température T .

La quantité \vec{m}_{\perp}^j représente la composante du moment magnétique de l'atome j projeté dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion : cette quantité apparaît naturellement lorsque l'on développe l'élément de matrice $\langle \vec{k}_f, \sigma_f | V | \vec{k}_i, \sigma_i \rangle$. L'équation 2.24 peut se réécrire, comme pour l'équation 2.6, sous une forme plus compacte :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^M(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{M}_\perp^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.26)$$

avec \vec{M}_\perp le vecteur interaction magnétique, qui représente la projection du facteur de structure magnétique \vec{M} dans le plan perpendiculaire à \vec{Q} ; ce vecteur dépend du facteur de forme magnétique :

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}, t) = p \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{m}_\perp^j(t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad (2.27)$$

La représentation géométrique de ce vecteur est expliquée au chapitre A.3.2 de [2]. Le facteur de forme magnétique pour un ion libre est obtenu par la formule suivante, pour de faibles valeurs de $|\vec{Q}|$ et dans l'approximation dipolaire [3] :

$$f_j(Q) = (L + 2S) \langle j_0(Q) \rangle + L \langle j_2(Q) \rangle \quad (2.28)$$

$$\langle j_0(Q) \rangle = Ae^{-aQ^2} + Be^{-bQ^2} + Ce^{-cQ^2} + D \quad (2.29)$$

$$\langle j_2(Q) \rangle = (Ae^{-aQ^2} + Be^{-bQ^2} + Ce^{-cQ^2} + D)Q^2 \quad (2.30)$$

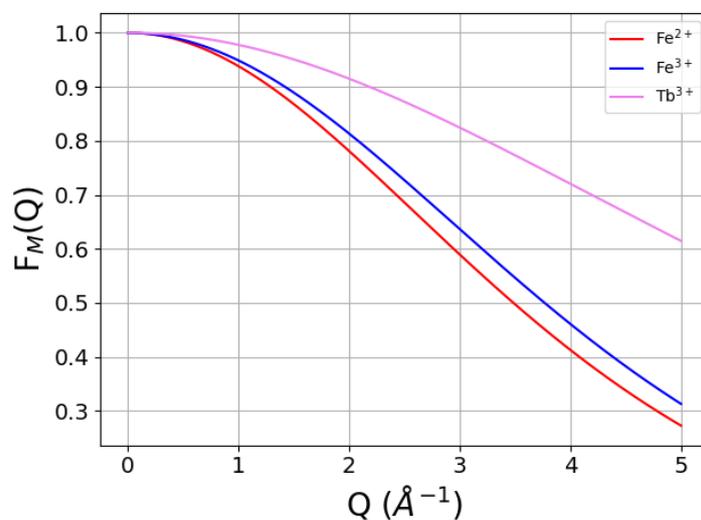


FIGURE 2.2 – Facteur de forme magnétique des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Tb^{3+} .

Les coefficients sont dépendants de l'atome et de son degré d'ionisation : dans le cas du Fer, Fe^{2+} et Fe^{3+} possèdent des coefficients différents, qui mèneront à des facteurs de forme légèrement différents. Lorsque le module du vecteur de diffusion augmente, ce facteur diminue, ce qui implique que l'intensité magnétique est plus importante pour de

petites valeurs de $|\vec{Q}|$. La Figure 2.2 illustre les différents facteurs de forme pour Fe^{2+} , Fe^{3+} et Tb^{3+} .

2.4.1 - Diffusion élastique magnétique

De la même manière que pour la diffusion nucléaire, la section efficace élastique magnétique s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{el,M}}(\vec{Q}) = N_{\text{cell}} \frac{(2\pi)^3}{V_o} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{\tau}_M} |\vec{M}_{\perp}(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G} - \vec{\tau}_M), \quad (2.31)$$

où $\vec{M}_{\perp}(\vec{Q})$ représente la projection du facteur de structure dans le plan orthogonal au vecteur de diffusion :

$$\vec{M}_{\perp}(\vec{Q} = \vec{G} + \vec{\tau}_M) = p \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{m}_{\perp}^j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} e^{-W_j}. \quad (2.32)$$

Ici le vecteur \vec{G} est le vecteur de propagation de la structure nucléaire, traduisant la périodicité du réseau réciproque, tandis que $\vec{\tau}_M$ représente le vecteur de propagation traduisant la périodicité de la structure magnétique par rapport à la structure nucléaire. $\vec{\tau}_M$ est communément appelé vecteur de propagation magnétique. Prenons les 2 exemples simples de structures ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) dans un réseau cubique Figure 2.3 : pour le cas FM, les structures nucléaires et magnétiques sont confondues, ainsi $\vec{\tau}_M = \vec{0}$. Pour le cas AFM, $\vec{\tau}_M = (1/2, 0, 0)$, c'est-à-dire que la périodicité de la structure magnétique équivaut à 2 mailles nucléaires suivant l'axe \vec{a} (il faut 2 noeuds pour retrouver le motif magnétique). Les pics de Bragg associés seront positionnés en $\pm \vec{\tau}_M$ des pics de Bragg nucléaires.

2.4.2 - Diffusion inélastique magnétique

En utilisant le facteur de Landé g , on peut écrire le moment magnétique en fonction du spin : $\vec{m}^{i,\ell} = g \mu_B \vec{S}^{i,\ell}$, de sorte que la section de diffusion inélastique magnétique s'écrit :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{\text{inel,M}}(\vec{Q}, \omega) &= (g p \mu_B)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,j} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i(0) - \vec{R}_j(0))} \sum_{l,l'} f_l(\vec{Q}) f_{l'}^{\dagger}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_{l'})} e^{-W_i - W_{l'}} \\ &\times \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle \vec{S}_{\perp}^{i,l} \cdot \vec{S}_{\perp}^{j,l'}(t) \rangle e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (2.33)$$

et fait apparaître la transformée de Fourier dans l'espace et le temps de la fonction de corrélation de spin $\langle \vec{S}_{\perp}^{i,l} \cdot \vec{S}_{\perp}^{j,l'}(t) \rangle$. Le facteur de balance détaillée est implicitement présent

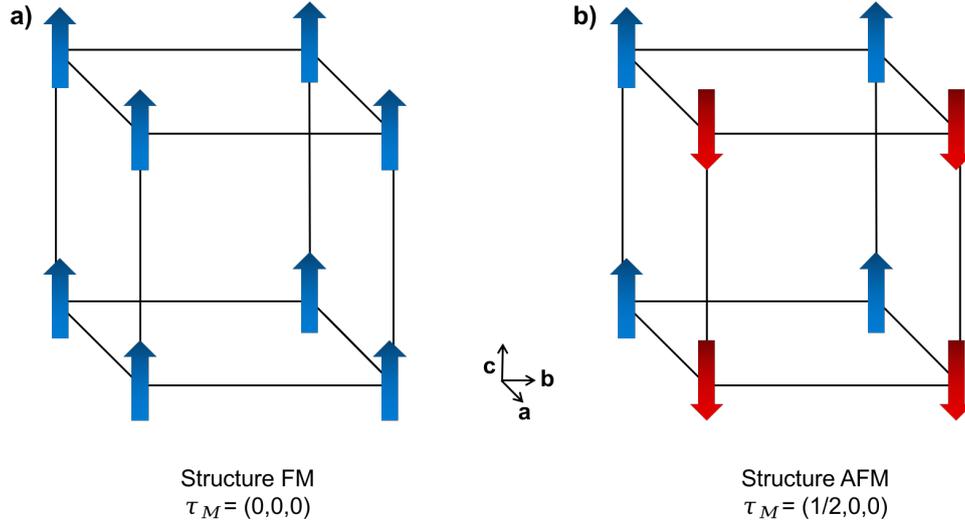


FIGURE 2.3 – a) Structure Ferromagnétique de périodicité $\vec{\tau}_M = (0,0,0)$ b) Structure Antiferromagnétique de périodicité $\vec{\tau}_M = (1/2,0,0)$.

ici via le théorème de fluctuation-dissipation, qui permet de relier la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique à la fonction de diffusion. Comme pour les processus nucléaires, les processus magnétiques sont soumis aux mêmes contraintes thermodynamiques.

Pour finir, il peut être intéressant de présenter la section efficace pour un type de processus particulier, celui d'une onde de spin (ou magnon) d'énergie $\omega_s(\vec{q})$; si on suppose que la composante ordonnée des spins est dans la direction z , la section efficace magnétique se réécrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)^{SW}(\vec{Q}, \omega) = (gp\mu_B)^2 \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3 S}{V_o} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{Q}_z^2}{\tilde{Q}^2} \right) e^{-2W} |f(\vec{Q})|^2 \sum_{s,G} \delta(\vec{Q} - \vec{G} - \vec{q}) [(1 + n_B(\omega_j, T))\delta(\omega - \omega_s) + n_B(\omega_s, T)\delta(\omega + \omega_s)] \quad (2.34)$$

où $|f(\vec{Q})|^2$ est le facteur de forme magnétique. Le terme $S(1 + \frac{\tilde{Q}_z^2}{\tilde{Q}^2})$, avec $\tilde{Q} = \frac{\vec{Q}}{Q}$, traduit le fait que les neutrons sont sensibles aux fluctuations des composantes de spin perpendiculaires au vecteur de diffusion. Pour l'onde de spin, les fluctuations sont dans le plan perpendiculaire à l'axe z , et la section efficace est donc maximale si \vec{Q} est le long de z . La diffusion élastique, quant à elle, apparaît avec le facteur $S^2(1 - \frac{\tilde{Q}_z^2}{\tilde{Q}^2})$; elle est maximale lorsque \vec{Q} est perpendiculaire à z . $n_B(\omega_j, T)$ désigne encore une fois la statistique de Bose ;

de même que pour les phonons, le processus $\delta(\omega - \omega_s)$ correspondant à la création d'un magnon est pondéré par $1 + n_B(\omega_j, T)$ tandis que le processus $\delta(\omega + \omega_s)$ d'annihilation d'un magnon est pondéré par $n_B(\omega_j, T)$.

2.5 - Neutrons polarisés

La section efficace des neutrons dépend aussi de la direction du spin des neutrons par rapport à \vec{Q} . Etre capable de contrôler cette direction du spin (on parle de “polarisation”) peut donc fournir des informations supplémentaires sur l'état du système, et permettre en particulier de séparer les contributions nucléaires des contributions magnétiques.

Le principe est le suivant : le faisceau de neutrons incident est préalablement polarisé dans une direction précise, qu'on notera $\vec{\sigma}$ dans tout le chapitre, par exemple par un monochromateur Heusler placé dans un champ magnétique permanent, dans un état $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$, et qui sera maintenu par des champs “guides”. Puis, on modifie cette direction pour l'amener dans une direction particulière par rapport au vecteur \vec{Q} . La polarisation sortante du neutron donne des indications sur les processus en jeu, selon que le spin du neutron a été retourné ou non : nous parlerons de canaux Spin Flip (SF) et non Spin Flip (NSF), et nous décrirons leurs contributions juste après. Il existe plusieurs dispositifs permettant d'amener le spin des neutrons incidents dans une direction voulue, notamment grâce à un ensemble de bobines de Helmholtz, ainsi que grâce aux dispositifs μ PAD et CRYOPAD. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le système CRYOPAD, qui permet d'isoler la chambre échantillon de tout champ externe grâce à un dispositif à base d'enroulements supraconducteurs. Les caractéristiques de CRYOPAD sont bien expliquées dans le chapitre 3 de [2]. L'analyse de polarisation nécessite d'utiliser en outre des flippers et un analyseur Heusler.

Lors d'une expérience de neutrons polarisés, l'usage veut qu'on utilise un repère particulier, défini par un axe x parallèle au vecteur de diffusion \vec{Q} , un axe y dans le plan de diffusion mais perpendiculaire à \vec{Q} et un axe z comme l'axe vertical et perpendiculaire au plan de diffusion.

On distingue différents processus qui correspondent à différentes polarisations incidentes et diffusées, selon x , y et z . Le tableau 2.2 résume les différents termes accessibles, en fonction de la polarisation incidente $\vec{\sigma}_i$ et finale $\vec{\sigma}_f$.

Polarisation	σ_i^x	σ_i^y	σ_i^z
σ_f^x	σ_{xx}	σ_{yx}	σ_{zx}
σ_f^y	σ_{xy}	σ_{yy}	σ_{zy}
σ_f^z	σ_{xz}	σ_{yz}	σ_{zz}

TABLE 2.2 – Matrice de polarisation en fonction de la polarisation incidente σ_i et finale σ_f , dans le repère $\vec{x} \parallel \vec{Q}$, $\vec{y} \perp \vec{Q}$, $\vec{z} = \vec{x} \wedge \vec{y}$

Les termes de polarisation σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} sont accessibles via une analyse de polarisation longitudinale. Les autres termes, comme σ_{xy} , sont dits croisés et participent à des processus plus complexes, tels que des effets de chiralité. A noter que les termes σ_{xy} et σ_{yx} ne sont pas nécessairement égaux.

Nous distinguons en outre les processus Spin Flip et Non Spin Flip, selon que le spin du neutron a été renversé ou non par le processus de diffusion :

- processus Spin Flip - SF : dans ce canal, le spin du neutron est renversé ; ceci est uniquement possible via l'interaction magnétique. L'intensité dans ce canal est proportionnelle aux corrélations entre composantes des moments magnétiques orthogonaux à \vec{Q} et à $\vec{\sigma}$;
- processus Non Spin Flip - NSF : dans ce canal, le spin du neutron n'est pas renversé. L'intensité dans ce canal provient de la diffusion nucléaire mais aussi des corrélations entre moments magnétiques orthogonaux à \vec{Q} mais parallèles à $\vec{\sigma}$.

Dans nos expériences, nous nous sommes limités à l'analyse de polarisation longitudinale, soit aux termes σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} . Dans la suite, on notera par exemple $I_{\text{NSF}}(y)$ l'intensité mesurée pour une polarisation incidente et finale selon y dans le canal NSF, (correspondant par conséquent à σ_{yy}). La Figure 2.4 présente le schéma de principe et le tableau qui résume l'intensité mesurée dans chaque canal, dans le cas d'une analyse de polarisation purement longitudinale et idéale, c'est-à-dire lorsque la polarisation du

faisceau est 100%. Ceci fait intervenir les grandeurs suivantes, reprises sur la Figure 2.4 :

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle N^\dagger(\vec{Q}, 0) N(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \\
 M_y &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{M}_y^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{M}_y(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \\
 M_z &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{M}_z^\dagger(\vec{Q}, 0) \vec{M}_z(\vec{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt,
 \end{aligned}
 \tag{2.35}$$

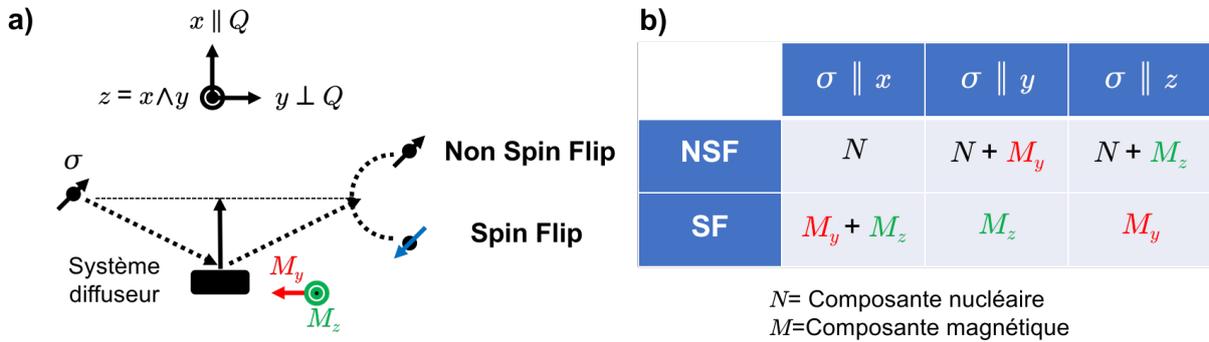


FIGURE 2.4 – a) Principe de l’analyse de polarisation, pour un spin du neutron incident σ_i orienté dans une quelconque direction. Le repère est rappelé au dessus. b) Tableau résumant la contribution magnétique et nucléaire de chaque canal, dans le cas d’une analyse de polarisation purement longitudinale et idéale.

Dans la réalité, des “termes parasites”, comme des termes de “fuite” d’un canal sur un autre, peuvent venir s’ajouter aux contributions du tableau Figure 2.4.b). La qualité de la polarisation du faisceau est alors donnée par le rapport de Flipping, qui s’écrit (dans le cas d’une analyse longitudinale) :

$$R_i = \frac{I_{\text{NSF}}(i)}{I_{\text{SF}}(i)}
 \tag{2.36}$$

où i est l’axe considéré ($i = x, y, z$), I_{NSF} est l’intensité dans le canal NSF et I_{SF} est l’intensité dans le canal SF, ces 2 quantités étant mesurées sur un pic de Bragg non magnétique. Dans le cas idéal cette quantité devrait tendre vers l’infini (car I_{SF} vaut 0 sur un pic nucléaire). Lorsqu’une fuite de polarisation existe, elle induit une intensité non nulle dans le canal SF. Cette fuite de polarisation peut être différente selon la direction considérée, il faut donc mesurer en principe R_x , R_y et R_z . On définit alors la polarisation

comme :

$$\sigma = \frac{R_i - 1}{R_i + 1} = \frac{I_{\text{NSF}}(i) - I_{\text{SF}}(i)}{I_{\text{NSF}}(i) + I_{\text{SF}}(i)} \quad (2.37)$$

En tenant compte d'un rapport de Flipping fini, les intensités mesurées dans chaque canal (présentées dans le Tableau de la Figure 2.4) se réécrivent :

canal	$\sigma \parallel \vec{x}$	$\sigma \parallel \vec{y}$	$\sigma \parallel \vec{z}$
NSF	$N + \frac{M_y + M_z}{R_x}$	$N + M_y + \frac{M_z}{R_y}$	$N + M_z + \frac{M_y}{R_z}$
SF	$M_y + M_z + \frac{N}{R_x}$	$M_z + \frac{N}{R_y}$	$M_y + \frac{N}{R_z}$

TABLE 2.3 – Tableau résumant la contribution magnétique et nucléaire de chaque canal, dans le cas d'une analyse de polarisation longitudinale corrigée par le rapport de Flipping R_i .

Afin d'isoler les composantes souhaitées, il est possible de jouer avec les différents canaux de mesure, via la règle de somme : pour isoler M_z , en prenant les équations du tableau 2.3, il existe 2 chemins (lorsqu'il est possible de faire l'hypothèse $R_x \approx R_y \approx R_z \approx R$) :

$$M_z = I_{\text{SF}}(x) - I_{\text{SF}}(z) = I_{\text{NSF}}(z) - I_{\text{NSF}}(x) \quad (2.38)$$

C'est de cette manière qu'il est possible d'extraire les différentes sections efficaces de diffusion magnétique.

Dans les prochaines sections, nous allons présenter les 2 types de spectromètres inélastiques utilisés durant cette thèse, à savoir les spectromètres 3 axes et temps-de-vol.

2.6 - Les spectromètres 3 axes

Un spectromètre 3 axes, comme son nom l'indique, comporte 3 axes, comme cela est présenté Figure 2.5 :

- Le premier axe est associé au monochromateur, dont le rôle est de sélectionner le vecteur incident \vec{k}_i à l'aide de la diffraction de Bragg sur un cristal dont les caractéristiques sont connues. Le cristal constituant le monochromateur contient plusieurs lames de monocristaux coalignés, la longueur d'onde est sélectionnée via la loi de Bragg $n\lambda_i = 2d \sin \theta_m$, d étant la distance interréticulaire dans le cristal,

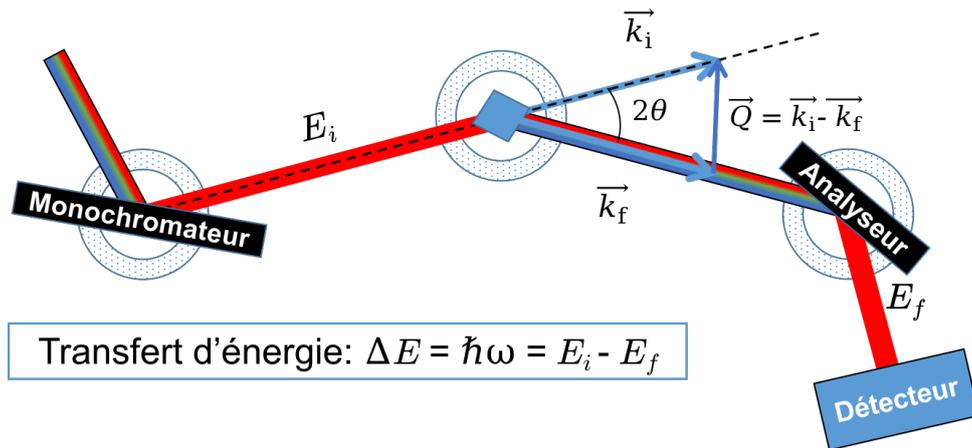


FIGURE 2.5 – Principe du spectromètre 3 axes.

$\lambda_i = \frac{2\pi}{k_i}$ la longueur d'onde associée au neutron incident, et θ_m l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires utilisés sur le monocristal monochromateur. n est un nombre entier correspondant aux harmoniques (pour lesquels la loi est aussi satisfaite) ;

- Le deuxième axe est centré sur l'échantillon ;
- Le processus étant inélastique, le faisceau diffusé est polychromatique, il faut donc sélectionner une énergie transférée entre système diffuseur et échantillon bien particulière ; c'est rôle de l'analyseur qui sélectionne l'énergie transférée via le module du vecteur final \vec{k}_f , d'après le même principe que pour le monochromateur. Nous donnerons le couple (monochromateur/analyseur) pour chaque instrument utilisé ;
- Les neutrons sont finalement collectés par le détecteur, constitué d'un tube de gaz d' ^3He . Le détecteur à ^3He fonctionne sur le principe d'absorption d'un neutron/émission de particules chargées. A l'intérieur du détecteur, le gaz absorbe le neutron via une réaction nucléaire, les particules émises vont ioniser le gaz libérant ainsi des électrons, qui seront accélérés puis collectés par une grille.

Pour obtenir un spectre, la méthode classique consiste à faire varier E_i tout en maintenant E_f constant (c'est à dire $|\vec{k}_f|$). La géométrie des spectromètres 3 axes induit une fonction de résolution particulière. Le signal mesuré est un signal théorique convolué par une fonction de résolution à 4 dimensions (3 dimensions de l'espace réciproque et 1 pour

l'énergie). Il possède la forme suivante, pour des valeurs nominales \vec{Q}_0, ω_0 :

$$I(\vec{Q}_0, \omega_0) = \int S(\vec{Q}, \omega) R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) d\vec{Q} d\omega \quad (2.39)$$

où $I(\vec{Q}_0, \omega_0)$ est le signal mesuré par le spectromètre, $S(\vec{Q}, \omega)$ est la fonction de diffusion théorique et $R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0)$ représente la fonction de résolution de l'appareil. Cette fonction de résolution s'obtient à partir des équations de Cooper et Nathans qui supposent que les probabilités de franchissement des différents éléments du spectromètre (collimateur, analyseur, monochromateur) sont des fonctions gaussiennes des angles de divergence autour des valeurs nominales [4] :

$$R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = R_0 \exp \left(- \sum_{i,j=1}^4 X_i A_{ij} X_j \right) \quad (2.40)$$

A est une matrice symétrique à 4 dimensions dont les valeurs propres sont positives. De ce fait, il lui est associé un "ellipsoïde", de sorte que l'on parle fréquemment d'ellipsoïde de résolution. R_0 est le facteur de normalisation de la résolution et X est un quadrivecteur dont les composantes sont $(Q_{\parallel}, Q_{\perp}, Q_z, \omega)$, la première composante étant parallèle à \vec{Q} , la deuxième composante perpendiculaire à \vec{Q} et dans le plan de diffusion, la troisième composante verticale perpendiculaire au plan de diffusion, et la quatrième est l'énergie. Le développement de cette fonction est réalisé dans [5, 6].

Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous n'avons pas pris en compte cette fonction de résolution ; il serait judicieux de traiter de nouveau les données en les déconvoluant de l'ellipsoïde de résolution de chaque instrument.

2.6.1 - Le spectromètre IN8

IN8 est un spectromètre 3 axes à neutrons thermiques, situé dans le hall réacteur de l'Institut Laue-Langevin. Il est conçu pour mesurer la diffusion inélastique des neutrons sur monocristal dans une large gamme de transfert d'énergie et de quantité de mouvement. Son flux est l'un, sinon le plus élevé au monde, avec un flux monochromatique sur l'échantillon pouvant atteindre 10^9 neutrons/cm²/s. IN8 est optimisé pour des mesures inélastiques à transfert d'énergie dans la plage du meV jusqu'à une centaine de meV ; il est utilisé pour observer les excitations de réseau et magnétiques dans les monocristaux, mais aussi la dynamique atomique des liquides et des solides polycristallins complexes. Le couple (monochromateur/analyseur) utilisé durant l'expérience était Si (111)/ PG (002),

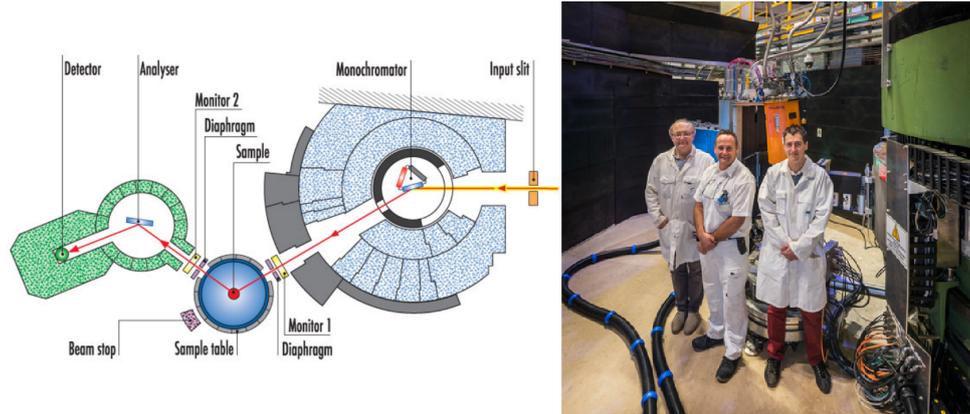


FIGURE 2.6 – IN8 : (gauche) Principe schématique (droite) Aire expérimentale, et équipe d'IN8 (photos tirées du site de l'ILL)

et associé à un filtre en graphite PG, pour éviter les harmoniques. Nous avons fixé le vecteur d'onde final $|\vec{k}_f| = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons aussi utilisé un cryostat durant l'expérience, qui nous a permis d'effectuer une étude en température de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans une gamme de température de 2 à 20 K.

2.6.2 - Le spectromètre THALES

THALES, également situé dans le hall réacteur de L'ILL, est optimisé pour la mesure des excitations dans les monocristaux dans une gamme d'environ 0,1 à 10 meV. Grâce à son flux de neutrons froid le plus élevé au monde, et à son très faible bruit de fond, il peut être utilisé pour mesurer des signaux particulièrement faibles. Il permet de mesurer des échantillons dans des conditions extrêmes (basse température, champs magnétiques et pression élevés) et peut être utilisé pour l'analyse de la polarisation des neutrons. Ses principales applications comprennent les excitations magnétiques dans les supraconducteurs non conventionnels, les aimants frustrés et de basse dimension, et divers phénomènes quantiques, les matériaux magnéto-élastiques ou multiferroïques et les systèmes de fermions lourds. Il peut également être utilisé pour des études de diffraction de haute précision. Les neutrons sont polarisés et analysés à l'aide de monochromateurs et d'analyseurs Heusler. L'analyse de la polarisation peut être effectuée soit avec des bobines de Helmholtz pour l'analyse de polarisation longitudinale, soit avec CRYOPAD pour l'analyse de polarisation sphérique. Dans notre cas, nous avons en définitive utilisé CRYOPAD pour éviter d'appliquer un champ, même faible, sur l'échantillon. Les mesures ont été effectuées sur $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 80 mK, dans un cryostat à dilution.

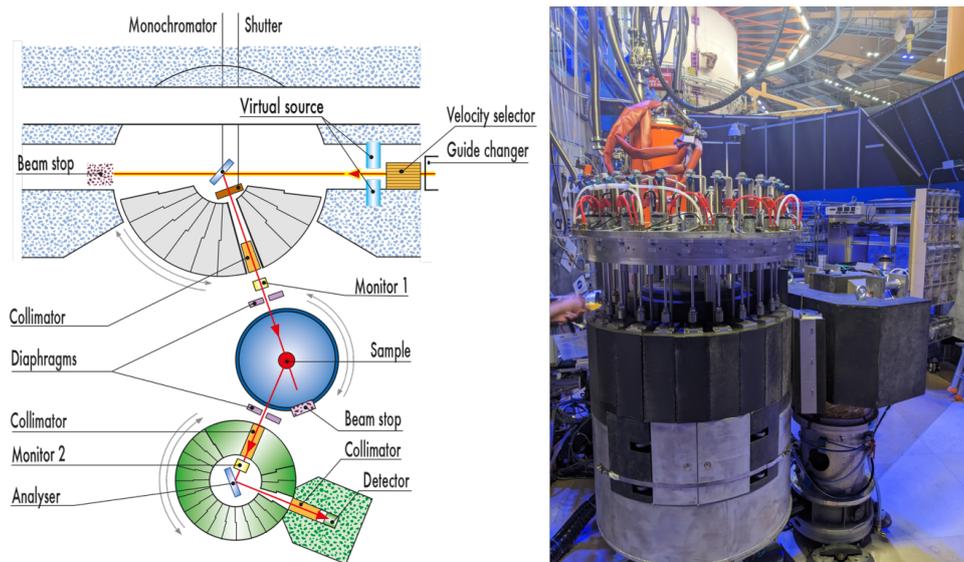


FIGURE 2.7 – THALES : (gauche) Principe schématique (tiré du site de l'ILL) (droite) Spectromètre THALES, avec CRYOPAD au premier plan.

2.7 - Les spectromètres temps-de-vol

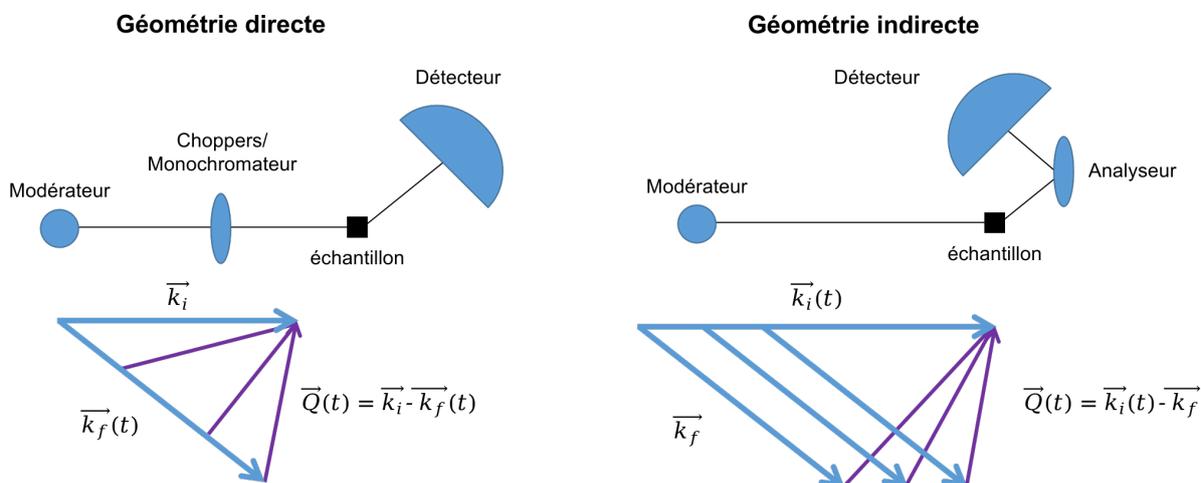


FIGURE 2.8 – Différence entre géométrie directe et indirecte d'un spectromètre temps-de-vol.

Les spectromètres à temps de vol sont des spectromètres dont le principe diffère d'un 3 axes ; l'énergie des neutrons est évaluée via le temps-de-vol t qui leur est nécessaire pour parcourir une distance d préalablement connue. On détermine l'énergie grâce à la formule

$v = \frac{d}{t}$, v étant la vitesse du neutron et de la relation entre énergie et vitesse $E = \frac{m_n v^2}{2}$. Il est nécessaire, dans ce type d'instruments, d'avoir une bonne calibration, et une bonne connaissance du bruit de fond de l'appareil.

Il existe 2 types de spectromètres temps-de-vol (voir la Figure 2.8) :

- à géométrie directe : l'énergie incidente E_i est obtenue via un monochromateur ou une série de "choppers". Un chopper est recouvert d'un matériau absorbeur de neutrons, mais percé de trous. Le déphasage entre les trous de deux choppers consécutifs placés sur le trajet des neutrons incidents (dans le guide) permet de sélectionner la vitesse du neutron.
- spectromètres à géométrie indirecte : l'échantillon est soumis à un faisceau incident blanc ; E_i est déterminé via le temps-de-vol depuis le chopper jusqu'à la position de l'échantillon, tandis que E_f est déterminé en utilisant un analyseur.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé 2 spectromètres à géométrie directe, que nous allons décrire dans les prochaine sous-sections.

2.7.1 - Le spectromètre ARCS

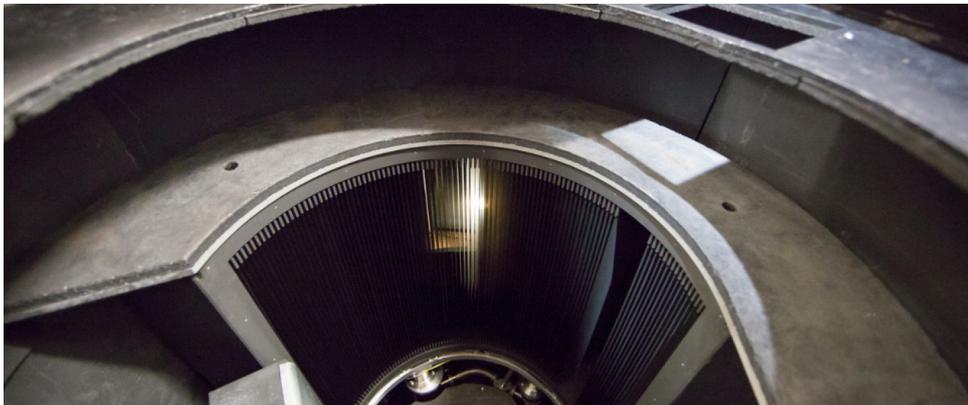


FIGURE 2.9 – Photo du détecteur d'ARCS (tiré du site de l'ORNL)

ARCS est un spectromètre à temps de vol du Oak Ridge National Laboratory (ORNL). Il tire son nom de l'acronyme **wide Angle-Range time-of-flight Chopper Spectrometer** et est optimisé pour fournir un flux de neutrons élevé sur l'échantillon. ARCS peut en outre couvrir un grand angle solide, avec une couverture du détecteur horizontal de -28

à 135° , et vertical de -27 à 26° . La gamme d'énergie incidente E_i peut aller de 20 à 1500 meV, permettant d'observer des excitations de basse comme de très haute énergie. La résolution en énergie de l'appareil est dépendante de l'énergie incidente : entre 3 et 5 % de E_i . Un guide super-miroir de forme elliptique sur le chemin incident permet d'améliorer la brillance de la partie basse énergie. Les mesures sur BaFe_2Se_3 ont été réalisées avant le début de cette thèse, à 20, 100 et 300 K, puis traitées via le logiciel MANTID.

2.7.2 - Le spectromètre IN5

Une partie des mesures inélastiques présentées dans la partie consacrée à $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ont été réalisées sur le spectromètre IN5@ILL, dans le cadre de la thèse de S. Guitteny [7]. IN5 est généralement utilisé pour des mesures dans la région des petits transferts d'énergie et de quantité de mouvement avec des valeurs d'environ 1% pour la résolution en énergie (par exemple, la diffusion quasi-élastique dans les solides, les liquides, les cristaux moléculaires et la diffusion inélastique avec de petits transferts d'énergie dans la plage $10 \mu\text{eV} - 100 \text{meV}$). Un monocristal de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tel qu'utilisé sur THALES, a été monté de manière à ce que les directions réciproques $(HH0) - (00L)$ se trouvent dans le plan de diffusion horizontal. Les mesures ont été effectuées à 1.5 K et à 10 K. Nous avons utilisé une longueur d'onde $\lambda = 6 \text{ \AA}$, ce qui donne une résolution en énergie d'environ $50 \mu\text{eV}$. Les données ont ensuite été traitées via le logiciel HORACE [8], transformant le temps de vol enregistré, la rotation de l'échantillon et l'angle de diffusion en vecteurs \mathbf{Q} et énergie transférés. Durant toute l'expérience, l'échantillon a été tourné par pas de 0.5° . Des coupes ont été prélevées dans l'ensemble des données (\mathbf{Q}, ω) pour produire des cartes en fonction du transfert d'énergie ω et du vecteur d'onde \mathbf{Q} .

2.8 - Autres méthodes expérimentales

2.8.1 - Méthode de pression hydrostatique

En physique du solide, l'un des enjeux majeurs d'étude d'un matériau spécifique est l'observation de son comportement en présence de conditions physiques particulières (conditions extrêmes, dopage, champs, etc.), et de ses potentielles transitions de phases structurales et magnétiques, afin de mieux connaître la configuration structurale et magnétique du système initial. Jouer sur la pression est l'une de ces possibilités : en modifiant la pression exercée sur le matériau via des techniques expérimentales que nous expliciterons dans ce paragraphe, cela aura pour conséquence de modifier la distance inter-atomique en la raccourcissant, et modifier la compacité et le volume du cristal ; en fonction du groupe d'espace, du groupe d'espace magnétique et des espèces chimiques composant le système d'étude, il sera alors possible d'observer ou non des transitions.

L'étude en pression peut être réalisée à chaud et à froid : l'étude des phonons sous pression est un cas intéressant, car avec la pression augmentant, les modes de phonons peuvent gagner en énergie (on dit qu'ils **durcissent**), ou bien apparaître/disparaître, dû à un changement de structure cristalline. Jouer sur la température permet de jouer sur le facteur de Debye-Waller, déjà présenté au chapitre précédent, des phonons. Ainsi, réaliser une étude sous pression à froid permet éventuellement de réduire ce facteur et de mieux faire ressortir les phonons. Mais le système peut aussi exhiber des transitions structurale dynamiques visibles dans ces phonons : un phonon diminuant en énergie en diminuant en température, ou disparaissant à une température de transition seront 2 indices de la modification structurale du système.

Cellule à enclume de diamant (CED)

La cellule à enclumes de diamant (CED) est un dispositif expérimental qui permet de soumettre un matériau à des pressions et températures très élevées et de réaliser de nombreuses mesures physiques dans ces conditions. Il existe de nombreuses formes de CED, mais toutes possèdent les 4 mêmes composantes :

1. **Générateur de forces** : dans notre cas, on applique une pression pneumatique/hydraulique sur une membrane. La force appliquée est uniaxiale sur la base ;
2. **2 diamants opposés en forme d'enclume** : les deux diamants opposés, sont généralement taillés à partir de pierres sans défauts, mais des diamants synthétiques (monocristallins ou nanocristallins) sont aussi utilisés. La culasse (pointe) est taillée

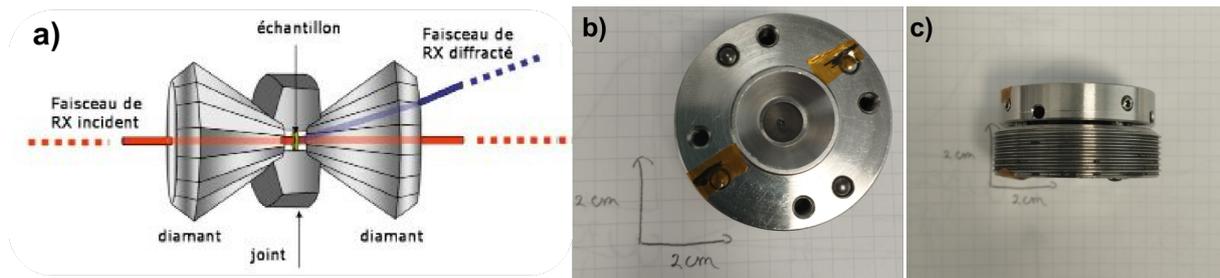


FIGURE 2.10 – a) Schéma de position normale au plan des diamants (le faisceau traverse diamants, joint et échantillon). (b,c) Photographies de la cellule Cerise a) Photographie du dessus b) Photographie de côté

et polie parallèle à la table (le côté opposé) et son diamètre (ainsi que le rapport de dimensions avec la table) est fondamental pour déterminer la pression maximale de travail de la cellule. Les culasses des deux diamants doivent être alignées optiquement afin de garantir leur parallélisme ;

3. **Joint** : sera détaillée dans la partie suivante ;

4. **Milieu transmetteur** : Afin d'assurer des conditions de pression aussi hydrostatique que possible, il est nécessaire de baigner l'échantillon dans un milieu transmetteur de pression. Un milieu transmetteur idéal doit rester fluide et ne pas interférer avec les mesures qui seront réalisées, et ce dans toute la gamme de pression et de température explorée. Différents types de milieux transmetteurs existent et sont utilisés :

- les gaz nobles : meilleurs milieux transmetteurs à haute pression, ils doivent être introduits à l'état liquide dans la chambre de pression. Pour l'argon et le krypton, on peut procéder simplement à pression ambiante par condensation à l'aide d'azote liquide. En revanche, un chargement en hélium ou néon doit être fait sous une pression de 100 à 200 MPa à l'aide d'un compresseur. Tous ces gaz se solidifient à des pressions relativement basses, mais forment des solides très mous qui permettent d'obtenir une bonne hydrostaticité ;
- les liquides, comme le mélange éthanol-méthanol dans un rapport 1 :4 qui est un milieu transmetteur très courant pour de basses pressions, peuvent être utilisés ;
- certains milieux transmetteurs solides (CsI, KBr, polyéthylène) sont parfois utilisés également.

Il y a plusieurs façons de mesurer l'échantillon à l'intérieur de la cellule, à l'aide d'un laser/faisceau de neutrons : la position que nous avons utilisé est présenté sur la Figure 2.10.a).

indentation des joints

L'échantillon que l'on désire étudier est placé dans un joint métallique pour assurer l'étanchéité du milieu. Le joint est réalisé en inox, en bronze au béryllium ou en rhénium pour les très hautes pressions.

On part d'une pièce d'épaisseur dépendante du matériau du joint ($125 \mu m$ pour un joint en Rhenium et $200 \mu m$ pour un joint en inox), qu'on vient d'abord indenter entre les deux diamants, c'est-à-dire qu'on vient presser sur les diamants avec une pression membranaire assez élevée, de sorte à ce que le joint adopte la forme des diamants, ce qui réduit aussi son épaisseur entre 30 et 80 micromètres. Noter la pression d'indentation pour chaque cellule est important, afin de pouvoir reproduire rapidement les joints pour la cellule désirée.

Perçage par électroérosion

Après indentation, il faut percer le joint, pour placer finalement l'échantillon dans la cellule. Pour ce faire, on dispose de plusieurs méthodes, dont l'électroérosion. L'électroérosion par enfonçage, appelée aussi EDM (electrical discharge machining), est un procédé d'usinage qui consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques.

Le procédé d'usinage consiste à faire passer un courant dans un diélectrique, afin de générer une « bulle » de vapeur ou de vide qui s'ionise et se résorbe en implosant, entraînant la destruction de la matière. Cette destruction (micro-implosion) provoque l'étincelle. Le courant de forte intensité ionise un canal à travers le diélectrique. Une décharge disruptive se produit alors, de l'électrode vers la pièce à usiner, détériorant celle-ci très localement (quelque μm^2).

Pour utiliser la machine, il faut premièrement placer le joint sur l'embout de la machine à électroérosion, ajouter un milieu diélectrique (dans notre cas, nous utilisons du pétrole), réaliser un 'centrage', c'est-à-dire faire coïncider le réticule du microscope avec la zone percée par l'électrode (en effectuant des tests préalables), viser la partie indentée, et finalement activer le processus automatisé de perçage.

Chargement de la cellule

Après avoir indenter et percer le joint, il faut charger la cellule avec un monocristal ou de la poudre, un élément permettant de suivre la pression au cours de l'expérience (rubis ou or), et notre milieu transmetteur. La quantité de poudre dépendra de la technique expérimentale : pour la spectroscopie infrarouge, il est important de bien mettre une grosse quantité, afin d'avoir une bonne statistique et un bon signal ; pour le monocristal, tout dépend de l'échantillon, si il y a des directions privilégiées d'étude, de la technique expérimentale réalisée, etc. Après avoir ajouter le milieu transmetteur, il faut vérifier le contenu de la cellule, pour voir si l'échantillon n'est pas sorti de la zone (souvent le cas pour des chargements avec un milieu transmetteur liquide).

2.8.2 - Spectroscopie Optique Infrarouge

La Spectroscopie optique Infrarouge est une technique résolue en $Q=0$, c'est-à-dire qu'elle ne permet d'observer les excitations qu'en $\vec{Q} = \vec{0}$. Cependant, due à la brillance élevée du synchrotron, couplée à la petite taille des échantillons, il est possible de réaliser ses expériences en milieu extrême, comme dans une cellule à enclume de diamants, présentée en section 2.8.1.

Principe d'un interféromètre de Michelson

Dans ce paragraphe, nous allons décrire très sommairement le principe d'un interféromètre de Michelson et le formalisme de la spectroscopie à transformée de Fourier. La Spectroscopie Infrarouge utilise un rayonnement polychromatique dont la distribution en énergie dépend de la nature de la source utilisée. L'interféromètre de Michelson permet de restituer cette distribution. Il est composé de deux miroirs, M2 et M1, l'un fixe et l'autre mobile, ainsi que d'une lame séparatrice semi-réfléchissante S. Une lumière polychromatique dans la gamme du TeraHertz et de l'Infrarouge (THz-IR) est envoyé sur la lame, qui la redistribue équitablement sur les deux miroirs. La moitié du faisceau est transmise à travers la lame vers le miroir mobile M1 et l'autre moitié du faisceau est réfléchi en direction du miroir M2. Une fois réfléchi sur les deux miroirs M1 et M2, le faisceau est recombinaé sur la lame séparatrice pour enfin être envoyé sur l'échantillon qui absorbe une partie du rayonnement, la partie transmise est ensuite mesurée par le détecteur. Le déplacement du miroir mobile M1 entraîne une différence de phase Φ entre les deux faisceaux lumineux induite par une différence de chemin optique x . Ce principe est la base d'une mesure sous forme d'interférogramme : l'intensité mesurée dans le détecteur $I(x)$,

qui forme l'interférogramme, dépend de la différence de chemin optique. Si le miroir M1 est déplacé d'une distance d par rapport à la position correspondant à aucune différence de chemin optique, alors $x = 2d$.

