



HAL
open science

**Étude, par Résonance de Spin Électronique, de la
dynamique des spins dans les composés à base de
dimères de spins 1/2, CsV₂O₅, VO(HPO₄)*0.5H₂O et
KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄)**

Ibrahima Sock Camara

► **To cite this version:**

Ibrahima Sock Camara. Étude, par Résonance de Spin Électronique, de la dynamique des spins dans les composés à base de dimères de spins 1/2, CsV₂O₅, VO(HPO₄)*0.5H₂O et KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄). Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Aix-Marseille Université, 2012. Français. NNT: . tel-00747670

HAL Id: tel-00747670

<https://theses.hal.science/tel-00747670>

Submitted on 31 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée à Aix-Marseille Université

Pour obtenir

le grade de Docteur

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

École doctorale : Physique et Sciences de la Matière

par

Ibrahima Sock CAMARA

**Étude, par Résonance de Spin Électronique, de la
dynamique des spins dans les composés à base de
dimères de spins $\frac{1}{2}$, CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et
 $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$**

Directeur de thèse : André GHORAYEB

Soutenue le 26 Juin 2012 devant la commission d'examen représentée par :

| | | | |
|-----------------------------|--------------------|---|------------------------------------|
| <i>Rapporteur :</i> | Serge GAMBARELLI | - | CEA Grenoble |
| <i>Rapporteur :</i> | Michael KUZ'MIN | - | IFW Dresden |
| <i>Président :</i> | Bruno GUIGLIARELLI | - | Lab. BIP, Aix-Marseille Université |
| <i>Examineur (invité) :</i> | Anatoli STEPANOV | - | IM2NP, Aix-Marseille Université |
| <i>Directeur de thèse :</i> | André GHORAYEB | - | IM2NP, Aix-Marseille Université |

Remerciements

Je remercie d'abord le directeur de l'*Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence*, Monsieur Rachid BOUCHAKOUR, pour m'avoir accueilli dans son Institut, ainsi que Monsieur Olivier THOMAS, le directeur du Département Matériaux et Nanosciences de l'IM2NP.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur André GHORAYEB de m'avoir donné la chance de mener ces travaux sous son encadrement. Je remercie aussi Monsieur Anatoli STEPANOV, le responsable de l'équipe *Magnétisme* au sein de l'*Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence* (IM2NP), de m'avoir accueilli dans son groupe. Je les remercie surtout pour leurs conseils, d'avoir consacré de leur temps pendant la préparation de cette thèse et à la lecture de ce manuscrit et pour leurs qualités humaines.

Je remercie le Professeur Bruno GUIGLIARELLI d'avoir accepté d'être le président du Jury, ainsi que le Docteur Serge GAMBARELLI et le Docteur Michael KUZ'MIN d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie le Docteur Steffen SCHÄFER, membre de l'équipe *Théorie, Modélisation et Simulation* de l'IM2NP pour le programme informatique qui a servi au calcul des paramètres de raies d'absorption RSE.

Je remercie Monsieur Eric LE FUR et Monsieur Romain GAUTIER, de l'*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes*, qui ont préparé les échantillons de VOHPO et de KZnVPO et pour les données cristallographiques envoyées par Monsieur LE FUR, nécessaires pour la réalisation des figures des composés.

Je remercie Monsieur Jean-Christian TROMBE et Monsieur Jean GALY, du *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales* à Toulouse, qui ont préparé les échantillons de CsV₂O₅.

Je remercie Madame Le Professeur Rahma GUÉRIN d'avoir été ma tutrice durant mes trois années de monitorat, ainsi que les Docteurs Karine CASTELLANI, Voicu DOLOCAN, Gilles MICOLAU, Magali PUTERO, Sonia REGNIER et Anouk SIRI pour les séances de Travaux Pratiques qu'il m'ont octroyées durant mon monitorat.

Je remercie l'équipe Magnétisme de l'IM2NP, et en particulier le Docteur Adrien SAVOYANT pour ses explications sur les coefficients de Clebsch-Gordan. Je remercie, enfin, le personnel du Bureau d'administration de l'IM2NP pour leur disponibilité.