Pour la mesure des excitations dynamiques tel que les phonons, il faut dans un premier temps mesurer l'intensité de la source sans passage par l'échantillon afin d'obtenir une référence. La différence entre les deux spectres nous indique alors la présence d'excitation dans la gamme d'énergie mesurée. Dans notre cas, nous avons mesuré la réflectivité du matériau au sein d'une cellule de pression. Dans le cas d'une mesure en réflectivité, elle s'écrit :

$$R(\omega) = \frac{R(\omega)}{R_0(\omega)} \quad (2.41)$$

Avec $R(\omega)$ l'intensité réfléchié par l'échantillon au sein de la cellule et $R_0(\omega)$ l'intensité réfléchié par la cellule unique (mesure de référence).

Dispositif expérimental



FIGURE 2.11 – Photo du montage de la branche B de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

La ligne AILES du synchrotron SOLEIL est une ligne de lumière dédiée à l'étude

du rayonnement Infrarouge ; le canal B Figure 2.11 est le spectromètre à transformée de Fourier réservé à l'étude de la matière condensée en conditions extrêmes HPLT (haute pression et basse température), avec une résolution $x = 1.6$ m et une résolution en énergie $\Delta E = 10^{-3}$ meV = 8.10^{-3} cm⁻¹. Sur cette station, l'intensité transmise ou réfléchie par l'échantillon est détectée grâce à deux bolomètres : un bolomètre à Hélium pompé couvrant un domaine de détection dans le THz (8-50 cm⁻¹) et un bolomètre standard pour l'IR lointain (FIR) (50-600 cm⁻¹). Plusieurs lames séparatrices peuvent être utilisées en fonction de la gamme spectrale désirée. L'intérêt d'utiliser le rayonnement synchrotron pour la Spectroscopie d'absorption THz/FIR réside dans la haute brillance du faisceau dans la gamme spectrale considérée, qui est supérieure à celle d'une source de laboratoire. De plus, la stabilité du faisceau conduit à une réduction du bruit de fond importante. Il est possible de descendre en température jusqu'à 4 K pour des mesures à pression ambiante, et jusqu'à 14 K pour des mesures en cellules de pressions. Concernant la pression maximale, cela dépendra du type de cellules ainsi que des joints utilisés.

Nous avons effectué des mesures de phonons à 60 K et jusqu'à 15 GPa : nous avons mesuré à basse température afin de réduire le facteur de Debye-Waller et réduire l'anharmonicité [9], permettant de mieux faire ressortir les modes de phonons. Le faisceau incident est naturellement polarisé avec la composante électrique verticale. En faisant tourner l'échantillon autour de la direction de propagation \vec{k} de l'onde, nous pouvons aligner les axes cristallographiques suivant la composante électrique verticale \vec{e} ou magnétique orthogonale \vec{h} de l'onde incidente, afin de déterminer les règles d'excitations des modes par ces deux composantes.

Pour nos mesures en pression, nous avons utilisé une cellule possédant les caractéristiques suivante :

- cellule avec des culasses de diamant de 500 μm , un joint en inox avec un trou de 300 μm , du PE (Polyéthylène) solide comme milieu transmetteur [10], pouvant aller jusqu'à une pression sur l'échantillon maximale de 25-30 GPa. Ses dimensions sont présentés Figure 2.10b) et c).

Bibliographie

- [1] G.L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Courier Corporation, 1996.
- [2] C. Boullier. *Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [3] W. Marshall and S.W. Lovesey. *Theory of thermal neutron scattering*. Oxford university press.
- [4] M.J. Cooper and R. Nathans. The resolution function in neutron diffractometry. i. the resolution function of a neutron diffractometer and its application to phonon measurements. *Acta Crystallographica*, 23(3) :357–367, 1967.
- [5] G. Shirane, S.M. Shapiro, and J.M. Tranquada. *Neutron scattering with a triple-axis spectrometer : basic techniques*. Cambridge University Press, 2002.
- [6] B. Hennion. La diffusion inélastique des neutrons sur monocristal. le spectromètre 3-axes. *Ecole thématique de la Société Française de la Neutronique*, 10 :357–378, 2010.
- [7] S. Guitteny. *Etude de systèmes frustrés par diffusion neutronique : $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont-ils des glaces de spin quantiques ?* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [8] R.A. Ewings, A. Buts, M.D. Le, J. Van Duijn, I. Bustinduy, and T.G. Perring. Horace : software for the analysis of data from single crystal spectroscopy experiments at time-of-flight neutron instruments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 834 :132–142, 2016.
- [9] P.G. Klemens. Anharmonic decay of optical phonons. *Physical Review*, 148(2) :845, 1966.
- [10] A. Celeste, F. Borondics, and F. Capitani. Hydrostaticity of pressure-transmitting media for high pressure infrared spectroscopy. *High Pressure Research*, 39(4) :608–618, 2019.

3 - Théories et Techniques numériques

3.1 - Théorie des ondes de spin linéaires

Ce chapitre est une courte introduction à la théorie des ondes de spin linéaires et à la représentation de Holstein-Primakov. Le développement complet de la théorie formelle est réalisée dans [1], et certaines spécificités complémentaires (telle que la comparaison à la méthode des intégrales de chemins) est réalisée dans [2].

Dans un cristal ordonné magnétiquement par le champ moléculaire produit par l'ensemble des spins du réseau, les spins couplés entre eux par les différentes interactions, précèdent collectivement de manière à propager une onde dans le réseau : ces "ondes de spin" sont des excitations collectives des moments magnétiques de spin. Il s'agit d'excitations transverses, car le spin tourne dans le plan perpendiculaire à la direction de l'aimantation moyenne locale.

Le spin est un opérateur vectoriel $\vec{S} = (S^x, S^y, S^z)$ et agit dans un espace de Hilbert de dimension $2S + 1$. Un état de cet espace s'écrit $|S, \ell\rangle$ où le nombre quantique ℓ représente la projection de \vec{S} sur un axe de quantification ; nous définissons cet axe comme étant l'axe z . La valeur de ℓ est comprise entre $-S$ et $+S$. Nous rappelons les effets des opérateurs S^2 et S^z sur le ket $|\ell\rangle$:

$$S^2 |\ell\rangle = S(S + 1) |\ell\rangle, \quad (3.1)$$

$$S^z |\ell\rangle = \ell |\ell\rangle. \quad (3.2)$$

Nous pouvons encore définir les opérateurs d'échelle qui ont pour effet d'augmenter ou de diminuer ℓ d'une unité S^\pm :

$$S^\pm = S^x \pm iS^y \quad (3.3)$$

$$S^\pm |\ell\rangle = \sqrt{S(S + 1) - \ell(\ell \pm 1)} |\ell \pm 1\rangle \quad (3.4)$$

$$[S^+, S^-] = 2S^z \quad (3.5)$$

L'outil principal qui permet de formaliser le modèle des ondes de spin est la représentation de Holstein-Primakov : on élargit l'espace de Hilbert (précédemment introduit à $2S+1$ dimensions) en introduisant un opérateur boson b défini par $n_b = b^\dagger b = 0, 1, 2, \dots, \infty$. Les états définis à partir de n_b s'écrivent $|n_b\rangle$. Les formules précédentes deviennent :

$$S^z = S - n_b, \quad (3.6)$$

$$S^+ = \sqrt{2S - n_b} b, \quad (3.7)$$

$$S^- = b^\dagger \sqrt{2S - n_b}. \quad (3.8)$$

On définit l'état vide $|0\rangle$ tel que $|S, \ell = S\rangle$ (valeur maximale possible pour S^z). L'espace de Fock de l'opérateur boson b est trop large et n'a de sens que pour $n_b \ll 2S$. Cela signifie que cette représentation est utile dans le cas où n_b est petit, c'est-à-dire S grand. Cette représentation est intéressante pour décrire les excitations des phases magnétiques ordonnées en à l'aide du modèle de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j. \quad (3.9)$$

A partir de ce Hamiltonien, il est possible de dériver un "Hamiltonien d'ondes de spins" : en développant la racine carrée de l'équation 3.8 en puissance de n_b , on obtient :

$$\sqrt{2S - n_b} = \sqrt{2S} \left(1 - \frac{n_b}{4S} - \frac{n_b^2}{32S^2} + \dots \right) \quad (3.10)$$

qui est un développement semi-classique des fluctuations de spin autour de la direction principale, ici z . En insérant ce développement dans le Hamiltonien précédent, et en s'en tenant aux termes quadratiques, nous obtenons un Hamiltonien "d'ondes de spins", ou de magnons. Les termes supérieurs décrivent quant à eux les interactions entre ces ondes. Les exemples simples pour les systèmes ferromagnétiques et antiferromagnétiques sont décrit en page 121 de [2].

3.2 - Champ cristallin

Le Hamiltonien électronique pour un électron d'un système composé d'ions magnétiques de terre rare s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_{e-n} + \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{CEF}}, \quad (3.11)$$

avec \mathcal{H}_{kin} l'énergie cinétique de l'électron, \mathcal{H}_{e-n} l'interaction coulombienne avec le noyau central de l'ion, \mathcal{H}_{e-e} l'interaction coulombienne entre électrons au sein de la couche 4f, \mathcal{H}_{SO} le couplage spin-orbite, et \mathcal{H}_{CEF} l'interaction coulombienne exercée par les charges situées dans l'environnement de l'ion 4f, que l'on appelle communément champ cristallin électrique (CEF : *Crystal Electric Field*). Dans la suite de la section, nous allons expliciter le terme \mathcal{H}_{CEF} .

3.2.1 - Définition de la base des états

Il est usuel de partir de la base des états à un électron :

$$\psi_{n,\ell,m,\sigma}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) |\sigma\rangle, \quad (3.12)$$

avec $R_{n,\ell}(r)$ la fonction radiale réelle et $Y_{\ell,m}$ l'harmonique sphérique de l'électron considéré. $|\sigma\rangle$ représente le spin de l'électron, valant $\pm\frac{1}{2}$. Ces états forment la base des états à plusieurs électrons en distribuant les n électrons de l'ion de terre rare parmi les $2(2\ell+1) = 14$ états de spin-orbite disponibles dans la couche $\ell = 3$ des ions 4f.

3.2.2 - Formulation du Hamiltonien

Les opérateurs définissant le Hamiltonien de champ cristallin sont conditionnés par les interactions coulombiennes exercées par les charges formant une cage autour de l'ion 4f considéré. Commençons par écrire le Hamiltonien de champ cristallin en terme de potentiel électrique statique en seconde quantification :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} &= \sum_{i,j} V_{\text{CEF}}(\nu_i, \nu_j) c_{\nu_i}^\dagger c_{\nu_j}, \\ V_{\text{CEF}}(\nu_i, \nu_j) &= \int d^3r \psi_{\nu_i}^*(\vec{r}) V_{\text{CEF}}(\vec{r}) \psi_{\nu_j}(\vec{r}), \\ V_{\text{CEF}}(\vec{r}) &= \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \sum_s \frac{q_s}{|\vec{r}_i - \vec{R}_s|}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

avec ν_i définissant l'état $|n_i, \ell_i, m_i, \sigma_i\rangle$, et $V_{\text{CEF}}(\vec{r})$ le potentiel coulombien ressenti par l'électron i à la position \vec{r}_i et exercé par les charges ponctuelles $q_s = Z_s e$ aux positions \vec{R}_s , qui définissent la cage autour de l'ion 4f. En utilisant le développement multipolaire

[3], celui-ci se ré-écrit :

$$V_{\text{CEF}}(\vec{r}) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_s Z_s \sum_\ell \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r^\ell}{R_s^{\ell+1}} Y_{\ell,m}^*(\theta_s, \phi_s) Y_{\ell,m}(\theta, \phi), \quad (3.14)$$

$$= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\ell \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left(\sum_s Z_s \frac{r^\ell}{R_s^{\ell+1}} C_{\ell,m}^*(\theta_s, \phi_s) \right) C_{\ell,m}(\theta, \phi), \quad (3.15)$$

avec $C_{\ell,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell,m}$ l'opérateur de Wybourne. Cette équation suppose que les charges sont éloignées du noyau, donc $r \ll R_s$: c'est l'approximation de charge ponctuelle. En injectant 3.15 dans 3.13, il est possible de montrer, en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques, que le potentiel 3.13 peut se ré-écrire :

$$V_{\text{CEF}}(\nu_i, \nu_j) = \sum_{\ell,m} B_m^\ell G^\ell(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \delta_{m_i, m+m_j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}, \quad (3.16)$$

où $G^\ell(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j)$ est le coefficient de Gaunt et les

$$B_m^\ell \approx \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int dr r^{2+\ell} R_{n,\ell}(r)^2 \right) \sum_s \frac{Z_s}{R_s^{\ell+1}} C_{\ell,m}^*(\theta_s, \phi_s) \quad (3.17)$$

sont les coefficients de Wybourne (noter cette disposition des indices et exposants, que l'on trouve dans la plupart des références). Il est intéressant de noter qu'un grand nombre de termes de ce développement en multipôles est éliminé grâce aux propriétés du produit des harmoniques sphériques : on ne conserve que les termes tels que $\ell = 0, 2, 4, 6$.

3.2.3 - Opérateurs de Stevens

En général, dans les ions de terre rare, l'interaction spin-orbite est suffisamment forte pour mélanger les états de spin et de moment angulaire orbital, de sorte qu'ils ne peuvent pas être étiquetés par les moments cinétiques de spin S ou d'orbite L . Dans ce cas, les bons nombres quantiques à considérer sont le moment angulaire total $J = L + S$ et secondaire J_z . Le champ cristallin lève ensuite la dégénérescence des états J_z . Habituellement, seul le multiplet fondamental est utile car l'énergie des multiplets excités est sensiblement plus élevée que l'énergie accessible dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons. Dans cette approximation, \mathcal{H}_{CEF} se diagonalise dans la base définie par le multiplet fondamental caractérisé par une certaine valeur de J et $V_{\text{CEF}}(\vec{r})$ lève sa dégénérescence pour former $2J + 1$ états distincts. Le moment magnétique $m = (L + 2S)$ de la configuration électronique fondamentale s'écrit alors à l'aide de l'opérateur moment angulaire

total $m = g_J J$. Le Hamiltonien de la section précédente se réécrit :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{\ell=0,2,4,6} \sum_{m=-\ell,\dots,\ell} \mathcal{B}_\ell^m \mathcal{O}_\ell^m, \quad (3.18)$$

où les \mathcal{B}_ℓ^m sont reliés aux coefficients de Wybourne via l'équation suivante :

$$\mathcal{B}_\ell^m = \lambda_{\ell,m} \theta_\ell B_m^\ell, \quad (3.19)$$

avec $\lambda_{\ell,m}$ et θ_ℓ des valeurs tabulées pour l'ion considéré, et \mathcal{O}_ℓ^m sont les opérateurs équivalents de Stevens qui s'écrivent en puissances des composantes du moment angulaire total J , et où ces opérateurs sont eux mêmes définis dans le sous-espace du multiplet fondamental. Les \mathcal{B}_ℓ^m sont en général ajustés à partir des expériences de diffusion inélastique des neutrons.

A noter qu'il est aussi possible de travailler avec les coefficients de Wybourne, et donc dans l'ensemble des multiplets, fondamental et excités. Ceci a été fait par exemple pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans [4]. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes restreints à l'approximation du multiplet fondamental, et à la base de dimension $2J + 1$. Les coefficients de Wybourne et de Stevens sont donc différents. Il est regrettable que les notations utilisées dans la littérature soient si proches, mais on peut noter que les positions des indices ℓ et m sont inversées.

3.2.4 - Considérations de symétries

Nous pouvons maintenant nous intéresser à la distribution des charges environnantes : celle-ci apporte notamment des contraintes liées aux symétries. Le potentiel de champ cristallin doit être invariant sous les opérations du groupe ponctuel du site atomique sur lequel l'ion magnétique est positionné. Les groupes ponctuels sont définis par les réflexions, rotations, roto-inversions et inversions. Le développement multipolaire vu à la section précédente 3.15 signifie qu'il suffit de déterminer quelles harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$ sont invariantes sous chacune de ces opérations. Les $Y_{\ell m}$ qui ne sont pas invariants sous les opérations du groupe ponctuel de l'ion magnétique n'interviennent pas.

Pour déterminer les $Y_{\ell m}$, il suffit de considérer en premier lieu l'opération de symétrie la plus élevée, étant la plus restrictive. En prenant l'axe principal z , les n -rotations C_n changeront l'angle ϕ de $\frac{2\pi}{n}$. Or, $Y_{\ell m} \propto e^{\pm im\phi}$. Ainsi, seuls les termes dont m est multiple

entier de n seront non nuls. Un plan miroir perpendiculaire à x réalise la transformation $x \rightarrow -x$, équivalent à $\cos(\theta) \rightarrow -\cos(\theta) = \cos(\theta + \pi)$ et est donc équivalent à une rotation de 180° . Ainsi, tout groupe ponctuel ayant un plan miroir n'aura que des termes m pairs, car nous pouvons toujours choisir le système de coordonnées du champ cristallin de telle sorte que le plan miroir soit le plan yz (s'il n'y a pas d'autres symétries dans le système).

L'opération de roto-inversion Sn est une série de n -rotations suivie d'un miroir dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Ce miroir est équivalent à une inversion autour de l'origine, faisant passer $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. En coordonnées sphériques, cela signifie $\cos(\theta) \rightarrow -\cos(\theta)$ et $\sin(\theta) \rightarrow -\sin(\theta)$. Ainsi, la présence d'un centre d'inversion implique que seuls les termes avec des puissances paires de $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$, comme les termes avec ℓ pair, sont autorisés.

Les termes pour lesquels ℓ est impair sont toujours interdits par le facteur θ_ℓ , présent dans les \mathcal{B}_ℓ^m . Ce terme est nul pour les ℓ impairs. Cela implique que tous les ions magnétiques se trouvent sur des centres d'inversion (pour les interactions concernant le champ cristallin) [5].

Dans le cas du réseau pyrochlore (c.f. chapitre 5), le site occupé par la terre rare possède une symétrie trigonale D_{3d} , le Hamiltonien \mathcal{H}_{CEF} se simplifie sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} = & \sum_i \sum_{\ell, m} \mathcal{B}_\ell^m \mathcal{O}_\ell^m(i) = \sum_i \mathcal{B}_2^0 \mathcal{O}_2^0(i) + \mathcal{B}_4^0 \mathcal{O}_4^0(i) + \mathcal{B}_4^3 \mathcal{O}_4^3(i) \\ & + \mathcal{B}_6^0 \mathcal{O}_6^0(i) + \mathcal{B}_6^3 \mathcal{O}_6^3(i) + \mathcal{B}_6^6 \mathcal{O}_6^6(i). \end{aligned} \quad (3.20)$$

3.3 - Interactions multipolaires

Les interactions introduites dans la section précédente concernent la physique d'un ion. Lorsque l'on considère les interactions entre ions magnétiques, le problème devient plus complexe. Dans l'espace des moments angulaires totaux J , il est possible d'écrire, en ne considérant que les interactions entre premiers voisins, le Hamiltonien décrivant les interactions multipolaires entre les moments cinétiques totaux J sous la forme suivante [6, 7] :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{MN} \sum_{M'N'} \mathcal{O}_{MN}(J_i) \mathcal{K}_{ij}^{MN, M'N'} \mathcal{O}_{M'N'}(J_j), \quad (3.21)$$

où $\mathcal{O}_{MN}(J_i)$ représente un opérateur multipolaire exprimés dans la base des J , de rang M et d'ordre $N = -M, -M + 1, \dots, M$. Les interactions entre multipôles de rang 1, avec $M = M' = 1$, sont équivalentes aux interactions d'échanges bilinéaires $J_i \cdot J_j$, et \mathcal{K} s'écrit simplement comme une matrice d'interactions d'échanges $\mathcal{J}_{i,j}$. Dans le cas de quadrupôles, le rang des multipôles est 2, avec $M = M' = 2$, les opérateurs $\mathcal{O}_{2N}(J_i)$ sont les opérateurs quadrupolaires, et \mathcal{K} prend une forme plus complexe. Nous verrons spécifiquement la forme de cette matrice dans la section 5.8.2 du chapitre 5. Il est possible d'aller plus loin dans la décomposition des interactions multipolaires, tant que la combinaison des opérateurs respecte les symétries du système, notamment la symétrie par renversement du temps.

3.4 - Méthodes numériques

Nous allons développer dans cette section les différentes méthodes numériques utilisées durant cette thèse : le champ moyen et l'algorithme Monte Carlo de Metropolis-Hasting pour décrire l'état fondamental, et l'approximation de phase aléatoire, ou RPA, pour la dynamique des excitations.

3.4.1 - Champ moyen

Lorsque les interactions entre moments magnétiques sont prises en compte, comme c'est le cas pour le Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{J}_{i,j} S_i S_j, \quad (3.22)$$

les ions ne sont plus indépendants entre eux. Il est usuel d'utiliser la méthode de champ moyen, introduite en 1907 par P. Weiss [8], afin de découpler les sites entre eux, pour que le site i ne ressente plus qu'un "bain" moyen dû à son environnement : c'est la notion de champ moléculaire. Considérons qu'il est possible d'écrire $S_i = \langle S_i \rangle + \delta S_i$, où $\langle S_i \rangle$ représente la valeur moyenne (thermodynamique) du spin au site i , et $\delta S_i = S_i - \langle S_i \rangle$ une légère fluctuation autour de cette valeur moyenne. Il est alors possible de réécrire $S_i S_j$, si l'on omet les termes du second ordre du type $\delta S_i \delta S_j$, comme :

$$\begin{aligned} S_i S_j &= (\langle S_i \rangle + \delta S_i) (\langle S_j \rangle + \delta S_j), \\ &= \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle \delta S_j + \delta S_i \langle S_j \rangle + \delta S_i \delta S_j, \\ &\approx \langle S_i \rangle S_j + S_i \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Injecter ce terme dans l'Hamiltonien précédent permet de le réécrire sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = \sum_i \mathcal{H}_{\text{MF}}(i), \quad (3.24)$$

$$\mathcal{H}_{\text{MF}}(i) = \sum_a h_i^a S_i^a, \quad (3.25)$$

$$h_i^a = \sum_{j,b} \mathcal{J}_{i,j}^{a,b} \langle S_j^b \rangle \quad (3.26)$$

où les indices (i, j) parcourent l'ensemble des sites, et $a, b = x, y, z$ représentent les différentes composantes de spins. h_i est le champ moléculaire produit par l'ensemble des spins sur le site i . Autrement dit, les sites sont maintenant découplés, \mathcal{H} étant scindé en Hamiltoniens individuels. Supprimons l'indice i pour plus de simplicité et appelons $|\psi_\mu\rangle$ l'état propre associé à l'énergie propre E_μ de $\mathcal{H}_{\text{MF}}(i)$. Il est alors possible de calculer des grandeurs physiques sur ce site particulier i grâce à :

$$Z_{\text{MF}}(i) = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu}, \quad (3.27)$$

$$\langle S_i \rangle = \sum_\mu \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z_{\text{MF}}(i)} \langle \psi_\mu | S_i | \psi_\mu \rangle, \quad (3.28)$$

Les équations 3.24 à 3.26 sont résolues de manière auto-cohérente : nous partons d'une configuration sur chaque site $\langle S_i \rangle$ aléatoire, le champ moléculaire h_i peut être calculé et le Hamiltonien de champ moyen $H_{\text{MF}}(i)$ diagonalisé, ce qui amène à déterminer les énergies et états propres pour le site i . Il est alors possible de calculer la fonction de partition $Z_{\text{MF}}(i)$, et donc de calculer une nouvelle configuration au site i , $\langle S_i \rangle$. On réalise cette boucle d'opérations pour un grand nombre d'itérations, jusqu'à convergence. On utilise un critère relatif à l'énergie totale du type $|\langle E \rangle^n - \langle E \rangle^{n-1}| < \epsilon$, avec n définissant le numéro de l'itération et ϵ un nombre faible qui définit la convergence. Le nombre d'itérations dépend de la température et des paramètres d'échanges (ici la valeur des $\mathcal{J}_{i,j}^{a,b}$). Nous avons pris ici l'exemple du modèle de Heisenberg entre variables de spins S_i , mais il est possible de considérer d'autres types de variables, comme les moments angulaires J_i , ou les moments multipolaires $\mathcal{O}_{MN}(J_i)$.

3.4.2 - Dynamique de spin et approximation de la phase aléatoire RPA

Dans la méthode de l'approximation de la phase aléatoire notée RPA (*Random Phase Approximation*), les excitations sont construites sur la base des transitions entre les états obtenus à l'issue de l'étape de champ moyen. En raison des interactions, les transitions acquièrent une dispersion. Une excitation peut être comprise comme un mode collectif comportant des transitions $\mu \rightarrow \nu$ au site i et $\nu \rightarrow \mu$ au site j , à travers le réseau. Les simulations présentées dans cette thèse ont été effectuées en utilisant un code développé au LLB [9]. Une partie des calculs est inspirée de [6].

Introduction

On considère le problème décrit par le Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{J}_{i,j} J_i J_j + \sum_i g_J \mu_B J_i \cdot h + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{K}_{i,j}^{NN'} \mathcal{O}_{2N}(J_i) \mathcal{O}_{2N'}(J_j), \quad (3.29)$$

où \mathcal{H}_{CEF} est le Hamiltonien de champ cristallin, h un champ magnétique, \mathcal{J} le tenseur (3×3) des interactions magnétiques et $\mathcal{K}_{i,j}$ le tenseur des interactions entre quadrupoles. Dans l'approximation du champ moyen, on est amené à définir une maille éventuellement plus grande que la maille nucléaire, associée à une phase ordonnée (dans une phase paramagnétique, on garderait la maille nucléaire). Le Hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_o = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \sum_{i,j} \mathcal{J}_{i,j} J_i \langle J_j \rangle + \sum_i g_J \mu_B J_i \cdot h + \sum_{i,j,N,N'} \mathcal{K}_{i,j}^{NN'} \mathcal{O}_{2N}(J_i) \langle \mathcal{O}_{2N'}(J_j) \rangle = \sum_i \mathcal{H}_{\text{MF}}(i). \quad (3.30)$$

$\mathcal{H}_{\text{MF}}(i)$ est un opérateur à 1 site :

$$\mathcal{H}_{\text{MF}}(i) = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \sum_j (\mathcal{J}_{i,j} J_i \langle J_j \rangle + g_J \mu_B h) J_i + \left(\sum_{j,N,N'} \mathcal{K}_{i,j}^{NN'} \langle \mathcal{O}_{2N'}(J_j) \rangle \right) \mathcal{O}_{2N}(J_i) \quad (3.31)$$

Comme il s'agit d'un opérateur à 1 site, on peut le diagonaliser avec :

$$\mathcal{H}_{\text{MF}}(i) |i, \mu\rangle = E_{i,\mu} |i, \mu\rangle, \quad (3.32)$$

avec μ l'indice de l'état propre. Par la suite, on utilise les opérateurs de projection, définis par :

$$|i, \mu\rangle \langle i, \nu| = X_i^{\mu\nu}, \quad (3.33)$$

et qui vérifient les règles de commutation :

$$[X_i^{\mu\nu}, X_i^{\mu'\nu'}] = X_i^{\mu\nu'} \delta_{\nu,\mu'} - X_i^{\mu'\nu} \delta_{\nu',\mu}, \quad (3.34)$$

soit :

$$\mathcal{H}(i) = \sum_{i,\mu} E_{i,\mu} |i, \mu\rangle \langle i, \mu| + \mathcal{V} \quad (3.35)$$

$$\mathcal{V} = \sum_{i,j,\mu,\nu,\mu'\nu'} \mathcal{V}_{i,\mu,\nu,\mu'\nu'} X_i^{\mu,\nu} X_j^{\mu'\nu'}, \quad (3.36)$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{i,\mu,\nu,\mu'\nu'} &= \langle i, \mu | J_i - \langle J_i | | i, \nu \rangle \mathcal{J}_{i,j} \langle j, \mu' | J_j - \langle J_j | | j, \nu' \rangle + \\ &\langle i, \mu | \mathcal{O}_{2N}(J_i) - \langle \mathcal{O}_{2N}(J_i) | | i, \nu \rangle \mathcal{K}_{i,j}^{NN'} \\ &\times \langle j, \mu' | \mathcal{O}_{2N'}(J_j) - \langle \mathcal{O}_{2N'}(J_j) | | j, \nu' \rangle. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Fonctions de Green

La susceptibilité magnétique (et sa partie imaginaire mesurable par diffusion des neutrons) peut être écrite en termes de fonction réponse comme :

$$\begin{aligned} \chi_{i,j} &= \sum_{t,t'} \langle i, \mu | J_i - \langle J_i | | i, \nu \rangle \langle j, \mu' | J_j - \langle J_j | | j, \nu' \rangle \\ &\times \mathcal{R}_{i,t=(\mu \rightarrow \nu) | j,t'=(\mu' \rightarrow \nu')}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

où $\mathcal{R}_{i,t|j,t'}$ est la fonction de réponse :

$$\mathcal{R}_{i,t|j,t'} = \langle \langle X_i^{\mu\nu}, X_j^{\mu'\nu'} \rangle \rangle, \quad (3.39)$$

où nous avons utilisé un indice généralisé t pour noter la transition $t = (\mu \rightarrow \nu)$. Les fonctions de réponse \mathcal{R}_{AB} sont définies par :

$$\mathcal{R}_{AB} = \langle \langle A, B \rangle \rangle = i\theta(t) \langle [A(t), B] \rangle. \quad (3.40)$$

La quantité qui nous intéresse est la transformée de Fourier dans l'espace-temps :

$$\chi(Q, \omega) = \sum_{i,j,t,t'} e^{iQ \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \int dt e^{i\omega t - \eta t} \chi_{i,j}, \quad (3.41)$$

Q est un vecteur du réseau réciproque et \vec{r}_i désigne la position atomique du site i .

En considérant la théorie de la réponse linéaire, l'équation principale obtenue en dérivant par rapport au temps est :

$$\frac{d\mathcal{R}_{AB}}{dt} = i\delta(t)\langle[A, B]\rangle + i\theta(t)\langle[\frac{dA(t)}{dt}, B]\rangle, \quad (3.42)$$

$$= i\delta(t)\langle[A, B]\rangle + i\theta(t)\langle[-i[A, \mathcal{H}], B]\rangle, \quad (3.43)$$

$$= i\delta(t)\langle[A, B]\rangle - i\mathcal{R}_{[A, \mathcal{H}]B}. \quad (3.44)$$

Ce qui nous donne :

$$(\omega + i\eta)\mathcal{R}_{AB} = \langle[A, B]\rangle - \mathcal{R}_{[A, \mathcal{H}]B}. \quad (3.45)$$

Le tenseur $\chi(Q, \omega)$ est relié à la fonction de corrélation entre moments magnétiques, ou fonction de diffusion, observable par diffusion des neutrons :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{1 - \exp(-\omega/T)} \sum_{a,b=x,y,z} \text{Im} \chi^{a,b}(Q, \omega) \left(\delta_{ab} - \frac{Q^a Q^b}{Q^2} \right) \quad (3.46)$$

Développement du formalisme

Dans un premier temps, on néglige les interactions. En utilisant le formalisme précédent pour $A = X_i^{\mu\nu}$ et $B = X_j^{\mu'\nu'}$, il vient :

$$\mathcal{R}_{i,t|j,t'} = \frac{\gamma_{i,t}}{\omega + i\eta - \Delta_{i,t}} \delta_{i,j} \delta_{t',\bar{t}} \quad (3.47)$$

avec :

$$p_{i,\mu} = \exp(-E_{i,\mu}/T) / \sum_{\nu} \exp(-E_{i,\nu}/T), \quad (3.48)$$

$$\gamma_{i,t} = p_{i,\mu} - p_{i,\nu}, \quad (3.49)$$

$$\Delta_{i,t} = E_{i,\mu} - E_{i,\nu} \quad (3.50)$$

où nous rappelons que t est un indice généralisé qui décrit la transition $t = (\mu \rightarrow \nu)$. \bar{t} décrit la transition $t = (\nu \rightarrow \mu)$. En définissant les opérateurs γ , Δ et $L_{i,j,t,t'} = \delta_{i,j} \delta_{t',\bar{t}}$, nous avons :

$$\mathcal{R} = \frac{1}{\omega + i\eta - \Delta} \gamma L. \quad (3.51)$$

Pour prendre en compte les interactions magnétiques, il faut calculer $[X_i^{\mu\nu}, \mathcal{V}]$. L'ap-

proximation RPA revient à écrire :

$$[A, \mathcal{V}] = (\langle X_i^{\nu\nu} \rangle - \langle X_i^{\mu\mu} \rangle) \sum_{\ell', t'} \mathcal{V}_{i, \ell', \bar{i}, t'} X_{\ell'}^{\mu' \nu'} \quad (3.52)$$

Il vient :

$$\{(\omega - \Delta + i\eta)I + \gamma L\mathcal{V}\} R = \gamma L, \quad (3.53)$$

où les opérateurs L et γ sont définis en utilisant les indices généralisés t . Nous pouvons noter :

$$(L\mathcal{V})_{i,j,t,t'} = \sum_{\ell, t''} L_{i, \ell, t, t''} \mathcal{V}_{\ell, j, t'', t'}, \quad (3.54)$$

$$= \sum_{t''} \delta_{t'', \bar{i}} \mathcal{V}_{i, j, t'', t'}, \quad (3.55)$$

$$= \mathcal{V}_{i, j, \bar{i}, t'}. \quad (3.56)$$

D'un point de vue numérique, l'équation

$$\{(\omega + i\eta) + H\} \mathcal{R} = \gamma L, \quad (3.57)$$

avec

$$H = -\Delta + \gamma L\mathcal{V}, \quad (3.58)$$

peut être résolue en inversant l'équation matricielle pour chaque ω et en utilisant un petit amortissement η .

Une autre méthode est cependant possible, qui donne directement la dispersion des modes collectifs. Pour réaliser cela, nous introduisons les matrices \mathcal{A} et \mathcal{B} et l'on considère la matrice $\tilde{\mathcal{R}}$ définie par :

$$\tilde{\mathcal{R}} = \mathcal{B} \mathcal{R} \mathcal{A} \quad (3.59)$$

Pour définir \mathcal{A} et \mathcal{B} , nous introduisons l'opérateur "signe de γ " noté S_γ , et défini par :

$$\mathcal{B}^{-1} = S_\gamma \sqrt{|\gamma|} \quad (3.60)$$

$$\mathcal{A} \mathcal{B}^{-1} = S_\gamma, \quad (3.61)$$

Ce qui donne $\mathcal{A} = 1/\sqrt{|\gamma|}$. En utilisant ces notations, nous pouvons écrire :

$$\{(\omega + i\eta) + H\} \mathcal{R} = \gamma, L \quad (3.62)$$

$$\{(\omega + i\eta) + H\} \mathcal{R}\mathcal{A} = \gamma L \mathcal{A} \quad (3.63)$$

$$\mathcal{A} \{(\omega + i\eta) + H\} \mathcal{B}^{-1} \mathcal{B} \mathcal{R} \mathcal{A} = \mathcal{A} \gamma L \mathcal{A} \quad (3.64)$$

$$\{(\omega + i\eta) S_\gamma + \mathcal{A} H \mathcal{B}^{-1}\} \tilde{\mathcal{R}} = \mathcal{A} \gamma L \mathcal{A} \quad (3.65)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}} \gamma L \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}} \quad (3.66)$$

$$= S_\gamma \sqrt{|\gamma|} \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}} L \quad (3.67)$$

$$= S_\gamma L \quad (3.68)$$

et

$$h = \mathcal{A} H \mathcal{B}^{-1} \quad (3.69)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{|\gamma|}} (-\Delta + \gamma L \mathcal{V}) S_\gamma \sqrt{|\gamma|} \quad (3.70)$$

$$= -\Delta S_\gamma + S_\gamma \sqrt{|\gamma|} L \mathcal{V} S_\gamma \sqrt{|\gamma|} \quad (3.71)$$

Ce qui donne :

$$S_\gamma L = \{(\omega + i\eta) S_\gamma + h\} \tilde{\mathcal{R}} \quad (3.72)$$

Nous introduisons les matrices T et Ω , solutions propres du problème $S_\gamma h T = T \Omega$. Nous pouvons écrire :

$$(\omega + i\eta) S_\gamma + h = S_\gamma \{(\omega + i\eta) + S_\gamma h\} \quad (3.73)$$

et donc

$$\{(\omega + i\eta) S_\gamma + h\}^{-1} = \{(\omega + i\eta) + S_\gamma h\}^{-1} S_\gamma^{-1} \quad (3.74)$$

$$= T \frac{1}{\omega + i\eta + E} T^+ S_\gamma \quad (3.75)$$

Nous obtenons au final :

$$\mathcal{R} = \mathcal{B}^{-1} \tilde{\mathcal{R}} \mathcal{A}^{-1} \quad (3.76)$$

$$= S_\gamma \sqrt{|\gamma|} T \frac{1}{\omega + i\eta + E} T^+ L \sqrt{|\gamma|} \quad (3.77)$$

$$= S_\gamma \sqrt{|\gamma|} T \frac{1}{\omega + i\eta + E} T^+ L \sqrt{|\gamma|} \quad (3.78)$$

La fonction réponse présente en définitive une série de pôles en $\omega = E_s$ avec le poids spectral :

$$\mathcal{R}(E_s) = \sum_{s_1, s_2} S_{s_1} \sqrt{|\gamma_{s_1}|} \sqrt{|\gamma_{s_2}|} T_{s_1, s} T_{s_2, s}^* \quad (3.79)$$

3.4.3 - Méthode Monte Carlo classique et algorithme de Metropolis-Hasting

Ce chapitre introductif relatif à l'algorithme Monte Carlo - Metropolis-Hasting se base sur le cours de [10] ; une présentation plus avancée peut être trouvée dans le livre [11]. Les méthodes Monte Carlo sont utilisées en physique statistique pour calculer des observables à l'équilibre thermodynamique. Ceci suppose d'être capable d'échantillonner convenablement l'ensemble des configurations à une certaine température. Nous présentons dans cette section l'algorithme de Metropolis, qui permet d'échantillonner les micro-états du système selon la distribution de Boltzmann. Dans cette thèse, nous considérons des variables de calcul réelles et non quantiques : pour modéliser le moment magnétique nous considérons en particulier un vecteur à 3 dimensions. Nous parlons donc de méthode Monte Carlo classique.

définition de la méthode Monte Carlo

Pour un système en contact avec un bain thermostat de température T , la probabilité d'un micro-état i d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\beta E_i}$, avec $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B étant la constante de Boltzmann. La valeur moyenne d'une observable O s'écrit :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i O_i e^{-\beta E_i}, \quad (3.80)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (3.81)$$

avec Z la fonction de partition associée aux probabilités des états E_i . Le nombre de micro-états d'un système complexe, tel que les systèmes cristallins étudiés durant cette thèse, est très important. Compte tenu du nombre de micro-états, il n'est pas possible de calculer par la force brute cette fonction. Cependant, il est possible de réduire le calcul en choisissant aléatoirement des termes de la somme. Cette méthode est la base des méthodes Monte Carlo en physique statistique. Il faut choisir les états aléatoirement avec une probabilité

non uniforme, en favorisant ceux qui ont une contribution relativement importante à la somme dans la moyenne : la très grande majorité des états dans la distribution de Boltzmann ont une probabilité négligeable, leur énergie étant grande devant $k_B T$. Notons p_i la probabilité de sélection d'un état i . Soit N le nombre d'états sélectionnés. Lorsque l'on considère que les états sont sélectionnés selon la distribution de Boltzmann, c'est-à-dire $p_i = Z^{-1} e^{-\beta E_i}$, il est possible de montrer [11] que la meilleure estimation de la valeur moyenne de l'observable est :

$$O_N = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N O_{i_n} \quad (3.82)$$

C'est ce qu'on appelle un échantillonnage préférentiel. Pour générer ces états, les méthodes Monte Carlo utilisent les chaînes de Markov. Une chaîne de Markov est une suite d'états générés aléatoirement tels que la probabilité de transition d'un état i vers un état $i + 1$, que nous pouvons noter $P(i \rightarrow j)$, ne dépende que de ces deux états et non des états $i - 1$. L'objectif de ce processus est de tendre vers des états ayant la probabilité de distribution de Boltzmann p_i . Pour cela, la chaîne de Markov doit respecter premièrement le principe d'ergodicité, qui stipule que l'ensemble des états du système doivent être accessibles, afin d'éviter que la chaîne ne parcoure qu'un sous-ensemble d'états, et deuxièmement la condition suivante [11] :

$$p_i P(i \rightarrow j) = p_j P(j \rightarrow i), \quad (3.83)$$

$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = p_j p_i^{-1} = e^{-\beta(E_j - E_i)}. \quad (3.84)$$

La première équation illustre le principe de balance détaillée, et le fait que le nombre de transitions doit être équivalent en moyenne dans les 2 sens (i vers j et j vers i). La deuxième équation illustre la distribution de Boltzmann liée à cette condition d'équilibre.

Algorithme de Metropolis-Hasting

Une méthode pour générer les chaînes de Markov vérifiant les conditions précédentes a été introduite par Metropolis et Rosenbluth [12, 13] : le processus pour passer d'un état de la chaîne au suivant est constitué d'une étape de sélection d'un nouvel état et d'une étape d'acceptation ou de refus de l'état généré. Une figure schématique de l'algorithme est montré Fig. 3.1. Il est d'abord usuel de décomposer la probabilité de transition de la

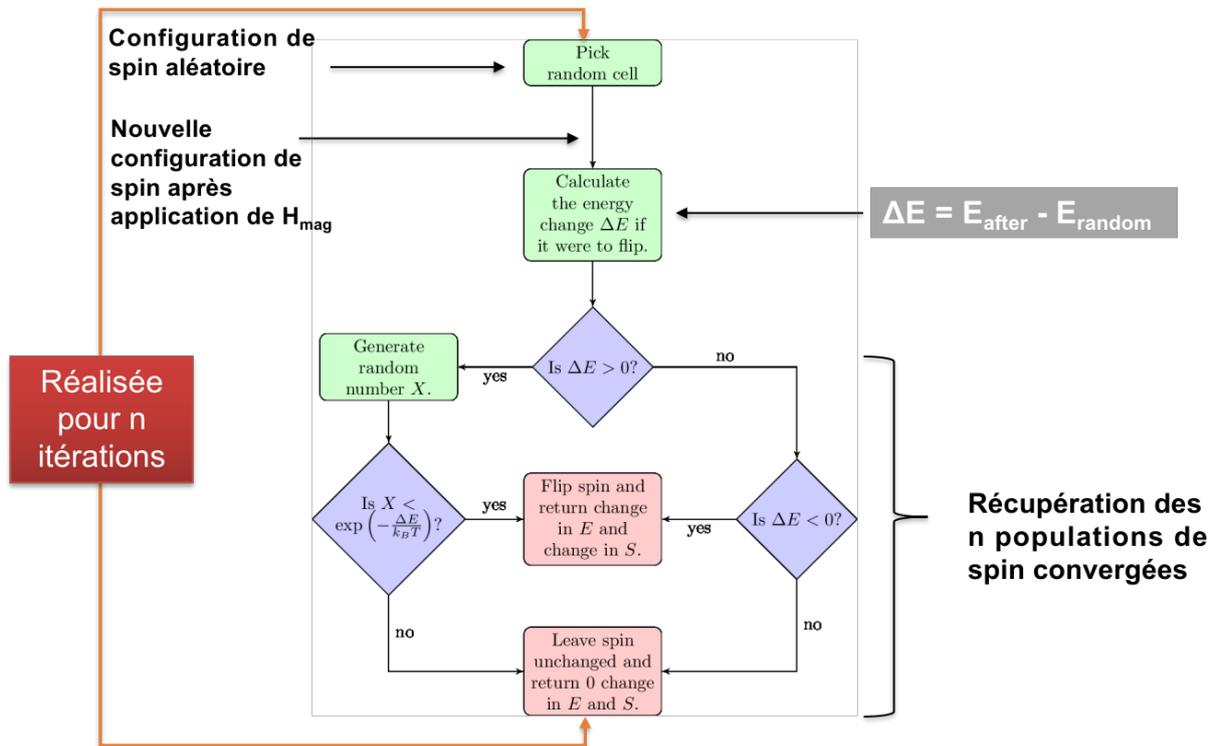


FIGURE 3.1 – Principe de la méthode Monte Carlo - Metropolis-Hasting.

chaîne de Markov de la manière suivante :

$$P(i \rightarrow j) = S(i \rightarrow j)A(i \rightarrow j) \quad (3.85)$$

avec :

- S le terme associé à la probabilité de sélection d'un état à partir du précédent. Dans la méthode de Metropolis originelle, la probabilité de sélection est constante, et toutes les transitions sont équiprobables (exemple du retournement d'un spin). Cependant, dans les méthodes MC modernes, il est possible de sélectionner les états à partir d'une distribution de probabilité qui varie à chaque sélection : c'est le cas de l'étude [14], où la probabilité de sélection prend la forme d'une distribution gaussienne. C'est ce que nous avons considéré dans nos calculs MC associés au chapitre 4 ;
- A le terme associé à la probabilité d'acceptation de la transition. Lorsque S est

constant, il faut que ces probabilités vérifient :

$$\frac{A(i \rightarrow j)}{A(j \rightarrow i)} = e^{-\beta(E_j - E_i)} \quad (3.86)$$

Il faut alors que la probabilité soit la plus grand possible, pour éviter le rejet d'un grand nombre de transitions.

On suppose $E_j > E_i$. Ainsi, $A(j \rightarrow i) > A(i \rightarrow j)$. On pose alors $A(j \rightarrow i) = 1$ (la valeur maximale entre les 2 probabilités considérées). L'autre probabilité devient : $A(i \rightarrow j) = e^{-\beta(E_j - E_i)}$. Pour définir les probabilités d'acceptations on tirera un nombre pseudo-aléatoire p . En posant $\Delta E = E_j - E_i$ la variation d'énergie entre les 2 états, nous pouvons développer les étapes de l'algorithme de Metropolis-Hasting :

- ① Initialisation du système avec une population initiale aléatoirement tirée, et calcul de l'énergie initiale ;
- ② Sélection d'une modification aléatoire du système (en fonction du critère de sélection défini : équiprobabilité, gaussien, etc.), et calcul de la variation d'énergie ΔE du système associée à cette modification ;
- ③ Si $\Delta E \leq 0$, la transition est acceptée ;
- ④ Si $\Delta E > 0$, on tire aléatoirement (de manière uniforme) un nombre p compris entre 0 et 1 : si $p < e^{-\beta\Delta E}$, la transition est acceptée. Sinon, elle est refusée, et l'on garde l'état précédent ;
- ⑤ On sort de la boucle lorsque les états considérés ont convergé. On récupère alors l'ensemble des populations convergées.

L'estimation des moyennes des observables et des fonctions de corrélations ($\langle O \rangle$, $\langle O.O \rangle$, ...) s'effectue grâce aux moyennes $O_N = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N O_{i_n}$, O_{i_n} étant les états de la chaîne de Markov.

Bibliographie

- [1] S. Petit. Les ondes de spin. *Ecole thématique de la Société Française de la Neutronique*, 10 :449–463, 2010.
- [2] A. Auerbach. *Interacting electrons and quantum magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [3] A.R. Edmonds. *Angular momentum in quantum mechanics*, volume 4. Princeton university press, 1996.
- [4] A.J. Princep, H.C. Walker, D.T. Adroja, D. Prabhakaran, and A.T. Boothroyd. Crystal field states of Tb^{3+} in the pyrochlore spin liquid $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ from neutron spectroscopy. *Physical Review B*, 91(22) :224430, 2015.
- [5] Crystal field theory, 2021. <https://docs.mantidproject.org/v6.1.0/concepts/CrystalField.html#id8>.
- [6] M. Rotter, M. Le, A.T. Boothroyd, and J. A. Blanco. Dynamical matrix diagonalization for the calculation of dispersive excitations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(21) :213201, 2012.
- [7] J.G. Rau and M.J.P. Gingras. Frustrated quantum rare-earth pyrochlores. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 10 :357–386, 2019.
- [8] P. Weiss. L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1) :661–690, 1907.
- [9] S. Petit. Numerical simulations and magnetism. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12 :105–121, 2011.
- [10] F. Legrand. Algorithme de metropolis, 2014. <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/physistat/metropolis/metropolis.html>.
- [11] M.E.J. Newman and G.T. Barkema. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Clarendon Press, 1999.
- [12] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44(247) :335–341, 1949.

-
- [13] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.
- [14] J.D. Alzate-Cardona, D. Sabogal-Suárez, R.F.L. Evans, and E. Restrepo-Parra. Optimal phase space sampling for monte carlo simulations of heisenberg spin systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(9) :095802, 2019.

4 - Le système Quasi-1D d'échelles de spins BaFe_2Se_3

Le magnétisme 1D est conceptuellement très riche pour les théoriciens de la matière condensée [1]. Expérimentalement parlant, plusieurs études ont récemment émergées, notamment en diffusion inélastique des neutrons, permettant de déceler des excitations fractionnaires exotiques ainsi que des transitions topologiques dans ces systèmes de basse dimensionnalité [2, 3]. Récemment, les composés supraconducteurs à base de fer, ou pnictides, ont trouvé une place à l'interface entre les paradigmes que sont la supraconductivité haute température (HTSC), la multiferroïcité et les systèmes de basse dimension. Une supraconductivité non conventionnelle a été découverte dans ces matériaux, et les grandes interactions d'échanges magnétiques entre les ions de fer permet d'obtenir des matériaux multiferroïques à des températures assez élevées. BaFe_2Se_3 , supraconducteur de fer quasi-1D, incarne cette nouvelle voie, en montrant des propriétés multiferroïques en dessous de 250K, et une supraconductivité au-dessus de 10 GPa (c.f. Fig. 4.4). Le chapitre sera consacré aux études de diffusion inélastique des neutrons menées sur ce composé, permettant de remonter à un modèle d'interactions frustrées, décrivant le magnétisme de ce composé, et qui pourrait plus généralement décrire le magnétisme de toute cette famille de matériaux.

4.1 - Supraconducteurs à base de fer

La supraconductivité est un état particulier de la matière, exhibé par certains métaux : en dessous d'une température critique nommée T_c , le matériau ne possède plus aucune résistance électrique, le courant s'y écoule sans perte. L'une des conséquences directes de cet effet est la répulsion de tout champ magnétique par la surface du supraconducteur. Ce phénomène de répulsion est nommé effet Meissner, en référence au physicien qui l'observa la première fois en 1933 (avec Robert Ochsenfeld). Cet état de la matière, découvert au début du XX^e siècle [4], a ouvert un nouveau champ d'étude dans le domaine de la matière condensée : la découverte et la compréhension de nouveaux supraconducteurs, à T_c toujours plus haute.

Le graphe 4.1 rend compte de l'avancée, au fil des ans, de la recherche d'une T_c toujours plus proche de la température ambiante ($300\text{ K} \sim 20^\circ\text{C}$), ainsi que des grands tournants scientifiques du domaine, dont voici 3 points de repères :

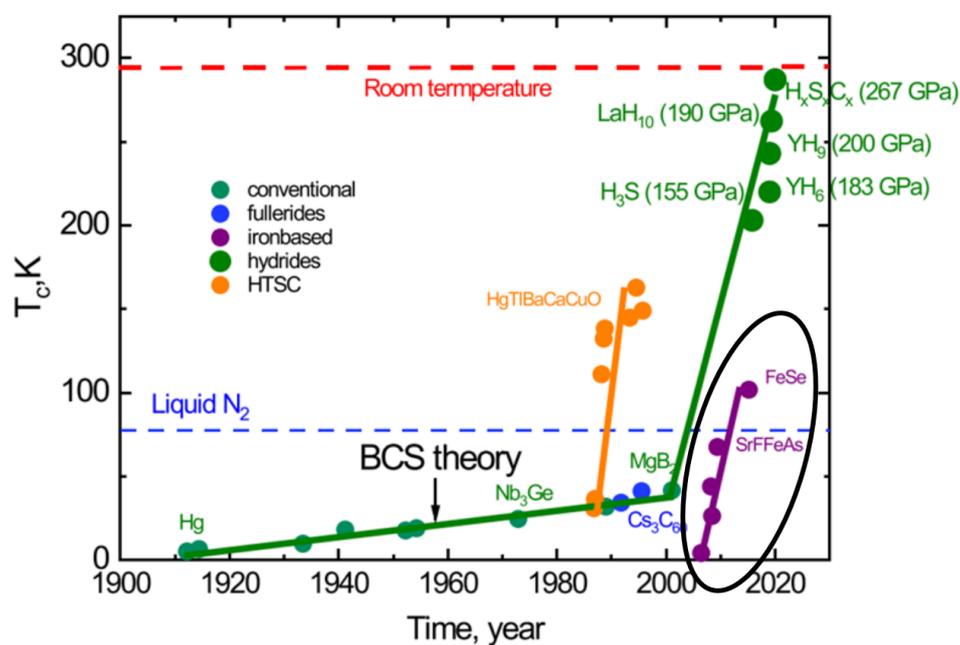


FIGURE 4.1 – Découverte des différentes familles de supraconducteurs en fonction de la T_c et de l'année. La zone entourée représente les supraconducteurs à base de fer.

1. en 1957 a été proposée la première théorie afin de comprendre la supraconductivité par 3 scientifiques américains : John Bardeen, Leon Cooper, and John Schrieffer. Leur théorie, appelée théorie BCS, qui se base sur le couplage électron-phonon, prix nobel en 1972, permit d'expliquer la supraconductivité pour des Tc pouvant aller, d'un point de vue théorique, jusqu'à 25K, comme cela peut être observé dans les simples alliages. Pour des composés ayant une Tc supérieure à 25K, la théorie échoue à décrire la supraconductivité de ces composés. Les matériaux possédant des Tc beaucoup plus importantes sont décrits comme des supraconducteurs "non conventionnels", comme c'est le cas des matériaux suivant.
2. Le premier cuprate (oxide de cuivre) supraconducteur a été découvert par Alex Müller et Georg Bednorz en 1986 (en combinant du lanthane, barium, cuivre et de l'oxygène), et possédait la plus importante Tc pour l'époque, à hauteur de 30 K ; ce qui leur valut le prix nobel en 1987. Cette découverte phénoménale ouvrit la voie à la recherche dans le domaine des cuprates, pour atteindre des Tc de plus en plus élevées : en janvier 1987 est découvert le cuprate YBCO (Yttrium, barium, cuivre et oxygène), avec une Tc de 92 K, et encore aujourd'hui, le record de température de la famille des cuprates a été atteint dans les composés à base de mercure (Hg), avec une Tc de 138 K. Cependant, malgré des recherches encore actives aujourd'hui, et un diagramme de phase générique bien établi (c.f. fig.4.2.a), aucune théorie ne fait consensus dans la communauté scientifique ;
3. Le domaine de la supraconductivité haute température a aussi été bouleversé par l'arrivée des "métaux polyhydrides", où la supraconductivité proche de la température ambiante peut être observée dans des hydrures à 2 éléments, lorsqu'ils sont soumis à des pressions gigantesques. Par exemple, LaH₁₀ possède 2 Tc : Tc^a = 215 K pour une pression appliquée p_a = 150 GPa et Tc^b = 260 K pour une pression appliquée p_b = 190 GPa (soit équivalent à 10⁶ fois la pression atmosphérique) [5]. Malgré la contrainte expérimentale forte posée par les pressions excessivement élevées, cette découverte fut très importante, notamment due au fait que cette supraconductivité est relativement bien expliquée par la théorie BCS [6].

La genèse des supraconducteurs de fer (FeSCs) s'inscrit dans ce long processus de découvertes : une équipe japonaise synthétise et observe en 2006 une Tc de 5 K dans LaFePO, un **pnicture** d'oxyde en couches à base de fer ("iron-based layered oxy-pnictide"), puis en 2008 dans le même matériau dopé au fluor [7, 8] une Tc de 26 K. Après ces recherches, de nombreux autres FeSCs émergent, avec des Tc toujours plus hautes [9, 10, 11, 12]. Au

même titre que les cuprates, le mécanisme au sein de ces systèmes est encore un mystère (leurs diagrammes de phase en substitution est d'ailleurs directement comparables fig.4.2.a) et b)); d'autant que la supraconductivité dans ces systèmes dépend fortement de 2 variables : la taille du système (FeSe est un excellent exemple, passant d'une T_c de 9K en monocristal à une T_c de 109 K en monocouche sur un substrat de SrTiO_3 [13]), ainsi que la pression chimique en dopage ou hydrostatique, comme on le voit sur les diagrammes de phase de BaFe_2As_2 fig4.2.b) et c) . Cependant, sur ces mêmes diagrammes, nous pouvons observer une phase magnétique antiferromagnétique (AFM), qui disparaît pour faire place à un dôme de supraconductivité : cette proximité entre phase ordonnée AFM et supraconductivité, couplées à une convergence des études théoriques sur ces matériaux, suggèrent que les corrélations AFM et le caractère supposé frustré d'échange des interactions joueraient un rôle important dans l'apparition de la phase supraconductrice [14, 15, 16, 17]; comprendre la nature des couplages magnétiques en jeu est donc d'une importance fondamentale pour faire la lumière sur les différents ordres en compétition, et finalement élucider le mécanisme responsable de la supraconductivité dans ces matériaux HTSC.

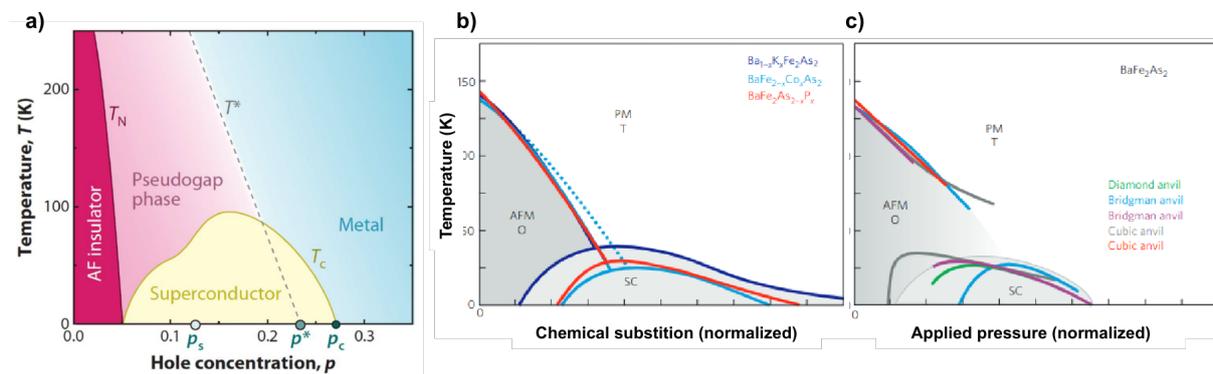


FIGURE 4.2 – a) Diagramme de phase des cuprates en fonction de la T_c et de la concentration en trou ([18]). Diagramme de phase de BaFe_2As_2 en fonction de a) la T_c et de la concentration en trou et b) la T_c et la pression [17].

4.2 - BaFe_2Se_3 : Structure cristalline et magnétique

BaFe_2Se_3 (BFSe) est un composé de la famille des pnictides comme BaFe_2As_2 . La Fig.4.4 décrit l'évolution en pression-température de BFSe et présente un dôme supraconducteur, apparaissant à 11 K au-dessus de 10 GPa, à proximité immédiate d'une phase

magnétique, une image physique qui rappelle le cas des supraconducteurs non conventionnels (c.f. partie 4.1). Ce matériau possède une structure magnétique particulière de type blocs dont nous reparlerons plus loin, ainsi qu'un caractère d'isolant de Mott sélectif en orbitales [19, 20, 16], dont nous reparlerons section 4.3. Il est aussi intéressant de noter que ce matériau possède des propriétés de multiferroïcité ayant des conséquences directes sur la symétrie du système (absence de centrosymétrie). A pression ambiante, BFSe cristallise dans une phase monoclinique dans le groupe d'espace polaire Pm [21, 22], avec une très faible distorsion par rapport au groupe moyen Pnma . Le tableau ci-dessous résume les paramètres de maille affinés dans le groupe d'espace Pm :

a	b	c
11.88 Å	5.41 Å	9.14 Å
α	β	γ
90°	90.05°	90°

TABLE 4.1 – Paramètres de mailles de BaFe_2Se_3 affinés dans le groupe d'espace Pm

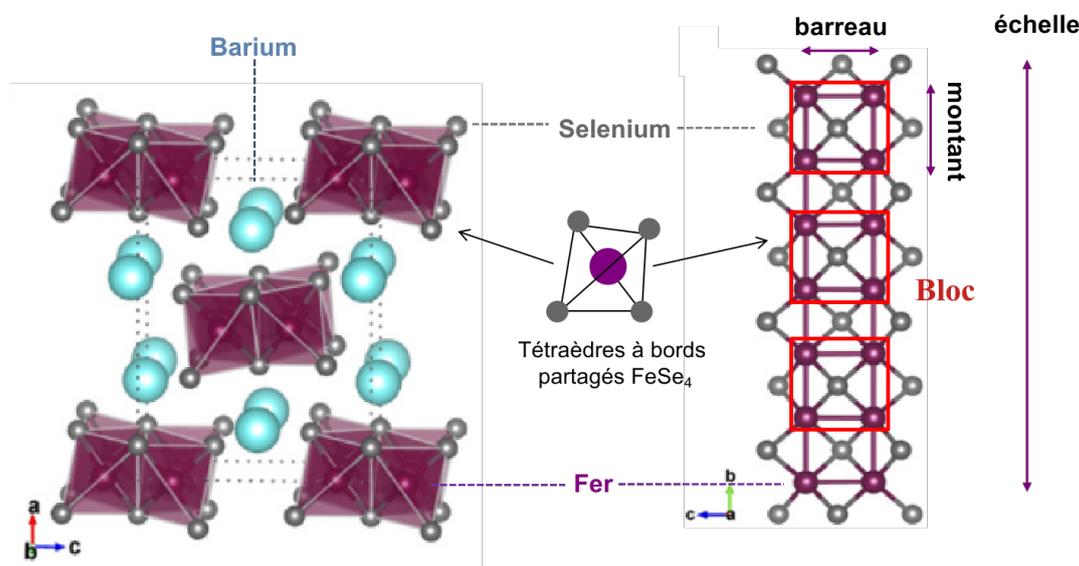


FIGURE 4.3 – Structure de BaFe_2Se_3 représentée dans le groupe Pm . (gauche) Projection dans le plan ac . (droite) Projection dans le plan bc . Repris de [22].

Par souci de clarté, nous utiliserons les conventions du groupe orthorhombique moyen Pnma dans lequel il y a deux échelles par cellule unitaire, chacune formée par deux mon-

tants adjacents s'étendant le long de l'axe b . La structure est représentée sur la Fig.4.3 : dans le plan (a,c) , nous observons que les atomes de fer sont situés au centre de tétraèdres à arêtes partagés formés par les séléniums. Ces tétraèdres FeSe_4 forment des échelles le long de l'axe b , légèrement tiltés entre elles comme cela est montré à gauche de la Fig.4.3, constituées de barreaux et montants. Ces tétraèdres forment un bloc constitué de 4 atomes de fer pour une échelle dans une maille. Il y a 2 échelles par maille, une dans le coin et une au centre du plan (a,c) (c.f. Fig.4.3). Ces blocs de Fer auront une importance sur la structure magnétique. Ensuite les atomes de Barium viennent se positionner entre les échelles. C'est cette structure particulière qui rend le composé BaFe_2Se_3 particulièrement 1D le long de l'axe b .

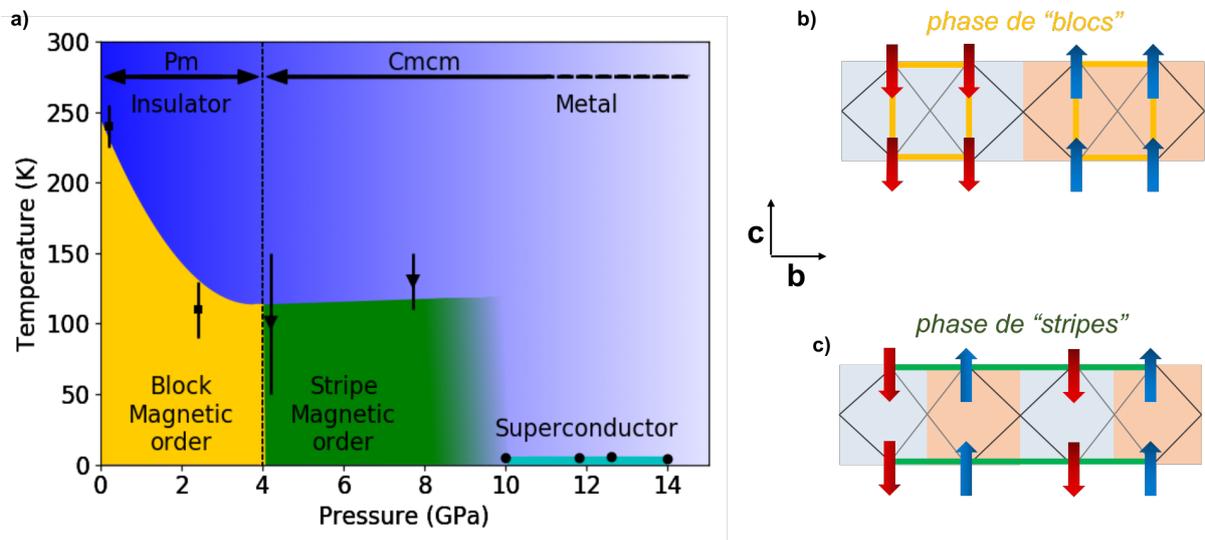


FIGURE 4.4 – a) Diagramme de phase de BaFe_2Se_3 Température vs Pression [23]. b) Phase de blocs (le spin est placé dans le plan (b,c) pour faciliter la compréhension ; dans la réalité il est orienté selon la direction a) c) Phase de stripes.

L'atome de fer sous sa forme bivalente $\text{Fe}^{2+} 3d^6$, dans son environnement de champ cristallin tétraédrique composé d'atomes de Sélénium, possède un spin $S=2$. En dessous de $T_N = 250$ K, une phase magnétique exotique se développe, appelé "phase de blocs" [24, 25], ayant un vecteur de propagation $k=(1/2,1/2,1/2)$ et consistant en un arrangement antiferromagnétique (AFM) de blocs carrés de quatre spins de fer parallèles, pointant principalement le long de la direction a , c'est-à-dire perpendiculairement aux plans des échelles. La structure présente, le long des montants, un motif $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \downarrow$. Cet ordre est représenté fig.4.4.b) (par soucis de clarté, les moments sont représentés dans le plan contenant les échelles (b,c)), mais leur orientation principale est selon l'axe a). Ce modèle

a été affiné à l'aide de diffraction neutronique sur monocristal, révélant une inclinaison des moments par rapport à l'axe a et donnant lieu à un ordre magnétique en forme de parapluie [26]. Au delà de 4 GPa et en même temps qu'une transition structurale, cet état magnétique exotique cède la place à une phase plus conventionnel appelé "stripe" consistant en des chaînes antiferromagnétiques d'un motif $\uparrow - \downarrow - \uparrow - \downarrow$ (c.f. fig.4.4.c), et analogue à la phase observée dans les composés "parents" à pression ambiante ayant une structure cristalline similaire, tel que BaFe_2S_3 qui lui aussi devient supraconducteur sous pression [27]. Il convient de noter que ce schéma $\uparrow - \downarrow - \uparrow - \downarrow$ semble disparaître à proximité du dôme supraconducteur. Une connaissance des couplages magnétiques dans la phase de blocs à pression ambiante est nécessaire pour expliquer les autres propriétés physiques liés au magnétisme, telle que la multiferroïcité, mais aussi comprendre la transition magnétique observée entre phases de blocs et phase de stripes.

4.3 - Isolant de Mott sélectif en orbitales (OSMI)

Bien que les diagrammes de phase des matériaux à base de Cu et de Fe soient qualitativement similaires, il existe d'importantes différences conceptuelles. Les plus importantes se situent au niveau des modèles minimaux décrivant les matériaux.

Les isolants de Mott sont des systèmes prédits comme conducteurs mais où le terme de répulsion U est tellement fort que les électrons en deviennent localisés. Dans le cas simple d'atomes possédant 1 orbitale, ces systèmes sont décrit par le modèle de Hubbard classique :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + h.c. \quad (4.1)$$

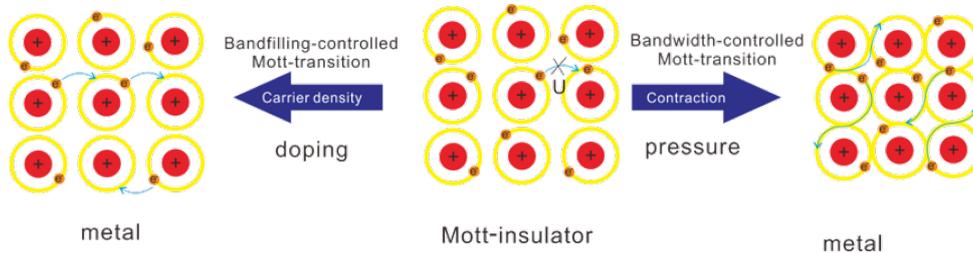


FIGURE 4.5 – Représentation de la transition de Mott (MIT) en dopage à gauche et en pression à droite. Repris de [28].

où la somme des i,j s'effectue sur l'ensemble des sites, et $h.c.$ fait référence au hermitien

conjugué. La première partie représente la partie cinétique où t est la constante de saut d'un site à l'autre, favorisant les électrons à sauter de site en site, privilégiant le caractère conducteur du système. La seconde partie représente les interactions entre électrons, et U est la constante de répulsion coulombienne orbitalaire ; ce terme aura ainsi tendance à localiser les électrons à demi-remplissage, et donc privilégier le caractère isolant du système. Lorsque le système est prédit comme conducteur, mais que $U \gg t$, le système devient un isolant de Mott : les interactions répulsives très fortes entre les électrons produisent une localisation de ces électrons sur le réseau cristallin. c'est en modifiant le rapport U/t , via des paramètres externes (température, pression, dopage, etc.), que l'on peut passer d'un métal à un isolant, et vice-versa, comme cela est représenté Fig.4.5 : on parle de transition de Mott.

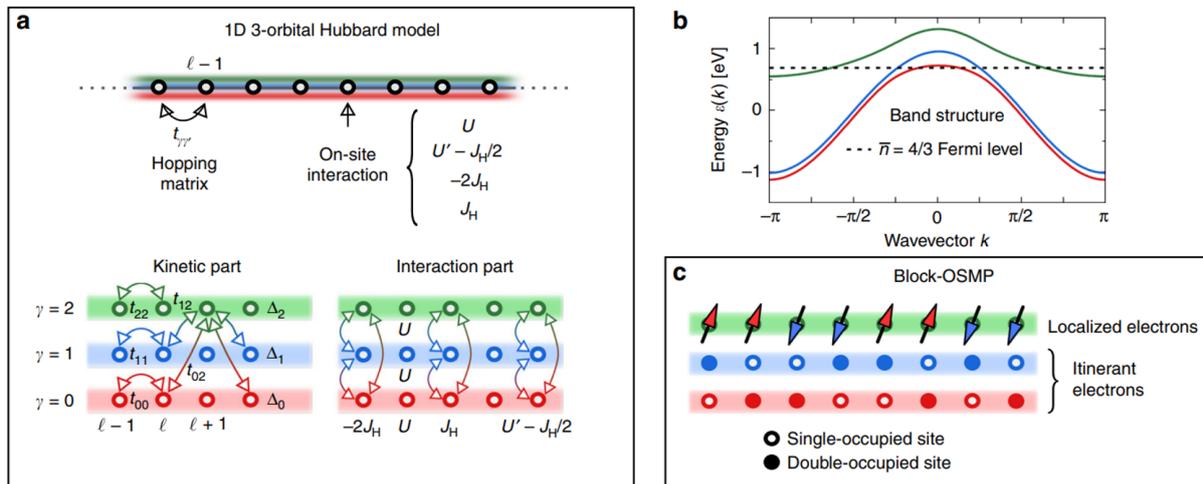


FIGURE 4.6 – Représentation schématique du modèle utilisé pour décrire l'état OSMI (tiré de [16]). a) Modèle de Hubbard à 3 orbitales sur une chaîne 1D b) Structure de bande du modèle c) Représentation schématique de la phase de blocs-OSMI

L'état d'isolant de Mott sélectif en orbitales apparaît lorsque le système possède plusieurs orbitales partiellement remplies, et qu'il ne peut être décrit qu'avec plusieurs termes de répulsion ; il est alors possible que certains électrons soient associées à un caractère de Mott dans certaines orbitales. Une partie des électrons sera allouée au caractère conducteur du composé, tandis que les autres seront localisés et pourront participer au magnétisme localisé du système. Cela est représenté sur la figure 4.6.c), dans le cas de la phase de blocs. Cela peut se produire dans les composés à base de fer, qui ont une surface de Fermi (FS) complexe avec des poches d'électrons et de trous provenant des quatre orbitales 3d

du fer au niveau de Fermi. Par conséquent, ces composés doivent être décrits au moyen de modèles de Hubbard dits multi-orbitaux [20, 16], impliquant non seulement différentes constantes de répulsion U , mais aussi un couplage de Hund H_F [29]. La Fig.4.6.a) illustre ce type de modèle utilisé pour simuler la phase de blocs, considérant 3 orbitales différentes sur une chaîne et plusieurs types de couplages inter et intra-sites. La compétition entre les degrés de liberté électroniques, orbitaux et de spin peut conduire à de nombreuses phases magnétiques exotiques, telle que la phase magnétique de blocs [30, 16].

Ce type d'étude théorique pourra alors être comparé à l'approche purement localisée que nous introduisons au chapitre.4.4, et que nous utiliserons pour comparer aux résultats expérimentaux.

4.4 - Modèle d'Heisenberg

Pour modéliser la dynamique de spin du système, nous utiliserons le Hamiltonien d'Heisenberg effectif suivant :

$$H_{mag} = \sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \frac{3}{2} D \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{n}_i)^2 \quad (4.2)$$

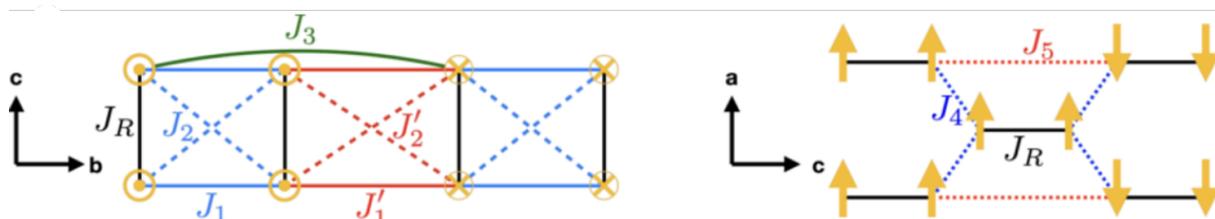


FIGURE 4.7 – Représentation schématique des différentes interactions d'échanges. Gauche : projection dans le plan (b,c). Droite : projection dans le plan (a,c). Les axes cristallographiques correspondent aux notations du groupe $Pnma$.

La première somme s'effectue sur les ions de fer, \mathbf{S}_i décrit le spin du fer au site i et les constantes J_{ij} sont les intégrales d'échanges entre les spins des différents sites. La convention adoptée est la suivante : un couplage $J < 0$ est ferromagnétique FM (les spins vont avoir tendance à s'aligner dans la même direction pour minimiser l'énergie), tandis qu'un couplage $J > 0$ est antiferromagnétique AFM (les spins vont vouloir s'antialigner). La figure 4.7 montre les chemins d'échange considérés : J_1 et J_1' correspondent aux interactions de premiers voisins, et J_3 aux interactions de second voisins entre atomes d'une

chaîne. J_R et J_2 couplent respectivement les premiers voisins adjacents et diagonaux, et J'_2 les second voisins entre les chaînes adjacentes. La seconde somme décrit l'anisotropie magnétique : $\frac{3}{2}D$ est l'anisotropie ionique et \mathbf{n}_i définit l'axe d'anisotropie locale. Le modèle d'Heisenberg nous permet de trouver les couplages d'échanges entre moments magnétiques et l'anisotropie stabilisant la structure attendue.

Une étude, réalisée en 2015 [30] a permis d'obtenir un premier modèle de BFSe à partir de mesures de diffusion inélastique des neutrons sur poudre en temps de vol (ARCS@SNS,Oakridge) ; à partir du spectre de poudre, ils ont pu extraire un modèle alternant des interactions FM à l'intérieur des blocs et AFM entre les blocs, le long des échelles. Bien que ce modèle stabilise la bonne structure et reproduise le spectre des excitations magnétiques obtenu sur poudre, il soulève plusieurs questions :

1. Premièrement, le changement de signe entre les couplages intra-inter blocs ne peut être justifié uniquement par la différence de longueur de chemins d'échanges entre les atomes de fer [16, 22] ;
2. Suivant les règles de Goodenough-Kanamori, utilisant les données d'affinement de [31], l'angle formé par les différents liens entre fer et passant par un sélénium supposeraient des échanges AFM $\neq 90^\circ$ (voir le tableau 4.2), ce qui va à l'encontre du modèle alternatif FM-AFM ;
3. Des études théoriques concernant le magnétisme au sein de la famille de ces composés tendent à confirmer le caractère frustré d'échanges des interactions, que ce soit le cas des systèmes quasi-1D, par les interactions d'échanges premiers voisins en compétition entre les chaînes, ou 2D, via les interactions de second voisins comme c'est le cas pour LaOFeAs ou FeSe [14, 32, 16] ;
4. La proximité en pression, dans le diagramme de phase 4.4, avec une phase classique AFM stripe entre les spins (retrouvé comme phase à pression ambiante dans les autres composants de la famille tel que BaFe₂S₃ et CsFe₂Se₃), ne peut être expliquée avec le modèle incluant des interactions ferromagnétiques intra blocs, qui ne peut pas stabiliser cette structure.

Afin d'affiner le modèle, nous avons réalisé des mesures de diffusion inélastique des neutrons sur monocristal par temps de vol, pour mieux faire ressortir la dépendance des excitations à la direction du cristal (ondes de spin, anisotropie...). Des mesures de spectroscopie optique (Infrarouge, Raman) en pression ont aussi été réalisées, pour observer la dépendance de la dynamique structurale en pression, et son lien avec la transition structurale et magnétique à 4 GPa.

4.5 - Diffusion inélastique des neutrons sur monocristal

Les mesures de temps de vol ont été réalisées sur le spectromètre ARCS décrit dans la section 2.7.1. Durant notre expérience, nous avons utilisé comme environnement échantillon un cryostat He liquide, couvrant une gamme de température allant de 1.8 à 300 K. Les mesures ont été réalisées à 20, 100 et 250 K, afin de voir l'évolution des excitations magnétiques en température. Nous avons utilisé 2 énergies incidentes différentes : 25 et 125 meV, ce qui donne des résolutions de respectivement 1 et 6 meV. Les coupes et cartes en couleur ont été extraites de la fonction de diffusion $S(Q,\omega)$, obtenue via analyse de symétrie à partir du programme MANTID, adapté au traitement de données en temps de vol. Nous avons commencé par caractériser la mosaïcité de notre échantillon via des coupes en H,K,L, pour une énergie $E = 0$ meV, autour du pic de Bragg (1,0,1). L'inverse de la largeur des pics fittés Δ_i permet de retrouver les longueurs de corrélation en fonction des différentes directions de l'échantillon, et nous renseigne sur la mosaïcité de notre système. La Figure 4.8.a) montre les différentes coupes autour du pic nucléaire (1,0,1), en intégrant dans les gammes [0.9 :1.1], [-0.1 :0.1], [-0.1 :0.1] r.l.u et [-2 :2] meV, autour de H, K, L et E respectivement. A partir d'un fit gaussien, nous avons pu en extraire des longueurs de corrélation selon la direction H $\xi_H = \frac{1}{\Delta_H} = 7$ mailles élémentaires, selon K $\xi_K = \frac{1}{\Delta_K} = 14$ et selon L $\xi_L = \frac{1}{\Delta_L} = 7$. Le fait que $\xi_K > (\xi_H, \xi_L)$ montre que le cristal est mieux cristallisé dans la direction K, le long des échelles. Pour caractériser l'ordre magnétique, nous avons réalisé les mêmes types de coupes à 20 K autour du pic (1/2,1/2,1/2), voir la figure 4.8.b). Après extraction des largeurs des pics par des fit gaussiens, nous trouvons des longueurs de corrélations magnétiques $\xi_i^{mag} = 5,9,2$ r.l.u pour H,K,L respectivement.

Nous retrouvons le caractère 1D avec $\xi_K^{mag} > (\xi_H^{mag}, \xi_L^{mag})$, et on remarque aussi que l'ordre magnétique est bien moins corrélé que la maille nucléaire suivant L. Pour vérifier les propriétés de notre échantillon, nous avons suivi l'évolution en température du pic (1/2,1/2,1/2) pour des coupes en K, comme il est montré figure 4.8.c). Nous avons pour

$\psi_{Fe-Se-Fe}$	66(7)	71(6)	65.8(19)	101(3)	105(3)
Couplages en jeu	J_1	J'_1	J_R	J_2	J'_2

TABLE 4.2 – Angles (degrés) entre les différents liens Fe-Se-Fe pour l'ensemble des couplages le long de l'échelle, obtenu via l'affinement de [21].

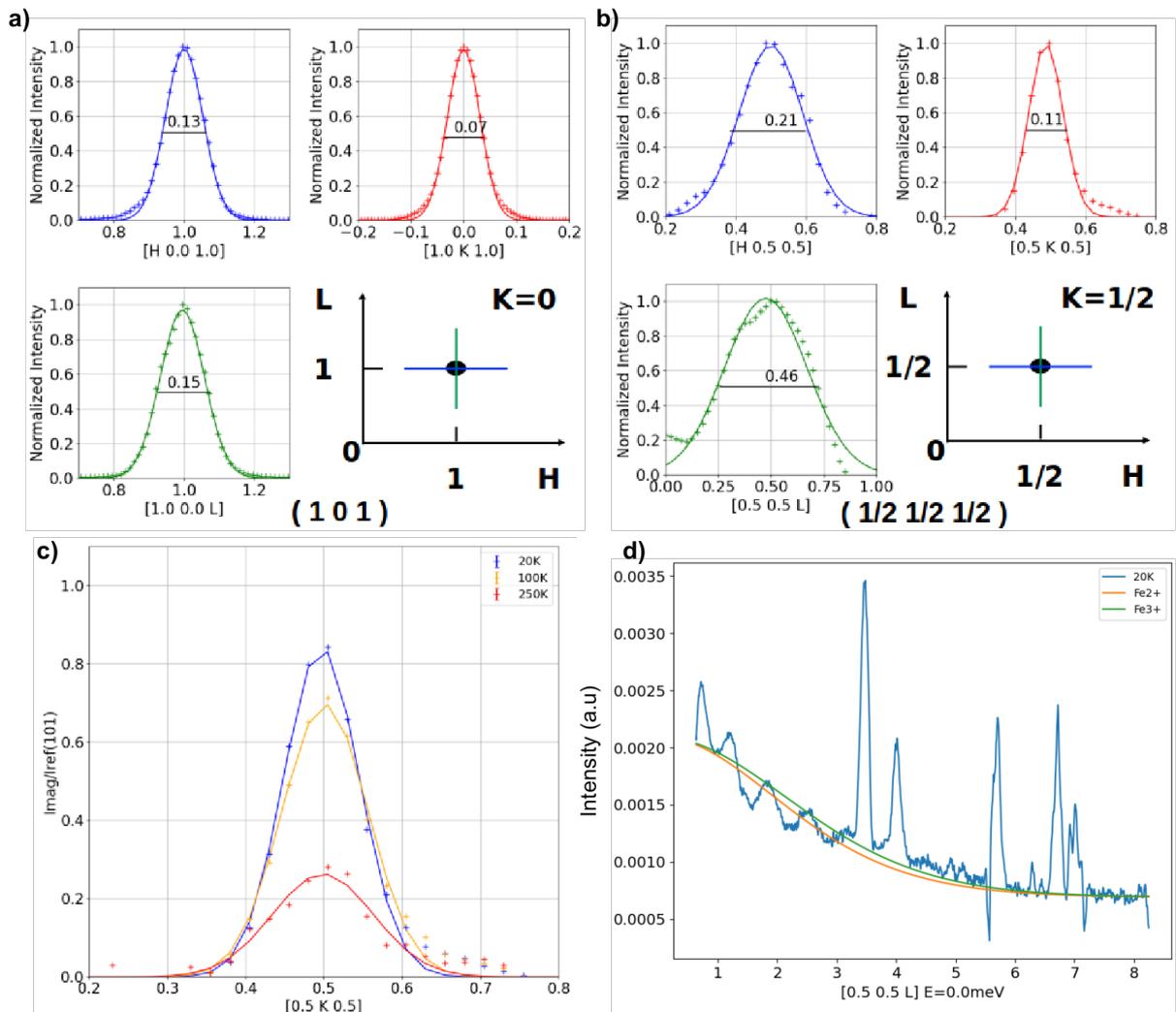


FIGURE 4.8 – a) Coupes le long de H, K et L du pic nucléaire élastique $(1, 0, 1)$. Les fits utilisés sont gaussien, et la figure montre la direction des scans hors et dans le plan. b) Coupes le long de H, K et L du pic magnétique élastique $(1/2, 1/2, 1/2)$. Comme précédemment, les fits sont gaussien, et la figure montre la direction des scans hors et dans le plan. c) Evolution en température du pic magnétique $(1/2, 1/2, 1/2)$. d) Coupe en $(1/2, 1/2, L)$ à $E=0$ meV et 20 K, pour voir l'évolution de l'intensité en fonction de L . Les courbes jaunes et vertes représentent respectivement les facteurs de forme du Fe^{2+} et Fe^{3+} , en fonction des paramètres de maille de BaFe₂Se₃.

chaque scan divisé l'intensité par une intensité de référence sur un scan nucléaire en $(1, 0, 1)$, à température équivalente. L'intensité décroît sensiblement, indiquant une T_N entre 100 et 250 K, comme caractérisé dans d'autres échantillons obtenus via les mêmes méthodes (c.f. suppmat [31]). Nous avons finalement effectué une coupe élastique à $E=0$ meV le long de $(1/2, 1/2, L)$ pour observer la dépendance du facteur de forme magnétique à la position

en Q , comme représenté sur la Fig.4.8.d), afin de le comparer à ceux attendus pour des ions de Fe²⁺ et Fe³⁺ avec les paramètres de maille de BaFe₂Se₃ [33], l'idée initiale étant de voir si le bruit de fond suivait le facteur de forme au carré de l'une des 2 espèces. L'analyse de la Fig.4.8.d) ne permet pas de conclure entre la prédominance de la phase Fe²⁺ et Fe³⁺, qui devrait être la phase Fe²⁺ dans notre cas, mais permet d'observer en partie l'évolution du bruit de fond.

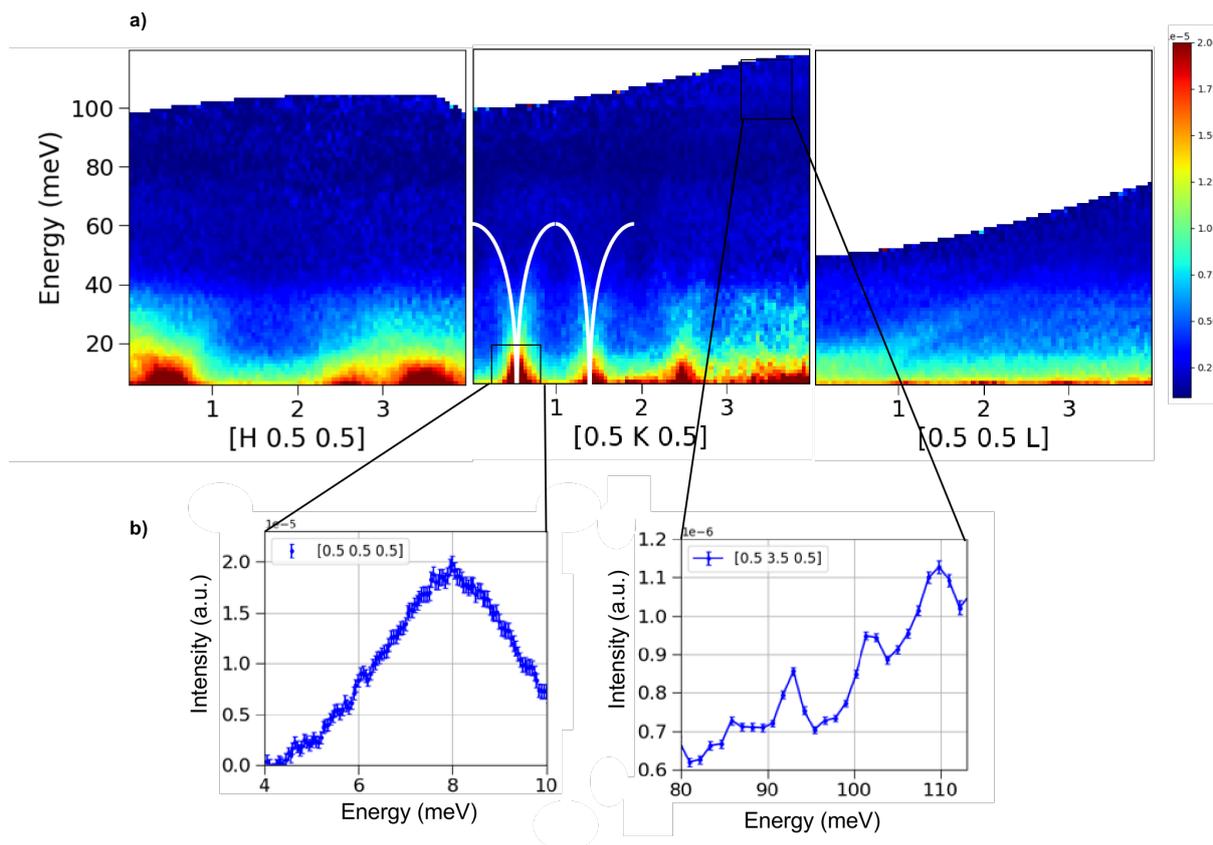


FIGURE 4.9 – a) Cartes inélastiques de la fonction de diffusion des neutrons $S(Q, \omega)$ en fonction des 3 directions de l'espace réciproque $(H, 1/2, 1/2), (1/2, K, 1/2), (1/2, 1/2, L)$, et de l'énergie de transfert en meV, à 20 K. Pour chacune des cartes, les plages d'intégration sont $\Delta H = \Delta K = 0.5$ et $\Delta L = 10$. b) Coupes en énergie le long de la direction $(1/2, K, 1/2)$.

La figure 4.9.a) représente les cartes en couleur de la fonction de diffusion des neutrons $S(Q, \omega)$ à 20 K en fonction de la direction en Q (soit H, K ou L) et de l'énergie de transfert, pour une énergie incidente $E_i = 125$ meV. Nous observons une dispersion bien visible le long de la direction $(1/2, K, 1/2)$, soit l'axe des échelles de spins, et pas de dispersion bien définie dans le plan orthogonal aux échelles, particulièrement dans la direction $(1/2, 1/2, L)$, ce qui corrobore aux corrélations de courte portée en H et L obtenus via les scans en

(1/2,1/2,1/2), et au caractère 1D de notre système. Nous avons alors décidé d'intégrer plus le long de L, en posant $\Delta L = 10$, afin d'améliorer la statistique dans les autres directions.

La figure 4.9.a) centrale et b) se concentre sur la direction (1/2,K,1/2). Sur la carte inélastique, nous avons fitté la dispersion d'une onde de spin acoustique gappée jusqu'à 60 meV. Ensuite, pour faire ressortir le gap en énergie, nous avons utilisé les mesures obtenues via une énergie incidente $E_i = 25$ meV, afin d'obtenir une meilleure résolution en énergie. Sur la figure 4.9.b) de gauche, nous observons un gap en énergie autour de 5-6 meV. Par la même méthode, nous avons pu extraire les hautes énergies et observer 3 modes optiques peu dispersifs à 92(2), 101(2), et 110(2) meV autour de [0.5 3.5 0.5]. En comparant avec les données de poudre de [30], nous trouvons des points communs et différences : premièrement, le gap est trouvé à peu près à la même énergie (à 1 meV près). Dans nos données en K, la dispersion des branches acoustiques, leur largeur en énergie et leur intensité sont bien définies, contrairement aux mesures de poudre, où la dispersion n'est pas bien définie. Pour la partie haute énergie en poudre, seulement 2 des 3 modes optiques sont bien observés, ce qui signifie que le modèle obtenu sur poudre manque d'informations, et ne contraint pas assez les simulations numériques.

4.6 - Ondes de Spin et échanges magnétiques

Nous sommes partis de cette base d'information pour commencer à chercher un nouveau jeu de constantes d'échanges, pouvant reproduire à la fois la structure attendue et la dynamique de spin du système. Aussi, nous avons décidé de garder le même nombre de couplages, ainsi que la même terminologie que [30] : nous sommes parti de la base de ce modèle afin de reproduire les excitations obtenues sur monocristal.