« For the truth of the conclusions of physical science, observation is the supreme Court of Appeal... Every item of physical knowledge must therefore be an assertion of what has been or would be the result of carrying out a specified observational procedure. »

Sir Arthur Eddington, *The Philosophy of Physical Science*
Astronome anglais (1882 - 1944)

À mes parents, frère et soeurs

Constantes Physiques dans le Système International

- Magnéton de Bohr $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$
- Constante de Boltzmann $k_B = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
- Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- Constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Conventions

Dans ce mémoire :

- la lettre N désignera le nombre total de spins $\frac{1}{2}$
- les valeurs des couplages d'échange J seront données avec la convention suivantes : un couplage de type antiferromagnétique correspondra à une valeur positive de J et un couplage de type ferromagnétique correspondra à une valeur négative de J . Cette convention est liée à l'écriture du Hamiltonien d'échange entre deux spins s_1 et s_2 : $J s_1 s_2$ (voir le chapitre 3 de ce mémoire pour plus de détails)

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Les chaînes de spins $\frac{1}{2}$ - Contexte expérimental | 3 |
| 1.1 La dimensionnalité des systèmes à gap de spin | 4 |
| 1.2 Les chaînes antiferromagnétiques alternées de spins 1/2 | 4 |
| 1.2.1 Description | 4 |
| 1.2.2 Exemples de chaînes de spins 1/2 et études expérimentales . . | 5 |
| 1.3 Les transitions de spin-Peierls | 15 |
| 1.3.1 Description | 15 |
| 1.3.2 Composés présentant des transitions de spin-Peierls et études expérimentales | 15 |
| 1.4 Conclusion | 17 |
| 2 CsV₂O₅, VO(HPO₄)·0.5H₂O et KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) : | |
| historique | 19 |
| 2.1 Le vanadate CsV ₂ O ₅ | 20 |
| 2.1.1 Découverte et Synthèses | 20 |
| 2.1.2 Cristallographie | 20 |
| 2.1.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de CsV ₂ O ₅ . . | 24 |
| 2.2 Le vanado-phosphate VO(HPO ₄)·0.5H ₂ O | 30 |
| 2.2.1 Découverte et Synthèses | 30 |
| 2.2.2 Cristallographie | 31 |
| 2.2.3 Précédentes études des propriétés de VOHPO | 34 |
| 2.3 Le vanado-phosphate KZn(H ₂ O)(VO) ₂ (PO ₄) ₂ (H ₂ PO ₄) | 40 |
| 2.3.1 Découverte et Synthèse | 40 |
| 2.3.2 Cristallographie | 41 |
| 2.3.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de KZnVPO . | 43 |
| 2.4 Conclusion | 45 |
| 3 La résonance de spin électronique (RSE) - Description de la tech- | |
| nique expérimentale et contexte théorique | 47 |
| 3.1 La Résonance de Spin Electronique (R.S.E.) | 49 |
| 3.1.1 Origines du magnétisme - Résonance magnétique - Conditions de résonance | 49 |
| 3.1.2 Le dispositif expérimental | 51 |
| 3.2 Les interactions magnétiques entre particules et leurs effets | 59 |
| 3.2.1 Les interactions Zeeman | 59 |
| 3.2.2 Les interactions d'échange | 60 |
| 3.2.3 Les interactions dipolaires magnétiques | 63 |
| 3.2.4 Les interactions de structure fine | 65 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.3 | Contexte théorique de la résonance magnétique dans les chaînes de spins | 69 |
| 3.3.1 | Approche quantique de la résonance magnétique - susceptibilité dynamique | 70 |
| 3.3.2 | Cas d'un système de spins en l'absence de toutes anisotropies | 71 |
| 3.3.3 | Traitement du système en présence d'une faible anisotropie | 72 |
| 3.4 | Calcul numérique des paramètres de raie d'absorption | 76 |
| 3.4.1 | Paramètres de raie d'absorption - Représentation de Lehmann | 76 |
| 3.4.2 | Exemple simple de deux spins $\frac{1}{2}$ avec un échange isotrope J et une anisotropie d'échange I | 77 |
| 3.4.3 | La méthode des moments | 82 |
| 3.4.4 | Utilisation de la méthode numérique dans les précédentes études des systèmes magnétiques unidimensionnels | 84 |
| 3.5 | Conclusion | 88 |
| 4 | CsV₂O₅, VOHPO et KZnVPO : les résultats expérimentaux de la spectroscopie RSE | 89 |
| 4.1 | Paramètres expérimentaux et nomenclatures | 90 |
| 4.1.1 | Les échantillons | 90 |
| 4.1.2 | Les conditions d'expérience | 90 |
| 4.2 | Études à température ambiante : facteur g et axes magnétiques | 90 |
| 4.2.1 | Forme des spectres de résonance à température ambiante | 91 |
| 4.2.2 | Détermination du facteur g et des axes magnétiques | 92 |
| 4.3 | Études en fonction de la température | 94 |
| 4.3.1 | Formes des spectres de résonance en dessous de 300 K | 94 |
| 4.3.2 | La susceptibilité statique | 102 |
| 4.3.3 | La largeur de raie | 113 |
| 4.4 | Étude de la largeur de raie en fonction de l'angle | 114 |
| 4.4.1 | Variation angulaire de la largeur de raie à hautes températures | 114 |
| 4.4.2 | Variation angulaire de l'écart δB à basses températures | 115 |
| 4.5 | Conclusion | 117 |
| 5 | CsV₂O₅, VOHPO et KZnVPO : le calcul numérique des paramètres d'absorption | 119 |
| 5.1 | Les modèles étudiés et les raies d'absorption | 120 |
| 5.1.1 | Les modèles étudiés | 120 |
| 5.1.2 | Les raies d'absorption | 123 |
| 5.2 | Profils de variation de la largeur des raies d'absorption | 129 |
| 5.3 | Conclusion | 133 |
| | Conclusion générale et perspectives | 135 |
| | ANNEXES | 137 |
| A | De la théorie de la réponse linéaire à la représentation de Lehmann | 139 |