4.6.1 - Simulations Monte Carlo Classique (CMC)

Afin de restreindre l'espace des paramètres à explorer, nous avons commencé par un calcul Monte Carlo classique (CMC) : la méthode est décrite en section 3.4.3. Nous avons modélisé une seule échelle de spins avec le Hamiltonien 4.2, avec les échanges et l'anisotropie selon a associées. Nous avons posé l'hypothèse que les couplages inter-échelles, soit J_4 et J_5 sont négligeables par rapport aux couplages intra-échelles. Pour réaliser les Monte Carlo, nous avons utilisé la méthode de Metropolis-Hasting (c.f. section 3.4.3) couplée à une méthode adaptative de tirage gaussien [34], afin de calculer le vecteur de propagation comme paramètre d'ordre, et de réaliser les diagrammes de phase dans

l'espace des paramètres d'échanges.

Nous avons réalisé les calculs à 10 mK, sur une échelle de 200 spins (ou 2 chaînes de 100 spins). Les simulations ont été réalisées sur 10 000 tirages Monte Carlo. Pour obtenir le vecteur de propagation, nous avons calculé le facteur de structure magnétique $S(Q)$; la valeur du vecteur de propagation était déterminée sur la valeur du k_y (dans la direction des échelles) maximisant $S(Q)$; cette méthode est la même que celle utilisée dans [35]. Les diagrammes de phases de k_y calculés sont représentés sur la Fig.4.10. Nous avons commencé par calculer des chaînes découplées entre elles en fixant les couplages entre chaîne à 0 : le diagramme de phase en fonction de J_1 et J'_1 est représenté à gauche sur la fig.4.10. Le vecteur unitaire, $k_y=1$, définit la maille unitaire, soit 1 site magnétique par maille. On retrouve alors un ordre FM lorsque $k_y = 0$ ou 1 : cela signifie que la périodicité de la maille magnétique correspond à la périodicité de la maille nucléaire. $k_y=0.5$ correspond à un doublement de la maille unitaire, et donc un ordre AFM; $k_y=0.25$ correspond à 4 fois la maille unitaire, et à un ordre $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \downarrow$ le long d'une chaîne unique (précurseur à un ordre de blocs). Sur ce diagramme, nous observons 3 phases différentes :

- La phase bleue en bas à gauche, pour des valeurs des 2 couplages négatifs, correspond à un vecteur de propagation qui tend vers $k_y = 0$, soit un ordre FM : ceci est attendu quand tous les couplages entre premiers voisins sont plus grand en valeur absolue devant le couplage second voisin, alors J_1 et J'_1 auront tendance à vouloir aligner les spins voisins ;
- La phase rouge en haut à droite, pour des valeurs des 2 couplages positifs, correspond à un vecteur de propagation qui tend vers $k_y = 0.5$, soit un ordre AFM : J_1 et J'_1 auront tendance à vouloir anti-aligner les spins voisins ;
- L'ensemble de la zone jaune correspond à un $k_y = 0.25$, soit un ordre $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \downarrow$, précurseur à la phase de blocs.

Notons la symétrie par rapport à la diagonale $J_1 = J'_1$, qui rend compte du rôle symétrique entre les 2 couplage d'échanges. Ensuite, nous avons fixé les valeurs de ces 2 couplages sur un point stabilisant la structure $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \downarrow$, puis nous avons simulé toute l'échelle en introduisant les couplages entre les chaînes. Le diagramme de phase de droite de la Fig.4.10 rend compte de l'évolution du vecteur de propagation en fonction de J_2 et J'_2 pour des valeurs de J_1 , J'_1 et J_R fixées (c.f. 4.3). 2 phases apparaissent : la phase rouge étant la phase de "stripes" présentée fig.4.4.c), la phase jaune représente la

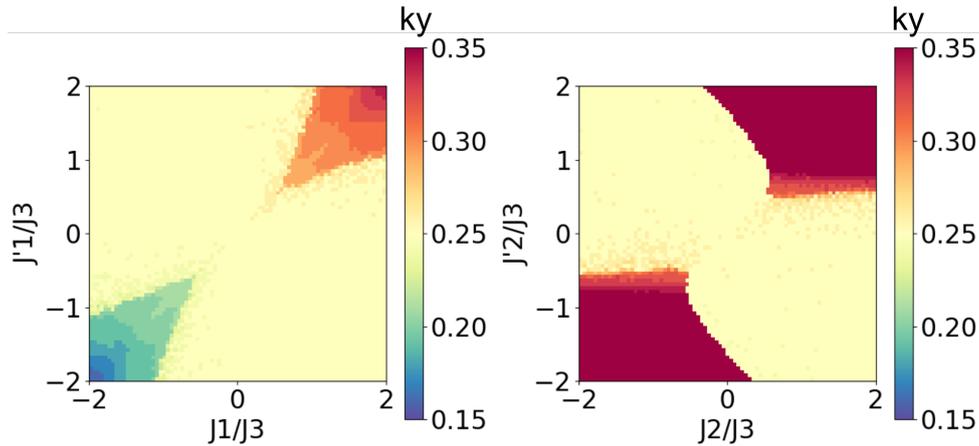


FIGURE 4.10 – Diagrammes de phase des vecteurs de propagation magnétique obtenus par Metropolis-Hasting sur une échelle de spins, en fonction des différents couplages. J_3 est la base unitaire et est fixé à 1 (interaction AFM). L'échelle de couleurs indique la valeur de la composante k_y . Gauche : $J_2 = J'_2 = J_R = 0$; Droite : J_1 , J'_1 et J_R sont donnés dans le tableau.

phase de blocs (figure.4.4.b)) : nous nous sommes limité à cette zone dans le cadre de notre étude de la dynamique de spin.

4.6.2 - Simulation des ondes de spins et comparaison avec l'expérience

Nous avons simulé la dynamique de spin du système via la théorie des ondes de spin linéaires décrite brièvement en section 3.1 et la méthode RPA décrite en section 3.4.2 à partir du code développé au LLB [36]. En premier lieu, nous avons simulé le modèle de [30] selon la direction des échelles $(1/2, K, 1/2)$, afin de comparer aux données expérimentales 4.11 : comme dans le cas de l'expérience, seulement 2 modes optiques sont observables ; aussi, un gap semble présent, mais la largeur de bande du mode acoustique (autour de 40 meV) est plus faible que celle observée expérimentalement en expériences sur monocristal. Nous sommes partis de cette base, afin de faire varier indépendamment chaque constante dans la région du diagramme de phase appropriée. Afin de retrouver la dispersion expérimentale, nous avons fait varier chacun des couplages dans l'espace des paramètres précédemment restreints par les simulations Monte Carlo. Nous observons les comportements de chaque couplage sur les modes suivant :

- J_1 , J_R et J_2 affectent principalement les positions et largeurs en énergie des modes

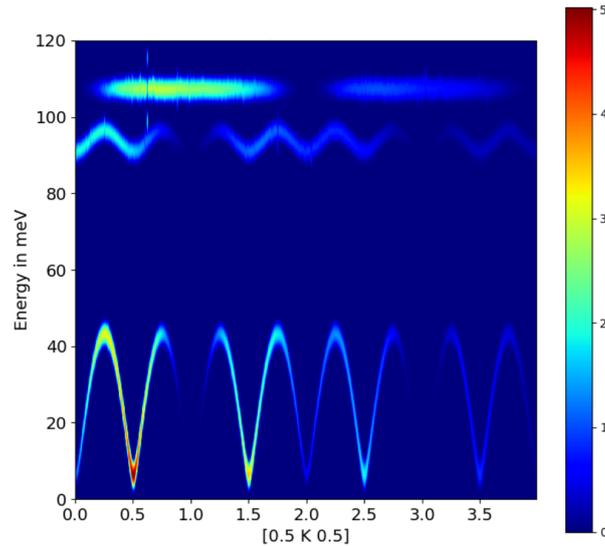


FIGURE 4.11 – Simulation de la fonction de diffusion $S(Q, \omega)$ en fonction de l'énergie et de la direction K dans l'espace réciproque, avec le modèle de [30]. L'échelle de couleurs est logarithmique.

optiques : ces couplages définissent les interactions intra-blocs, et les modes optiques sont relatifs aux interactions locales ;

- J_3, J'_1 et J'_2 affectent à la fois les modes acoustiques et optiques. Cela peut s'expliquer par le fait que ces interactions couplent les blocs entre eux ;
- Enfin, J_4, J_5 et l'anisotropie locale D modifient l'énergie du gap du mode acoustique.

La Fig.4.12 compare nos données expérimentales selon la direction $(1/2, K, 1/2)$ et les simulations fittant le mieux les données, obtenues pour le jeu de paramètres Tableau 4.3. Avec ce jeu de paramètres, nous reproduisons la bonne dispersion acoustique, la valeur du gap, et nous retrouvons 3 modes optiques à la bonne énergie ; cependant, les modes optiques obtenus dispersent, ce qui n'est pas possible à déterminer dans nos données expérimentales, notamment due au fait que l'intensité des modes est proportionnelle à $\frac{1}{\omega}$ (ce qui peut aussi expliquer que le mode optique est légèrement décalé par rapport aux données expérimentales). Le jeu de paramètres obtenu est entièrement antiferromagnétique :

- Les 3 interactions principales sont les couplages inter-blocs, soit J'_1, J'_2 et particulièrement J_3 : il est intéressant de noter que, dans le cadre de notre modèle purement AFM, afin de stabiliser une structure $\uparrow - \uparrow - \downarrow - \downarrow$ le long des échelles, il est nécessaire d'avoir un couplage second voisin assez fort ; cela a déjà été proposé par des simulations dans des composés parents tel que LaFeAsO, FeSe et FeTe [14, 32]

4.6. Ondes de Spin et échanges magnétiques Chapitre 4. Le système Quasi-1D d'échelles de spins BaFe₂Se₃

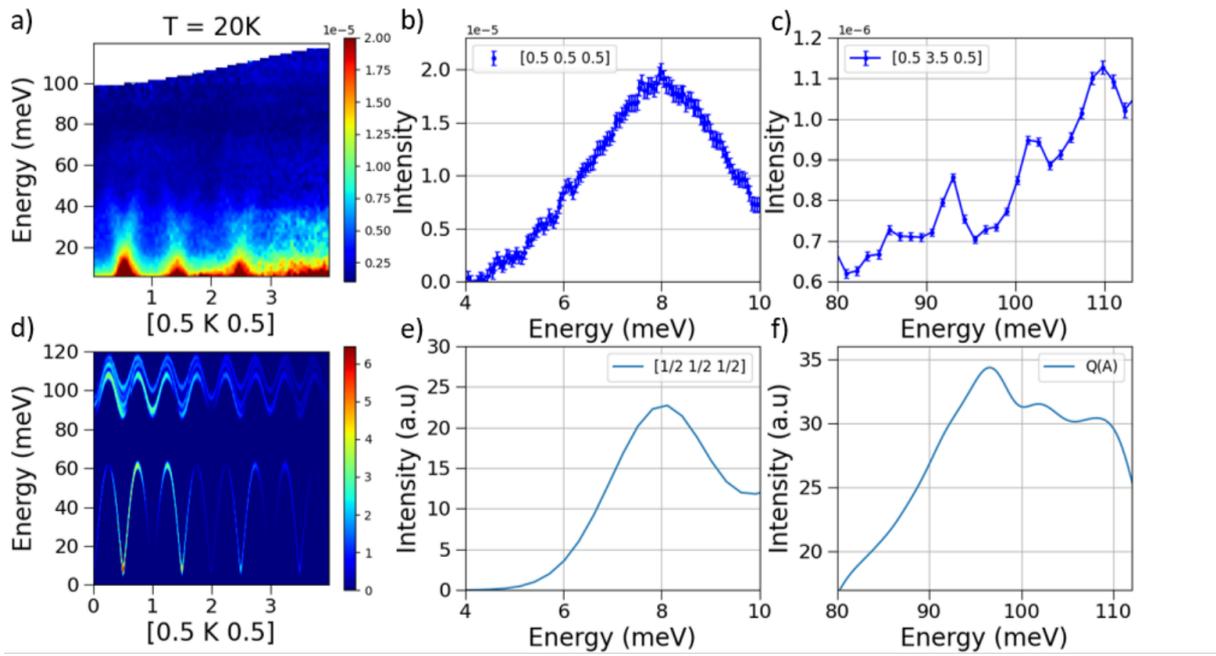


FIGURE 4.12 – Comparaisons entre données expérimentales (a,b et c) et simulations (d,e et f).

- Dans notre modèle, J_1 , J_2 et J_R sont faibles et frustrés d'échanges (c.f. introduction 1.3), contrairement aux modèles précédents proposés dans [30, 37] ;
- Aussi, l'anisotropie axiale est assez importante, ce qui est cohérent avec l'analyse de [26], et les couplages J_4 et J_5 restent inchangés inchangés.

TABLE 4.3 – Valeurs des interactions d'échanges (en meV) décrivant les simulations de la figure 4.12. L'ensemble des couplages sont positifs, et donc antiferromagnétiques (pour notre convention).

J_1	5.5	J_R	1.3	J_4	0.15
J'_1	19.2	J'_2	18.4	J_5	2.0
J_3	15.3	J_2	6.3	D	-3.9

Le modèle ainsi proposé est compatible avec les règles de Goodenough-Kanamori, et pourrait potentiellement expliquer la transition magnétique sous pression [22, 26] observée Fig.4.4.a) : dans l'article suivant [32], les auteurs ont observé, à partir de calculs de premiers principes sur des composés parents à BaFe₂Se₃, FeTe et FeSe, possédant le

même Hamiltonien purement AFM, une transition magnétique de l'état fondamental vers une phase de stripes à 4 GPa, comme observé dans notre système. Dans notre cas cela est suggéré par les simulations Monte Carlo sur une chaîne individuelle : la figure 4.13 décrit l'évolution naturelle du rapport J_1 / J_3 et la diminution de J_3 en pression sur une chaîne, due au rapprochement des atomes de sélénium autour des blocs de fer. Cependant, cette intuition quant à l'évolution des échanges sous pression est à prendre avec précaution : une analyse détaillée de la structure et des chemins d'échanges sous pression est nécessaire ; c'est pourquoi, pour compléter les mesures en diffraction des rayons X sous pression permettant d'observer directement les transitions structurales et magnétiques, nous avons réalisé des mesures infrarouges et Raman sous pression et basse température, couplées à des calculs de DFT, afin de caractériser la transition structurale autour de 4 GPa.

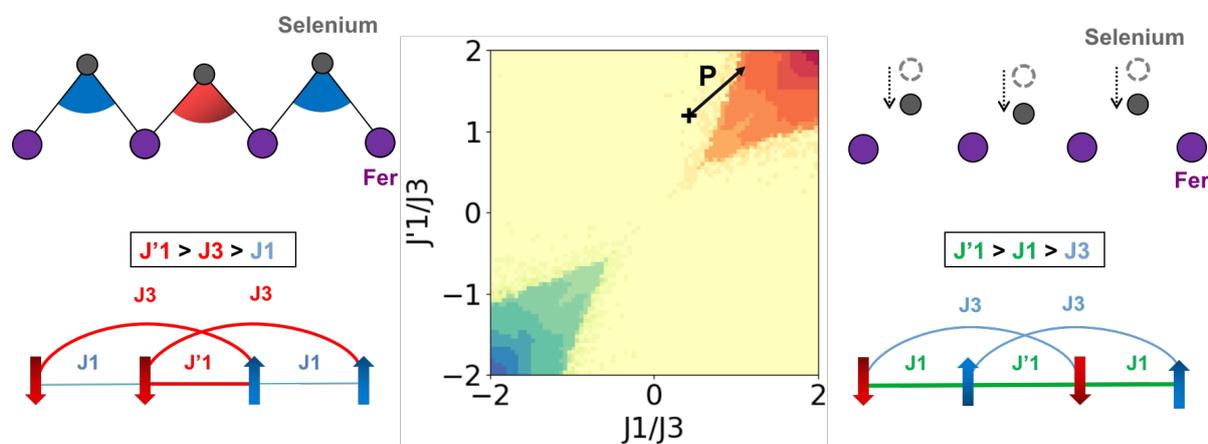


FIGURE 4.13 – Evolution schématique de la structure et des couplages d'échange en pression d'une chaîne individuelle.

4.7 - Spectroscopie optique

4.7.1 - Spectroscopie Infrarouge basse température - haute pression

Nous avons réalisé nos mesures de spectroscopie infrarouge au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière AILES (c.f. section 2.8.2), avec un interféromètre Bruker IFS125 équipé d'un cryostat à gaz He à cercle fermé, dans une cellule à enclumes de diamant, dont les diamètres étaient de 500 μm , chargé d'un monocristal orienté parallèlement à la direction de polarisation du champ électrique E du faisceau incident soit selon la direction

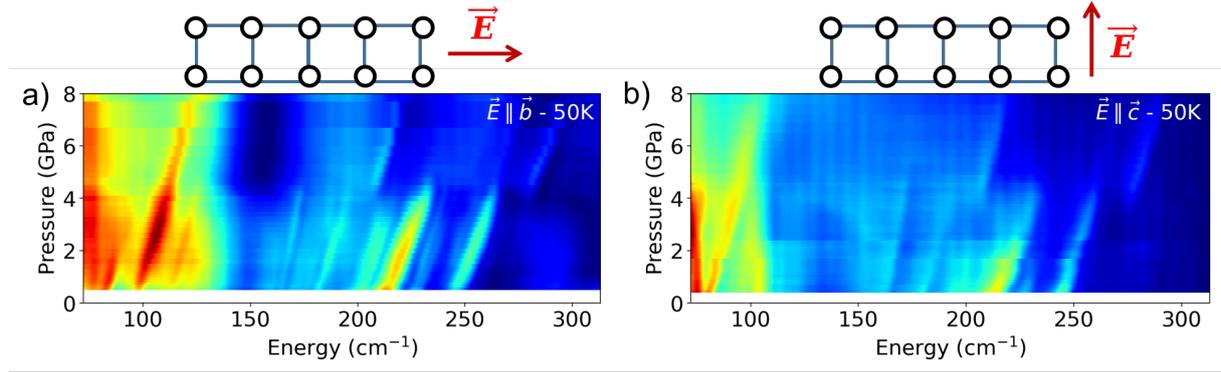


FIGURE 4.14 – Cartes en couleurs de la réflectivité infrarouge en fonction de la pression en GPa et énergie en cm^{-1} , pour un température $T = 50 \text{ K}$. a) avec le champ électrique $\vec{E} \parallel \vec{b}$. b) $\vec{E} \parallel \vec{c}$.

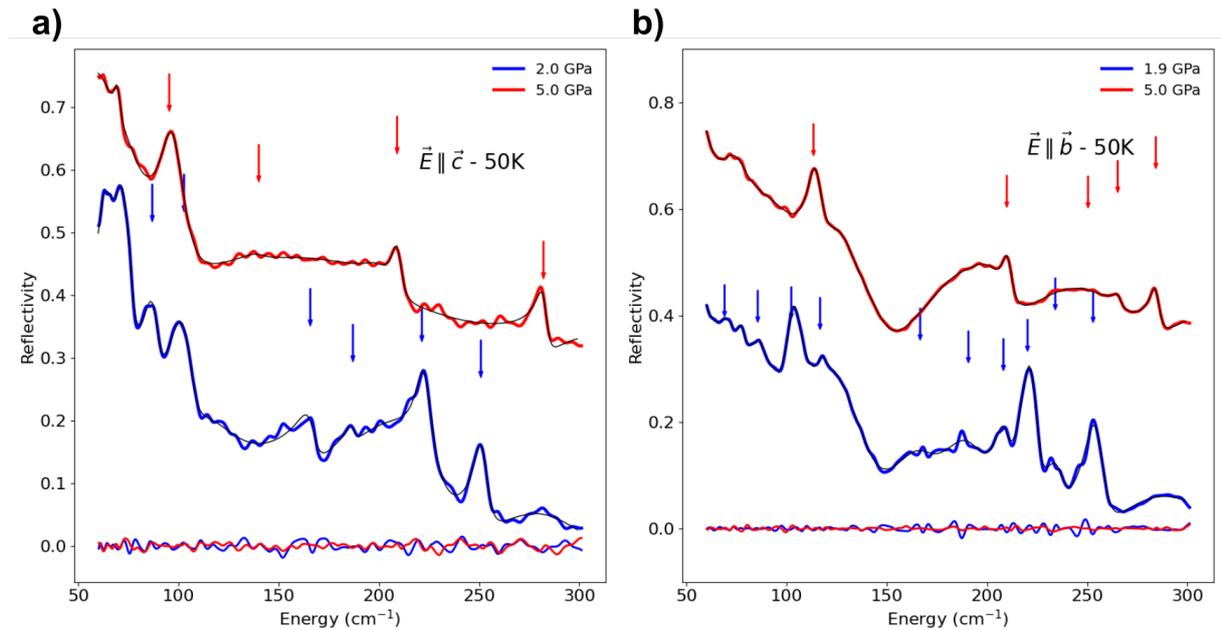


FIGURE 4.15 – Reflectivité à 50 K dans la phase basse pression (2GPa, en bleu) et haute pression (5GPa, en rouge) pour deux directions du champ électrique des photons incidents : $\vec{E} \parallel \vec{c}$, perpendiculaire aux échelles (a) et $\vec{E} \parallel \vec{b}$, le long des échelles (b). Les lignes noires correspondent aux fits des spectres avec des phonons dont la position est indiquée par les flèches. Les lignes bleues et rouges proche de zero en réflectivité correspondent aux différences entre données et fits à 2 et 5 GPa respectivement.

b (le long des montants) ou c (perpendiculaire aux montants), et d'un milieu transmetteur, dans notre cas du polyéthylène (PE) solide. Les détails expérimentaux ont été présentés

en section 2.8.2.

La pression a été suivie par la méthode de fluorescence du rubis : un rubis a été ajouté à l'intérieur de la cellule, afin de suivre la pression via son pic de fluorescence ; cette méthode apporte une précision sur la mesure de la pression de l'ordre de 5% [38]. La fenêtre de rayonnement synchrotron s'étendait de 50 à 1000 cm⁻¹ (4 à 125 meV). L'ampérage de l'anneau au moment des mesures était de 500 mA. La DAC a été refroidie à 50K. Les spectres acquis avec le faisceau sur le joint métallique ont été utilisés comme référence pour calculer la réflectivité de l'échantillon à chaque pression. La réflectivité pour les deux orientations, $\vec{E} \parallel \vec{b}$ et $\vec{E} \parallel \vec{c}$, est représentée en fonction de l'énergie et de la pression sur les cartes en couleur de la Fig.4.14. Tous les phonons mesurés sont visibles jusqu'à 4 GPa ; après ce point, nous voyons clairement l'émergence de nouveaux phonons et la disparition de ceux à basse pression. Cette pression critique correspond à la transition structurale observée et discutée dans [22], et aussi à la transition magnétique discutée dans le chapitre précédent et dans [26]. Un spectre dans les deux phases, à 2 et 5 GPa, est présenté fig.4.16 ainsi qu'un fit obtenu via le modèle de Drude-Lorentz pour lequel la fonction diélectrique est exprimée comme la somme d'oscillateurs harmoniques :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\Gamma_k \omega} \quad (4.3)$$

où ϵ_{∞} est la constante diélectrique pour une fréquence infinie, ω_k , A_k et Γ_k sont respectivement la fréquence de résonance de l'oscillateur, l'amplitude et la largeur en énergie de l'oscillateur k.

4.7.2 - Spectroscopie Raman basse température - haute pression

Dans le cadre d'une collaboration, et pour compléter les mesures infrarouges, nous avons aussi réalisé des mesures en spectroscopie Raman afin d'observer les phonons complémentaires non visibles en Infrarouge (phonons Eg). Les mesures Raman ont été réalisées à l'IMPMC avec une source laser de 534 nm et une puissance de laser fixée à 80 mW, afin d'éviter de brûler la surface de l'échantillon, avec une géométrie en rétrodiffusion. Nous avons utilisé une cellule DAC avec des diamants de 600 μm , avec un joint en inox percé en son centre d'un trou de 300 μm . La longueur d'onde du laser fut de 514 nm, sa puissance de 120 mW, et le milieu transmetteur utilisé du PDMS (Polydiméthylsiloxane), pouvant transférer une pression hydrostatique jusqu'à 15 GPa. De même que pour les mesures en Infrarouge, nous avons mesuré les 2 directions b et c en fonction de la polarisation incidente. Les mesures ont été réalisées à 300 K ; malheureusement, ces mesures sont les seules

exploitables. Nous avons tenté de réitérer l'expérience à basse température, mais nous n'y sommes pas parvenu due à la qualité de surface de notre échantillon quasi-1D, et de sa sensibilité à la chaleur de surface due au laser. Cette difficulté à réaliser ces mesures est aussi observé dans le bruit de fond important des données de spécialistes du Raman [39], ce qui montre que cela est inhérent à l'échantillon. Nous observons cependant l'apparition et disparition de phonons entre les 2 pressions, suggérant une transition structurale.

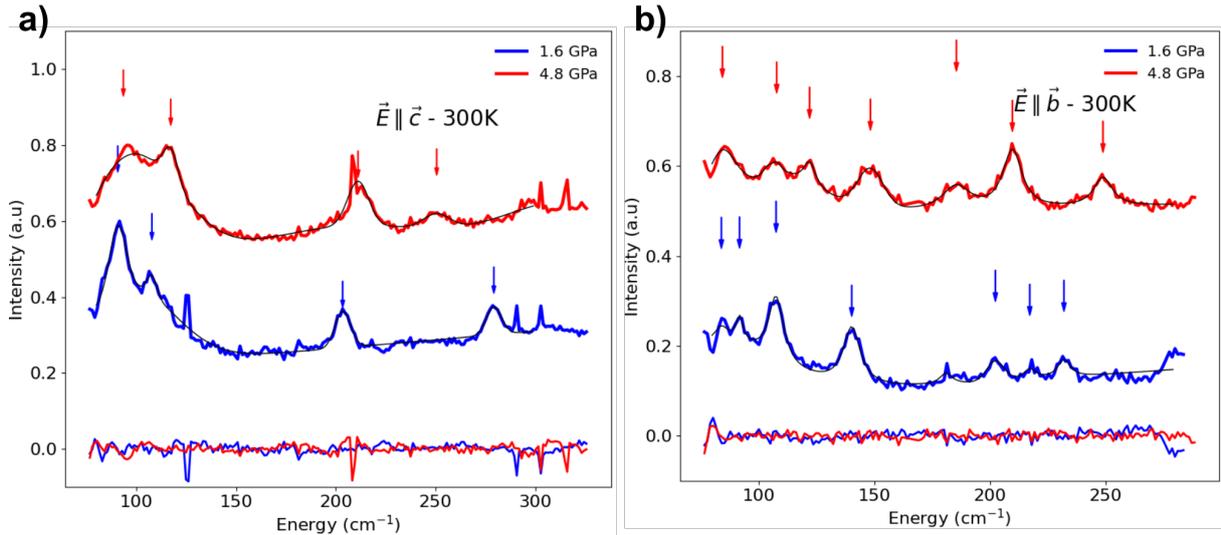


FIGURE 4.16 – Intensité Raman à 300 K dans la phase basse pression (1.6GPa, en bleu) et haute pression (4.8GPa, en rouge) pour deux directions du champ électrique des photons incidents : $\vec{E} \parallel \vec{c}$, perpendiculaire aux échelles (a) et $\vec{E} \parallel \vec{b}$, le long des échelles (b). Les lignes noires correspondent aux fits des spectres avec des phonons dont la position est indiquée par les flèches. Les lignes bleues et rouges proche de zero en reflectivité correspondent aux différences entre données et fits à 1.6 et 4.8 GPa respectivement.

4.8 - OSMI vs Heisenberg

Au chapitre 4.3 nous avons introduit le concept d'OSMI, qui pouvait être appliqué à notre système, et dont le modèle a été étudié dans plusieurs articles théoriques expliquant la phase de blocs. La figure 4.17 montre la comparaison entre le modèle à 3 orbitales décrit sur la figure 4.6 et dans l'article [16], et nos résultats obtenus dans la direction du vecteur de propagation magnétique et contraints à 2 zones de Brillouin. Nous pouvons observer la correspondance entre la largeur de bande du mode acoustique et la position en énergie des modes optiques. Le modèle théorique prédit aussi plutôt bien la dispersion du mode acoustique. Cependant, le poids spectral de la partie droite de la dispersion est

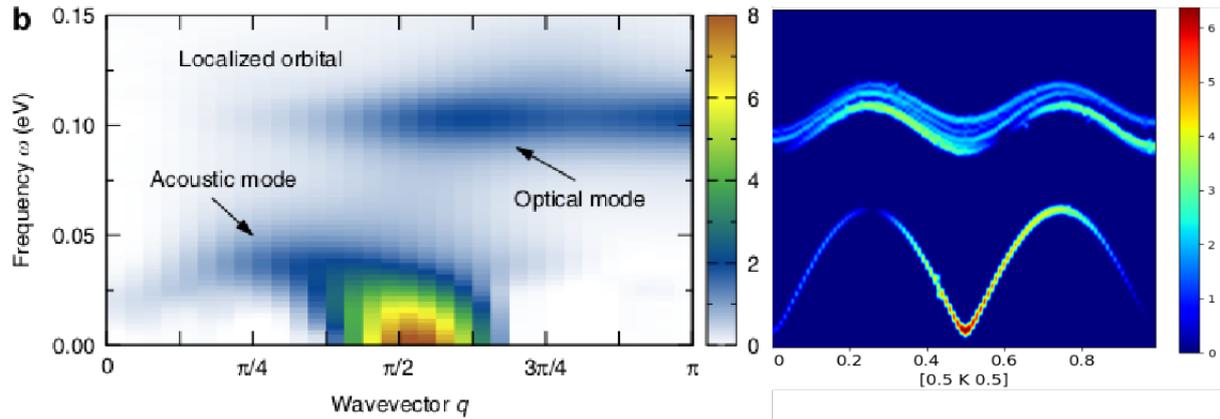


FIGURE 4.17 – Comparaison entre les prédictions du facteur de structure de spin du modèle de [16] et nos calculs.

nulle dans le modèle de Hubbard, tandis que nos données expérimentales ainsi que nos simulations présentent une onde de spin qui ne disparaît pas dans cette région. Aussi, l'énergie du gap ainsi que le nombre de modes n'est pas reproduit : cela est dû au fait que leur modèle n'intègre pas de terme d'anisotropie, et ne considère pas la périodicité de la maille magnétique, et le nombre d'atomes à considérer. Néanmoins, une étude plus poussée pourrait permettre de rapprocher les 2 modèles effectifs, afin de faire le lien entre couplages provenant de la physique de Mott et ceux provenant d'une physique de moments magnétiques purement localisés d'Heisenberg.

Bibliographie

- [1] H.-J. Mikeska and A.K. Kolezhuk. One-dimensional magnetism. *Quantum magnetism*, pages 1–83, 2004.
- [2] M. Mourigal, M. Enderle, A. Klöpperpieper, J.-S. Caux, A. Stunault, and H.M. Rønnow. Fractional spinon excitations in the quantum heisenberg antiferromagnetic chain. *Nature Physics*, 9(7) :435–441, 2013.
- [3] Q. Faure, S. Takayoshi, S. Petit, V. Simonet, S. Raymond, L.-P. Regnault, M. Boehm, J.S. White, M. Månsson, C. Rüegg, et al. Topological quantum phase transition in the ising-like antiferromagnetic spin chain $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$. *Nature Physics*, 14(7) :716–722, 2018.
- [4] D. Van Delft and P. Kes. The discovery of superconductivity. *Physics today*, 63(9) :38–43, 2010.
- [5] A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov, S.P. Besedin, M.A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F.F. Balakirev, D.E. Graf, V.B. Prakapenka, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569(7757) :528–531, 2019.
- [6] A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, and S.I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525(7567) :73–76, 2015.
- [7] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor : LaOFeP . *Journal of the American Chemical Society*, 128(31) :10012–10013, 2006.
- [8] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x= 0.05-0.12$) with $T_c=26\text{K}$. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [9] G.R. Stewart. Superconductivity in iron compounds. *Reviews of Modern Physics*, 83(4) :1589, 2011.
- [10] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38K in the iron arsenide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review Letters*, 101(10) :107006, 2008.

- [11] X.C. Wang, Q.Q. Liu, Y.X. Lv, W.B. Gao, L.X. Yang, R.C. Yu, F.Y. Li, and C.Q. Jin. The superconductivity at 18K in LiFeAs system. *Solid State Communications*, 148(11-12) :538–540, 2008.
- [12] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38) :14262–14264, 2008.
- [13] D. Huang and J.E. Hoffman. Monolayer FeSe on SrTiO₃. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 8 :311–336, 2017.
- [14] T. Yildirim. Origin of the 150-K anomaly in LaFeAsO : competing antiferromagnetic interactions, frustration, and a structural phase transition. *Physical Review Letters*, 101(5) :057010, 2008.
- [15] I.I. Mazin. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, 464(7286) :183–186, 2010.
- [16] J. Herbrych, N. Kaushal, A. Nocera, G. Alvarez, A. Moreo, and E. Dagotto. Spin Dynamics of the Block Orbital-Selective Mott Phase. *Nat. Commun.*, 9 :3736, 2018.
- [17] J. Paglione and R.L. Greene. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature physics*, 6(9) :645–658, 2010.
- [18] L. Taillefer. Scattering and pairing in cuprate superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1) :51–70, 2010.
- [19] R. Yu and Q. Si. Orbital-selective mott phase in multiorbital models for alkaline iron selenides K_{1-x}Fe_{2-y}Se₂. *Physical Review Letters*, 110(14) :146402, 2013.
- [20] J. Rincón, A. Moreo, G. Alvarez, and E. Dagotto. Exotic magnetic order in the orbital-selective mott regime of multiorbital systems. *Physical Review Letters*, 112(10) :106405, 2014.
- [21] W. Zheng, V. Balédent, M.B. Lepeit, P. Retailleau, E.V. Elslande, C.R. Pasquier, P. Auban-Senzier, A. Forget, D. Colson, and P. Foury-Leylekian. Room temperature polar structure and multiferroicity in BaFe₂Se₃. *Physical Review B*, 101(2) :020101, 2020.
- [22] M.J. Weseloh, V. Balédent, W. Zheng, M. Verseils, P. Roy, J.B. Brubach, D. Colson, A. Forget, P. Foury-Leylekian, and M.B. Lepeit. Lattice dynamics of BaFe₂Se₃. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 34(25) :255402, 2022.

- [23] A. Roll, S. Petit, A. Forget, D. Colson, A. Banerjee, P. Foury-Leleykian, and V. Balédent. Purely antiferromagnetic frustrated heisenberg model in the spin-ladder compound BaFe_2Se_3 . *Physical Review B*, 108(1) :014416, 2023.
- [24] J.M. Caron, J.R. Neilson, D.C. Miller, A. Llobet, and T.M. McQueen. Iron displacements and magnetoelastic coupling in the antiferromagnetic spin-ladder compound BaFe_2Se_3 . *Physical Review B*, 84(18) :180409, 2011.
- [25] Y. Nambu, K. Ohgushi, S. Suzuki, F. Du, M. Avdeev, Y. Uwatoko, K. Munakata, H. Fukazawa, S. Chi, Y. Ueda, et al. Block magnetism coupled with local distortion in the iron-based spin-ladder compound BaFe_2Se_3 . *Physical Review B*, 85(6) :064413, 2012.
- [26] W. Zheng, V. Balédent, C.V. Colin, F. Damay, J.-P. Rueff, A. Forget, D. Colson, and P. Foury-Leleykian. Universal stripe order as a precursor of the superconducting phase in pressurized BaFe_2Se_3 spin ladder. *Communications Physics*, 5(1) :183, 2022.
- [27] H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu, T. Yamauchi, Y. Hirata, T. Kawakami, M. Avdeev, K. Matsubayashi, F. Du, C. Kawashima, et al. Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe_2S_3 . *Nature materials*, 14(10) :1008–1012, 2015.
- [28] H. Yamamoto. What is mott-insulator ?, 2019. <https://yamamoto.ims.ac.jp/en/node/122>.
- [29] L. de’Medici. Hund’s metals, explained. *arXiv e-prints*, pages arXiv–1707, 2017.
- [30] M. Mourigal, S. Wu, M.B. Stone, J.R. Neilson, J.M. Caron, T.M. McQueen, and C.L. Broholm. Block magnetic excitations in the orbitally selective mott insulator BaFe_2Se_3 . *Physical Review Letters*, 115(4) :047401, 2015.
- [31] W. Zheng, V. Balédent, E. Ressouche, V. Petricek, D. Bounoua, P. Bourges, Y. Sidis, A. Forget, D. Colson, and P. Foury-Leleykian. Chiral magnetic structure of spin-ladder multiferroic BaFe_2Se_3 . *Physical Review B*, 106(13) :134429, 2022.
- [32] J.K. Glasbrenner, I.I. Mazin, H.O. Jeschke, P.J. Hirschfeld, R.M. Fernandes, and R. Valentí. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides. *Nature Physics*, 11(11) :953–958, 2015.
- [33] P.J. Brown. <https://www.ill.eu/sites/ccsl/ffacts/ffactnode2.html>.

- [34] J.D. Alzate-Cardona, D. Sabogal-Suárez, R.F.L. Evans, and E. Restrepo-Parra. Optimal phase space sampling for monte carlo simulations of heisenberg spin systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(9) :095802, 2019.
- [35] J. Herbrych, G. Alvarez, A. Moreo, and E. Dagotto. Block orbital-selective mott insulators : a spin excitation analysis. *Physical Review B*, 102(11) :115134, 2020.
- [36] S. Petit. Numerical simulations and magnetism. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12 :105–121, 2011.
- [37] M. Wang, S.J. Jin, M. Yi, Y. Song, H.C. Jiang, W.L. Zhang, H.L. Sun, H.Q. Luo, A.D. Christianson, E. Bourret-Courchesne, et al. Strong ferromagnetic exchange interaction under ambient pressure in BaFe₂Se₃. *Physical Review B*, 95(6) :060502, 2017.
- [38] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D.E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K.F. Dziubek, P. Loubeyre, O.V. Fat’yanov, P.D. Asimow, T. Mashimo, and R.M.M. Wentzcovitch. Toward an international practical pressure scale : A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020). *High Pressure Research*, pages 299–314, 2020.
- [39] Z. V. Popović, M. Šćepanović, N. Lazarević, M. Opačić, M. M. Radonjić, D. Tanasković, H. Lei, and C. Petrovic. Lattice dynamics of BaFe₂X₃(X= S,Se) compounds. *Physical Review B*, 91(6) :1–7, 2015.

5 - $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: un liquide de spin quantique ?

Les matériaux pyrochlores (du grec $\pi\upsilon\rho$ / pûr (“feu”) et $\chi\lambda\omega\rho\sigma$ / khlōros (“vert”) désignent une très grande famille de minéraux, de composition chimique $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les ions A et B occupent les sites de deux réseaux qui s’interpénètrent, constitués de tétraèdres joints par leur sommets. Dans le cadre du magnétisme, cette géométrie est tout particulièrement remarquable. Elle conduit à un indice de frustration important, ce qui peut engendrer une physique particulièrement riche, qui s’étend des réseaux neuronaux aux nouveaux pyrochlores supraconducteurs. Ces structures sont notamment connues pour abriter l’état “glace de spin”, un état de la matière extrêmement singulier, analogue de la glace d’eau dans le domaine de la matière condensée. $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est l’un des matériaux les plus complexes au sein de cette famille des pyrochlores : ne possédant aucun ordre magnétique à longue portée jusqu’à 20 mK, il diffère des autres composés magnétiques pyrochlores par des propriétés statiques et dynamiques encore incomprises aujourd’hui. C’est l’un des candidats possibles à l’état liquide de spin quantique (c.f. paragraphe 1.4). L’objectif de cette seconde partie de thèse est de décrire une étude expérimentale, au moyen de la diffusion inélastique des neutrons polarisés et non polarisés, des excitations magnétiques dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, et de proposer un modèle capable de reproduire ces mesures expérimentales par des simulations numériques, et ainsi essayer de comprendre un peu mieux la nature de l’état fondamental de ce composé.

5.1 - Réseaux Pyrochlores et oxydes de terres rares

Les pyrochlores ont une structure cristalline décrite par le groupe d’espace $Fd\bar{3}m$: il s’agit d’un réseau ayant comme maille élémentaire un réseau cubique à faces centrées. Le réseau de tétraèdres joints par leurs sommets, occupés par les atomes magnétiques, est montré figure 5.1.a). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés au cas où l’ion A est une terre rare R^{3+} (par extension, le Scandium Sc et l’Yttrium Y s’ajoutent aux 15 éléments de la famille des lanthanides) et où B désigne un métal de transition tétravalent non magnétique (il existe aussi des pyrochlores pour lesquels l’ion M est magnétique, tel que l’Iridium pour les pyrochlores iridates ; nous en reparlerons dans les sections suivantes). Les positions de Wickoff sont rappelées sur le tableau 5.1.

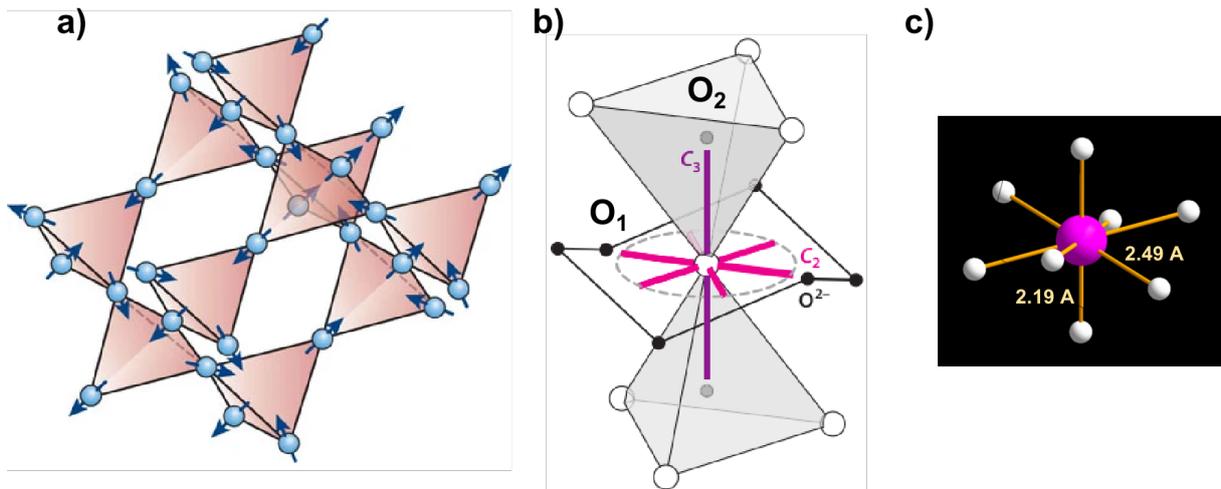


FIGURE 5.1 – a) Structure pyrochlore. Tiré de [1]. b) Positions des ions oxygène autour d'un ion magnétique de la structure pyrochlore [2]. c) Position locale des oxygènes et distance respective à l'ion Tb^{3+} dans le composé $Tb_2Ti_2O_7$.

Récemment, de nouveaux types de pyrochlores supraconducteurs à fort couplage spin-orbite tel que $RbBi_2$ [3] sont apparus et font l'objet d'études relatives à leurs propriétés topologiques.

Atomes	Position de Wickoff	Coordonnées
A	16d	$1/2, 1/2, 1/2$
B	16c	$0, 0, 0$
O_1	48f	$3/8, 3/8, 3/8$
O_2	8b	$x, 1/8, 1/8$

TABLE 5.1 – Position de Wickoff des atomes dans $A_2B_2O_7$. On observe 2 positions différentes pour les oxygènes, dont l'une est fixe, et l'autre décrite par le paramètre x .

Les pyrochlores oxydes de terre rares sont connus pour abriter de nombreuses phases magnétiques différentes, dépendantes de la composition chimique. Le fort couplage spin-orbite et la nature localisée de ces ions de terres rares engendrent des interactions fortement anisotropes, ce qui favorise des états fondamentaux singuliers.

Le site des ions de terre rares possède une symétrie ponctuelle locale D_{3d} , qui conditionne le champ cristallin formé par la cage des ions oxygènes autour de celui-ci. L'anisotropie locale est donc différente en fonction des composés, dépendante de la position de

l'oxygène libre O_2 (c.f. Table 5.1). Les positions des oxygènes qui entourent un ion, ainsi que les symétries associées, sont représentées figure 5.1.b). On retrouve 3 types d'anisotropie locale possibles, dépendants de la position relative des oxygènes dans la cage vis-à-vis de la distance à l'ion magnétique : Ising, lorsque les O_2 sont plus proches de l'ion magnétique que les O_1 ; XY lorsque les O_1 sont plus proches de l'ion magnétique que les O_2 , et Heisenberg si la distance des oxygènes avec l'ion magnétique est la même (c'est le cas spécifique du Gadolinium Gd^{3+}).

Dans l'étude des propriétés magnétiques des pyrochlores, il est pratique de travailler dans la base locale des ions magnétiques, en prenant comme convention l'axe \mathbf{z}_i local pointant dans la direction $\langle 111 \rangle$, qui est aussi la direction de l'axe naturel de quantification en un site donné i . Les vecteurs locaux \mathbf{x}_i et $\mathbf{y}_i = \mathbf{z}_i \otimes \mathbf{x}_i$ définissent le plan d'anisotropie des moments magnétiques associés à chaque site. A noter qu'il existe 3 possibilités pour définir \mathbf{x}_i et \mathbf{y}_i , équivalentes par rotations de 120° autour de \mathbf{z}_i . Le tableau 5.2 donne les positions atomiques ainsi que les vecteurs définissant ces bases locales. Nous verrons en section 5.4 comment définir les structures magnétiques possibles autorisées par symétrie dans le cas d'un vecteur de propagation $Q = 0$, à l'aide de ces bases locales.

Site	1	2	3	4
Position	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
\mathbf{z}_i	$(1, 1, -1)/\sqrt{3}$	$(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$	$(-1, 1, 1)/\sqrt{3}$	$(1, -1, 1)/\sqrt{3}$
$\mathbf{x}_i^{(1)}$	$(2, -1, 1)/\sqrt{6}$	$(-2, 1, 1)/\sqrt{6}$	$(-2, -1, -1)/\sqrt{6}$	$(2, 1, -1)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(1)}$	$(0, -1, -1)/\sqrt{2}$	$(0, 1, -1)/\sqrt{2}$	$(0, -1, 1)/\sqrt{2}$	$(0, 1, 1)/\sqrt{2}$
$\mathbf{x}_i^{(2)}$	$(-1, 2, 1)/\sqrt{6}$	$(1, -2, 1)/\sqrt{6}$	$(1, 2, -1)/\sqrt{6}$	$(-1, -2, -1)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(2)}$	$(1, 0, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, 0, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, 0, -1)/\sqrt{2}$	$(1, 0, -1)/\sqrt{2}$
$\mathbf{x}_i^{(3)}$	$(-1, -1, -2)/\sqrt{6}$	$(1, 1, -2)/\sqrt{6}$	$(1, -1, 2)/\sqrt{6}$	$(-1, 1, 2)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(3)}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$

TABLE 5.2 – Coordonnées des vecteurs $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{z}_i)$ pour les 4 sites du tétraèdre.

5.2 - Glace de spin classique

Considérons maintenant le réseau de tétraèdres formés par les ions magnétiques de terre rare. Nous ne prendrons en compte que les interactions entre premiers voisins, considérées comme dominantes pour les électrons 4f localisés. Si l'on considère un tétraèdre,

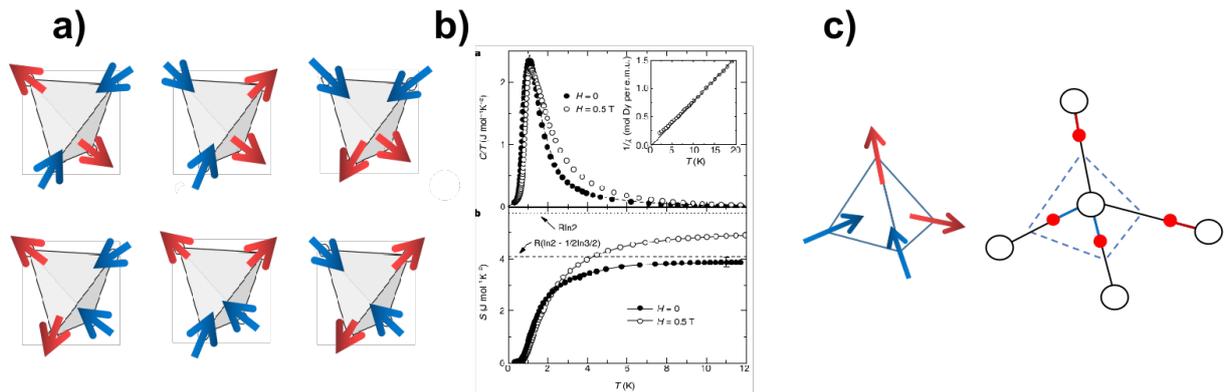


FIGURE 5.2 – a) Règle de la glace : les 6 configurations possibles par tétraèdre dans la glace de spin. b) Mesures de chaleur spécifique et calcul de l'entropie magnétique dans $Dy_2Ti_2O_7$ (tiré de [4]). c) Comparaison entre la règle de la glace au sein d'un tétraèdre dans la glace de spin, et la règle de Bernal-Fowler dans la glace d'eau.

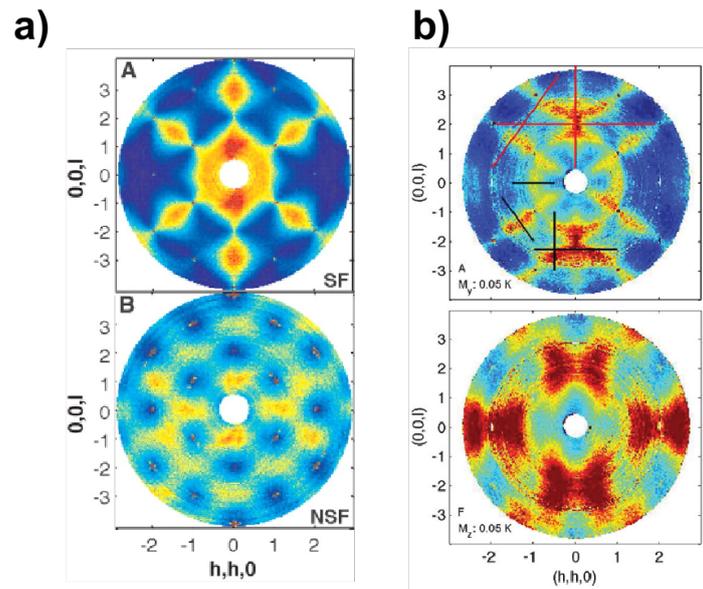


FIGURE 5.3 – a) Diffusion diffuse mesurée par diffraction des neutrons polarisés dans $Ho_2Ti_2O_7$, tiré de [5]. La polarisation des neutrons est verticale, selon l'axe $(1, -1, 0)$. La figure du haut montre le canal Spin Flip (M_y) et celle du bas le canal Non Spin Flip (M_z). b) Diffusion diffuse obtenue dans les mêmes conditions dans $Tb_2Ti_2O_7$; le canal Spin Flip est en haut et Non Spin Flip en bas.

que l'on place sur ses sommets des spins Ising pointant selon la direction $\langle 111 \rangle$ locale (entrant et sortant du tétraèdre), couplés par des interactions ferromagnétiques, alors le

système tend à respecter, afin de minimiser son énergie, la “règle de la glace” : 2 spins entrent et 2 spins sortent du tétraèdre. Six configurations possibles par tétraèdre respectent cette règle, conduisant à la même énergie, d’où le caractère frustré de cette phase (c.f. Figure 5.2). Étendue à l’ensemble du réseau, cette règle génère la phase dite **“glace de spin”**. Elle est notamment observée à basse température dans $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Pour $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les mesures de chaleur spécifique [4] conduisent à une entropie résiduelle par spin égale à $0.67R \log 2$ (c.f. Figure 5.2.b)). Cette valeur finie est due au nombre macroscopique de configurations dégénérées de l’état fondamental. Elle est équivalente à l’entropie résiduelle dans la glace d’eau mesurée par Pauling en 1928 et valant $0.71R \log 2$. Ceci s’explique par l’équivalence entre règle de la glace de spin et la règle de Bernal–Fowler [6], décrivant la distance proton-oxygène dans l’eau, et pouvant être associée à une règle “2 proches - 2 lointains” ; cette correspondance est illustrée Figure 5.2.c).

Cette phase magnétique, désordonnée à longue portée, possède des corrélations à courte portée, observables par diffusion diffuse des neutrons polarisés (c.f. section 2.5) : sur la Figure 5.3.a) du dessus, cette diffusion diffuse, dans le canal Spin Flip (SF), présente des “points de pincements” (“pinch points” en anglais) [7], caractéristiques de la règle de la glace dans les glaces de spin (1.2.2). L’usage dans la littérature veut qu’on distingue le spin S_i , et ses composantes cartésiennes $S_i^{a=x,y,z}$, du spin défini dans la base *locale* au site i , noté \mathbf{S}_i , avec ses composantes $\mathbf{S}_i^{+,-,z}$. Avec ces notations, la règle de la glace s’interprète encore comme la condition de divergence nulle du champ de vecteurs formé par les \mathbf{S}_i : $\nabla \cdot \mathbf{S} = 0$. Exactement comme en électromagnétisme, il en résulte que les corrélations du champ S_i doivent vérifier

$$\langle S_i^a S_j^b \rangle = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\delta_{ab} - \frac{r_{ij}^a r_{ij}^b}{r_{ij}^2} \right), \quad (5.1)$$

a et b étant les composantes cartésiennes de S_i . Dans l’espace réciproque, ces corrélations s’écrivent après transformation de Fourier :

$$\langle S_q^a S_{-q}^b \rangle = \left(\delta_{ab} - \frac{q^a q^b}{q^2} \right). \quad (5.2)$$

Cette fonction n’est pas analytique en centre de zone (et positions équivalentes) et cette propriété est à l’origine des points de pincement.

5.3 - Ions non Kramers et doublet fondamental

Un point important de la physique des oxydes pyrochlores est la nature de l'ion magnétique de terre rare. Pour ces ions qui possèdent des orbitales 4f, le bon nombre quantique à utiliser est le moment angulaire total $J = L + S$ et la dégénérescence du multiplet fondamental d'un J donné vaut $2J + 1$ (c.f. section 3.2). Sous l'effet du champ cristallin, la dégénérescence de ce multiplet est levée, et celle-ci dépend de la nature Kramers ou non Kramers de ces ions. Rappelons la définition du théorème de Kramers :

En mécanique quantique, le théorème de dégénérescence de Kramers stipule que pour chaque état propre d'un système invariant par la symétrie de renversement du temps et possédant un spin total demi-entier, il existe un autre état propre, de même énergie, et lié par le renversement temporel. Le développement du théorème est décrit en annexe A.

Un ion Kramers possède un moment total J demi-entier, c'est-à-dire un nombre d'électrons de valence (4f en l'occurrence) impair, et est soumis au théorème de Kramers, qui organise tous les niveaux de champ cristallin en doublets. Pour les ions non Kramers, qui possèdent un J entier, soit un nombre d'électrons 4f pairs, l'existence de doublets est accidentelle, et dépendante de la symétrie cristalline. Une propriété des doublets non Kramers concerne la matrice de transition entre ces niveaux : du fait de la symétrie particulière de ces doublets, l'élément de matrice de l'opérateur moment angulaire total $J_i^{x,y,z}$ entre ces deux fonctions d'onde est nul :

$$\begin{aligned} \langle \sigma | J_i^x | \sigma' \rangle &= 0 \\ \langle \sigma | J_i^y | \sigma' \rangle &= 0 \\ \langle \sigma | J_i^z | \sigma' \rangle &= \sigma \delta_{\sigma, \sigma'} m \end{aligned} \tag{5.3}$$

avec $|\sigma = \pm\rangle$ les 2 doublets et m la valeur du moment selon la coordonnée z .

Dans la plupart des oxydes pyrochlores, l'écart en énergie entre le doublet fondamental et le 1^{er} doublet excité est relativement élevé : le tableau 5.3 et la Figure 5.4 rendent compte de cet écart pour plusieurs membres isomorphes de la famille des pyrochlores. Dans la glace de spin $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ l'écart est de 20 meV (236 K) ; à basse température, seul le doublet fondamental est donc peuplé et il est alors possible de ne considérer qu'un degré de liberté effectif constitué par les deux éléments de ce doublet. Cette approximation est appelée approximation du "pseudospin-1/2" ; les 2 niveaux composant le doublet fondamental

Composé	Ecart relatif meV (K)	type d'anisotropie	Etat fondamental
$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	20 (236)	Ising	Glace de spin dipolaire
$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	30 (340)	Ising	Glace de spin dipolaire
$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	8 (88)	XY	Antiferromagnétique
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	50 (556)	XY	Glace de dipole-octupole
$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.5 (17.7)	faible Ising	Glace de spin quantique ???

TABLE 5.3 – Ecarts relatifs entre les 2 premiers niveaux de champ cristallin de différents composés oxydes de pyrochlores isomorphes en meV. les valeurs entre parenthèses sont en K.

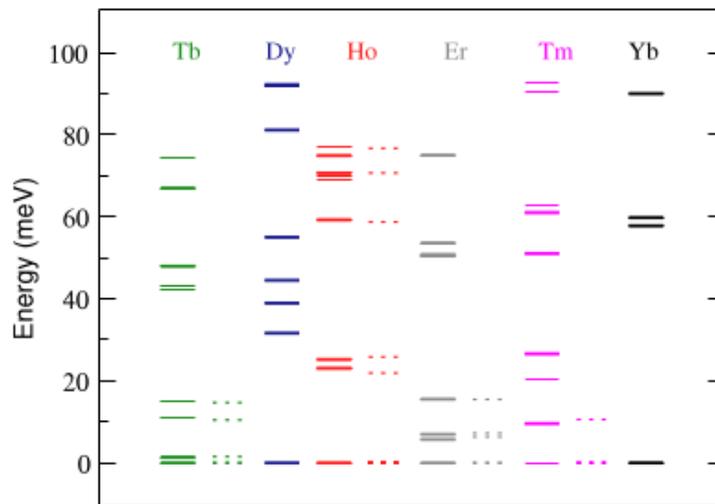


FIGURE 5.4 – Calculs des niveaux d'énergie séparés par le champ cristallin de différents $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Les pointillés sont les valeurs expérimentales, lorsqu'elles sont disponibles. Tiré de [8].

s'écrivent $|\sigma = \pm\rangle$, et les opérateurs de pseudospin sont définis comme :

$$S^z = \frac{|+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|}{2} \quad (5.4)$$

$$S^\pm = |\pm\rangle\langle\mp|$$

avec $S^\pm = S^x \pm iS^y$. La nature de ce doublet fondamental dépend de la nature Kramers ou non de l'ion de terre rare considéré ainsi que des propriétés de symétrie complexes [2, 9, 10] ; il existe 3 types de doublets possibles, 2 pour les ions Kramers et 1 pour les non-Kramers : le premier doublet Kramers se comporte comme un spin-1/2 effectif (au facteur de Landé anisotrope près) ; le second est nommé doublet "dipole-octupole", où

seule la composante S^z correspond à la composante z d'un dipole magnétique, et les composantes planaires S^\pm se transformant comme les composantes d'un octupole magnétique. On retrouve ces doublets dans les composés à base de Néodyme et de Cérium (comme dans $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [11, 12]). Pour les ions non-Kramers, la seule formation possible est un doublet que l'on pourrait appeler "dipole-quadrupole" : de même que précédemment, S^z correspond à la composante z d'un dipole magnétique, mais cette fois les composantes planaires S^\pm se transforment comme les composantes d'un quadrupole électrique, invariant par renversement du temps. Ainsi, les interactions entre composantes planaires des pseudospins correspondent physiquement à des interactions entre quadrupoles.

Cette approximation de pseudospin est valide quand l'écart entre les 2 doublets est assez important, comme c'est le cas dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, glaces de spin canoniques. Nous verrons que dans le cas de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, cette approximation n'est *a priori* plus aussi facile à justifier.

5.4 - Couplages transverses - phases magnétiques

La plupart des théories se basent sur cette approximation de pseudospin, et ont permis de formuler le Hamiltonien suivant [13, 14, 15] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{1/2} = & \sum_{\langle i,j \rangle} J^{zz} S_i^z S_j^z - J^\pm (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \\ & + \sum_{\langle i,j \rangle} J^{\pm\pm} (\gamma_{ij} S_i^+ S_j^+ + \gamma_{ij}^* S_i^- S_j^-) \\ & + \sum_{\langle i,j \rangle} J^{z\pm} (\xi_{ij} S_i^z S_j^+ + \xi_{ij}^* S_i^z S_j^-) \end{aligned} \quad (5.5)$$

avec

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \omega & \omega^2 \\ 1 & 0 & \omega^2 & 1 \\ \omega & \omega^2 & 0 & 1 \\ \omega^2 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \xi = -\gamma^* \quad \omega = e^{i\pi/3} \quad (5.6)$$

Ce modèle tient compte de toutes les interactions bilinéaires dans les opérateurs de pseudospin plus proches voisins, et autorisées dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les matrices γ_{ij} et ξ_{ij} sont des matrices complexes encodant le fait que les S_i sont définis dans leurs axes locaux. La constante d'échange effectif Ising J^{zz} , lorsqu'elle est positive, stabilise la glace de spin classique, et les termes dit transverses J^\pm , $J^{\pm\pm}$ et $J^{z\pm}$ décrivent les fluctuations

quantiques dans le doublet fondamental. Dans le cas des ions non Kramers, la constante $J^{z\pm}$ est nulle par symétrie. Quand les termes transverses sont prédominants devant J^{zz} , des phases magnétiques ordonnées sont stabilisées. La théorie des représentations est un outil puissant dans l'étude de l'ordre magnétique, permettant de prédire les différentes structures compatibles avec les symétries du système. Cette méthode a été utilisée dans le cas du réseau pyrochlore possédant des spins dipolaires classiques dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [2, 9, 16] et pour un vecteur de propagation $Q = 0$. Dans ce cas, on montre l'existence de 4 représentations irréductibles associés à des phases magnétiques décrites par l'ensemble des orientations des 4 moments magnétiques sur les sommets d'un tétraèdre donné, chacun ayant 3 composantes. La symétrie de translation est déjà incluse dans cette analyse, et nous remplaçons le groupe d'espace par le groupe ponctuel de la cellule unitaire O_h . Pour l'ion magnétique de terre rare (site 16d) dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, la représentation de la structure magnétique peut être décomposée de la manière suivante :

$$\Gamma = \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_9 \quad (5.7)$$

où les Γ_i sont les représentations irréductibles associées aux phases magnétiques décrites ci-dessous :

- La représentation Γ_3 (A_{2g}) ou “All-in-All-out” (AIAO) : tous les moments magnétiques sont selon leur axe local \mathbf{z}_i , et entrent ou sortent d'un tétraèdre. C'est une phase ordonnée à longue portée, contrairement à l'état glace de spin. Les pyrochlores du type $\text{Nd}_2\text{M}_2\text{O}_7$, avec $M=\text{Sn, Zr}$ non magnétique s'ordonnent dans cette phase, ainsi que le moment magnétique de l'iridium dans les composés $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [17, 18] ;
- La représentation Γ_5 (E_g) ou “antiferromagnétique” (AFM). Celle-ci possède deux vecteurs de base ψ_2 et ψ_3 , où les moments s'ordonnent tous, respectivement selon l'axe local \mathbf{x}_i ou \mathbf{y}_i . N'importe quelle combinaison $\alpha\psi_2 + \beta\psi_3$ est possible pour l'état fondamental ordonné. $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'ordonne dans cette phase [19] ;
- La représentation Γ_7 (T_{2g}) dite “Palmer-Chalker” (PC), du nom des chercheurs l'ayant découverte [20], où les spins adoptent une configuration particulière, alignés selon les axes \mathbf{y}_i . A noter qu'il existe 6 domaines. $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ s'ordonne dans cette phase [21] ;
- La représentation Γ_9 : cette représentation, de dimension 6, possède 2 paramètres d'ordres différents (OP) : d'une part, la glace de spin ordonnée “OSI” (T_{1g}) cor-

respond à l'ordre à longue portée du moment suivant \mathbf{z}_i d'une des 6 configurations de la glace de spin canonique ; d'autre part, la phase Splayed Ferromagnet "SFM" (T'_{1g}). Il s'agit d'une phase qui est définie à la manière de la phase PC mais vis à vis des axes locaux \mathbf{x}_i et non pas \mathbf{y}_i ; $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [22] et $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'ordonnent dans ces configuration sous champ [13].

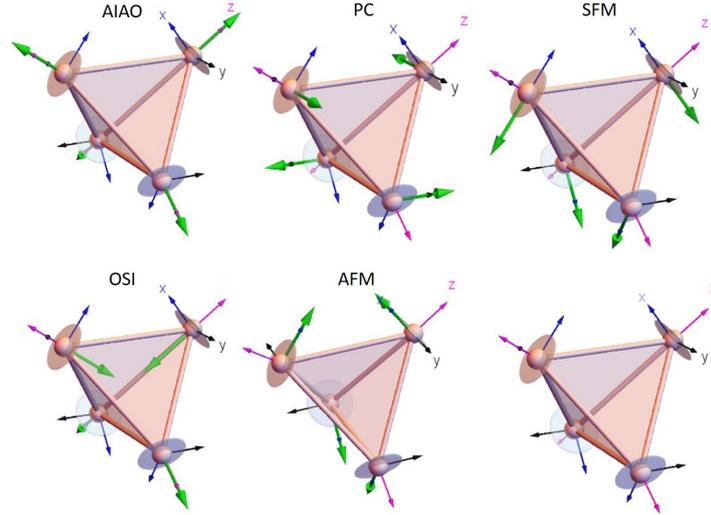


FIGURE 5.5 – Les différentes phases magnétiques possibles sur un tétraèdre dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. La dernière figure représente la convention d'axes locaux utilisés, ainsi que le plan $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)$ orthogonal à l'axe local \mathbf{z}_i .

Ces différentes phases sont présentées sur la Figure 5.5. Leur description à partir des composantes des moments magnétiques sur un tétraèdre est donné en annexe C.2. Il est possible d'écrire l'énergie libre à partir des paramètres d'ordres de chaque représentation irréductible :

$$\mathcal{F} = \left(a_{\Gamma_3} m_{\Gamma_3}^2 + a_{\Gamma_5} m_{\Gamma_5}^2 + a_{\Gamma_7} m_{\Gamma_7}^2 + a_{\Gamma_9^A} m_{\Gamma_9^A}^2 + a_{\Gamma_9^B} m_{\Gamma_9^B}^2 + a_{\Gamma_9^{AB}} m_{\Gamma_9^A} \cdot m_{\Gamma_9^B} \right), \quad (5.8)$$

qui est donc composée d'une somme de termes quadratiques pour chaque type d'ordre, ainsi que d'un couplage autorisé par symétrie entre les deux paramètres d'ordre qui se transforment dans la même représentation Γ_9 . Pour trouver la structure magnétique, il faut cependant contraindre la taille de chaque moment, afin de retrouver une valeur fixe de la norme des paramètres d'ordres. Lorsque l'on considère le champ cristallin électrique, cette contrainte n'est pas triviale.

5.5 - Glace de spin quantique

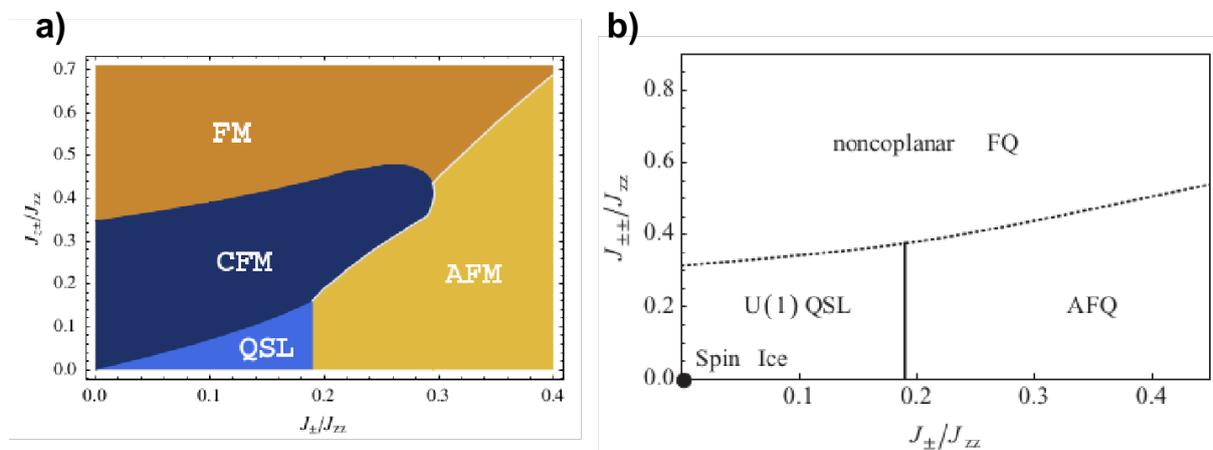


FIGURE 5.6 – Diagrammes de phases du modèle de glace de spin quantique. a) tiré de [14]. b) tiré de [15].

Lorsque la valeur des termes transverses est modérée, des phases non conventionnelles apparaissent, comme cela est montré sur les diagrammes de phase 5.6, et un comportement de type “glace de spin quantique”, ou QSI/U(1) QSL, est prédit. Dans ce cas, l’état fondamental est un état intriqué de configurations “2-in-2-out”. Une approche perturbative [23, 13, 24, 25, 26] permet de déterminer que le terme de plus basse énergie correspond au retournement de 6 spins formant un hexagone sur le réseau pyrochlore. Ce terme est présent lorsque $J^{\pm\pm} = J^{z\pm} = 0$, et lorsque J^\pm est faible devant J^{zz} . Il s’écrit alors comme :

$$H_{eff} = -12 \frac{(J^\pm)^3}{(J^{zz})^2} \sum_{\square} S_1^+ S_2^- S_3^+ S_4^- S_5^+ S_6^- \quad (5.9)$$

et permet à la phase glace de spin d’acquérir une dynamique électromagnétique. L’état fondamental de cet Hamiltonien est un liquide de spin de structure dite U(1) [23, 13].

5.6 - $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

5.6.1 - Physique de l’ion Terbium

$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est composé de l’ion terbium Tb^{3+} et de l’ion non magnétique Titane Ti^{4+} . La distance entre les oxygènes O_1 et O_2 et l’ion Tb^{3+} dans sa cage électronique est repré-

sentée Figure 5.1.c). Les O_2 étant faiblement plus proches du Tb^{3+} que des O_1 , l'anisotropie du système est "faiblement Ising". Cela est confirmé par des mesures de susceptibilité [27], où l'ellipsoïde de susceptibilité locale a un rapport $\xi_{\parallel\langle 111 \rangle} / \xi_{\perp\langle 111 \rangle}$ de 10 à $T = 1.7$ K, et donc une faible préférence pour l'axe facile $\langle 111 \rangle$, d'où ce terme de "faible" Ising. Dans cet environnement local de symétrie D_{3d} , Tb^{3+} possède un moment orbital $L = 3$ et un moment de spin $S = 3$, son moment angulaire total J est égal à 6 et son multiplet fondamental est caractérisé par un nombre spectroscopique 7F_6 . Il possède un électron de moins que le nombre d'électrons nécessaire pour remplir à moitié la couche électronique 4f (6) : c'est un ion non Kramers, qui ne respecte pas le théorème de dégénérescence de Kramers (c.f. section A). Son multiplet fondamental est *a priori* dégénéré $2J + 1 = 13$ fois, mais cette dégénérescence est levée par le champ cristallin en plusieurs niveaux comme montré Figure 5.4 (pour comparaison avec les autres pyrochlores) et Figure 5.7 (pour comparaison avec plusieurs études menées sur $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Le doublet fondamental et le doublet excité sont en particulier séparés de 1.5 meV (17 K) environ. Tb^{3+} étant un ion non-Kramers, l'existence de ces 2 doublets est accidentelle et provient des symétries du système. Ce faible écart entre doublet fondamental et excité permet notamment aux transitions virtuelles de champ cristallin [28] de jouer un rôle non négligeable. Des expériences de susceptibilité [? 27] ont permis de mesurer une température de Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -19\text{K}$, signe d'interactions *a priori* antiferromagnétiques. Un modèle combinant de tels d'échanges associés aux interactions dipolaires et à une anisotropie Ising [29] prédit qu'un ordre à longue portée antiferromagnétique "all in - all out" Γ_3 devrait s'établir autour de $T_N = 1$ K. Or, jusqu'à 30 mK, aucun ordre magnétique n'a été mesuré au sein de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par diffusion des neutrons, et aucun modèle n'a été en mesure d'expliquer la phase basse température. De plus, des mesures de μ_{SR} [30] ont permis d'observer un temps de relaxation $\frac{1}{T_1}$ fini jusqu'à 70 mK, indiquant que le système reste fluctuant à très basse température. Pour cette raison, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été qualifié de "paramagnétique coopératif" dans la littérature.

5.6.2 - Diffusion diffuse

Les Figures 5.3.a) et b) montrent la comparaison entre la diffusion diffuse mesurée grâce aux expériences de neutrons polarisés dans le canal Spin flip (SF) et non Spin flip (NSF) dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à gauche, glace de spin canonique, et dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à droite, obtenues sur D7@ILL, à 50 mK. Ces mesures ont été réalisées avec une polarisation incidente parallèle à l'axe vertical z de l'expérience, ici $(1, -1, 0)$. Dans ces conditions, on

mesure M_y et M_z , respectivement dans les canaux SF et NSF.

- Le canal SF (M_y) montre les corrélations, dans le plan de diffusion $(H, H, 0) - (0, 0, L)$, entre composantes de spin essentiellement le long de leur axe local d'anisotropie \mathbf{z}_i . On constate la présence des points de pincements caractéristiques de la règle de la glace, en $(1, 1, 1)$ et par symétrie en $(1, -1, -1)$, $(-1, -1, -1)$ et $(-1, -1, 1)$;
- Dans ce même canal, en $(0, 0, 2)$, il n'y a pas de point de pincement, mais une diffusion en forme de croissant de lune avec un facteur de structure particulièrement intense, ce qui est très différent du cas de la glace de spin. Cette forme brise la symétrie d'axe 3 de la structure cubique, observable sur la diffusion diffuse dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De plus, les corrélations ferromagnétiques autour de $(0, 0, 0)$ observées dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ne sont pas du tout présentes dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (l'intensité est nulle proche de cette position) ;
- Le canal NSF (M_z) traduit les corrélations entre composantes de spin perpendiculaires au plan de diffusion, c'est à dire selon la direction verticale de l'expérience $(1, -1, 0)$. Nous observons un facteur de structure en forme de "papillons", qui est caractéristique du facteur de structure obtenu pour un modèle d'Heisenberg isotrope antiferromagnétique, complètement différent de celui observé dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces corrélations antiferromagnétiques suivraient, d'après Fennell *et al.* [31], une règle locale de type "two-up-two-down", entraînant l'existence de points de pincements aux mêmes positions de l'espace réciproque que les corrélations "two-in-two-out".

5.6.3 - Dynamique et spectre du composé $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Pour compléter cette description de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, il est important d'envisager sa dynamique. Nous présentons ci-dessous ses différentes caractéristiques :

- *Etude du champ cristallin* : le point de départ dans l'étude de la dynamique des ions de terre rare est l'étude de leur champ cristallin électrique (CEF) associé (c.f. section 3.2) ; la nature localisée des orbitales 4f permet aux ions d'interagir fortement avec le champ électrique créé par les oxygènes 2p environnants, et la séparation des niveaux d'énergie peut être observée par diffusion inélastique des neutrons. L'analyse du CEF est fondamentale pour une description correcte des fonctions d'ondes de ces niveaux. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les schémas de CEF obtenus dans [32], et que nous avons comparés à ceux de [33], [8] et [34] ;

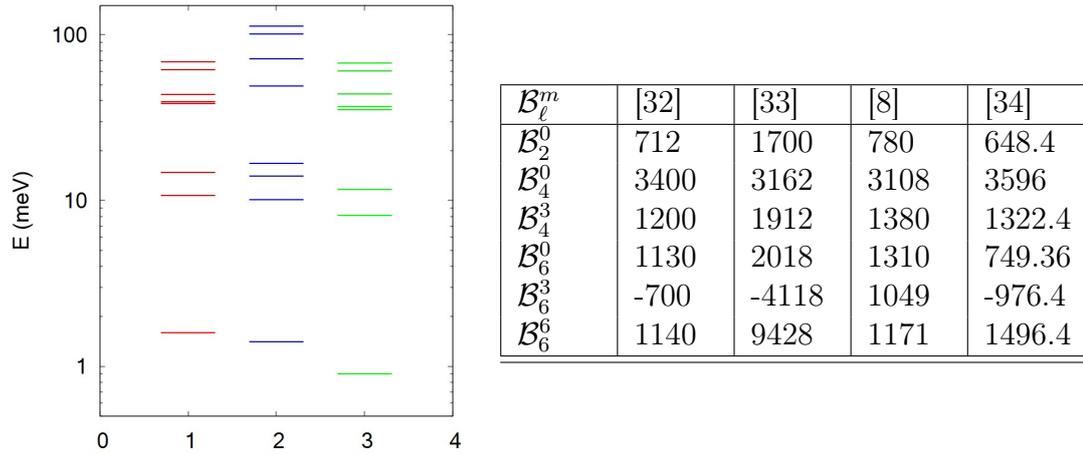


FIGURE 5.7 – (gauche) Niveaux du schéma de champ cristallin dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, obtenus à partir des coefficients spectroscopiques des références données dans le tableau de droite : [32],[33],[8], [34]. (droite) Coefficients spectroscopiques \mathcal{B}_ℓ^m associés à chaque étude.

- *1^{er} mode de champ cristallin dispersif - Exciton* : les modes de CEF ont pour origine les interactions électrostatiques entre les électrons 4f des ions de terre rares et leur cage d'oxygènes 2p ; ce sont des modes locaux qui donnent par conséquent des modes plats dans l'espace réciproque. Cependant, lorsque l'un de ces modes est dispersif, cela est dû aux interactions entre les ions magnétiques, en l'occurrence les ions Tb^{3+} . Ce mode de champ cristallin dispersif est appelé "exciton". En particulier, comme rapporté dans [35, 36], le mode de CEF situé autour de 1.5 meV, donc proche du doublet fondamental, est un exciton. Il est nécessaire de le prendre en considération dans notre étude ;
- *Mode de basse énergie* : en dessous du doublet excité, a été observé un mode dispersif autour de 0.3 meV par diffusion inélastique des neutrons non polarisés [37, 38, 39] et polarisés [35] : ce mode très particulier, qui ne peut provenir des interactions magnétiques compte tenu des propriétés des doublets non Kramers, à d'abord été compris comme le résultat d'un effet Jahn-Teller associé à une distorsion tétragonale [40, 41]. Cette hypothèse s'est avérée fautive, car elle amène à séparer le doublet fondamental en 2 singulets non magnétiques. Or l'absence de moment magnétique est *a priori* difficile à réconcilier avec le signal diffus magnétique, observé par diffusion élastique des neutrons ;

- *Dépendance à la stoechiométrie du mode à 0.3 meV* : un point important concernant $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est le rôle des écarts à la stoechiométrie. Celui-ci a été mis en évidence par des mesures de chaleur spécifique sur différentes compositions polycristallines de $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+\delta}$ [42]. Le taux de substitution x induit une transition entre une phase liquide de spin et un ordre supposément quadrupolaire à longue portée, lui même accompagné par la présence de pics magnétiques associés à un vecteur de propagation $(1/2, 1/2, 1/2)$. La température critique de cet ordre à longue portée est voisine de 0.5 K. De plus, la stoechiométrie en Tb^{3+} et Ti^{4+} influe sur le mode de basse énergie. Cette caractéristique a été observée sur poudre [38] ainsi que sur monocristal [39, 43]. Au fur et à mesure que l'on augmente la quantité d'ion de terre rare au détriment de ceux du titane, en proportion infinitésimale, et que l'on passe d'une phase liquide de spin (absence de pic $(1/2, 1/2, 1/2)$) à une phase ordonnée (présence de pic $(1/2, 1/2, 1/2)$), le poids spectral du mode augmente en même temps que sa largeur diminue et qu'il devient donc mieux défini. Ce mode serait donc potentiellement lié à cette phase quadrupolaire et sa présence dans la phase liquide spin traduirait un effet précurseur, une sorte de "paramagnon".
- *Mode magnéto-élastique* : l'existence d'un mode magnéto-élastique appelé MEM [35, 36] ayant la même dispersion qu'un phonon acoustique est observée entre les premiers et deuxièmes niveaux excités de champ cristallin, au voisinage du centre de zone de Brillouin. Cependant cette dispersion semble "gappée" ; en dessous du mode de champ cristallin, nous constatons l'absence de poids spectral, ce qui signifie que cette excitation ne peut être un phonon classique. Elle semble toutefois être un indice d'un fort couplage entre les moments magnétiques et le réseau cristallin. A noter que des études récentes [44] montrent ce couplage à plus haute énergie, cette fois pour un phonon optique (appelé MEOM), qui se couplerait au deuxième niveau excité du CEF ;
- *Dynamique sous champ magnétique* : sous champ magnétique appliqué selon $(1, -1, 0)$, un ordre magnétique apparaît au sein du matériau, accompagné par des ondes de spin [45] ayant un poids spectral assez particulier, en forme de "demi-lune", et observable par des coupes à énergie constante dans le spectre inélastique.

La Figure 5.8 résume la hiérarchie des différentes excitations. Durant ce travail de thèse, nous avons principalement étudié les deux premières composantes du spectre de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à savoir le mode excitonique et le mode de basse énergie. Dans les prochaines sections, nous présentons, en utilisant la même systématique pour chaque excitation,

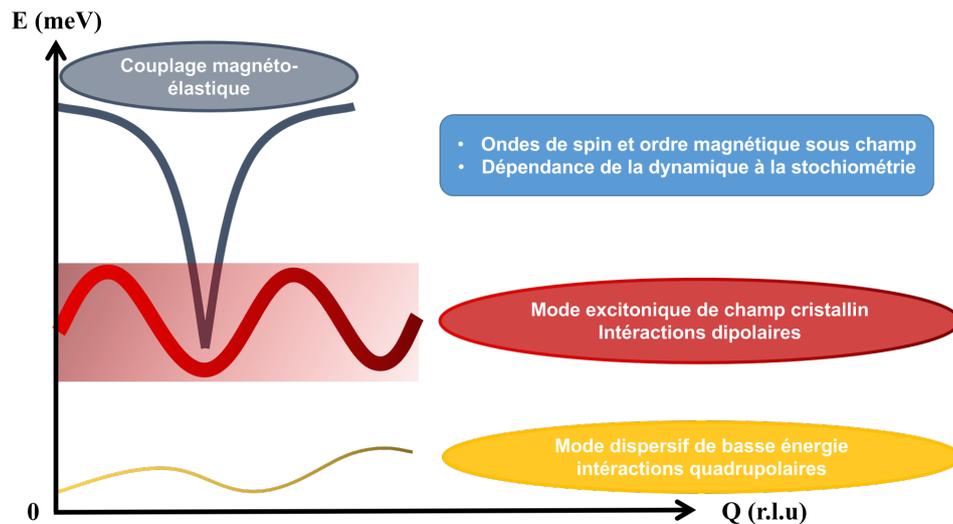


FIGURE 5.8 – Spectre schématique des différentes interactions de basse énergie au sein de $Tb_2Ti_2O_7$.

l'expérience, le modèle utilisé, puis la comparaison entre simulations et expériences. Nous avons aussi mesuré le mode magnéto-élastique, et commencé une étude préliminaire de l'influence du champ sur le spectre des excitations. Nous finissons par une ouverture relative aux limites de notre approche, aux expériences et compléments au modèle proposé, qui permettront de compléter l'analyse de $Tb_2Ti_2O_7$, et plus généralement des pyrochlores à base de Terbium.

5.7 - Mode excitonique - 1.5 meV

5.7.1 - Diffusion inélastique des neutrons - Temps de vol

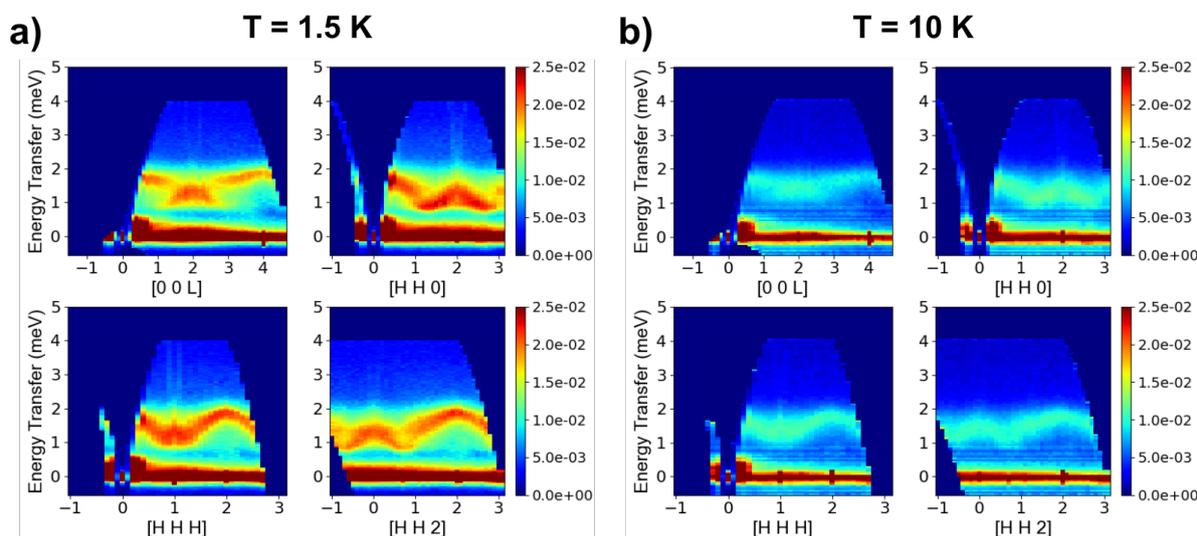


FIGURE 5.9 – (a) Données expérimentales des fonctions de diffusion en fonction de l'énergie et de la direction dans l'espace réciproque à $T = 1.5$ K. b) Directions équivalentes obtenues à $T = 10$ K.

Les mesures par diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées dans le cadre de la thèse de S. Guitteny sur le spectromètre à temps de vol IN5@ILL [46]. La méthode expérimentale est décrite au chapitre 2.7.2. Les données sont présentées Figure 5.9 à $T = 1.5$ K à gauche et 10 K à droite. Quatre directions dans l'espace réciproque sont représentées : $(0, 0, L)$, $(H, H, 0)$, $(H, H, 2)$ et (H, H, H) . Ce mode de CEF, décrivant une interaction locale entre la cage électronique des ions oxygène environnants l'ion de Tb^{3+} , devrait être non dispersif ; nous observons pourtant une forte dispersion avec une largeur de bande de 1 meV, et centré sur 1.5 meV. Ce mode est de plus très large, bien au-delà de ce qu'on peut attribuer à la résolution expérimentale de l'appareil. Cette dispersion traduit l'existence d'interactions dipolaires magnétiques entre ions magnétiques. La branche fortement dispersive (très raide) et peu intense, issue des positions de Bragg $(0, 0, 2)$, $(1, 1, 1)$ et $(2, 2, 0)$, est le mode magnéto-élastique référencé dans [35, 36, 46] et discuté au chapitre 5.6.3. Par des analyses de diffusion inélastique des neutrons polarisés, des études ont montré que ce signal possède bien un poids spectral magnétique. Sa dispersion paraît très proche de celle d'un phonon transverse acoustique, d'où l'appellation "magnéto-élastique".

L'exciton est toujours présent à 10 K, avec une intensité sensiblement amoindrie et une largeur de dispersion plus faible. Pour la comparaison avec nos simulations, nous utiliserons ces données à 10 K. Afin de modéliser cette dispersion, un Hamiltonien décrivant les échanges magnétiques dipolaires du système est nécessaire, ce que nous présentons dans la section suivante.

5.7.2 - Modèle

Pour l'étude de cette première excitation, notre modèle contient 2 termes :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{mag}} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{CEF}} = & \sum_i \sum_{\ell, m} \mathcal{B}_\ell^m \mathcal{O}_\ell^m(i) = \sum_i \mathcal{B}_2^0 \mathcal{O}_2^0(i) + \mathcal{B}_4^0 \mathcal{O}_4^0(i) + \mathcal{B}_4^3 \mathcal{O}_3^3(i) \\ & + \mathcal{B}_6^0 \mathcal{O}_6^0(i) + \mathcal{B}_6^3 \mathcal{O}_6^3(i) + \mathcal{B}_6^6 \mathcal{O}_6^6(i) \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{mag}} = & \sum_{\langle i, j \rangle} \mathcal{J}^{zz} J_i^z J_j^z - \mathcal{J}^\pm (J_i^+ J_j^- + J_i^- J_j^+) \\ & + \sum_{\langle i, j \rangle} \mathcal{J}^{\pm\pm} (\gamma_{ij} J_i^+ J_j^+ + \gamma_{ij}^* J_i^- J_j^-) \\ & + \sum_{\langle i, j \rangle} \mathcal{J}^{z\pm} (\xi_{ij} J_i^z J_j^+ + \xi_{ij}^* J_i^z J_j^-) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Le premier terme décrit le champ cristallin sur les ions de terre rares au sein du réseau pyrochlore (de symétrie locale D_{3d}) ; les opérateurs décrivant l'environnement local de ces ions sont issus d'un développement en harmoniques sphériques des potentiels du champ cristallin électrique (CEF), et sont les opérateurs de Stevens \mathcal{O}_ℓ^m [47] décrits en section 3.2 ; leur développement jusqu'à l'ordre 6 est donné en annexe B. Comme explicité au chapitre précédent, un grand nombre d'articles a étudié le CEF de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et le réarrangement des niveaux du multiplet fondamental. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limités à ceux de [32, 33, 8, 34]. Ces 2 premiers doublets peuvent s'écrire :

$$|\Psi_{gs}\rangle = a_1 |\pm 4\rangle + b_1 |\pm 1\rangle + c_1 |\mp 2\rangle + d_1 |\mp 5\rangle, \quad (5.13)$$

$$|\Psi_{ex}\rangle = a_2 |\pm 4\rangle + b_2 |\pm 1\rangle + c_2 |\mp 2\rangle + d_2 |\mp 5\rangle, \quad (5.14)$$

avec :

CEF	a_1	b_1	c_1	d_1	a_2	b_2	c_2	d_2
Mirebeau et al. [32]	-0.956	± 0.128	-0.121	∓ 0.226	± 0.937	0	∓ 0.241	-0.241
Zhang et al. [33]	± 0.472	0.08	± 0.338	0.810	0.799	∓ 0.279	0.163	∓ 0.507
Bertin et al. [8]	0.946	-0.129	± 0.133	0.266	//	//	//	//
Ruminy et al. [34]	0.912	∓ 0.119	0.176	± 0.352	∓ 0.375	0.109	± 0.232	0.891

TABLE 5.4 – Etudes des niveaux de champ cristallin électrique dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, dans l’hypothèse d’un couplage LS fort devant le champ cristallin. Les “//” signifient que les coefficients ne sont pas donnés dans la référence correspondante.

Le développement des fonctions d’ondes des 2 doublets, fondamental et excité, sur la base des $|J, m_J\rangle$, dépend du schéma de CEF utilisé : le tableau 5.4 montre la décomposition des 2 doublets non Kramers sur la base des m_J , et les valeurs des termes associés. Il y a une différence entre les poids sur les états m_J , notamment dans la composante majoritaire de chaque doublet ($|4\rangle$ pour [32] et $|5\rangle$ pour [33]).

La seconde partie du Hamiltonien \mathcal{H}_{mag} contient les couplages bilinéaires dits “transverses” entre les composantes des moments angulaires totaux $J_i^{z,+,-}$ des ions de Tb^{3+} , décrits dans leur base locale. Ils agissent dans la base des niveaux de champ cristallin. Cette forme prend en considération l’ensemble des symétries du système, et possède la même forme que le modèle décrit au chapitre A. Toutefois, elle décrit le couplage entre composantes des moments angulaires et non pas entre composantes des pseudospins. Les couplages \mathcal{J} sont donc différents des couplages notés J au chapitre 5.4 ; ils décrivent les interactions d’origine magnétique. ξ_{ij} et γ_{ij} sont les matrices de liaisons explicitées en section 5.1.

Pour retrouver la dynamique de l’exciton, nous avons, comme dans le cas des ondes de spin décrit au chapitre 4.6.2, fait varier les constantes d’échanges, afin de retrouver un jeu de paramètres reproduisant la dispersion dans les différentes directions mesurées dans l’espace réciproque. Afin de contraindre l’exploration de cet espace des paramètres, nous avons fixé la valeur de \mathcal{J}^{zz} à 0.02 K. Cette valeur a été déduite des mesures de susceptibilité et des simulations Monte Carlo rapportées dans la référence [38, 48]. Nous avons vérifié a posteriori nos calculs en faisant varier \mathcal{J}^{zz} , sans que cela ne montre de différence significative.