| | | |
|----------|--|------------|
| B | Algorithme du programme de calcul des paramètres de raie d'absorption | 143 |
| C | Distribution Gaussienne - Distribution Lorentzienne | 145 |
| | C.1 Distribution Gaussienne | 145 |
| | C.2 Distribution Lorentzienne | 145 |
| | Bibliographie | 147 |

Introduction

Dans la course actuelle vers la miniaturisation des dispositifs électroniques, tels que ceux qui servent, par exemple, au stockage de l'information, l'un des enjeux est de pouvoir concentrer l'information sur des volumes de plus en plus petits. Quand les dimensions de ces volumes deviennent de l'ordre de quelques nanomètres, alors le nombre d'atomes compris dans ces volumes devient un nombre fini, par comparaison au très grand nombre d'atomes compris dans un volume macroscopique. Or, le comportement physique d'un objet macroscopique a déjà été étudié depuis bien longtemps et est bien compris. Par contre, le comportement d'un objet qui a une taille finie est complètement différent, à cause des effets quantiques qui entrent en jeu. Pour de tels objets, le comportement physique est encore loin d'être complètement compris. Dans le but de mieux comprendre le comportement de tels objets, l'une des façons est d'étudier des systèmes qui comportent un arrangement régulier d'amas d'atomes, ces amas étant faiblement couplés entre eux : ce sont les systèmes de basse dimensionnalité. Un autre intérêt de ces systèmes est que les amas de spins couplés antiferromagnétiquement peuvent servir de *qubits* pour des applications dans le domaine de l'informatique quantique [1].