5.7.3 - Simulations de champ moyen

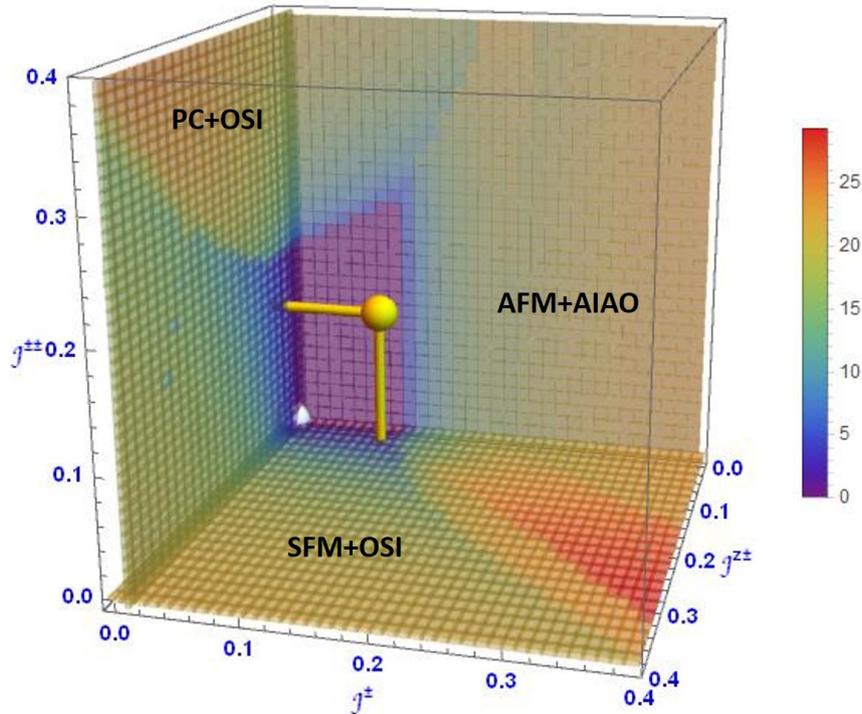


FIGURE 5.10 – Diagramme de phase 3D des phases magnétiques ordonnées dans l’espace des paramètres. L’échelle représente la valeur absolue du moment planaire par tétraèdre. La sphère jaune représente la position de TTO ; la sphère blanche pour des valeurs de couplages nuls la position de la glace de spin dipolaire.

Nous avons effectué des simulations de champ moyen dans l’espace à 3 paramètres \mathcal{J}^{\pm} , $\mathcal{J}^{\pm\pm}$ et $\mathcal{J}^{z\pm}$, afin de déterminer quelles phases ordonnées, décrites en section 5.4, sont stabilisées, et quels couplages les favorisent. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.10 dans l’espace des paramètres 3D, et sur la Figure 5.11 grâce à une coupe 2D pour la valeur particulière $\mathcal{J}^{z\pm} = 0.03$ K. Les calculs sont réalisés dans l’hypothèse $Q = 0$ et pour une température $T = 0.1$ K. Il convient de noter que le champ moyen, de par sa nature, n’est pas capable de capturer les phases désordonnées, comme la phase glace de spin, et converge, à la place, vers une phase “glace de spin ordonnée” (OSI) ; de plus, notre approximation ne peut converger que vers une combinaison des possibilités décrites en section 5.4. La configuration magnétique obtenue pour l’état fondamental est projetée sur les paramètres d’ordres explicités plus haut (voir aussi l’annexe C.2). Nous avons distingué 2 groupes, en regroupant les cas où les moments sont dans le plan local (AFM

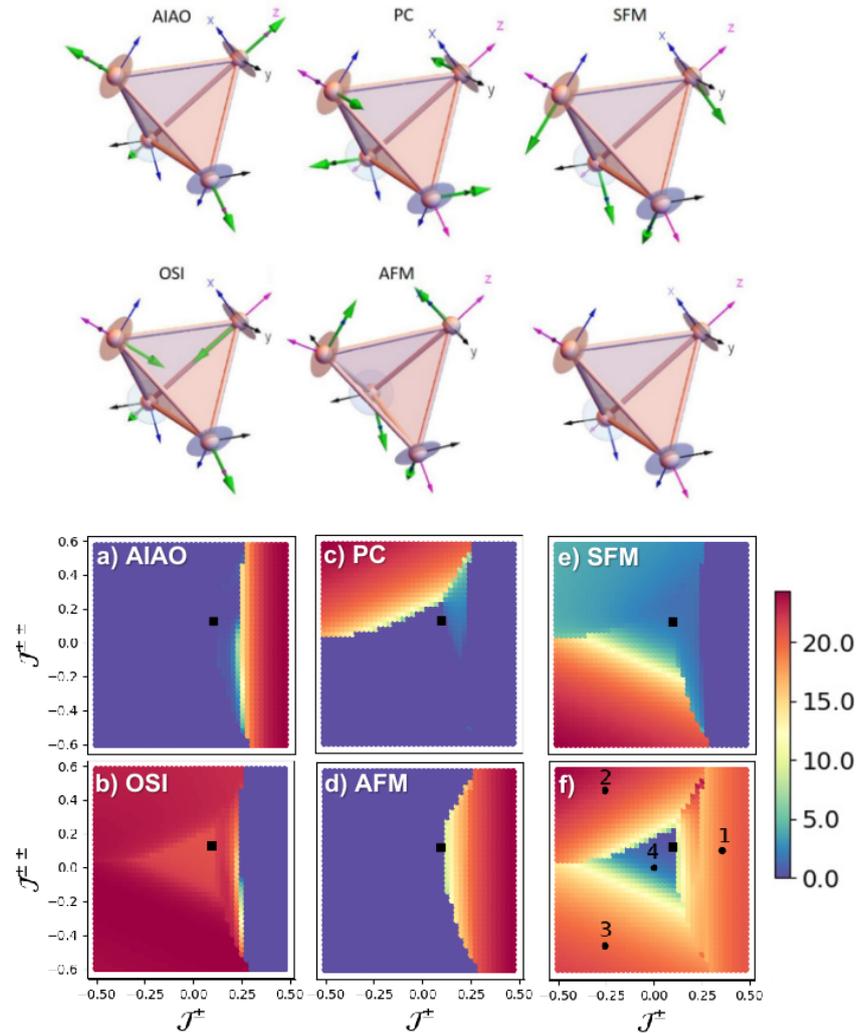


FIGURE 5.11 – (haut) Les 5 types de structures $Q = 0$ associés aux paramètres d'ordres dipolaires. (bas) Les diagrammes de phases 2D des 5 paramètres d'ordres dans l'espace des paramètres \mathcal{J}^\pm vs $\mathcal{J}^{\pm\pm}$, pour $\mathcal{J}^{z\pm} = 0.03$ K et $\mathcal{J}^{zz} = 0.02$ K. La Figure f) représente la somme des valeurs absolues des paramètres d'ordres planaires, PC+AFM+SFM. Le carré noir représente la position de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, obtenue par les valeurs du tableau 5.6

- Γ_5 , PC - Γ_7 et SFM - Γ_9) et ceux où les moments sont selon l'axe \mathbf{z} local (AIAO - Γ_3 et OSI - Γ_9). Sur le diagramme 5.10, nous observons la stabilisation de 4 régions, pour 4 jeux différents de phases ordonnées :

- Pour des valeurs modérées des couplages transverses, une phase Γ_9 de type OSI pure est stabilisée. Ceci correspond à la phase glace de spin dipolaire présente dans $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$;
- Lorsque \mathcal{J}^\pm domine, un mélange $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ est stabilisé : les moments selon \mathbf{z}_i adoptent

une configuration AIAO et les moments planaires une configuration AFM selon \mathbf{x}_i ou selon \mathbf{y}_i . Il est intéressant de noter que cette phase est celle stabilisée par le pyrochlore iridate $\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ en dessous de sa température de transition $T_N = 10$ K ; cela semble dans ce cas, dû au champ moléculaire induit par l'iridium 5d sur les ions de terbium 4f [18] ;

- Pour une valeur de $\mathcal{J}^{z\pm}$ dominante et supérieure à 0 (ou $\mathcal{J}^{\pm\pm}$ inférieur à 0), c'est la phase Γ_9 qui est stabilisée, avec OSI pour les moments selon \mathbf{z} et SFM pour les moments planaires ;
- Pour $\mathcal{J}^{\pm\pm}$ dominant et supérieur à 0, le système converge vers un mélange $\Gamma_9 \oplus \Gamma_7$, de type OSI pour les moments axiaux et PC pour les moments planaires.

Par ce diagramme 3D, nous observons 3 cas possibles pour notre système : $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$, $\Gamma_9 \oplus \Gamma_7$ et Γ_9 , respectivement AIAO+AFM, OSI+PC et OSI/OSI+SFM.

La Figure 5.11 du bas rend compte des diagrammes de phase des paramètres d'ordres des 5 phases dans l'espace 2D \mathcal{J}^\pm vs $\mathcal{J}^{\pm\pm}$ pour une valeur de $\mathcal{J}^{z\pm}$ fixée à 0.03 K (la figure du haut représente à nouveau les structures $Q = 0$ associées à chaque paramètre d'ordre). Nous retrouvons les différents couples d'IRs exposés précédemment. Grâce à cette coupe 2D, nous avons pu effectuer une analyse plus fine de ce diagramme de phase, et calculer dans la région $\mathcal{J}^\pm \approx [0.125 : 0.25]$ K, le mélange des paramètres d'ordres, avec un poids majoritairement attribué à Γ_9 et Γ_5 , soit OSI et AFM ; au-delà de $\mathcal{J}^\pm \approx 0.25$ K, nous retrouvons la phase $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$. Cette région est un mélange des différentes représentations irréductibles possibles, ce qui nous semble un terrain particulièrement favorable à l'apparition de phases fluctuantes voire "liquide de spin". Cependant, préciser la nature de cette région est un travail qui dépasse l'approximation de champ moyen. Nous avons aussi étudié l'état fondamental de 4 points particuliers du diagramme de phase (en plus de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) en projetant la structure calculée sur les différents paramètres d'ordres ; les points sont présentés sur la Figure 5.11.f). Le tableau ci-dessous rend compte de cette décomposition :

5.7.4 - Comparaisons Simulations vs Expériences

Après avoir réalisé ces calculs, nous avons simulé la dynamique de spin en utilisant la méthode RPA décrite en 3.4.2. Les calculs ont été réalisés à 10 K, pour éviter de se

Position	ρ planaire/ \mathbf{z}	$\tilde{\alpha}$ OSI	$\tilde{\beta}$ AIAO	$\tilde{\gamma}$ AFM	$\tilde{\sigma}$ PC	$\tilde{\eta}$ SFM
1	1.00	0.	0.699	0.715	0.	0.
2	0.79	0.747	0.	0.	0.656	0.108
3	0.79	0.747	0.	0.	0.	0.664
4	0.03	0.985	0.	0.	0.	0.174
$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.11	0.950	0.011	0.304	0.	0.081

TABLE 5.5 – Contributions des différentes IR à la solution de champ moyen, selon la décomposition $m = \alpha m_{\text{OSI}} + \beta m_{\text{AIAO}} + \gamma m_{\text{AFM}} + \sigma m_{\text{PC}} + \eta m_{\text{SFM}}$. Les coefficients sont normalisés à $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \sigma^2 + \eta^2 = 1$. La quantité $\rho = (\gamma^2 + \sigma^2 + \eta^2)/(\alpha^2 + \beta^2)$ indique le caractère planaire de m . Les positions sont indiquées par des points sur la Figure 5.11.f). Les valeurs de \mathcal{B}_ℓ^m sont tirées de [32].

retrouver dans un état ordonné par le champ moyen, qui contredirait les résultats expérimentaux (rappelons les conclusions de la section 5.6, où les mesures de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ n'ont décelé aucun ordre jusqu'à 20 mK). Placer $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur ce diagramme de phase pourra alors nous donner une tendance, à relativiser compte tenu de l'approximation de champ moyen. En raison des couplages transverses \mathcal{J} introduits dans \mathcal{H}_{mag} , les niveaux du CEF deviennent des particules excitoniques, et acquièrent une dispersion. Dans cet espace 3D, pour chaque jeu de valeurs, nous avons comparé les simulations et les données expérimentales. Nous avons considéré une plage d'acceptabilité, compte tenu de la contrainte élevée liée aux 4 directions obtenues par les mesures temps de vol.

Les résultats sont montrés Figure 5.12, avec le jeu de données ci-dessous. A gauche sont présentés à nouveau les mesures expérimentales à 1.5 K, à droite, sur la base du CEF de [32], les simulations numériques du premier mode excité. Nous observons que les directions sont bien reproduites, que ce soit du point de vue de l'intensité ou dans la largeur des dispersions. Seule la direction $(0, 0, L)$ est moins bien reproduite. Il y a un léger décalage de 0.1-0.2 meV entre expériences et simulations dans la valeur moyenne de cet exciton. Il faut aussi noter que la dispersion en centre de zone est difficile à reproduire, compte tenu du couplage magnéto-élastique, évoqué dans la partie 5.6. Il est bien visible sur l'ensemble des cartes expérimentales, mais non pris en compte dans nos simulations. Les valeurs des interactions sont présentées dans le tableau 5.6.

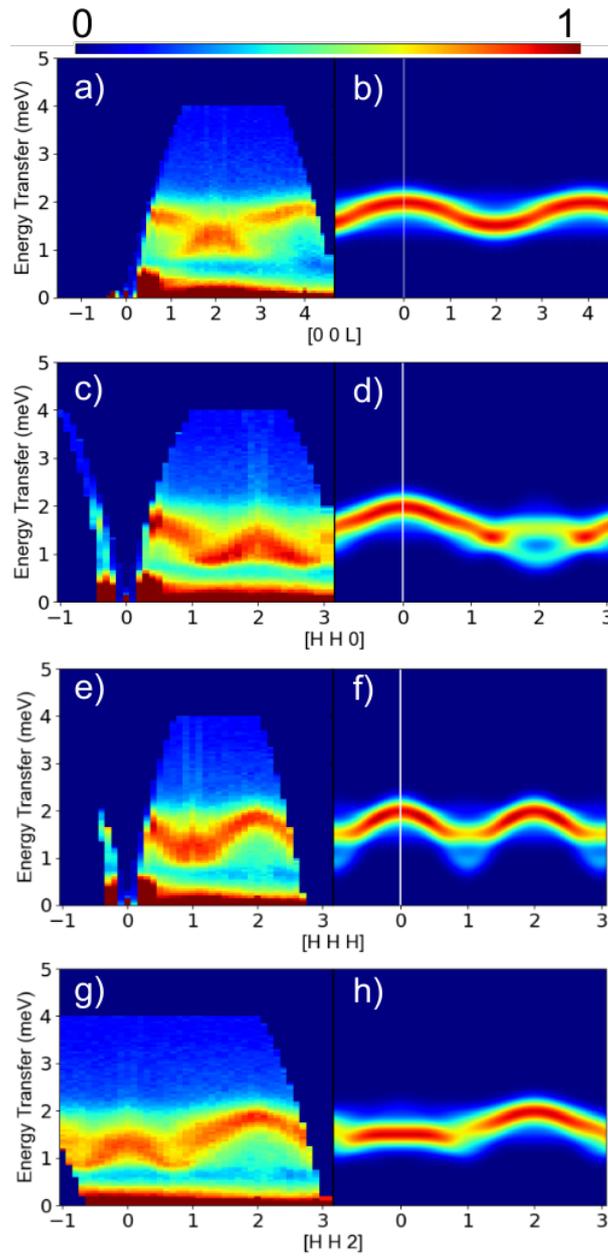


FIGURE 5.12 – (a,c,e,g) Fonctions de diffusion expérimentales obtenues à 1.5 K. (b,d,f,h) Simulations obtenues à 10 K. Les directions de l'espace réciproque sont $(0, 0, L)$ (a,b), $(H, H, 0)$ (c,d), (H, H, H) (e,f), $(H, H, 2)$ (g,h).

5.7.5 - Comparaison des champ cristallins

La figure 5.13 montre la comparaison, pour les directions $(H, H, 2)$ et (H, H, H) , entre les données expérimentales, le champ cristallin utilisé durant cette thèse [32], et les champs cristallins de [33, 8, 34], pour le même jeu de paramètres d'échanges transverses du tableau

TABLE 5.6 – Couplages magnétiques (en K) correspondant au meilleur fit de la dispersion expérimentale, obtenus à l'aide de simulations RPA. La plage d'incertitude est donné par la dernière colonne.

Interaction	Valeurs de la Figure 5.12	plage d'incertitude
\mathcal{J}^\pm	0.125	[0.1 :0.125]
$\mathcal{J}^{\pm\pm}$	0.1	[0.1 :0.125]
$\mathcal{J}^{z\pm}$	0.03	[0 :0.05]
\mathcal{J}^{zz}	0.02	[-0.003 :0.1]

5.6. Nous observons que la position en énergie moyenne et la dispersion en énergie est très similaire pour les 3 champs cristallins de [32, 33, 34] ; seul [8] est différent, avec la position en énergie plus basse et la dispersion bien plus faible. L'intensité de l'exciton est légèrement différente en fonction du champ cristallin considéré. Il est cependant compliqué de comparer quantitativement l'intensité simulée avec l'intensité expérimentale. Finalement, cette figure montre que les valeurs du champ cristallin n'ont pas de conséquence significatives sur la dispersion de l'exciton, et montre ainsi la généralité de notre approche et des paramètres d'échanges dipolaires magnétiques obtenus.

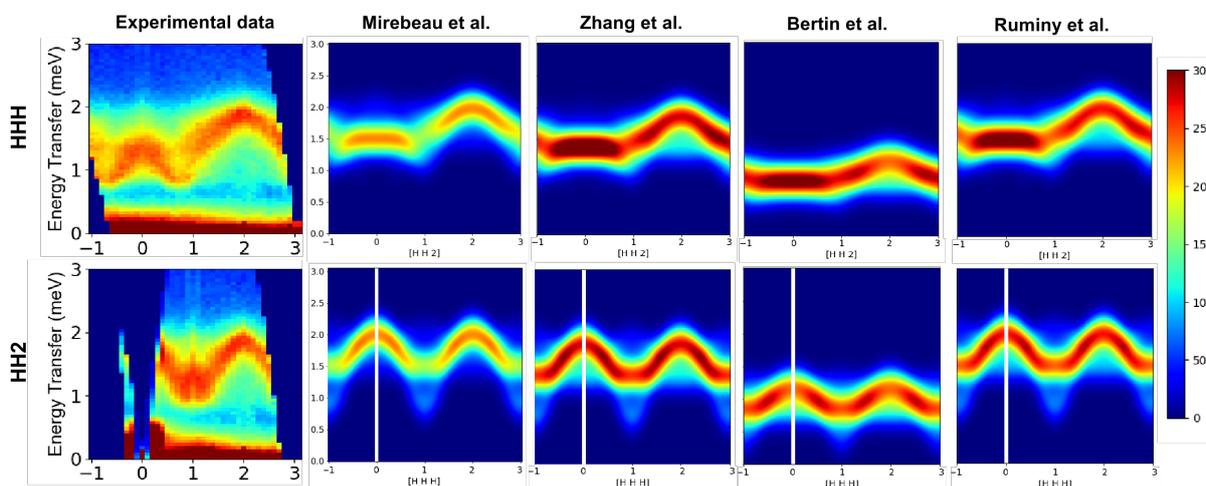


FIGURE 5.13 – Comparaison des données expérimentales et des 4 différents CEF étudiés.

5.7.6 - Critère de correspondance

Les valeurs du jeu de données du tableau 5.6 et la plage d'incertitudes associée à chaque couplage ont été obtenues par une comparaison **qualitative** des simulations aux données expérimentales de la manière suivante : nous avons fait varier chaque couplage dans un intervalle défini entre $[-0.15 : 0.15]$ K avec un incrément de 0.05 K, ce qui donne $6^3 = 216$ points de l'espace des paramètres à considérer ; nous avons simulé chacune des 4 directions pour l'ensemble de ces points, ce qui a donné au total $4 \times 216 = 864$ cartes simulées à comparer aux données, en comparant les cartes en couleur. Cette comparaison nous a permis de restreindre la taille de l'espace des paramètres, et de réitérer les calculs avec un intervalle et un incrément plus fins, ce qui nous a au final permis de converger sur les valeurs du tableau 5.6. Cette méthode, bien que chronophage et peu quantitative, était en première approche la méthode de comparaison qui nous semblait la plus efficace pour trouver un jeu de paramètres cohérent avec les données expérimentales.

TABLE 5.7 – Couplages magnétiques (en K) correspondant au meilleur χ^2 (défini dans le texte) vis à vis de la dispersion expérimentale, et obtenus à l'aide de simulations RPA.

Interaction	Valeurs avec $\chi^2 = 0.75$
\mathcal{J}^\pm	0.05
$\mathcal{J}^{\pm\pm}$	0.117
$\mathcal{J}^{z\pm}$	0.017
\mathcal{J}^{zz}	0.02

Nous avons par ailleurs cherché une manière plus **quantitative** d'effectuer cette comparaison entre simulations et données expérimentales. Pour cela, nous avons utilisé un critère basé sur un χ^2 , défini comme la somme des carré des différences entre énergies mesurées et calculées (cette définition étant purement arbitraire). L'énergie dite *mesurée* est la valeur de l'énergie où l'intensité du spectre est maximale. Nous avons effectué 1000 calculs, en faisant varier les paramètres transverses (donc à l'exception de \mathcal{J}^{zz} fixé à 0.02 K). Pour chaque point, les énergies simulées pour les positions $Q = (0, 0, 2), (0, 0, 4), (0.5, 0.5, 0), (1, 1, 0), (1.5, 1.5, 0), (2, 2, 0), (1, 1, 1), (2, 2, 2), (0.5, 0.5, 2)$ et $(1.5, 1.5, 2)$, ont été collectées et comparées aux simulations afin d'en extraire le χ^2 ; ces valeurs de Q ont été choisies arbitrairement, de sorte à avoir un nombre de points spécifiques à chaque direction suffisamment important pour la comparaison. Cela nous a permis d'obtenir une région des paramètres minimisant χ^2 . Le meilleur χ^2 donne une région voisine de $\mathcal{J}^{\pm\pm} =$

$[0.11 : 0.15]$, $\mathcal{J}^\pm = [0.05 : 0.11]$ et $\mathcal{J}^{z\pm}$ assez mal défini entre -0.06 et 0.06.

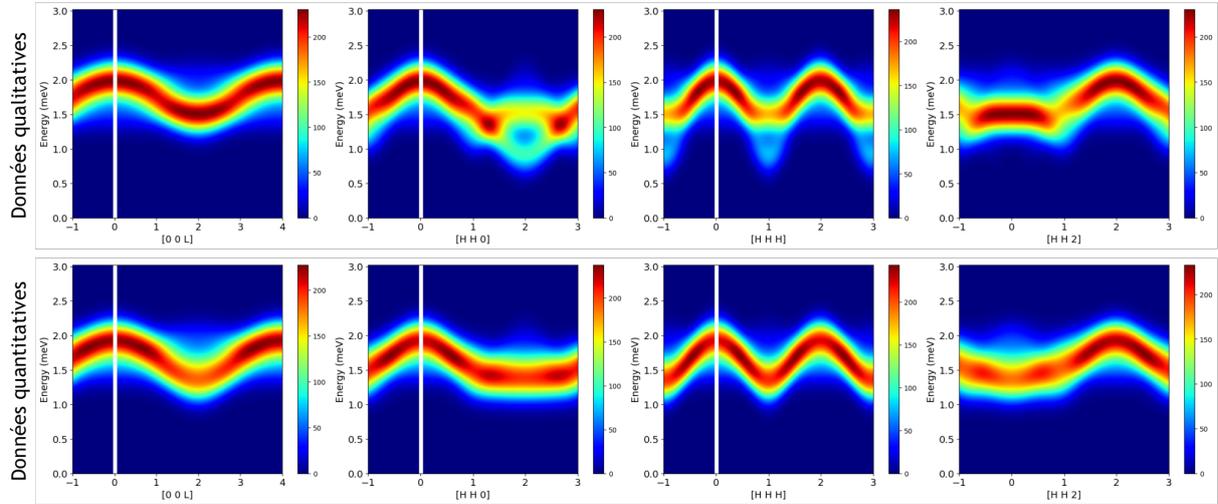


FIGURE 5.14 – Comparaison des simulations pour l’approche qualitative (haut) et quantitative (bas).

La Figure 5.14 compare les dispersions expérimentales pour le jeu de paramètres du tableau 5.6 (comparaison qualitative) et le jeu de paramètres du tableau 5.7 (comparaison quantitative). Pour ces 2 jeux de données, le CEF utilisé a été celui de [32]. Nous pouvons observer de légères différences d’intensité pour les directions $(0, 0, l)$ et (H, H, H) . Les différences dans les dispersions se retrouvent dans les directions $(H, H, 0)$ et $(H, H, 2)$. Si l’on compare aux données expérimentales, la direction $(H, H, 0)$ semble mieux reproduite pour le jeu du bas, mais pour la direction $(H, H, 2)$ c’est le jeu du haut qui semble bien mieux reproduire la tendance de la dispersion autour de $(0, 0, 2)$. Par la suite, il serait intéressant de trouver un autre type de critère, permettant d’améliorer la comparaison aux données expérimentales. Dans les 2 types de jeu de paramètres, l’état fondamental obtenu par champ moyen est le même.

5.7.7 - Discussion

Ces premiers résultats nous permettent de placer $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur le diagramme de phase de champ moyen : il est représenté par le carré noir sur les diagrammes de la Figure 5.11. Il se place ainsi à la frontière entre la phase Γ_9 OSI et la phase majoritairement $\Gamma_9 \oplus \Gamma_5$ OSI+AFM. Ce positionnement, proche de la frontière entre deux phases (et bien qu’à relativiser du fait de l’approximation de champ moyen) est propice aux fortes fluctuations

quantiques. Cela pourrait contribuer à expliquer le caractère désordonné de ce composé.

En outre, une telle proximité avec les phases ordonnées suggère qu'une quelconque perturbation externe telle que la pression ou le champ magnétique pourrait entraîner le système vers une phase magnétique ordonnée, comme cela a été observé expérimentalement [49, 45]. Cela pourrait notamment être le cas de $\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, qui s'ordonne dans une configuration $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ [18], et où le champ moléculaire local induit par l'Iridium déplacerait le point vers la droite du diagramme de phase, en renormalisant la valeur de \mathcal{J}^\pm .

Enfin, la proximité avec le paramètre d'ordre Γ_5 pourrait fournir une clé pour comprendre la diffusion diffuse relative aux composantes transverses des moments magnétiques, observée dans [31], et qui semble indiquer des corrélations AFM (c.f. section 5.6).

Dans ces diagrammes de phase l'intrication entre les degrés de liberté des composantes locales axiales et planaires est très générale, et nous semble provenir de la prise en compte du champ cristallin. En effet, ces solutions qui combinent plusieurs représentations irréductibles ne sont pas observées dans le cas des modèles de pseudospin. Dans notre cas, les transitions virtuelles de champ cristallin deviennent possibles, et ces situations plus complexes peuvent exister.

5.7.8 - Première conclusion

Ce premier modèle permet de rendre compte de la dispersion du doublet excité à partir des interactions magnétiques, sur la base d'un Hamiltonien d'interactions bilinéaires entre moments angulaires totaux premiers voisins, tout en considérant le schéma de champ cristallin. Cela nous a permis d'obtenir un jeu de valeurs d'échanges magnétiques, permettant de reproduire les données expérimentales, et de placer $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sur un diagramme de phase de champ moyen, entre les phases OSI et AFM. Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer ni de reproduire l'intensité du mode de basse énergie [35, 38, 39, 48]. Pour que le modèle puisse décrire l'entièreté de la dynamique de basse énergie de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, il manque un ingrédient, qui va au delà du magnétisme dipolaire, comme évoqué en section A.

5.8 - Mode de basse énergie - 0.3 meV

5.8.1 - Diffusion inélastique des neutrons polarisés - 3 axes



FIGURE 5.15 – Monocristal de $Tb_2Ti_2O_7$, orienté dans le plan $(H, H, 0) - (0, 0, L)$, utilisé durant notre expérience sur THALES.

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons polarisés ont été réalisées sur le spectromètre 3 axes froid THALES@ILL (c.f. section 2.6.2), sur un monocristal de $Tb_2Ti_2O_7$ Figure 5.15 préparé par Claudia Decorse (ICMMO UPSaclay). Les mesures ont été effectuées en 2 temps, pour des puissances du réacteur différentes : 28 MW (Mars 2023) et 55 MW (Mars 2024). Nous avons fixé le vecteur d'onde final $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$, permettant d'obtenir une résolution en énergie de $60 \mu\text{eV}$. Le monocristal a été monté dans un cryostat à dilution, avec le plan de diffusion horizontal $(H, H, 0) - (0, 0, L)$ et la direction $(1, \bar{1}, 0)$ parallèle à l'axe vertical z de l'expérience. L'analyse de polarisation a été réalisée à l'aide d'un monochromateur et d'un analyseur Heusler ainsi que du dispositif CRYOPAD [50]. Bien que ce système soit conçu en principe pour mesurer les termes hors diagonaux de la matrice de polarisation, nous ne l'avons utilisé que pour effectuer une analyse de polarisation longitudinale. En conséquence, la section efficace des neutrons dépend de la polarisation incidente du spin des neutrons, qui peut être le long de l'axe x (parallèle au vecteur d'onde de diffusion Q), de l'axe y (dans le plan de diffusion mais perpendiculaire à Q) et de l'axe z (l'axe vertical). Nous distinguerons également les canaux Spin Flip (SF) et Non Spin Flip (NSF), selon que le spin du neutron a été renversé ou non par le processus de diffusion, comme cela est décrit dans le tableau en section 2.5.

La réponse incohérente élastique a été ajustée à l'aide d'un profil gaussien. La contribution inélastique a été ajustée à l'aide d'un pic lorentzien, en tenant compte du facteur

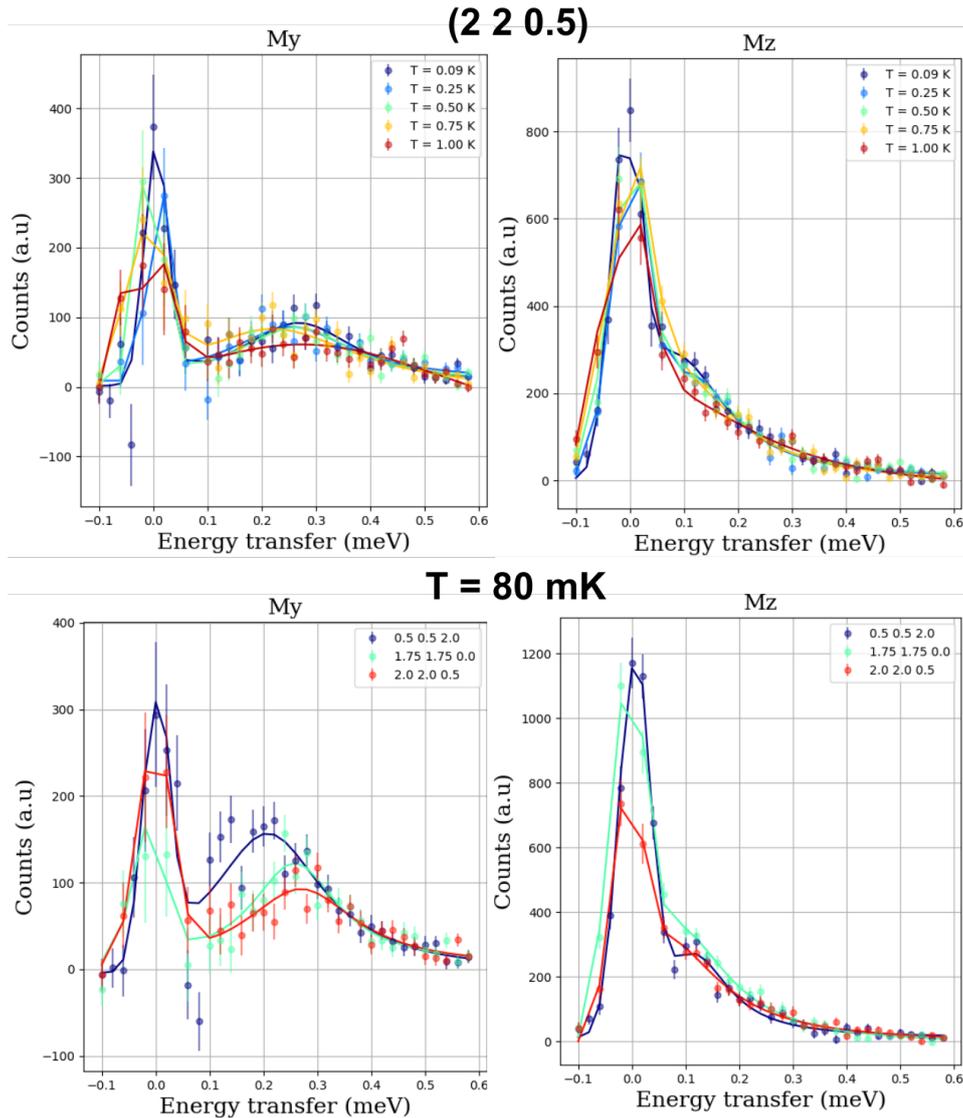


FIGURE 5.16 – (haut) Mesures des signaux magnétiques M_y et M_z , en $(2, 2, 0.5)$, pour des températures allant de 0.09 K à 1 K. (bas) Mesures de M_y et M_z , à $T = 80$ mK, pour les positions $(0.5, 0.5, 2)$, $(1.75, 1.75, 0)$ et $(2, 2, 0.5)$.

de balance détaillée :

$$I(\omega) = c + I_{\text{inc}}(\omega) + L(\omega) \quad (5.15)$$

$$I_{\text{inc}}(\omega) = A_{\text{inc}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\omega}{\sigma}\right)^2\right) \quad (5.16)$$

$$L(\omega) = (1 + n(\omega)) B \times \left(\frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} - \frac{1}{(\omega + \omega_0)^2 + \gamma^2} \right) \quad (5.17)$$

Nous avons réalisé différents scans en énergie, à plusieurs Q constants, pour différentes

directions de l'espace réciproque. Les scans selon $(H, H, 2-H)$ ont été obtenus à 28 MW, les scans selon $(H, H, 2)$, $(2, 2, L)$ et $(H, H, 0)$ à 55 MW. Les 2 jeux de données ont été obtenus pour une température $T = 80$ mK. Nous avons réalisé une analyse de polarisation longitudinale à énergie nulle sur les scans en $(-1, -1, 1)$, $(-1, -1, -1)$, $(1, 1, -1)$ et $(2, 2, 0)$, dont nous avons pu déduire un rapport de flipping moyen égal à $R_x = 30$ pour la direction x et $R_y = R_z = 40$ pour les directions y et z . Nous avons aussi réalisé une analyse de polarisation longitudinale en énergie et en température au vecteur $(2, 2, 0.5)$, et pour 3 directions différentes à $T = 80$ mK, d'où nous avons pu obtenir, via le tableau en section 2.5, les signaux M_y et M_z . Les résultats sont montrés Figure 5.16. Nous pouvons observer sur ces graphes que le signal disparaît dans les 2 canaux à mesure que l'on monte en température. Le mode n'est plus visible dès lors que l'on monte au dessus de 1 K. A température constante, le mode inélastique semble gagner en intensité dans le canal M_y , à mesure que le module de Q diminue ; dans ce même canal l'énergie du mode inélastique dépend de Q , ce qui indique le caractère dispersif du mode. Dans le canal M_z , le mode inélastique est dans l'épaule du signal élastique, et son énergie ne semble pas changer avec la valeur de Q , ce qui suggère un mode pas ou faiblement dispersif.

Nous avons aussi utilisé les équations décrites en [51], correctes dans la limite des grands rapports de flipping, pour corriger les signaux en fonction des autres canaux en $(2, 2, 0.5)$:

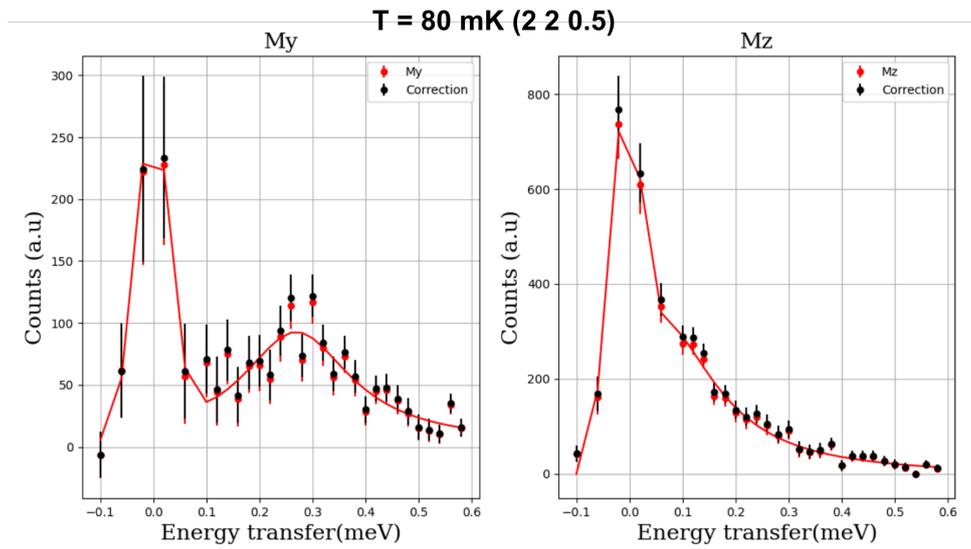


FIGURE 5.17 – Signaux magnétiques M_y et M_z pour $T = 80$ mK en $(2, 2, 0.5)$ corrigés à l'aides des équations 5.18.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nsf}^{corr} &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nsf} + \frac{1}{R-1} \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nsf} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{sf} \right] \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{sf}^{corr} &= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{sf} - \frac{1}{R-1} \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nsf} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{sf} \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

où la première équation correspond à la section efficace des canaux NSF, la seconde à la section efficace pour les canaux SF, et R désigne le rapport de flipping selon la direction x , y ou z . Les signaux M_y et M_z corrigés sont présentés Figure 5.17. Nous observons une très légère différence entre les signaux non corrigés et corrigés, ce qui indique la qualité des mesures. Ce résultat nous a incité à ne pas prendre en considération ces corrections pour l'ensemble des scans.

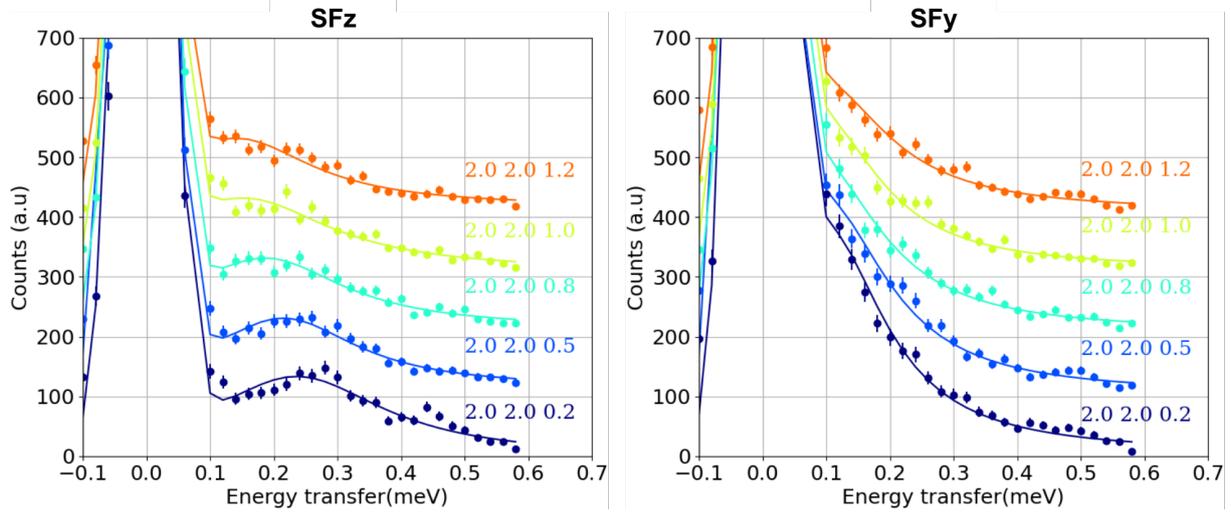


FIGURE 5.18 – Mesures Spin Flip dans la direction $(2, 2, L)$, pour $T = 80$ mK. (gauche) polarisation des neutrons selon z (mesure de M_y); (droite) polarisation des neutrons selon y (mesure de M_y).

Les Figures 5.18 et 5.19 présentent les scans selon les directions de l'espace réciproque $(H, H, 2)$ et $(2, 2, L)$. Les Figures 5.20 et 5.21 présentent quant à elles les scans selon les directions de l'espace réciproque $(H, H, 2 - H)$ et $(H, H, 0)$. Les mesures, obtenues dans les canaux SFy et SFz, ont été fittées en utilisant les équations de fit précédemment introduites :

- Au sein des 2 canaux, est présent un gap d'environ 0.1 meV, ce qui semble cohérent avec les expériences précédentes portant sur la diffusion inélastique des neutrons non polarisés sur poudre et monocristal [38, 39];

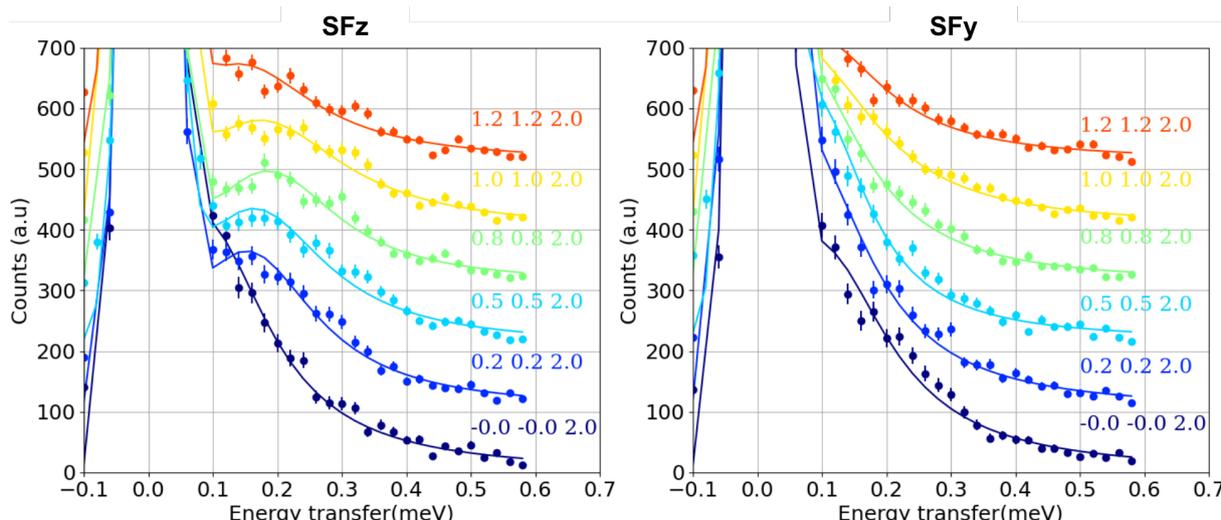


FIGURE 5.19 – Mesures Spin Flip dans la direction $(H, H, 2)$, pour $T = 80$ mK. (gauche) polarisation des neutrons selon z (mesure de M_y); (droite) polarisation des neutrons selon y (mesure de M_y).

- la réponse magnétique M_y (mesurée en Spin Flip avec une polarisation incidente selon z), présente une dispersion, dont la largeur en énergie est d'environ 0.2 meV. Cela corrobore en partie les résultats précédents de [35];
- la réponse magnétique M_z (mesurée en Spin Flip avec une polarisation incidente selon y), est un mode quasiment plat, présentant une largeur en énergie relativement grande, signe d'un caractère suramorti. Ce mode a été observé par [35], mais l'analyse avait alors conduit à un mode quasiélastique non gappé, et non pas inélastique gappé comme le suggère notre propre analyse. Les mesures en température permettent de montrer que ce mode disparaît au dessus de 1 K (c.f. Figure 5.16), présent dans la queue du pic de l'incohérent élastique.

Nous avons aussi réalisé un scan élastique à énergie nulle autour de la position $(1/2, 1/2, 1/2)$, pour placer le cristal de la Figure 5.15 dans le diagramme de phase de la référence [42]. L'absence de pic sur la Figure 5.22 situe l'échantillon d'étude dans la phase liquide de spin du diagramme de phase de [42], soit la phase non ordonnée à longue portée. Ceci suggère que notre échantillon possède un petit déficit de Tb^{3+} par rapport à la valeur nominale.

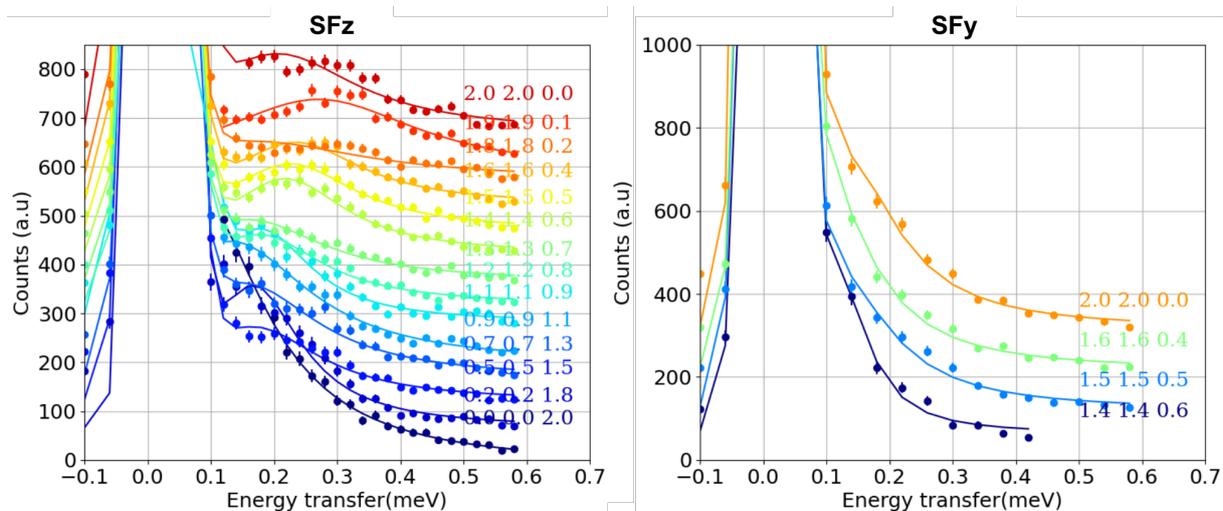


FIGURE 5.20 – Mesures Spin Flip dans la direction $(H, H, 2 - H)$, pour $T = 80$ mK. (gauche) Canal Spin Flip avec polarisation selon z (M_y); (droite) Canal Spin Flip avec polarisation selon y (M_z).

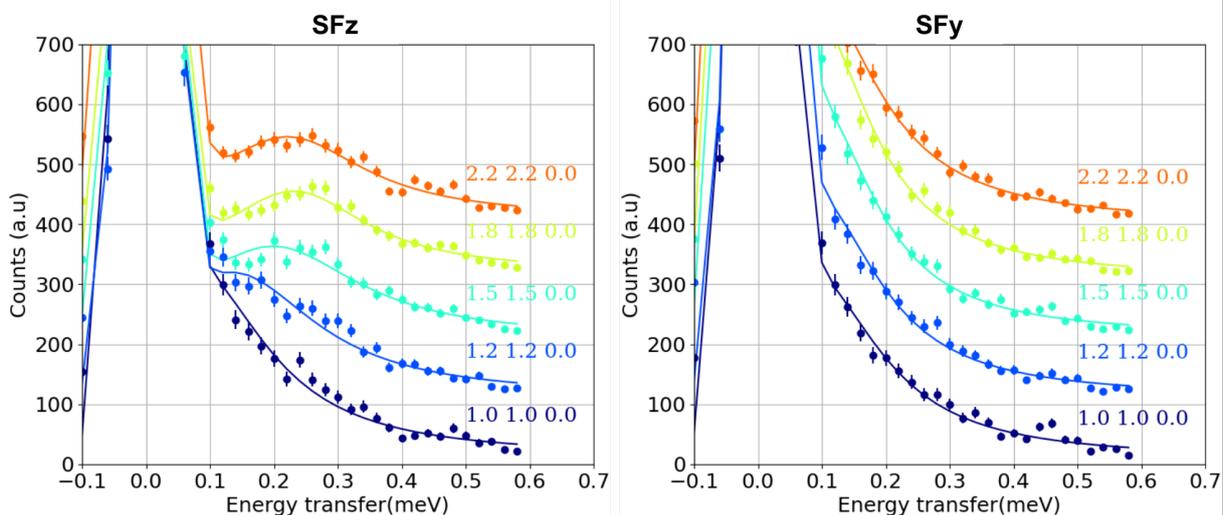


FIGURE 5.21 – Mesures Spin Flip dans la direction $(H, H, 0)$, pour $T = 80$ mK. (gauche) Canal Spin Flip avec polarisation selon z (M_y); (droite) Canal Spin Flip avec polarisation selon y (M_z).

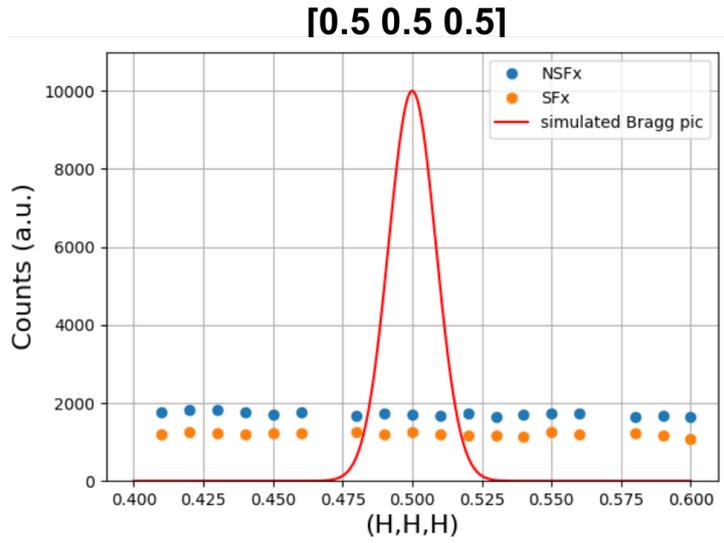


FIGURE 5.22 – Mesures élastiques et $T = 80$ mK autour de la position $(1/2, 1/2, 1/2)$ dans les canaux NSF et SF pour une polarisation selon x , pour observer la présence ou l’absence d’un pic magnétique. La courbe rouge représente le pic de Bragg $(1/2, 1/2, 1/2)$ simulé pour une largeur de 0.02 \AA .

5.8.2 - Modèle

Pour décrire la dynamique de basse énergie, plusieurs modèles ont été proposés, comme par exemple celui d’un effet Jahn-Teller, conduisant à une distorsion tétragonale locale des ions de Tb^{3+} [41, 52]. Cette distorsion lève la dégénérescence du doublet fondamental en deux singulets. Cependant, comme expliqué en section 5.6.3, ceci semble difficilement compatible avec l’existence d’une diffusion diffuse magnétique. D’autres études [35, 31, 36] ont envisagé une généralisation des interactions magnétiques en tenant compte d’interactions multipolaires. Le modèle a été formalisé dans [53, 28, 2, 48] ; le Hamiltonien introduit en section 5.7 se réécrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{mag}} + \lambda \mathcal{H}_{\text{QQ}}, \quad (5.19)$$

auquel a été ajouté le terme \mathcal{H}_{QQ} , décrivant les couplages bilinéaires entre quadrupoles :

$$\mathcal{H}_{\text{QQ}} = \sum_{\langle i,j \rangle, m, m'} \mathcal{K}_{i,j}^{m,m'} \mathcal{O}_2^m(i) \mathcal{O}_2^{m'}(j). \quad (5.20)$$

Les $\mathcal{O}_2^m(i)$ ($m = -2, -1, \dots, 2$) représentent les 5 composantes du moment quadrupolaire, en fonction des opérateurs de Stevens d’ordre 2, dans la base locale du site i . $\mathcal{K}_{i,j}^{m,m'}$ est un

tenseur de dimension 5×5 . Dans le même esprit que pour \mathcal{H}_{mag} , une analyse de symétrie, effectuée par Julien Robert (de l'Institut Néel), montre que ces tenseurs sont entièrement décrits par 9 coefficients $K^{11}, K_b^{11}, K^{22}, K_b^{22}, K^{12}, K_b^{12}, K^{00}, K_b^{01}, K_b^{02}$. Ils dépendent en outre de la nature du lien entre les ions Tb^{3+} du tétraèdre. Compte tenu de nos choix de numérotation des sites, on peut montrer que $\mathcal{K}_{i,j}^{m,m'}$ s'écrit :

$$\mathcal{K}_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{A} & \mathcal{B} & \mathcal{C} \\ \mathcal{A} & 0 & \mathcal{C} & \mathcal{B} \\ \mathcal{B} & \mathcal{C} & 0 & \mathcal{A} \\ \mathcal{C} & \mathcal{B} & \mathcal{A} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

où les matrices \mathcal{A} , \mathcal{B} et \mathcal{C} sont des matrices de dimension 5×5 avec :

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}K_b^{22} + K^{22} & \sqrt{3}K_b^{12} + K^{12} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}K_b^{12} + K^{12} & \sqrt{3}K_b^{11} + K^{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K^{00} & -2K^{01}/\sqrt{3} & 2K^{02}/\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -2K^{01}/\sqrt{3} & -K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ 0 & 0 & 2K^{02}/\sqrt{3} & K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} K^{22} & K^{12} & -K^{02} & K_b^{12} & K_b^{22} \\ K^{12} & K^{11} & -K^{01} & K_b^{11} & -K_b^{12} \\ -K^{02} & -K^{01} & K^{00} & K^{01}/\sqrt{3} & -K^{02}/\sqrt{3} \\ K_b^{12} & K_b^{11} & K^{01}/\sqrt{3} & 2K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ K_b^{22} & -K_b^{12} & -K^{02}/\sqrt{3} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & -2K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} K^{22} & K^{12} & K^{02} & -K_b^{12} & -K_b^{22} \\ K^{12} & K^{11} & K^{01} & -K_b^{11} & K_b^{12} \\ K^{02} & K^{01} & K^{00} & K^{01}/\sqrt{3} & -K^{02}/\sqrt{3} \\ -K_b^{12} & -K_b^{11} & K^{01}/\sqrt{3} & 2K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ -K_b^{22} & K_b^{12} & -K^{02}/\sqrt{3} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & -2K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

Les travaux publiés dans les références [2, 48] ont envisagé un cas particulier d'interactions entre quadrupoles. Il s'agit d'une interaction d'origine coulombienne entre distributions quadrupolaires de la charge (nommée EQQ pour *Electric Quadrupole Quadrupole*). Dans la base cartésienne ce terme s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{EQQ}} = \lambda \mathcal{D} \sum_{\langle i,j \rangle} r_{ij}^T \left(\frac{1}{6} \text{Tr}[\mathcal{Q}_i \mathcal{Q}_j] - \frac{10}{6} \mathcal{Q}_i \mathcal{Q}_j + \frac{35}{12} \mathcal{Q}_i r_{ij} r_{ij}^T \mathcal{Q}_j \right) r_{ij} \quad (5.25)$$

où \mathcal{Q}_i désigne le "vecteur" à 5 composantes formé par les moments quadrupolaires, et défini dans la base globale comme :

$$\mathcal{Q}_i^{ab} = \frac{3}{2} (J_i^a J_i^b + J_i^b J_i^a) - J(J+1)\delta_{ab}, \quad (5.26)$$

où J est le moment angulaire total dans la base cartésienne globale du réseau pyrochlore

au site r_i . Enfin, $r_{ij} = r_i - r_j$, et $a, b = x, y, z$. La constante de couplage associée aux interactions EQQ, \mathcal{D} , vaut $\mathcal{D} \approx 1.635 \cdot 10^{-3}$ K : cette valeur [28, 48] est obtenue via la formule

$$\mathcal{D} = \alpha^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\langle r^2 \rangle^2}{r_{nn}^5}, \quad (5.27)$$

avec $\langle r^2 \rangle$ la moyenne du carré du rayon des électrons 4f de Tb^{3+} , α est l'élément de matrice réduit défini par les opérateurs de Stevens, et vaut $-1/99$ pour Tb^{3+} , r_{nn} est la distance entre les Tb^{3+} premiers voisins, et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. Enfin, λ est un paramètre qui représente physiquement l'écrantage des distributions électriques, et que l'on a choisi de faire varier entre 0 et 1. L'argument, tiré de [48], est le suivant : l'écrantage des couches externes remplies ($5s^25p^6$) réduit le moment quadrupolaire [53], tandis que le couplage avec les couches externes de valence, en particulier la couche 5d, l'augmente [54]. L'introduction de cette variable est un argument purement phénoménologique : il permet d'introduire la variabilité des interactions EQQ et de rendre compte de la compétition entre les interactions dipolaires et quadrupolaires. Comme nous travaillons dans la base locale, il reste à écrire \mathcal{H}_{EQQ} en utilisant les bases locales des ions de Tb^{3+} , pour obtenir une expression de la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{EQQ}} = \sum_{\langle i,j \rangle, \mu, \nu} \mathcal{K}_{i,j}^{m,m'} \mathcal{O}_2^m(i) \mathcal{O}_2^{m'}(j) \quad (5.28)$$

Ce développement est présenté dans l'annexe D.2). Les tenseurs $\mathcal{K}_{i,j}^{m,m'}$ ainsi obtenus sont bien de la forme prédite par l'analyse de symétrie, mais ce choix particulier impose que les 9 coefficients K sont liés entre eux d'une manière unique. Leurs valeurs numériques sont données par le tableau suivant, en unité de \mathcal{D} :

K^{11}	K_b^{11}	K^{22}	K_b^{22}	K^{12}	K_b^{12}	K^{00}	K^{01}	K^{02}
8.25	-9.96	0.79	1.32	2.38	-0.15	1.06	0.92	-0.16

5.8.3 - Analyse de symétrie des paramètres d'ordre quadrupolaires

En poursuivant l'analyse de symétrie, dans l'esprit de [16] et dans l'hypothèse $Q = 0$, J. Robert a calculé l'ensemble des représentations irréductibles quadrupolaires permises par symétrie. Il est ainsi possible de distinguer $(1 + 2 + 2 + 3 + 6 + 6) = 20$ paramètres d'ordre quadrupolaires distincts, baptisés ferro ou antiferroquadrupolaires, en fonction notamment de la séquence des signes ϵ_i qui interviennent dans la somme sur les 4 sites i d'un tétraèdre. On qualifie un paramètre de ferroquadrupolaire (FQ) si ces signes sont identiques ($\epsilon_i = 1$) et de anti-ferroquadrupolaire (AFQ) si les ϵ_i suivent l'une des 3

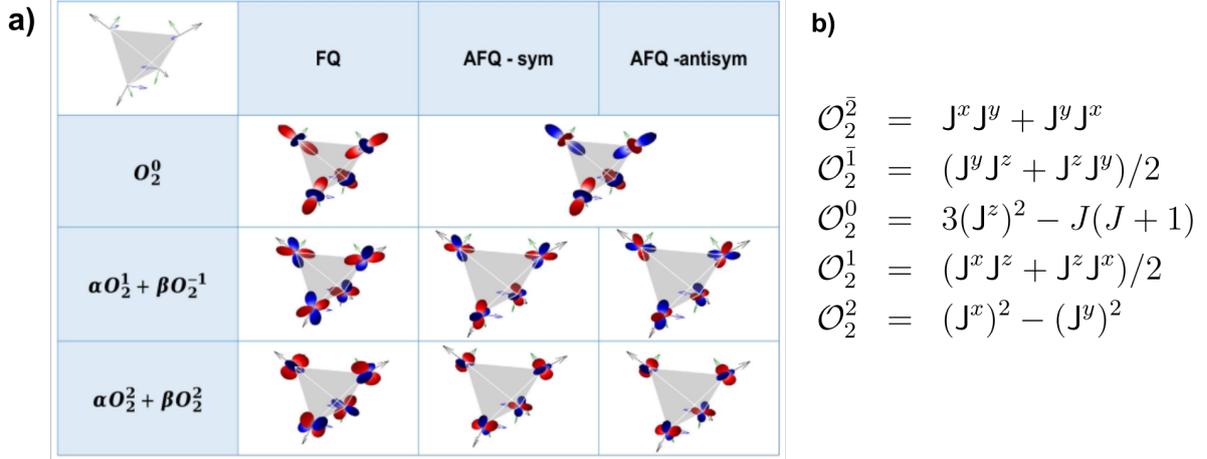


FIGURE 5.23 – a) Les 8 différents paramètres d'ordres quadrupolaires possibles en utilisant la théorie des représentations, et leur représentation schématique. b) Rappel de la forme des 5 moments quadrupolaires projetés sur les 5 opérateurs de Stevens \mathcal{O}_2^m dans la base locale des sites du tétraèdre.

séquences suivantes (voir aussi l'annexe ??) :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
(1)	1	1	-1	-1
(2)	1	-1	1	-1
(3)	1	-1	-1	1

Paramètres FQ

Par définition, ces 5 paramètres sont de la forme :

$$A_1 = \frac{1}{4} \sum_i \mathcal{O}_2^0(i) \quad (5.29)$$

$$E_{m=\pm 1} = \frac{1}{4} \sum_i \mathcal{O}_2^m(i) \quad (5.30)$$

$$E_{m=\pm 2} = \frac{1}{4} \sum_i \mathcal{O}_2^m(i) \quad (5.31)$$

Ils correspondent à des distributions quadrupolaires z^2 , xy , yz , xz et $x^2 - y^2$ orientées de la même manière dans les axes locaux. Ils sont apparentés aux représentations dipolaires magnétiques Γ_3 (A_1) et Γ_5 (E_m) respectivement.

Paramètres AFQ

Paramètres AFQ - \mathcal{O}_2^0 Dans ce premier cas, les distributions quadrupolaires sont du type z^2 , avec trois vecteurs, définis par

$$\frac{1}{4} \sum_i \epsilon_i \mathcal{O}_2^0(i) \quad (5.32)$$

qui s'apparentent aux vecteurs de Γ_9 OSI dont les composantes sont selon les axes \mathbf{z} locaux.

Paramètres AFQ symétriques et antisymétriques Pour mieux comprendre le sens physique de ces paramètres d'ordre, il est utile de revenir aux définitions en termes de moment angulaire. Pour mémoire :

$$\mathcal{O}_2^{\bar{2}} = J^x J^y + J^y J^x \quad (5.33)$$

$$\mathcal{O}_2^{\bar{1}} = (J^y J^z + J^z J^y)/2 \quad (5.34)$$

$$\mathcal{O}_2^0 = 3(J^z)^2 - J(J+1) \quad (5.35)$$

$$\mathcal{O}_2^1 = (J^x J^z + J^z J^x)/2 \quad (5.36)$$

$$\mathcal{O}_2^2 = (J^x)^2 - (J^y)^2 \quad (5.37)$$

On introduit un vecteur u du plan local de coordonnées $(\cos \theta, \sin \theta)$, ainsi que le vecteur v qui lui est perpendiculaire $v = (-\sin \theta, \cos \theta)$. Par la suite, on prendra pour u et v les vecteurs qui définissent les plans (\mathbf{x}, \mathbf{y}) locaux. On rappelle qu'il existe 3 systèmes possibles, équivalents par symétrie, qui se déduisent par rotation de 120 degrés :

$$\mathbf{x}^{(2)} = -\frac{1}{2}\mathbf{x}^{(1)} + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{y}^{(1)} \quad (5.38)$$

$$\mathbf{x}^{(3)} = -\frac{1}{2}\mathbf{x}^{(1)} - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{y}^{(1)} \quad (5.39)$$

$$\mathbf{y}^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{x}^{(1)} - \frac{1}{2}\mathbf{y}^{(1)} \quad (5.40)$$

$$\mathbf{y}^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{x}^{(1)} - \frac{1}{2}\mathbf{y}^{(1)} \quad (5.41)$$

On considère les nouveaux moments quadropolaires construits à partir des axes u et v :

$$\mathbf{P}_u = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^u \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^u) \quad (5.42)$$

$$\mathbf{Q}_u = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^v \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^v) \quad (5.43)$$

$$\mathbf{R}_u = \mathbf{J}^u \mathbf{J}^u - \mathbf{J}^v \mathbf{J}^v \quad (5.44)$$

$$\mathbf{S}_u = \mathbf{J}^u \mathbf{J}^v + \mathbf{J}^v \mathbf{J}^u \quad (5.45)$$

avec $\mathbf{J}^u = \mathbf{J}^x \cos \theta + \mathbf{J}^y \sin \theta$ et $\mathbf{J}^v = -\mathbf{J}^x \sin \theta + \mathbf{J}^y \cos \theta$. On en déduit :

$$\mathbf{P}_u = \frac{1}{2} (\cos \theta (\mathbf{J}^x \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^x) + \sin \theta (\mathbf{J}^y \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^y)) = \cos \theta \mathcal{O}_2^1 + \sin \theta \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_u &= \frac{1}{2} (-\sin \theta (\mathbf{J}^x \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^x) + \cos \theta (\mathbf{J}^y \mathbf{J}^z + \mathbf{J}^z \mathbf{J}^y)) \\ &= -\sin \theta \mathcal{O}_2^1 + \cos \theta \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$\mathbf{R}_u = (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) ((\mathbf{J}^x)^2 - (\mathbf{J}^y)^2) + 2 \sin \theta \cos \theta (\mathbf{J}^x \mathbf{J}^y + \mathbf{J}^y \mathbf{J}^x) \quad (5.48)$$

$$= (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \mathcal{O}_2^2 + 2 \sin \theta \cos \theta \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.49)$$

$$\mathbf{S}_u = -2 \sin \theta \cos \theta ((\mathbf{J}^x)^2 - (\mathbf{J}^y)^2) + (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (\mathbf{J}^x \mathbf{J}^y + \mathbf{J}^y \mathbf{J}^x) \quad (5.50)$$

$$= -2 \sin \theta \cos \theta \mathcal{O}_2^2 + (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.51)$$

On peut donc considérer, pour successivement 0, 120 et 240 degrés de rotation d'angle θ :

$$\mathbf{P}^{(1)} = \mathcal{O}_2^1 \quad (5.52)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = -\frac{1}{2} \mathcal{O}_2^1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.53)$$

$$\mathbf{P}^{(3)} = -\frac{1}{2} \mathcal{O}_2^1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.54)$$

puis :

$$\mathbf{Q}^{(1)} = \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.55)$$

$$\mathbf{Q}^{(2)} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^1 - \frac{1}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.56)$$

$$\mathbf{Q}^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^1 - \frac{1}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (5.57)$$

puis :

$$\mathbf{R}^{(1)} = \mathcal{O}_2^2 \quad (5.58)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = -\frac{1}{2} \mathcal{O}_2^2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.59)$$

$$\mathbf{R}^{(3)} = -\frac{1}{2} \mathcal{O}_2^2 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.60)$$

et enfin :

$$\mathbf{S}^{(1)} = \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.61)$$

$$\mathbf{S}^{(2)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^2 - \frac{1}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.62)$$

$$\mathbf{S}^{(3)} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{O}_2^2 - \frac{1}{2} \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (5.63)$$

Ces quantités représentent donc respectivement les composantes $m = 1, -1, 2, -2$ des opérateurs quadrupolaires pour lesquels les axes \mathbf{x}_i et \mathbf{y}_i ont été tournés de 0, 120 et 240 degrés.

Les 6 paramètres symétriques sont associés aux 3 directions pour $u = \mathbf{x}_i^{(n)}$. On peut les définir pour $m = 1$ et $m = 2$; ils sont apparentés à la représentation Γ_9 SFM :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	$m = 1$	$m = 2$
(1)	1	1	-1	-1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{P}^{(1)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{R}^{(1)}(i)$
(2)	1	-1	1	-1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{P}^{(2)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{R}^{(3)}(i)$
(3)	1	-1	-1	1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{P}^{(3)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{R}^{(2)}(i)$

De la même manière, les 6 paramètres antisymétriques sont associés aux directions $v = \mathbf{y}_i^{(n)}$ tournées de 0, 120 et 240 degrés. On peut les définir pour $m = -1$ et $m = -2$ et sont associés à Γ_7 PC :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	$m = -1$	$m = -2$
(1)	1	1	-1	-1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{Q}^{(1)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{S}^{(1)}(i)$
(2)	1	-1	1	-1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{Q}^{(2)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{S}^{(3)}(i)$
(3)	1	-1	-1	1	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{Q}^{(3)}(i)$	$\sum_i \epsilon_i \mathbf{S}^{(2)}(i)$

La Figure 5.23.a) montre l'arrangement des moments quadrupolaires autorisés par symétrie, schématiquement représentés par des harmoniques sphériques d'ordre 2 sur un

tétraèdre ; leur forme mathématique, dans la base des opérateurs de Stevens, est rappelé Figure 5.23.b).

5.8.4 - Premiers résultats

Interactions	\mathcal{J}^\pm	$\mathcal{J}^{\pm\pm}$	$\mathcal{J}^{z\pm}$	\mathcal{J}^{zz}	λ
Valeurs des simulation	0.1	0.125	0.03	0.02	0.3

TABLE 5.8 – Valeurs des couplages dipolaires et de la variable d'écrantage λ utilisés pour les simulations des Figures 5.24 et 5.25. Les données des couplages J sont en K, λ est sans unité.

Une analyse complète de l'état fondamental doit considérer d'une part les paramètres d'ordres dipolaires associés aux phases AIAO, AFM, OSI, SFM et PC, et d'autre part, les paramètres d'ordres quadrupolaires présentés précédemment, séparés en fonction des phases FQ et AFQ. Il existe 3 phases FQ : FQ - \mathcal{O}_2^0 , FQ - \mathcal{O}_2^1 et FQ - \mathcal{O}_2^2 ; et 5 phases AFQ : AFQ - \mathcal{O}_2^0 , AFQs - \mathcal{O}_2^1 , AFQas - \mathcal{O}_2^1 , AFQs - \mathcal{O}_2^2 et AFQas - \mathcal{O}_2^2 . Compte tenu de la quantité de paramètres d'ordres, nous n'avons pas eu le temps de dresser un diagramme de phase complet de notre modèle, qui considère les 9 paramètres K permis par symétrie ; il serait intéressant dans le futur de proposer une analyse détaillée des phases obtenues en fonction des variations des différents couplages quadrupolaires.

Dans un premier temps, nous avons repris les valeurs du tableau 5.8.2 définies pour des interactions EQQ. Les Figures 5.24 et 5.25 montrent les simulations RPA du mode de basse énergie obtenues pour les paramètres du tableau 5.8, où les couplages dipolaires \mathcal{J}^\pm et $\mathcal{J}^{\pm\pm}$ sont légèrement différents de ceux proposés en section 5.7.4 mais restent dans les plages d'incertitude, et le paramètre d'écrantage a été fixé à $\lambda = 0.3$.

La Figure 5.24 présente les simulations de la réponse magnétique M_y (haut) et de la réponse magnétique M_z (bas) du mode de basse énergie en utilisant les valeurs numériques des interactions EQQ du tableau 5.8.2 et les valeurs des couplages du tableau 5.8. Nous y avons superposé les dispersions expérimentales obtenues via le fit à partir des équations décrites en section 5.8.1, dans les directions $(H, H, 2)$, $(H, H, 2 - H)$ et $(2, 2, L)$. Ces directions sont rappelées par les flèches de couleurs indiquant la direction dans l'espace réciproque présenté sur la figure de gauche. Les simulations ont été réalisées à 0.1 K. Les dispersions expérimentales sont indiquées en bleu (M_y) et en rouge (M_z).

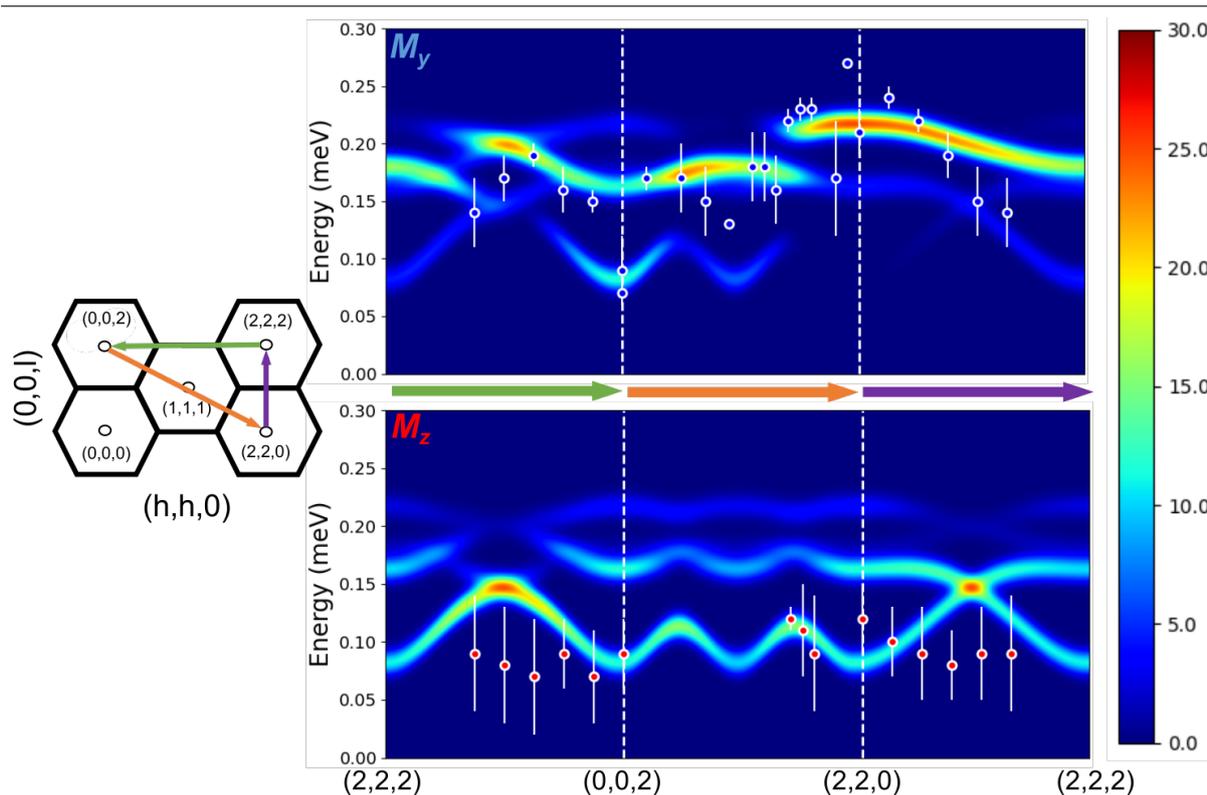


FIGURE 5.24 – Simulations de la réponse magnétique M_y (haut) et de la réponse magnétique M_z (bas) du mode de basse énergie, dans les directions $(H, H, 2)$, $(H, H, 2 - H)$ et $(2, 2, L)$, rappelées par les flèches de couleurs indiquant la direction dans l’espace réciproque présenté sur la figure de gauche, en utilisant les valeurs numériques des interactions EQQ du tableau 5.8.2 et les valeurs des couplages du tableau 5.8. Les simulations ont été réalisées à 0.1 K. Les dispersions expérimentales sont également indiquées en bleu (M_y) et en rouge (M_z).

Nous observons que les simulations ne reproduisent pas bien les données expérimentales : la branche dispersive du signal M_y simulé la plus intense semble moins dispersive que le signal expérimental, au contraire de M_z , qui présente une dispersion importante. Ces dispersions, calculées pour un $\lambda = 0.3$, sont les “meilleures” obtenues : pour une valeur de λ plus faible, l’intensité du signal est quasiment nulle, et pour une valeur de λ plus grande, les modes sont trop hauts en énergie. Ceci montre que les interactions EQQ ne permettent pas de reproduire le signal expérimental ; il nous faut donc aller plus loin, en faisant varier indépendamment chaque couplage K , de sorte à considérer des interactions quadrupolaires effectives.

Nous avons alors fait varier indépendamment chaque couplage effectif K afin de retrouver une dispersion de basse énergie cohérente avec les données expérimentales : un

signal M_y dispersant fortement et un signal M_z peu dispersif. Nos premières explorations nous ont ainsi permis de trouver un jeu de paramètres reproduisant assez bien la dispersion des modes de basse énergie, présentés sur la Figure 5.25 ; les simulations ont été obtenues dans les mêmes conditions que pour les simulations précédentes, avec un jeu de couplages effectifs K donné dans le tableau 5.9.

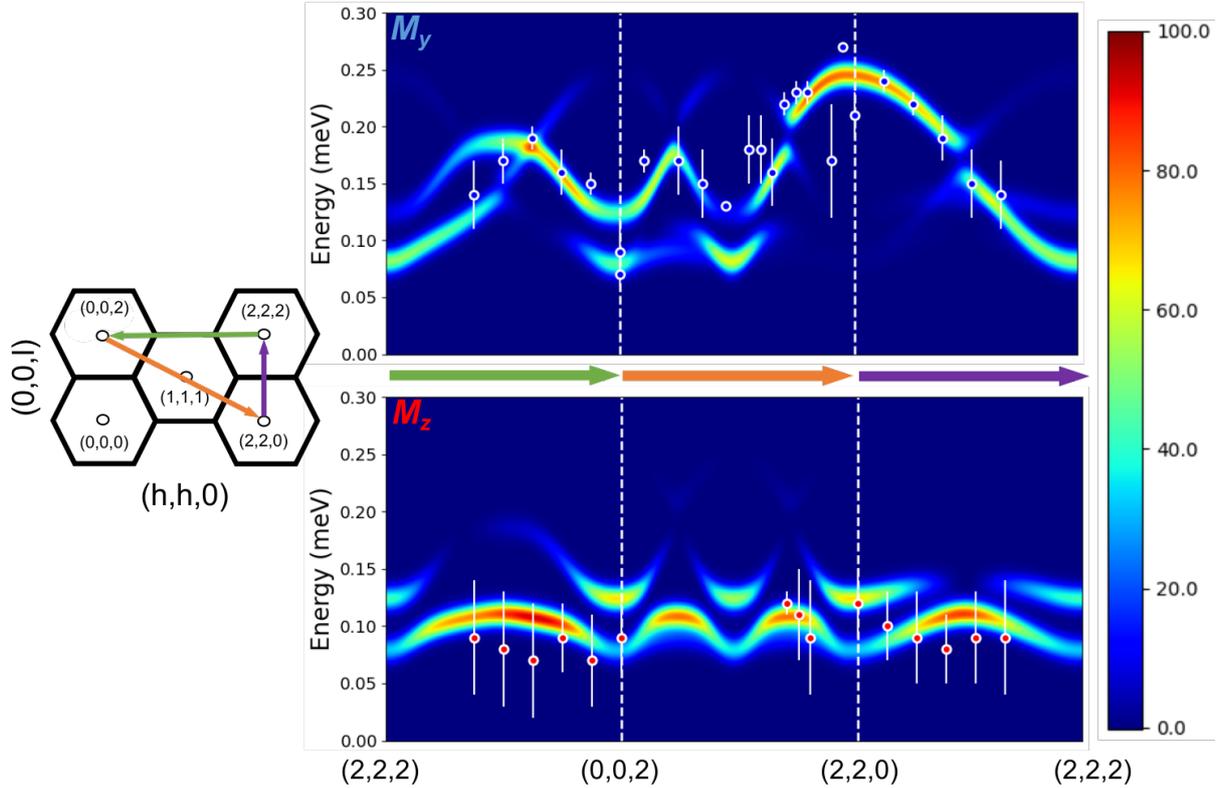


FIGURE 5.25 – Simulations de la réponse magnétique M_y (haut) et de la réponse magnétique M_z (bas) du mode de basse énergie, réalisées en utilisant les valeurs numériques des interactions K du tableau 5.9 et les valeurs des couplages du tableau 5.8, dans les directions $(H, H, 2)$, $(H, H, 2 - H)$ et $(2, 2, L)$. Celles-ci sont rappelées par les flèches de couleurs indiquant la direction dans l'espace réciproque présenté sur la figure de gauche. Les simulations ont été réalisées à 0.1 K. Les dispersions expérimentales sont également indiquées en bleu (M_y) et en rouge (M_z).

Nous observons que les données expérimentales sont bien reproduites pour $(H, H, 2)$ et $(2, 2, L)$. Dans la direction $(H, H, 2 - H)$, les données sont un peu moins bien reproduites. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que ces données ont été collectées avec une puissance du réacteur divisée de moitié (c.f. 5.8.1). Cependant, il faut rester vigilant quant à cette solution : il serait judicieux dans la suite de l'étude de comprendre l'effet de chacun des couplages effectifs, et de restreindre l'espace des paramètres effectifs permettant de

reproduire des dispersions cohérentes avec les données, de la même manière que pour les couplages dipolaires obtenus en section 5.7.

K^{11}	K_b^{11}	K^{22}	K_b^{22}	K^{12}	K_b^{12}	K^{00}	K^{01}	K^{02}
-8.0	-2.0	-10.0	3.0	1.0	10.0	7.0	15.0	10.0

TABLE 5.9 – Valeurs des couplages quadrupolaires effectifs K utilisées pour les simulations de la Figure 5.25. Les données sont en unités de $\lambda\mathcal{D}$.

5.8.5 - Discussion

A partir de cette analyse de la dynamique du modèle introduit en section 5.8.2 et de la comparaison avec les données expérimentales, il est possible de projeter l'état fondamental obtenu pour ce jeu de paramètres sur une partie dipolaire et une partie quadrupolaire ; la partie dipolaire de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est encore une fois décrite par les paramètres d'ordres $\Gamma_9 \oplus \Gamma_5$, soit OSI et AFM. Pour la partie quadrupolaire, l'état fondamental est décrit par les paramètres d'ordres anti-ferroquadrupolaires symétriques AFQs - \mathcal{O}_2^1 et AFQs - \mathcal{O}_2^2 . Les calculs ont été réalisés dans l'approximation de champ moyen, ce qui implique en particulier que l'état fondamental obtenu ne peut qu'être ordonné. Des calculs plus poussés sont nécessaires pour vérifier la nature des phases dipolaires et quadrupolaires obtenues, en particulier s'il s'agit de phases "liquides" ou ordonnées et vérifier que la dynamique de basse énergie est toujours bien reproduite.

Dans [55], les auteurs interprètent la dynamique de basse énergie en termes d'ondes de saveur ("*flavor waves*"), excitations collectives qui émanent de l'ordre quadrupolaire à longue portée observé pour $x > x_c$. Dans la partie "liquide de spin" du diagramme de phase ($x < x_c$), le signal mesuré peut s'interpréter alors comme une excitation précurseur de ces ondes de saveur, qui signalent la proximité de la phase quadrupolaire ordonnée, à l'instar des paramagnons pour les ordres magnétiques. De plus, les phases sont par hypothèse de type $Q = 0$, mais les travaux de [48] montrent qu'il pourrait être pertinent d'aller au delà de cette hypothèse quant à la description de l'état fondamental des pyrochlores à base de Tb^{3+} .

Discussion sur la nécessité de prendre en considération le CEF

Nous avons commencé ce chapitre en abandonnant l'approximation de pseudospin-1/2, pour considérer l'entièreté du champ cristallin du système. Nous sommes convaincus que cette approche est nécessaire quant à la description de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou plus largement de systèmes dont les premiers états excités sont proches du doublet fondamental :

1. La majorité des approches théoriques et expérimentales se fondant sur le pseudospin ne considèrent que le doublet fondamental. Dans notre cas, comme nous l'avons décrit en section 5.7, une partie de la complexité de la dynamique des dipôles magnétiques de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est décrite via les interactions inter-doublets, entre le fondamental et l'excité, par le biais des matrices J_i^\pm . Pour décrire toute la physique autour de 1.5 meV, il est nécessaire de considérer les interactions entre les 2 doublets, chose qui n'est pas possible, par définition, dans le cas du doublet fondamental ;
2. Dans l'approximation de pseudospin pour les ions non Kramers, les composantes z décrivent la phase dipolaire tandis que les composantes x et y décrivent les phases quadrupolaires (c.f. section A) ; or, cela restreint grandement les possibilités quant à la recherche du fondamental magnétique de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (soit AIAO - Γ_3 soit OSI - Γ_9) ; nous avons vu par les simulations que le diagramme des phases dipolaires est bien plus riche, et que le fondamental peut se décrire comme une décomposition sur différentes représentations irréductibles des degrés de liberté des moments axiaux et planaires, ce qui est impossible avec le pseudospin. La même constatation vaut pour les phases quadrupolaires : dans le cadre du pseudospin, il ne peut s'établir que 3 phases quadrupolaires possibles [56], par projection des moments quadrupolaires dans la base du doublet fondamental ; or notre analyse de symétrie en compte 8 au total.
3. La prise en compte de l'entièreté du schéma de champ cristallin nous permet de reproduire en premier lieu la dynamique de basse et haute énergie, mais aussi de caractériser l'état fondamental du système, qui s'écrit comme une combinaison des ordres dipolaires et quadrupolaires. L'approximation du pseudospin en est incapable : le système ne peut être par défaut que dipolaire magnétique ou quadrupolaire. Cependant, les expériences montrent que le fondamental de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est magnétique et non ordonné [30, 31], tandis qu'un ordre à longue portée quadrupolaire joue clairement un rôle [42, 38]. Une description plus complexe, basée sur une "intrication"

des degrés de liberté multipolaires, est donc nécessaire afin de déterminer l'état de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

5.8.6 - Seconde conclusion

Les interactions quadrupolaires introduites dans le modèle en section 5.7 permettent de rendre compte de la dynamique multipolaire de haute et basse énergie au sein de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les interactions quadrupole-quadrupole, représentant les interactions entre les distributions électroniques 4f des ions de Tb^{3+} [28, 48], permettent de reproduire raisonnablement la dispersion des 2 réponses magnétiques M_y et M_z , mises en évidence par diffusion inélastique des neutrons.

Bibliographie

- [1] L. Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286) :199–208, 2010.
- [2] J.G. Rau and M.J.P. Gingras. Frustrated quantum rare-earth pyrochlores. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 10 :357–386, 2019.
- [3] D. Oh, J. Kang, Y. Qian, S. Fang, M. Kang, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, J.G. Checkelsky, L. Fu, et al. Nodal fermions in a strongly spin-orbit coupled frustrated pyrochlore superconductor. *arXiv preprint arXiv :2402.04509*, 2024.
- [4] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, and B.S. Shastry. Zero-point entropy in spin ice. *Nature*, 399(6734) :333–335, 1999.
- [5] T. Fennell, P.P. Deen, A.R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R.J. Aldus, D.F. McMorrow, and S.T. Bramwell. Magnetic coulomb phase in the spin ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Science*, 326(5951) :415–417, 2009.
- [6] J.D. Bernal and R.H. Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. chem. Phys*, 1(8) :515–548, 1933.
- [7] T. Fennell, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, P. Manuel, and A.R. Wildes. Pinch points and kasteleyn transitions in kagome ice. *Nature Physics*, 3(8) :566–572, 2007.
- [8] A. Bertin, Y. Chapuis, P. Dalmas De Réotier, and A. Yaouanc. Crystal electric field in the $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(25) :256003, 2012.
- [9] C. Bradley and A. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids : representation theory for point groups and space groups*. Oxford University Press, 2009.
- [10] Y.-P. Huang, G. Chen, and M. Hermele. Quantum spin ices and topological phases from dipolar-octupolar doublets on the pyrochlore lattice. *Physical Review Letters*, 112(16) :167203, 2014.
- [11] J. Gaudet, E.M. Smith, J. Dudemaine, J. Beare, C.R.C. Buhariwalla, N.P. Butch, M.B. Stone, A.I. Kolesnikov, G. Xu, D.R. Yahne, et al. Quantum spin ice dynamics in the dipole-octupole pyrochlore magnet $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 122(18) :187201, 2019.

- [12] R. Sibille, N. Gauthier, E. Lhotel, V. Porée, V. Pomjakushin, R.A. Ewings, T.G. Perring, J. Ollivier, A. Wildes, C. Ritter, et al. A quantum liquid of magnetic octupoles on the pyrochlore lattice. *Nature physics*, 16(5) :546–552, 2020.
- [13] K.A. Ross, L. Savary, B.D. Gaulin, and L. Balents. Quantum excitations in quantum spin ice. *Physical Review X*, 1(2) :021002, 2011.
- [14] L. Savary and L. Balents. Coulombic quantum liquids in spin-1/2 pyrochlores. *Physical Review Letters*, 108(3) :037202, 2012.
- [15] S. Lee, S. Onoda, and L. Balents. Generic quantum spin ice. *Physical Review B*, 86(10) :104412, 2012.
- [16] H. Yan, O. Benton, L. Jaubert, and N. Shannon. Theory of multiple-phase competition in pyrochlore magnets with anisotropic exchange with application to $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, and $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 95(9) :094422, 2017.
- [17] D. Kumar, S.Y. Chen, M.K. Lee, C.M.N. Kumar, R. Aldus, and L.J. Chang. Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnet $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 828, page 012008. IOP Publishing, 2017.
- [18] H. Guo, C. Ritter, and A.C. Komarek. Magnetic structure of $\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ determined by powder neutron diffraction. *Physical Review B*, 96(14) :144415, 2017.
- [19] L. Savary, K.A. Ross, B.D. Gaulin, J.P.C. Ruff, and L. Balents. Order by quantum disorder in $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 109(16) :167201, 2012.
- [20] S.E. Palmer and J.T. Chalker. Order induced by dipolar interactions in a geometrically frustrated antiferromagnet. *Physical Review B*, 62(1) :488, 2000.
- [21] S. Petit, E. Lhotel, F. Damay, P. Boutrouille, A. Forget, and D. Colson. Long-range order in the dipolar xy antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 119(18) :187202, 2017.
- [22] S. Petit, P. Bonville, I. Mirebeau, H. Mutka, and J. Robert. Spin dynamics in the ordered spin ice $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 85(5) :054428, 2012.
- [23] M. Hermele, M.P.A. Fisher, and L. Balents. Pyrochlore photons : The $U(1)$ spin liquid in a $S=\frac{1}{2}$ three-dimensional frustrated magnet. *Physical Review B*, 69(6) :064404, 2004.

- [24] O. Benton, O. Sikora, and N. Shannon. Seeing the light : Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice. *Physical Review B*, 86 :075154, 2012.
- [25] M. J. P. Gingras and P. A. McClarty. Quantum spin ice : a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets. *Rep. Prog. Phys.*, 77 :056501, 2014.
- [26] Z. Hao, A.G.R. Day, and M.J.P. Gingras. Bosonic many-body theory of quantum spin ice. *Physical Review B*, 90(21) :214430, 2014.
- [27] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse, and G. Dhahlenne. Ising versus xy anisotropy in frustrated $R_2Ti_2O_7$ compounds as “seen” by polarized neutrons. *Physical Review Letters*, 103(5) :056402, 2009.
- [28] J.G. Rau, S. Petit, and M.J.P. Gingras. Order by virtual crystal field fluctuations in pyrochlore xy antiferromagnets. *Physical Review B*, 93(18) :184408, 2016.
- [29] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H.R. Molavian, and M.J.P. Gingras. Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review B*, 68 :172407, Nov 2003.
- [30] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun. Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letter*, 82 :1012, 1999.
- [31] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M.K. Haas, and R. J. Cava. Power-law spin correlations in the pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 109(1) :017201, 2012.
- [32] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion. Magnetic excitations in $Tb_2Sn_2O_7$ and $Tb_2Ti_2O_7$ as measured by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 76(18) :184436, 2007.
- [33] J. Zhang, K. Fritsch, Z. Hao, B.V. Bagheri, M.J.P. Gingras, G.E. Granroth, P. Jiramongkolchai, R.J. Cava, and B.D. Gaulin. Neutron spectroscopic study of crystal field excitations in $Tb_2Ti_2O_7$ and $Tb_2Sn_2O_7$. *Physical Review B*, 89(13) :134410, 2014.