Grâce aux avancées que les systèmes de basse dimensionnalité peuvent apporter à la spintronique [1] et à la physique théorique, les physiciens et les chimistes se sont mis à les étudier à partir des années 50. Ces recherches ont ouvert un domaine de la physique qui est le *magnétisme moléculaire* [2]. Parmi les précurseurs de ce domaine de recherche nous pouvons citer B. Bleaney et K. D. Bowers qui, en 1952, ont étudié l'acétate de cuivre II [3]. Dans les années qui ont suivi, des études sur différents autres systèmes unidimensionnels tels que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cu-benzoate), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ (CPC), KCuF_3 , $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC), $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CMC), CsNiF_3 , CsNiCl_3 , CsCoCl_3 , et des systèmes bidimensionnels tels que $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2MF_4 (M=Mn, Ni, Co, Cu), MnTiO_3 , se sont multipliées grâce, aussi, aux avancées en chimie qui ont permis de synthétiser de nouvelles molécules magnétiques. Malgré ces multiples études, le comportement magnétique de la plupart de ces composés reste à comprendre, d'une part à cause des manifestations quantiques dans leurs propriétés magnétiques du fait de leur faible dimensionnalité, et d'autre part à cause de l'absence d'un modèle théorique efficace pour expliquer ce comportement. En particulier les mesures de Résonance de Spin Electronique effectuées sur ces composés, aussi bien à hautes températures qu'à basses températures, restent sans aucune explication théorique satisfaisante. En guise d'exemple, nous pouvons citer les trois composés CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ qui, d'après certaines études expérimentales, sont décrits comme des systèmes 0 D (dimères isolés) alors que dans d'autres études expérimentales ils sont décrits comme des systèmes unidimensionnels (chaînes

antiferromagnétiques alternées).

Dans ce contexte nous nous proposons d'étudier de manière approfondie les propriétés magnétiques des composés CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$, par Résonance de Spin Electronique (RSE), afin de trancher entre le modèle de dimères isolés et le modèle de chaînes antiferromagnétiques alternées. Pour présenter le travail que nous avons effectué, nous avons choisi d'organiser ce mémoire de la manière suivante :

- Au CHAPITRE 1, nous commencerons par décrire les différentes familles de systèmes magnétiques unidimensionnels, leurs caractéristiques, et décrire le contexte expérimental de leurs études magnétiques dans lequel s'inscrit cette thèse à travers certaines études expérimentales faites sur quelques exemples de composés unidimensionnels.

- Au CHAPITRE 2, nous exposerons l'historique des trois composés que nous nous sommes proposés d'étudier, leurs découvertes, leurs méthodes de synthèse, leur structure cristalline ainsi que les différentes études magnétiques qui ont été faites sur ces composés.

- Au CHAPITRE 3 nous exposerons le principe de la Résonance de Spin Electronique (RSE), quelques types d'interactions magnétiques rencontrées dans les matériaux magnétiques et les effets qu'elles peuvent avoir sur les spectres de résonance RSE ainsi que le contexte théorique de la résonance magnétique dans les systèmes unidimensionnels en exposant la théorie de Kubo et Tomita de la largeur de raie d'absorption et une méthode numérique de calcul des paramètres de raie d'absorption RSE.

- Au CHAPITRE 4 nous présenterons les résultats des études expérimentales par résonance de spin que nous avons faites sur CsV_2O_5 , $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

- Au CHAPITRE 5 nous présenterons les résultats des calculs numériques des paramètres de raie d'absorption ainsi que la variation thermique de la largeur de raie d'absorption obtenue avec la méthode numérique.

Après tous ces chapitres, le lecteur se rendra compte que nos travaux ont permis de montrer que les trois composés CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ se comportent plutôt comme des chaînes antiferromagnétiques alternées de spins $\frac{1}{2}$.

Nous finirons par présenter nos conclusions et les perspectives qu'ouvrent nos travaux.

Les chaînes de spins $\frac{1}{2}$ - Contexte expérimental

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | La dimensionnalité des systèmes à gap de spin | 4 |
| 1.2 | Les chaînes antiferromagnétiques alternées de spins 1/2 . . | 4 |
| 1.2.1 | Description | 4 |
| 1.2.2 | Exemples de chaînes de spins 1/2 et études expérimentales . | 5 |
| 1.3 | Les transitions de spin-Peierls | 15 |
| 1.3.1 | Description | 15 |
| 1.3.2 | Composés présentant des transitions de spin-Peierls et études expérimentales | 15 |
| 1.4 | Conclusion | 17 |

Ce chapitre a pour but de rapporter les différentes familles de systèmes magnétiques unidimensionnels qui sont composées de spins $\frac{1}{2}$ et leurs caractéristiques. Ce sera l'occasion de décrire aussi le contexte expérimental des études du magnétisme de ces composés afin de mieux comprendre les motivations de nos études.