- [34] M. Ruminy, E. Pomjakushina, K. Iida, K. Kamazawa, D. T. Adroja, U. Stuhr, and T. Fennell. Crystal-field parameters of the rare-earth pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ ($R=Tb$, Dy , and Ho). *Physical Review B*, 94 :024430, 2016.
- [35] S. Guitteny, J. Robert, P. Bonville, J. Ollivier, C. Decorse, P. Steffens, M. Boehm, H. Mutka, I. Mirebeau, and S. Petit. Anisotropic propagating excitations and quadrupolar effects in $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 111(8) :087201, 2013.
- [36] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, H. Mutka, J. Ollivier, M. Ruminy, U. Stuhr, O. Zaharko, L. Bovo, A. Cervellino, et al. Magnetoelastic excitations in the pyrochlore spin liquid $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review Letters*, 112(1) :017203, 2014.
- [37] K. Fritsch, K.A. Ross, Y. Qiu, J.R.D. Copley, T. Guidi, R.I. Bewley, H.A. Dabkowska, and B.D. Gaulin. Antiferromagnetic spin ice correlations at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ in the ground state of the pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review B*, 87(9) :094410, 2013.
- [38] H. Takatsu, S. Onoda, S. Kittaka, A. Kasahara, Y. Kono, T. Sakakibara, Y. Kato, B. Fåk, J. Ollivier, J.W. Lynn, et al. Quadrupole order in the frustrated pyrochlore $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$. *Physical Review Letters*, 116(21) :217201, 2016.
- [39] H. Kadowaki, M. Wakita, B. Fåk, J. Ollivier, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, H. Takatsu, and M. Tamai. Continuum excitation and pseudospin wave in quantum spin-liquid and quadrupole ordered states of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87(6) :064704, 2018.
- [40] S.H. Curnoe. Structural distortion and the spin liquid state in $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review B*, 78(9) :094418, 2008.
- [41] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit, and J. Robert. Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$. *Physical Review B*, 84(18) :184409, 2011.
- [42] T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fåk, J. Ollivier, T. Yamazaki, T.J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, et al. Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$. *Physical Review B*, 87(6) :060408, 2013.
- [43] E. Kermarrec, D.D. Maharaj, J. Gaudet, K. Fritsch, D. Pomaranski, J.B. Kycia, Y. Qiu, J.R.D. Copley, M.M.P. Couchman, A.O.R. Morningstar, et al. Gapped and gapless short-range-ordered magnetic states with $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ wave vectors in the pyrochlore magnet $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+\delta}$. *Physical Review B*, 92(24) :245114, 2015.

- [44] A.A. Turrini, M. Ruminy, F. Bourdarot, U. Stuhr, J.S. White, G. Tucker, M. Skoulatos, M. Núñez-Valdez, and T. Fennell. Magnetic-field control of magnetoelastic coupling in the rare-earth pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 104(22) :224403, 2021.
- [45] K.C. Rule, J.P.C. Ruff, B.D. Gaulin, S.R. Dunsiger, J.S. Gardner, J.P. Clancy, M.J. Lewis, H.A. Dabkowska, I. Mirebeau, P. Manuel, et al. Field-induced order and spin waves in the pyrochlore antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, 96(17) :177201, 2006.
- [46] S. Guitteny. *Etude de systèmes frustrés par diffusion neutronique : $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont-ils des glaces de spin quantiques ?* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [47] K.W.H. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3) :209, 1952.
- [48] A.M. Hallas, W. Jin, J. Gaudet, E.M. Tonita, D. Pomaranski, C.R.C. Buhariwalla, M. Tachibana, N.P. Butch, S. Calder, M.B. Stone, et al. Intertwined magnetic dipolar and electric quadrupolar correlations in the pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. *arXiv preprint arXiv :2009.05036*, 2020.
- [49] I. Mirebeau, I.N. Goncharenko, P. Cadavez-Peres, S.T. Bramwell, M.J.P. Gingras, and J.S. Gardner. Pressure-induced crystallization of a spin liquid. *Nature*, 420(6911) :54–57, 2002.
- [50] C. Boullier. *Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension.* PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [51] J.R. Stewart, P.P. Deen, K.H. Andersen, H. Schober, J.-F. Barthélémy, J.M. Hillier, A.P. Murani, T. Hayes, and B. Lindenau. Disordered materials studied using neutron polarization analysis on the multi-detector spectrometer, D7. *Journal of Applied Crystallography*, 42(1) :69–84, 2009.
- [52] S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse, and I. Mirebeau. Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 86(17) :174403, 2012.

-
- [53] W.P. Wolf and R.J. Birgeneau. Electric multipole interactions between rare-earth ions. *Physical Review*, 166(2) :376, 1968.
- [54] P.M. Levy, P. Morin, and D. Schmitt. Large quadrupolar interactions in rare-earth compounds. *Physical Review Letters*, 42(21) :1417, 1979.
- [55] H. Kadowaki, H. Takatsu, T. Taniguchi, B. Fåk, and J. Ollivier. Composite spin and quadrupole wave in the ordered phase of $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$. In *Spin*, volume 5, page 1540003. World Scientific, 2015.
- [56] A.S. Patri, M. Hosoi, S. Lee, and Y.B. Kim. Theory of magnetostriction for multipolar quantum spin ice in pyrochlore materials. *Physical Review Research*, 2(3) :033015, 2020.

6 – Conclusion et perspectives

6.1 – Conclusion générale

Durant cette thèse, nous avons étudié, à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons polarisés et non polarisés, le spectre des excitations de deux systèmes différents, dont nous avons pu extraire un modèle effectif décrivant les interactions microscopiques entre ions magnétiques, appuyé par des simulations de Champ moyen, RPA et Monte Carlo. Les sections suivantes présentent une conclusion pour chacun des matériaux, et les perspectives qui émergent de nos travaux.

6.2 – Conclusion et perspectives pour BaFe_2S_3

Les travaux de thèse de W.Zheng [1] ont permis de caractériser l'état fondamental du supraconducteur de fer BaFe_2Se_3 , à partir de l'étude de sa structure nucléaire et magnétique via la diffraction des rayons X et neutrons, en température et sous pression. L'objectif de cette première partie de thèse fut de comprendre la nature de cet état fondamental, en étudiant la dynamique de spin et de réseau du composé, à l'aide de différentes techniques expérimentales et numériques, et avoir ainsi accès aux paramètres de l'Hamiltonien décrivant cet état.

Partant d'expériences de diffusion inélastique des neutrons en temps de vol sur monocristal, nous avons extrait de nouvelles informations qui complètent la littérature existante. Nous avons ensuite utilisé des simulations Monte Carlo couplées à des calculs d'ondes de spins linéaire pour trouver un modèle décrivant nos données. Le modèle obtenu est entièrement antiferromagnétique et frustré et, en plus d'expliquer la transition magnétique observée sous pression [2], correspond mieux aux théories d'isolant de Mott sélectif en orbitales décrites dans [3, 4, 5] et donc découle naturellement une explication sur l'origine de la supraconductivité non conventionnelle dans ce type de matériaux.

En complément, nous avons effectué des mesures de spectroscopie Infrarouge et Raman à basse température et sous pression, qui suggèrent une transition structurale autour de 4 GPa. Cependant, des mesures complémentaires, ainsi que des calculs sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Dans le cadre de BaFe_2Se_3 , les perspectives qui émergent de nos travaux sont les suivantes :

- **Diffusion sous pression** : l'étude de la diffusion inélastique des neutrons du système sous pression, afin d'observer l'évolution de la dynamique, et ainsi vérifier directement la validité de notre modèle. Ces mesures semblent particulièrement complexes, notamment parce que les mesures de diffusion neutronique demandent une grande quantité de matière. Les mesures en pressions s'effectuent dans des cellules adaptées, avec de petits volumes d'échantillons. Une expérience sur le spectromètre 3-axes IN8@ILL est prévue en 2025 afin de détecter ces modes ;
- **BaFe_2S_3** : le composé isomorphe BaFe_2S_3 (l'atome de soufre remplaçant celui de sélénium) s'ordonne dans le groupe d'espace Cmcm à température et pression ambiante, et magnétiquement dans un groupe d'espace Pbnm selon une structure magnétique en stripe pour une $T_N \sim 100$ K à pression ambiante : une étude approfondie de l'évolution de la structure nucléaire et magnétique ainsi que de la dynamique de ce matériau en pression, nous permettrait de vérifier si notre modèle semble cohérent avec une telle structure magnétique, et donc permettre de le généraliser à l'ensemble de la famille de matériaux BaFe_2X_3 .
- **OSMI** : Enfin, faire le lien entre le modèle d'OSMI et un modèle dérivé de l'hypothèse d'électrons localisés permettrait de comprendre plus finement les propriétés de transport.

6.3 - Conclusion et perspectives pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

L'étude de la dynamique des 2 premiers niveaux d'énergie de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à partir de la diffusion inélastique des neutrons polarisés et non polarisés nous a permis de proposer une explication plausible quant à la nature fluctuante de l'état fondamental du système.

Partant de mesures de temps de vol de la dispersion de l'exciton à 1.5 meV, les simulations RPA nous ont permis de reproduire ces expériences et d'extraire un premier jeu des couplages dipole-dipole magnétiques. L'ajout d'interactions quadrupole-quadrupole, pour décrire les modes de basse énergie a permis d'affiner l'interprétation.

L'analyse de symétrie nous a permis une meilleure compréhension de l'état fondamental ainsi calculé, décrit dans ce travail, dans l'hypothèse $Q = 0$ par 2 représentations irréductibles dipolaires, associées à 3 paramètres d'ordres, et 1 représentation irréductible quadrupolaire, associée à 2 paramètres d'ordre. Dans l'approximation de champ moyen, l'état fondamental est de type $\Gamma_{TTO} = \Gamma_9 \oplus \Gamma_5 \oplus \text{AFQs} - \mathcal{O}_2^1 \oplus \text{AFQs} - \mathcal{O}_2^2$. Le caractère Γ_5 de l'état fondamental est très certainement à l'origine des corrélations antiferromagnétiques mises en évidence par la diffusion diffuse NSF des neutrons [6].

Par ces analyses, nous ne sommes pas en mesure de dire si oui ou non, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est un liquide de spin quantique ; cependant, notre travail met en lumière le fait qu'il est nécessaire de prendre en considération le premier doublet excité, les interactions quadrupole-quadrupole et les interactions dipole-dipole magnétique pour décrire la complexité de la physique de basse énergie de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Dans le cadre de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les perspectives qui émergent de nos travaux sont les suivantes :

- **Couplage magnétoélastique** : Dans notre analyse expérimentale et numérique, nous avons omis de discuter du couplage magnétoélastique, bien visible dans les mesures sur 3-axes et par temps de vol, présentées et discutées au paragraphe 5.7.1. En plus de ces mesures et des mesures effectuées sur THALES, nous avons mesuré ce mode et son évolution en température sur le spectromètre 3-axes IN8, afin de compléter les mesures effectuées dans l'étude de [7]. Cependant, une analyse poussée de ces mesures reste à faire pour en extraire une interprétation ;
- **Mesures sous champ** : Il a été montré que $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'ordonne en présence d'un

champ magnétique orienté selon $[1\ 1\ 0]$ [8]. Des mesures inélastiques sur IN5 ont été effectués à l'époque de la thèse de S. Guitteny, où a été observée l'apparition d'ondes de spins condensant en $[1\ 1\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$. De plus, le facteur de structure associé à ces modes est très particulier, avec des formes typiques en demi-lunes. Cependant ces mesures n'ont pu être analysées ; il serait intéressant de simuler la robustesse du modèle proposé en présence d'un champ magnétique, et éventuellement de reproduire l'ordre et les excitations magnétiques associées ;

- **$\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$** : Au même titre que l'ajout d'un champ extérieur, l'ajout d'un champ moléculaire interne est aussi une piste intéressante. Dans le pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, déjà étudié dans la thèse de E. Lefrançois [9], le champ moléculaire de l'iridium influence le site de la terre rare, et ordonne celui-ci dans une phase magnétique $\Gamma_3 \oplus \Gamma_5$ observée expérimentalement [10]. Une hypothèse serait la renormalisation du couplage \mathcal{J}^\pm par le champ moléculaire, mais une étude plus approfondie serait nécessaire, notamment l'étude du spectre de basse énergie de ce système.
- **XFEL** : Un dernier point concerne une étude très récente menée sur TTO [11] : cette étude combine la diffraction cohérente et résonante avec la technique XFEL résolue en temps, ce qui permet d'observer la désexcitation cohérente des 2 premiers niveaux de champ cristallin de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Bien que cette étude ne soit pas directement liée à notre approche, elle permet de rendre compte de l'importance de considérer les 2 premiers doublets, et ouvre aussi une perspective nouvelle pour l'étude des systèmes frustrés de type liquide de spin.

Bibliographie

- [1] Wen-Gen Zheng. *Study of the crystal and magnetic structures of the quasi-one-dimensional iron-based superconductor BaFe₂Se₃*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022.
- [2] Wen-Gen Zheng, Victor Balédent, Claire V Colin, Françoise Damay, Jean-Pascal Rueff, Anne Forget, Dorothée Colson, and Pascale Foury-Leylekian. Universal stripe order as a precursor of the superconducting phase in pressurized BaFe₂Se₃ spin ladder. *Communications Physics*, 5(1) :183, 2022.
- [3] J. Herbrych, N. Kaushal, A. Nocera, G. Alvarez, A. Moreo, and E. Dagotto. Spin Dynamics of the Block Orbital-Selective Mott Phase. *Nat. Commun.*, 9 :3736, 2018.
- [4] J K Glasbrenner, I I Mazin, Harald O Jeschke, P J Hirschfeld, R M Fernandes, and Roser Valentí. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides. *Nature Physics*, 11(11) :953–958, 2015.
- [5] Jacek Herbrych, Gonzalo Alvarez, Adriana Moreo, and E Dagotto. Block orbital-selective mott insulators : a spin excitation analysis. *Physical Review B*, 102(11) :115134, 2020.
- [6] Tom Fennell, Michel Kenzelmann, Bertrand Roessli, MK Haas, and Robert Joseph Cava. Power-law spin correlations in the pyrochlore antiferromagnet Tb₂Ti₂O₇. *Physical review letters*, 109(1) :017201, 2012.
- [7] T Fennell, M Kenzelmann, B Roessli, H Mutka, J Ollivier, M Ruminy, U Stuhr, O Zaharko, L Bovo, A Cervellino, et al. Magnetoelastic excitations in the pyrochlore spin liquid Tb₂Ti₂O₇. *Physical review letters*, 112(1) :017203, 2014.
- [8] KC Rule, JPC Ruff, BD Gaulin, SR Dunsiger, JS Gardner, JP Clancy, MJ Lewis, HA Dabkowska, I Mirebeau, P Manuel, et al. Field-induced order and spin waves in the pyrochlore antiferromagnet Tb₂Ti₂O₇. *Physical review letters*, 96(17) :177201, 2006.
- [9] Emilie Lefrançois. *Synthèse de composés à base d'oxydes d'iridium à forte intrication spin-orbite*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016.
- [10] H Guo, C Ritter, and AC Komarek. Magnetic structure of Tb₂Ir₂O₇ determined by powder neutron diffraction. *Physical Review B*, 96(14) :144415, 2017.

-
- [11] R Mankowsky, M Müller, M Sander, S Zerdane, X Liu, D Babich, H Ueda, Y Deng, R Winkler, B Strudwick, et al. Coherent control of rare earth 4f shell wavefunctions in the quantum spin liquid $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Nature Communications*, 15(1) :7183, 2024.

A - Développement du théorème de Kramers

A.1 - Développement originel

Dans cette section, nous présentons le développement du théorème de Kramers, sur la base de la seconde partie de l'article [1]. Nous utiliserons des notations un peu plus modernes ; pour une description complète du théorème, il faut se référer au papier originel.

Une notion importante introduite dans l'article original est la dégénérescence d'un état stationnaire : la condition pour que l'état ne soit pas dégénéré sera défini par (a étant une constante) :

$$\phi^* = a\phi = aa^*\phi^*|a|^2 = 1 \quad (\text{A.1})$$

Soit un système possédant n électrons soumis à un champ électrique extérieur. Une solution de l'équation de Schrödinger est donnée par la fonction d'onde de dimension 2^n suivante :

$$\phi_{S_1, S_2, \dots, S_i, \dots, S_n} \quad (\text{A.2})$$

S_i étant le spin de l'électron i , ayant une valeur $\pm\frac{1}{2}$.

Théorème : En l'absence de champ magnétique extérieur, lorsque A.2 est solution de Schrödinger, une autre solution possédant la même énergie, donc dégénérée, est donnée par :

$$\phi'_{S_1 \dots S_n} = (-1)^{\sum_i S_i - n/2} \phi^*_{-S_1 \dots -S_n} \quad (\text{A.3})$$

Pour prouver ce théorème, commençons par introduire les matrices de Pauli décrivant les composantes du spin de l'électron au site i , définies comme :

$$S_i^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} S_i^y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} S_i^z = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

où nous reprenons les notations vis-à-vis de l'article originel (x étant la direction du spin

dans A.2). Lorsque l'on applique ces matrices à A.2, il vient :

$$S_i^x \phi_{S_i} = (-1)^{S_i - \frac{1}{2}} \phi_{S_i} \quad (\text{A.5})$$

$$S_i^y \phi_{S_i} = \phi_{-S_i} \quad (\text{A.6})$$

$$S_i^z \phi_{S_i} = -i(-1)^{S_i - \frac{1}{2}} \phi_{-S_i} \quad (\text{A.7})$$

$$(\text{A.8})$$

où nous avons omis les autres termes de spin (S_1, \dots, S_n) dans l'écriture de la fonction d'onde. Le préfacteur $(-1)^{S_i - \frac{1}{2}}$ se comprend de la manière suivante : si $S_i = +1/2$, alors $(-1)^0 = 1$ et si $S_i = -1/2$ alors $(-1)^{-1} = -1$. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\mathcal{H}(S_i^x, S_i^y, S_i^z) \phi_{S_i} = \mathcal{E} \phi_{S_i} \quad (\text{A.9})$$

On admettra que le complexe conjugué de A.9 s'écrit de la manière suivante (due à la contribution de la composante électrique pure, c.f. article originel) :

$$\mathcal{H}(-S_i^{*x}, -S_i^{*y}, -S_i^{*z}) \phi_{S_i}^* = E \phi_{S_i}^*, \quad (\text{A.10})$$

$$\mathcal{H}(-S_i^{*x}, -S_i^{*y}, S_i^z) \phi_{S_i}^* = E \phi_{S_i}^*.$$

On pose alors : $\theta_{S_i} = \phi_{-S_i}^*$ (remarquons le changement de signe de S_i), ce qui nous permet de réécrire l'équation précédente comme :

$$\mathcal{H}(S_i^x, -S_i^y, -S_i^z) \theta_{S_i} = E \theta_{S_i}. \quad (\text{A.11})$$

On introduit maintenant la fonction A.3 :

$$\phi'_{S_i} = (-1)^{\sum_i S_i - n/2} \theta_{S_i} \quad (\text{A.12})$$

où l'on remarque que :

$$S_i^x \phi'_{S_i} = S_i^x \theta_{S_i}, \quad (\text{A.13})$$

$$S_i^y \phi'_{S_i} = -S_i^y \theta_{S_i}, \quad (\text{A.14})$$

$$S_i^z \phi'_{S_i} = -S_i^z \theta_{S_i}. \quad (\text{A.15})$$

$$(\text{A.16})$$

On en conclut :

$$\mathcal{H}(S_i^x, S_i^y, S_i^z) \phi'_{S_i} = E \phi'_{S_i}, \quad (\text{A.17})$$

qui prouve ce théorème. La condition pour que les états stationnaires A.2 et A.3 soient non-dégénérées est déterminée par :

$$(-1)^{\sum_i S_i - n/2} \phi_{-S_i}^* = a \phi_{S_i}. \quad (\text{A.18})$$

En utilisant le complexe conjugué, et en faisant l'opération $S_i \rightarrow -S_i$:

$$(-1)^{-\sum_i S_i - n/2} \phi_{S_i} = a^* \phi_{-S_i}^* = a^* a (-1)^{-\sum_i S_i + n/2} \phi_{S_i} \quad (\text{A.19})$$

On en déduit ainsi la condition qui définit le théorème de dégénérescence de Kramers :

$$a^* a = (-1)^n \quad (\text{A.20})$$

Nous retrouvons la définition introduite en A.1. Cette condition n'est remplie que si n est pair : on dira que le degré de dégénérescence est un nombre pair. Si le nombre d'électrons n est impair, alors les états stationnaires d'un système atomique seront toujours dégénérés, en présence d'un champ électrique. Ici, le champ électrique fait office d'opérateur renversement du temps.

A.2 - Développement moderne

Considérons un système possédant un nombre d'électrons impair, et donc un moment total de spin demi-entier, et invariant par renversement du temps. Nous avons alors la condition $\mathcal{T}^2 = -1$, ou \mathcal{T} est l'opérateur renversement du temps. Dans ce système, les états $|\Psi\rangle$ et $\mathcal{T}|\Psi\rangle$ ont la même énergie, car \mathcal{T} commute avec l'Hamiltonien du système. Si nous supposons que les deux états sont les mêmes, nous obtenons la preuve par l'absurde suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{T}|\Psi\rangle &= e^{i\theta}|\Psi\rangle, \theta \in \mathcal{R} \\ \langle\Psi|\mathcal{T} &= e^{-i\theta}\langle\Psi| \\ \langle\Psi|\mathcal{T}^2|\Psi\rangle &= \langle\Psi|e^{-i\theta}e^{i\theta}|\Psi\rangle = +1 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Ainsi $\mathcal{T}^2 = \pm 1$, ce qui est absurde, et $|\Psi\rangle$ et $\mathcal{T}|\Psi\rangle$ sont dégénérés.

Bibliographie

- [1] Hendrik Antoon Kramers. Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux. *Proc. Acad. Amst*, 33(6), 1930.

B - Opérateurs de Stevens

Nous présentons dans cette section le développement des premiers opérateurs de Stevens \mathcal{O}_ℓ^m , qui interviennent dans la définition du Hamiltonien de champ cristallin, en fonction de l'opérateur moment angulaire total J .

$$\mathcal{O}_2^0 = 3(J^z)^2 - J(J+1) \quad (\text{B.1})$$

$$\mathcal{O}_4^0 = 35(J^z)^4 + (-30J(J+1) + 25)3(J^z)^2 + (-6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2) \quad (\text{B.2})$$

$$\mathcal{O}_4^3 = \frac{1}{4}\{J^z, ((J^+)^3 + (J^-)^3)\} \quad (\text{B.3})$$

$$\mathcal{O}_6^0 = 231(J^z)^6 + (-315J(J+1) + 735)(J^z)^4 + (105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294)(J^z)^2 + \quad (\text{B.4})$$

$$(-5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+2)^2 - 60J(J+1)) \quad (\text{B.5})$$

$$\mathcal{O}_6^3 = \frac{1}{4}\{(11(J^z)^3 - (3J(J+1) + 59)J^z), ((J^+)^3 + (J^-)^3)\} \quad (\text{B.6})$$

$$\mathcal{O}_6^6 = \frac{1}{2}((J^+)^6 + (J^-)^6) \quad (\text{B.7})$$

Dans le cas des opérateurs \mathcal{O}_2^m , leur développement est :

$$\mathcal{O}_2^{\bar{2}} = J^x J^y + J^y J^x \quad (\text{B.8})$$

$$\mathcal{O}_2^{\bar{1}} = \frac{1}{2}(J^z J^y + J^y J^z) \quad (\text{B.9})$$

$$\mathcal{O}_2^0 = 3(J^z)^2 - J(J+1) \quad (\text{B.10})$$

$$\mathcal{O}_2^1 = \frac{1}{2}(J^z J^x + J^x J^z) \quad (\text{B.11})$$

$$\mathcal{O}_2^2 = (J^x)^2 - (J^y)^2 \quad (\text{B.12})$$

$$(\text{B.13})$$

C - Couplages dipolaires

C.1 - Formulation dans les bases locales

Nous avons formulé le Hamiltonien magnétique à l'aide des composantes du moment angulaire total $J_i^{x,y,z}$ écrit dans la base locale au site i :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{mag}} = & \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{zz} J_i^z J_j^z - \mathcal{J}^{\pm} (J_i^+ J_j^- + J_i^- J_j^+) \\
 & + \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{\pm\pm} (\gamma_{ij} J_i^+ J_j^+ + \gamma_{ij}^* J_i^- J_j^-) \\
 & + \sum_{\langle i,j \rangle} \mathcal{J}^{z\pm} (\xi_{ij} J_i^z J_j^+ + \xi_{ij}^* J_i^z J_j^-)
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

Ce modèle tient compte de toutes les interactions bilinéaires entre plus proches voisins, et autorisées dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les matrices γ_{ij} et ξ_{ij} sont des matrices complexes encodant le fait que les J_i sont définis dans leurs axes locaux. avec

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 & \omega & \omega^2 \\ 1 & 0 & \omega^2 & 1 \\ \omega & \omega^2 & 0 & 1 \\ \omega^2 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \xi = -\gamma^* \quad \omega = e^{i\pi/3} \tag{C.2}$$

La convention utilisée pour la numérotation des sites, ainsi que la définition des bases locales $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{z}_i)$ est donnée dans le tableau C.1. A noter qu'il y a 3 choix pour les vecteurs $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)$, équivalents par rotation de 0, 120 et 240 degrés autour de l'axe \mathbf{z}_i :

C.2 - Paramètres d'ordres des phases dipolaires magnétiques

L'analyse de symétrie montre qu'il existe 4 IRs possibles dans l'hypothèse de structures $Q = 0$. Ces représentations sont listées ci-dessous :

Site	1	2	3	4
Position	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0)$	$(0, \frac{1}{2}, 0)$	$(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
\mathbf{z}_i	$(1, 1, -1)/\sqrt{3}$	$(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$	$(-1, 1, 1)/\sqrt{3}$	$(1, -1, 1)/\sqrt{3}$
$\mathbf{x}_i^{(1)}$	$(2, -1, 1)/\sqrt{6}$	$(-2, 1, 1)/\sqrt{6}$	$(-2, -1, -1)/\sqrt{6}$	$(2, 1, -1)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(1)}$	$(0, -1, -1)/\sqrt{2}$	$(0, 1, -1)/\sqrt{2}$	$(0, -1, 1)/\sqrt{2}$	$(0, 1, 1)/\sqrt{2}$
$\mathbf{x}_i^{(2)}$	$(-1, 2, 1)/\sqrt{6}$	$(1, -2, 1)/\sqrt{6}$	$(1, 2, -1)/\sqrt{6}$	$(-1, -2, -1)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(2)}$	$(1, 0, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, 0, 1)/\sqrt{2}$	$(-1, 0, -1)/\sqrt{2}$	$(1, 0, -1)/\sqrt{2}$
$\mathbf{x}_i^{(3)}$	$(-1, -1, -2)/\sqrt{6}$	$(1, 1, -2)/\sqrt{6}$	$(1, -1, 2)/\sqrt{6}$	$(-1, 1, 2)/\sqrt{6}$
$\mathbf{y}_i^{(3)}$	$(-1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$(1, -1, 0)/\sqrt{2}$	$(1, 1, 0)/\sqrt{2}$	$(-1, -1, 0)/\sqrt{2}$

 TABLE C.1 – Coordonnées des vecteurs $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{z}_i)$ pour les 4 sites d'un tétraèdre.

C.2.1 - Γ_3 AIAO

La représentation la plus simple, notée Γ_3 correspond à la structure ‘‘All in- all out’’ (AIAO). Le paramètre d'ordre correspondant est défini par :

$$\mathbf{m}_{\Gamma_3} = \sum_i \mathbf{J}_i^z \quad (\text{C.3})$$

C.2.2 - Γ_5 AFM

Cette représentation possède deux vecteurs de base, parfois appelés ψ_2 et ψ_3 . Les paramètres d'ordre s'écrivent :

$$\mathbf{m}_{\Gamma_5}^{(1)} = \sum_i \mathbf{J}_i^x \quad (\text{C.4})$$

$$\mathbf{m}_{\Gamma_5}^{(2)} = \sum_i \mathbf{J}_i^y \quad (\text{C.5})$$

C.2.3 - Représentations Γ_7 (PC) et Γ_9 (OSI et SFM)

Γ_7 et Γ_9 se distinguent par la séquence des signes ϵ_i qui interviennent dans la définition des paramètres d'ordres (lors de la somme sur les 4 sites i d'un tétraèdre) :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
(1)	1	1	-1	-1
(2)	1	-1	1	-1
(3)	1	-1	-1	1

Pour comprendre leur sens physique, il est utile de considérer un vecteur u du plan local de coordonnées $(\cos \theta, \sin \theta)$, ainsi que le vecteur v qui lui est perpendiculaire $v = (-\sin \theta, \cos \theta)$. Par la suite, on prendra pour u et v les vecteurs qui définissent les plans $(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)$ locaux. Ceci nous amène à considérer les moments angulaires :

$$\begin{aligned} J_i^{\text{sf}} &= -\frac{1}{2}J_i^x + \frac{\sqrt{3}}{2}J_i^y \\ J_i^{\text{sf}'} &= -\frac{1}{2}J_i^x - \frac{\sqrt{3}}{2}J_i^y \end{aligned}$$

et que l'on peut associer à J^x , tourné de 120 et 240 degrés. Γ_9 possède 6 vecteurs, \mathbf{m}_{OSI} et \mathbf{m}_{SFM} , définis par :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	\mathbf{m}_{OSI}	\mathbf{m}_{SFM}
(1)	1	1	-1	-1	$\sum_i \epsilon_i J_i^z$	$\sum_i \epsilon_i J_i^x$
(2)	1	-1	1	-1	$\sum_i \epsilon_i J_i^z$	$\sum_i \epsilon_i J_i^{\text{sf}}$
(3)	1	-1	-1	1	$\sum_i \epsilon_i J_i^z$	$\sum_i \epsilon_i J_i^{\text{sf}'}$

De la même manière, on peut considérer les moments cinétiques obtenus par rotation autour de \mathbf{z}_i de l'axe $\mathbf{y}^{(1)}$:

$$J_i^{\text{pc}} = -\frac{\sqrt{3}}{2}J_i^x - \frac{1}{2}J_i^y \quad (\text{C.6})$$

$$J_i^{\text{pc}'} = +\frac{\sqrt{3}}{2}J_i^x - \frac{1}{2}J_i^y \quad (\text{C.7})$$

Ceci permet de définir Γ_7 qui possède 3 vecteurs de base :

Séquence ϵ_i	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	\mathbf{m}_{PC}
(1)	1	1	-1	-1	$\sum_i \epsilon_i J_i^y$
(2)	1	-1	1	-1	$\sum_i \epsilon_i J_i^{\text{pc}}$
(3)	1	-1	-1	1	$\sum_i \epsilon_i J_i^{\text{pc}'}$

C.2.4 - Récapitulatif

Le tableau C.2 résume les définitions des paramètres d'ordre :

IR	Paramètres d'ordres
Γ_3 (AIAO)	$\mathbf{m}_{\Gamma_3} = (J_1^z + J_2^z + J_3^z + J_4^z)$
Γ_5 (AFM)	$\mathbf{m}_{\Gamma_5} = \begin{pmatrix} J_1^x + J_2^x + J_3^x + J_4^x \\ J_1^y + J_2^y + J_3^y + J_4^y \end{pmatrix}$
Γ_7 (PC)	$\mathbf{m}_{\Gamma_7} = \begin{pmatrix} J_1^y + J_2^y - J_3^y - J_4^y \\ J_1^{\text{pc}} - J_2^{\text{pc}} + J_3^{\text{pc}} - J_4^{\text{pc}} \\ J_1^{\text{pc}'} - J_2^{\text{pc}'} - J_3^{\text{pc}'} + J_4^{\text{pc}'} \end{pmatrix}$
Γ_9 (SFM)	$\mathbf{m}_{\Gamma_9} = \begin{pmatrix} J_1^x + J_2^x - J_3^x - J_4^x \\ J_1^{\text{sf}} - J_2^{\text{sf}} + J_3^{\text{sf}} - J_4^{\text{sf}} \\ J_1^{\text{sf}'} - J_2^{\text{sf}'} - J_3^{\text{sf}'} + J_4^{\text{sf}'} \end{pmatrix}$
Γ_9 (OSI)	$\mathbf{m}_{\Gamma_9} = \begin{pmatrix} J_1^z + J_2^z - J_3^z - J_4^z \\ J_1^z - J_2^z + J_3^z - J_4^z \\ J_1^z - J_2^z - J_3^z + J_4^z \end{pmatrix}$

TABLE C.2 – Paramètres d'ordres pour les structures dipolaires magnétiques dans l'hypothèse $Q = 0$ sur réseau pyrochlore, exprimés en fonction des composantes locales du moment angulaire total $J_i^{x,y,z}$.

D - Couplages quadrupolaires

D.1 - Formulation dans les bases locales

Nous avons choisi de définir le Hamiltonien quadrupolaire à l'aide d'opérateurs écrits dans les bases locales en chaque site i :

$$\mathcal{H}_{\text{QQ}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{m,n=-2,\dots,2} \mathcal{O}_2^m(i) \mathcal{K}^{m,n} \mathcal{O}_2^n(j) \quad (\text{D.1})$$

avec les définitions suivantes des opérateurs quadrupolaires \mathcal{O}_2^m , en fonction des composantes du moment angulaire exprimé dans les coordonnées *locales* J_i^μ (on omet l'indice de site pour plus de lisibilité) :

$$\mathcal{O}_2^{\bar{2}} = J^x J^y + J^y J^x \quad (\text{D.2})$$

$$\mathcal{O}_2^{\bar{1}} = (J^y J^z + J^z J^y)/2 \quad (\text{D.3})$$

$$\mathcal{O}_2^0 = 3(J^z)^2 - J(J+1) \quad (\text{D.4})$$

$$\mathcal{O}_2^1 = (J^x J^z + J^z J^x)/2 \quad (\text{D.5})$$

$$\mathcal{O}_2^2 = (J^x)^2 - (J^y)^2 \quad (\text{D.6})$$

Comme décrit dans la section 5.8.2, l'analyse de symétrie montre qu'il existe 9 constantes de couplage indépendantes notées $K^{11}, K_b^{11}, K^{22}, K_b^{22}, K^{12}, K_b^{12}, K^{00}, K_b^{01}, K_b^{02}$, et que le tenseur $\mathcal{K}_{i,j}^{m,n}$ est de la forme :

$$\mathcal{K}_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{A} & \mathcal{B} & \mathcal{C} \\ \mathcal{A} & 0 & \mathcal{C} & \mathcal{B} \\ \mathcal{B} & \mathcal{C} & 0 & \mathcal{A} \\ \mathcal{C} & \mathcal{B} & \mathcal{A} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.7})$$

avec

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} -\sqrt{3}K_b^{22} + K^{22} & \sqrt{3}K_b^{12} + K^{12} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}K_b^{12} + K^{12} & \sqrt{3}K_b^{11} + K^{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K^{00} & -2K^{01}/\sqrt{3} & 2K^{02}/\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -2K^{01}/\sqrt{3} & -K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ 0 & 0 & 2K^{02}/\sqrt{3} & K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (\text{D.8})$$

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} K^{22} & K^{12} & -K^{02} & K_b^{12} & K_b^{22} \\ K^{12} & K^{11} & -K^{01} & K_b^{11} & -K_b^{12} \\ -K^{02} & -K^{01} & K^{00} & K^{01}/\sqrt{3} & -K^{02}/\sqrt{3} \\ K_b^{12} & K_b^{11} & K^{01}/\sqrt{3} & 2K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ K_b^{22} & -K_b^{12} & -K^{02}/\sqrt{3} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & -2K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (\text{D.9})$$

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} K^{22} & K^{12} & K^{02} & -K_b^{12} & -K_b^{22} \\ K^{12} & K^{11} & K^{01} & -K_b^{11} & K_b^{12} \\ K^{02} & K^{01} & K^{00} & K^{01}/\sqrt{3} & -K^{02}/\sqrt{3} \\ -K_b^{12} & -K_b^{11} & K^{01}/\sqrt{3} & 2K_b^{11}/\sqrt{3} + K^{11} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} \\ -K_b^{22} & K_b^{12} & -K^{02}/\sqrt{3} & -2K_b^{12}/\sqrt{3} - K^{12} & -2K_b^{22}/\sqrt{3} + K^{22} \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

D.2 - Formulation dans la base cartésienne

On suppose maintenant que le Hamiltonien qui décrit les interactions entre quadrupoles est de la forme

$$\mathcal{H}_{\text{QQ}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{abcd} K_{i,j}^{ab;cd} Q_i^{ab} Q_j^{cd}, \quad (\text{D.11})$$

où les opérateurs quadrupolaires sont définis par

$$Q_i^{ab} = \frac{3}{2} (J_i^a J_i^b + J_i^b J_i^a) - J(J+1)\delta_{ab}. \quad (\text{D.12})$$

Les indices (a, b) désignent les coordonnées cartésiennes globales. En introduisant les opérateurs exprimés dans les coordonnées *locales* J_i^μ à l'aide des matrices de changement de base R_i introduites dans la section 5.6 (qui transforment les coordonnées locales en cartésiennes) :

$$Q_i^{ab} = \frac{3}{2} \left(\sum_{\mu,\nu} R_i^{a\mu} R_i^{b\nu} (J_i^\mu J_i^\nu + J_i^\nu J_i^\mu) \right) - J(J+1)\delta_{ab} \quad (\text{D.13})$$

Compte tenu des définitions, on trouve :

$$J^x J^y + J^y J^x = \mathcal{O}_2^{\bar{2}} \quad (\text{D.14})$$

$$J^y J^z + J^z J^y = 2\mathcal{O}_2^{\bar{1}} \quad (\text{D.15})$$

$$J^x J^z + J^z J^x = 2\mathcal{O}_2^1 \quad (\text{D.16})$$

$$\begin{aligned} 2(J^x)^2 &= \mathcal{O}_2^2 + (J^y)^2 + (J^z)^2 \\ &= \mathcal{O}_2^2 + J(J+1) - (J^z)^2 = \mathcal{O}_2^2 + \frac{2}{3}J(J+1) - \frac{1}{3}\mathcal{O}_2^0 \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

$$2(J^y)^2 = -\mathcal{O}_2^2 + \frac{2}{3}J(J+1) - \frac{1}{3}\mathcal{O}_2^0 \quad (\text{D.18})$$

$$2(J^z)^2 = \frac{2}{3}J(J+1) + \frac{2}{3}\mathcal{O}_2^0 \quad (\text{D.19})$$

et donc :

$$\begin{aligned} Q_i^{ab} &= -J(J+1)\delta_{ab} + \frac{3}{2} \left(\right. \\ &\quad R_i^{ax} R_i^{bx} \left(\mathcal{O}_2^2(i) + \frac{2}{3}J(J+1) - \frac{1}{3}\mathcal{O}_2^0(i) \right) + \\ &\quad R_i^{ay} R_i^{by} \left(-\mathcal{O}_2^2(i) + \frac{2}{3}J(J+1) - \frac{1}{3}\mathcal{O}_2^0(i) \right) + \\ &\quad R_i^{az} R_i^{bz} \left(\frac{2}{3}J(J+1) + \frac{2}{3}\mathcal{O}_2^0(i) \right) + \\ &\quad \left(R_i^{ax} R_i^{by} + R_i^{ay} R_i^{bx} \right) \mathcal{O}_2^{\bar{2}}(i) + (R_i^{ax} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{bx}) 2\mathcal{O}_2^1(i) + \\ &\quad \left. \left(R_i^{ay} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{by} \right) 2\mathcal{O}_2^{\bar{1}}(i) \right) \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

$$\begin{aligned} Q_i^{ab} &= -J(J+1)\delta_{ab} + \frac{3}{2} \left(\right. \\ &\quad \frac{2}{3} \left(R_i^{az} R_i^{bz} + R_i^{ax} R_i^{bx} + R_i^{ay} R_i^{by} \right) J(J+1) \\ &\quad \frac{1}{3} \left(2R_i^{az} R_i^{bz} - R_i^{ax} R_i^{bx} - R_i^{ay} R_i^{by} \right) \mathcal{O}_2^0(i) \\ &\quad \left(R_i^{ax} R_i^{bx} - R_i^{ay} R_i^{by} \right) \mathcal{O}_2^2(i) + \left(R_i^{ax} R_i^{by} + R_i^{ay} R_i^{bx} \right) \mathcal{O}_2^{\bar{2}}(i) + \\ &\quad \left. \left(R_i^{ax} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{bx} \right) 2\mathcal{O}_2^1(i) + \left(R_i^{ay} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{by} \right) 2\mathcal{O}_2^{\bar{1}}(i) \right) \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Comme $\forall(a, b), R_i^{ax} R_i^{bx} + R_i^{ay} R_i^{by} + R_i^{az} R_i^{bz} = \delta_{ab}$, cette expression se simplifie en :

$$\begin{aligned} Q_i^{ab} &= \frac{1}{2} (3R_i^{az} R_i^{bz} - \delta_{ab}) \mathcal{O}_2^0(i) \\ &\quad \frac{3}{2} \left(R_i^{ax} R_i^{bx} - R_i^{ay} R_i^{by} \right) \mathcal{O}_2^2(i) + \frac{3}{2} \left(R_i^{ax} R_i^{by} + R_i^{ay} R_i^{bx} \right) \mathcal{O}_2^{\bar{2}}(i) + \\ &\quad 3 \left(R_i^{ax} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{bx} \right) \mathcal{O}_2^1(i) + 3 \left(R_i^{ay} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{by} \right) \mathcal{O}_2^{\bar{1}}(i) \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

que l'on écrit encore

$$Q_i^{ab} = (u_i^{ab})^T \begin{pmatrix} \mathcal{O}_2^{\bar{2}}(i) \\ \mathcal{O}_2^{\bar{1}}(i) \\ \mathcal{O}_2^0(i) \\ \mathcal{O}_2^1(i) \\ \mathcal{O}_2^2(i) \end{pmatrix} \quad \text{et } u_i^{ab,\mu=-2,\dots,2} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \left(R_i^{ax} R_i^{by} + R_i^{ay} R_i^{bx} \right) \\ 3 \left(R_i^{ay} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{by} \right) \\ \frac{1}{2} \left(3R_i^{az} R_i^{bz} - \delta_{ab} \right) \\ 3 \left(R_i^{ax} R_i^{bz} + R_i^{az} R_i^{bx} \right) \\ \frac{3}{2} \left(R_i^{ax} R_i^{bx} - R_i^{ay} R_i^{by} \right) \end{pmatrix} \quad (\text{D.23})$$

On remarque que :

$$u_i^{ab,\mu=-2,\dots,2} = (R_i M^\mu R_i^T)_{ab} \quad (\text{D.24})$$

avec

$$M^{-2} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M^{-1} = 3 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad M^0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{D.25})$$

$$M^{+1} = 3 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M^{+2} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{D.26})$$

A l'aide des opérateurs du moment angulaire exprimé dans la base locale, le Hamiltonien quadrupolaire est donc formellement de la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{QQ}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{m,n=-2,\dots,2} \mathcal{O}_2^m(i) \mathcal{K}^{m,n} \mathcal{O}_2^n(j) \quad (\text{D.27})$$

avec :

$$\mathcal{K}^{m,n} = \left[\sum_{ab,cd} (R_i M^m R_i^T)_{ab} K^{ab;cd} (R_j M^n R_j^T)_{cd} \right] \quad (\text{D.28})$$

qui est donc un tenseur symétrique 5×5 .

D.3 - Interactions électriques entre quadrupoles

A l'aide du vecteur r_{ij} qui joint 2 sites proches voisins, les auteurs de [1] envisagent les interactions électriques entre quadrupoles :

$$\mathcal{H} = \mathcal{D} \sum_{\langle i,j \rangle} r_{ij}^T \left[\frac{1}{6} \text{Tr} Q_i Q_j - \frac{10}{6} Q_i Q_j + \frac{35}{12} Q_i r_{ij} r_{ij}^T Q_j \right] r_{ij} \quad (\text{D.29})$$

soit dans le repère global :

$$K_{i,j}^{ab;cd} = \frac{\mathcal{D}}{6} \left(\delta_{bc} \delta_{ad} - 10 \delta_{bc} r_{ij}^a r_{ij}^d + \frac{35}{2} r_{ij}^a r_{ij}^b r_{ij}^c r_{ij}^d \right) \quad (\text{D.30})$$

et entre composantes écrites dans les repères locaux :

$$\mathcal{A} = \frac{\mathcal{D}}{64} \begin{pmatrix} -96 & 96\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 96\sqrt{2} & -576 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 68 & -48\sqrt{2} & -12 \\ 0 & 0 & -48\sqrt{2} & 896 & -112\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -12 & -112\sqrt{2} & 100 \end{pmatrix} \quad (\text{D.31})$$

$$\mathcal{B} = \frac{\mathcal{D}}{64} \begin{pmatrix} 51 & 108\sqrt{2} & 6\sqrt{3} & -4\sqrt{6} & 49\sqrt{3} \\ 108\sqrt{2} & 528 & -24\sqrt{6} & -368\sqrt{3} & 4\sqrt{6} \\ 6\sqrt{3} & -24\sqrt{6} & 68 & 24\sqrt{2} & 6 \\ -4\sqrt{6} & -368\sqrt{3} & 24\sqrt{2} & -208 & -100\sqrt{2} \\ 49\sqrt{3} & 4\sqrt{6} & 6 & -100\sqrt{2} & -47 \end{pmatrix} \quad (\text{D.32})$$

$$\mathcal{C} = \frac{\mathcal{D}}{64} \begin{pmatrix} 51 & 108\sqrt{2} & -6\sqrt{3} & 4\sqrt{6} & -49\sqrt{3} \\ 108\sqrt{2} & 528 & 24\sqrt{6} & 368\sqrt{3} & -4\sqrt{6} \\ -6\sqrt{3} & 24\sqrt{6} & 68 & 24\sqrt{2} & 6 \\ 4\sqrt{6} & 368\sqrt{3} & 24\sqrt{2} & -208 & -100\sqrt{2} \\ -49\sqrt{3} & -4\sqrt{6} & 6 & -100\sqrt{2} & -47 \end{pmatrix} \quad (\text{D.33})$$

et donc :

$$K^{22} = \mathcal{D} \frac{51}{64} \quad (\text{D.34})$$

$$K^{12} = \mathcal{D} \frac{108\sqrt{2}}{64} \quad (\text{D.35})$$

$$K^{02} = -\mathcal{D} \frac{6\sqrt{3}}{64} \quad (\text{D.36})$$

$$K_b^{12} = -\mathcal{D} \frac{4\sqrt{6}}{64} \quad (\text{D.37})$$

$$K_b^{22} = \mathcal{D} \frac{49\sqrt{3}}{64} \quad (\text{D.38})$$

$$K^{11} = \mathcal{D} \frac{528}{64} \quad (\text{D.39})$$

$$K^{01} = \mathcal{D} \frac{24\sqrt{6}}{64} \quad (\text{D.40})$$

$$K_b^{11} = -\mathcal{D} \frac{368\sqrt{3}}{64} \quad (\text{D.41})$$

$$K^{00} = \mathcal{D} \frac{68}{64} \quad (\text{D.42})$$

On retrouve par le calcul analytique, la structure attendue pour \mathcal{K} et respectant l'analyse de symétrie. Les valeurs numériques sont écrites dans le tableau de la section 5.8.2 (en unités de \mathcal{D}).

Bibliographie

- [1] AM Hallas, W Jin, J Gaudet, EM Tonita, D Pomaranski, CRC Buhariwalla, M Tachibana, NP Butch, S Calder, MB Stone, et al. Intertwined magnetic dipolar and electric quadrupolar correlations in the pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. *arXiv preprint arXiv :2009.05036*, 2020.