1.1 La dimensionnalité des systèmes à gap de spin

$$J_1 \sim J_2 \sim J_3 \Rightarrow 3D$$

$$J_1 \sim J_2 \gg J_3 \Rightarrow 2D$$

$$J_1 \gg J_2 \sim J_3 \Rightarrow 1D$$

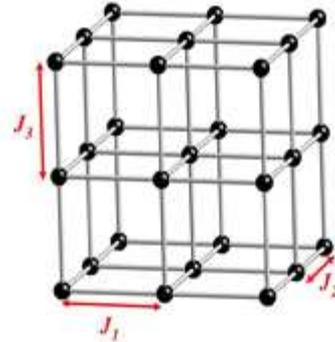


FIGURE 1.1 – Les interactions d'échange J_1 , J_2 et J_3 suivant trois directions de l'espace, entre des ions métalliques (V^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ou Mn^{3+} ...) occupant les sites d'un réseau cristallin cubique simple.

Dans cette section nous allons expliquer la notion de dimensionnalité. Les matériaux magnétiques qui présentent un gap de spin sont souvent formés d'ions de transition (V^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ou Mn^{3+} ...) entourés par des ligands, l'ensemble occupant les sites d'un réseau cristallin. Ces ions de transition interagissent entre eux selon un phénomène d'échange [4] que nous détaillerons au CHAPITRE 3, et la valeur des interactions d'échange J_1 , J_2 et J_3 suivant les trois directions du réseau cristallin définit la *dimensionnalité* 3D, 2D ou 1D de ces composés [5] (voir FIGURE 1.1).

Parmi les systèmes 2D nous pouvons citer les composés Kagomé (m -MPYNN- BF_4 [6]) et parmi les systèmes unidimensionnels nous avons les chaînes antiferromagnétiques alternées de spins $\frac{1}{2}$, les chaînes de Haldane, les systèmes avec une transition de spin-Peierls etc... Il existe en plus des systèmes qui sont à la frontière entre 1D et 2D : ce sont les échelles de spins, comme par exemple $SrCu_2O_3$ [7]). Dans ce chapitre nous passerons en revue quelques systèmes unidimensionnels formés d'ions qui possèdent un spin $\frac{1}{2}$ en montrant en particulier les propriétés magnétiques de ces systèmes, ces propriétés étant étudiées par différentes techniques expérimentales telles que la spectroscopie par Résonance de Spin Electronique (voir CHAPITRE 3), la mesure de l'aimantation par SQUID, la spectroscopie par diffusion de neutrons etc ...

1.2 Les chaînes antiferromagnétiques alternées de spins $\frac{1}{2}$

1.2.1 Description

Les chaînes antiferromagnétiques alternées de spin $\frac{1}{2}$ sont des systèmes de dimension 1D dans lesquels il existe une forte interaction d'échange antiferromagné-

tique entre les ions de spin 1/2. Cette interaction d'échange de valeurs J_1 et J_2 est alternée comme illustré sur la FIGURE 1.2. Le rapport J_2/J_1 entre les constantes d'échange est souvent nommé α . Lorsque $J_2 = 0$ nous avons alors un ensemble de dimères isolés de spins- $\frac{1}{2}$ donnant un état fondamental singulet $S = 0$ et un état triplet $S = 1$ séparés par un gap d'énergie égal à l'échange J_1 (voir page 60 pour plus de détails). Nous verrons dans cette partie qu'il n'est souvent pas facile de trancher entre un modèle de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ et un modèle de chaînes antiferromagnétiques alternées.

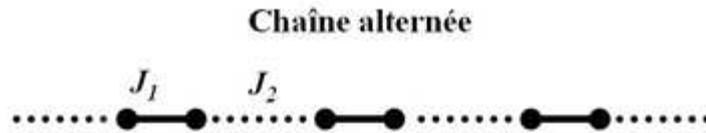


FIGURE 1.2 – Schéma d'une chaîne alternée.

1.2.2 Exemples de chaînes de spins 1/2 et études expérimentales

Il existe beaucoup de composés appartenant au modèle de chaînes antiferromagnétiques de spins 1/2. Ce sont en général des oxydes de cuivre (des cuprates) ou de vanadium (des vanadates). Parmi les chaînes de spins qui ont intéressé les chercheurs ces dernières années nous pouvons citer, par ordre chronologique des plus anciennes études aux plus récentes entre 1998 et 2012, $\text{Ca}_{0,85}\text{CuO}_2$ [8], dichloro(2,5-dithiahexane)cuivre(II) [9], $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [10], $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [11], LiCuVO_4 [12], $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ [13], CuTe_2O_5 [14], $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [15], δ -(EDT-TTF-CONMe₂)₂X (X = AsF₆, Br) [16], α - $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7$ [17], CuSe_2O_5 [18]. Pour rendre compte du contexte expérimental dans lequel s'inscrit cette thèse nous allons rapporter dans la suite de cette section les études expérimentales des propriétés magnétiques de trois de ces composés : $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ et CuTe_2O_5 .

1.2.2.1 Le composé $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$

- **Sa structure cristalline**

La structure cristallographique de $\text{BaCu}_2\text{V}_2\text{O}_8$ est similaire à celle de $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Il cristallise dans le système tétragonal (ou quadratique) avec le groupe d'espace $I - 42d$ et les dimensions $a = 12,774 \text{ \AA}$, $c = 8,148 \text{ \AA}$ et $Z = 8$ [19]. Il est formé de paires de carrés CuO_4 partageant une arête commune (voir FIGURE 1.3) et la plus courte distance Cu-Cu vaut $3,18 \text{ \AA}$ [20] : il s'agit de la distance entre les ions cuivre Cu^{2+} ($3d^9$; $S = \frac{1}{2}$) d'une même paire de carrés CuO_4 . Les paires de carrés CuO_4 sont reliées entre elles par des tétraèdres VO_4 contenant des ions vanadium V^{5+} non magnétiques (voir FIGURE 1.3). L'ensemble forme ainsi une chaîne de spins $\frac{1}{2}$ portés par les ions Cu^{2+} .

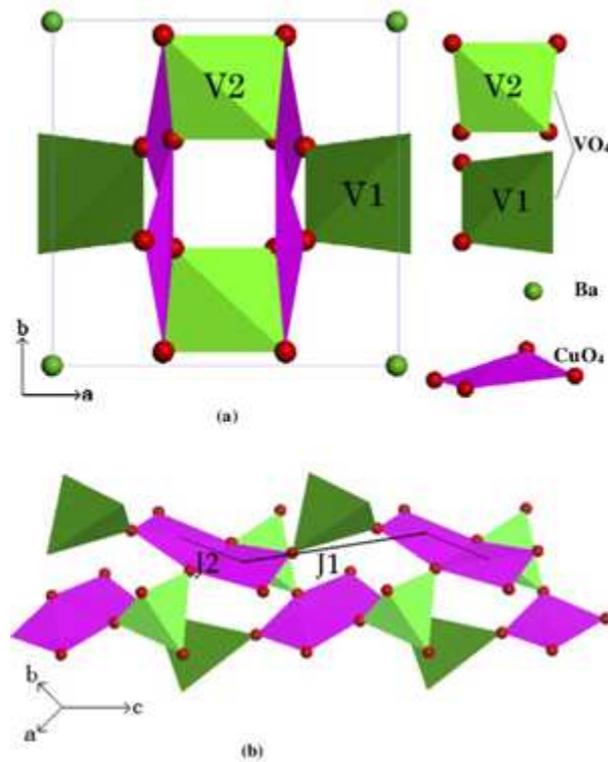


FIGURE 1.3 – Structure cristalline de $BaCu_2V_2O_8$ ($0,5a \times 0,5b \times 2,5c$). (a) Les ions V^{5+} ont deux sites cristallographiques V_1 et V_2 , correspondant aux tétraèdres VO_4 . (b) Deux valeurs d'interactions d'échange J_1 et J_2 : J_1 est l'échange entre deux ions cuivre Cu^{2+} séparés par un tétraèdre non magnétique VO_4 et J_2 est l'échange entre deux ions cuivre contenus dans une paire de carrés de CuO_4 . Source : article de Z. He *et al.* [11].

Du fait de la configuration spatiale entre les carrés CuO_4 et les octaèdres VO_4 , deux différentes valeurs d'échange entre les ions cuivre sont supposées : un échange J_1 via le chemin $Cu-O-V-O-Cu$ et un échange J_2 via $Cu-O-Cu$. Les chaînes sont assez éloignées pour pouvoir négliger l'échange entre ions cuivre se trouvant sur deux chaînes consécutives. Toutes ces hypothèses ont été confirmées par les mesures expérimentales faites par Z. He *et al.* [11].

• Ses propriétés magnétiques

La courbe de susceptibilité magnétique de $BaCu_2V_2O_8$ est montrée sur la FIGURE 1.4 entre 2 K et 900 K. Cette courbe est obtenue par mesure SQUID à 1 Tesla d'abord entre 2 K et 400 K (MPMS5S, Quantum Design) puis entre 400 K et 900 K (MB-2, Shimadzu). Cette courbe de susceptibilité présente un maximum à 280 K et puis diminue lorsque la température diminue. En dessous de 60 K elle augmente. Ce profil de courbe de susceptibilité est une signature des chaînes antiferromagnétiques présentes dans le composé.

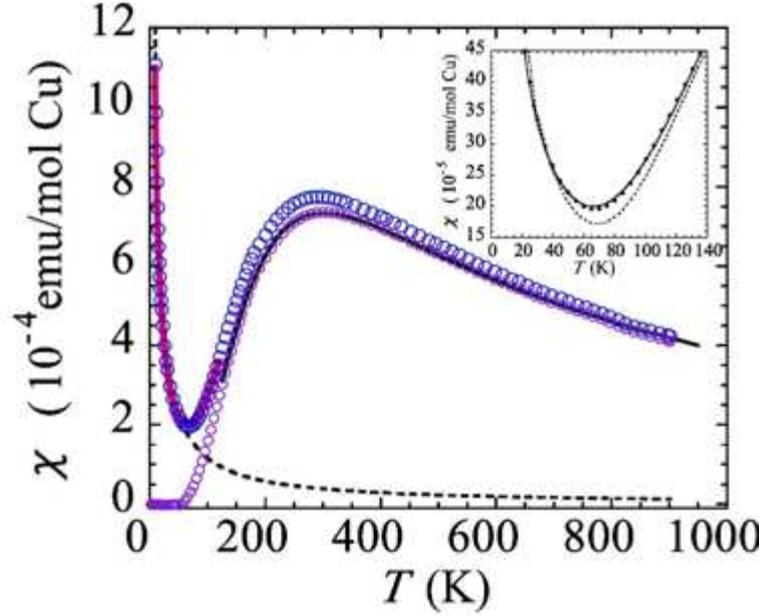


FIGURE 1.4 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $BaCu_2V_2O_8$ entre 900 K et 2 K. Les gros cercles vides sont les données brutes, les petits cercles vides sont les valeurs obtenues après avoir enlevé le terme de Curie. La ligne continue et épaisse représente l'ajustement théorique avec $\chi(T) = \chi_0 + \chi_{CW}(T) + \chi_{spin}(T)$ en dessous de 120 K. La ligne continue et fine représente l'ajustement avec l'expression théorique de la susceptibilité donnée par Hatfield [21] au-dessus de 120 K. La courbe en pointillés représente le terme de Curie. Le modèle de dimères isolés et le modèle de chaînes sont comparés en encadré : la courbe en pointillés représente les dimères isolés et la courbe continue représente le modèle de chaînes. Source : article de Z. He et al. [11].

En dessous de 120 K la courbe de susceptibilité est comparée à l'expression suivante [11] :

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{CW}(T) + \chi_{spin}(T) , \quad (1.1)$$

où χ_0 est une constante, indépendante de la température, $\chi_{CW}(T) = C/(T - \theta)$ est la susceptibilité magnétique de Curie-Weiss qui décrit la courbure observée en dessous de 60 K, et $\chi_{spin}(T) = aT^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$ est la susceptibilité théorique d'une chaîne de spin possédant un gap fini Δ [22]. Les paramètres obtenus à partir de l'ajustement sont $\chi_0 = -8,31 \times 10^{-5}$ emu/mol Cu, $\theta = -0,25$ K, $C = 1,08 \times 10^{-2}$ emu K/mol Cu, $a = 3,39 \times 10^{-2}$, et $\Delta \approx 230$ K. Cette valeur du gap Δ fait partie des plus grands gaps trouvés sur des chaînes de spins $\frac{1}{2}$.

La courbe de susceptibilité $\chi_{spin}(T)$ du composé pur, qui est obtenue après avoir enlevé les termes χ_0 et de Curie-Weiss, tend vers zéro lorsque la température descend vers 2 K. Ce comportement à très basses températures révèle la présence d'un gap avec un niveau fondamental singulet $S=0$. Et en plus le comportement à hautes

températures (au dessus de 120 K) est décrit par la susceptibilité théorique d'une chaîne alternée de spins 1/2, donnée par Hatfield [21, 23] :

$$\chi_{spin}(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{0,25 - 0,08\chi + 0,004\chi^2}{1 + 0,39\chi - 0,006\chi^2 + 0,49\chi^3} \quad (1.2)$$

où $\chi = |J_1|/k_B T$ (nous reparlerons de cette formule de Hatfield en détail dans le CHAPITRE 3, à la page 62). Les valeurs obtenues sont $J_1=260$ K et $\alpha=J_2/J_1=0,2^1$, et $g = 2,22$ pour $T \geq 0,465J_1$. Le gap Δ peut encore être déduit de cette étude à hautes températures sachant qu'il est relié à l'échange J_1 par l'expression $\Delta = J_1(1 - \alpha)^{3/4}(1 + \alpha)^{1/4}$ dans le cas d'une chaîne alternée [24]. Le gap obtenu avec l'étude à hautes températures, $\Delta=230$ K, est en accord avec celui obtenu précédemment.

1.2.2.2 Le composé $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$

• Sa structure cristalline

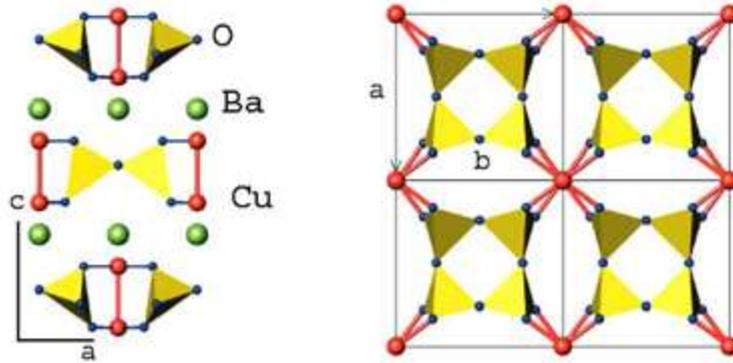


FIGURE 1.5 – Schéma de la structure cristalline de $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ à température ambiante, composée de tétraèdres SiO_4 (les atomes de silicium Si sont au centre des tétraèdres), de carrés distordus CuO_4 , et d'atomes Ba (Baryum). Les ions Cu^{2+} dans les couches $\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ forment un système 2D de dimères faiblement couplés. Source : article de S. A. Zvyagin et al. [13].

Comme le composé précédent, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ cristallise dans le système tétragonal (ou quadratique) mais avec le groupe d'espace $I\bar{4}m2$ et les dimensions $a = 7,042$ Å, $c = 11,133$ Å et $Z = 4$ [25]. Les ions Cu^{2+} contenus dans ce composé sont arrangés sous forme de couches perpendiculaires à l'axe c (voir FIGURE 1.5). La plus petite distance entre couches consécutives est $2,743$ Å : on peut parler de bi-couches dans le cas de $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ et les ions cuivres qui sont dans ces couches adjacentes forment des dimères magnétiques avec un couplage d'échange J_1 . La distance entre ces dimères est $7,042$ Å et entre les bi-couches se trouvent des atomes de Baryum (Ba) (voir FIGURE 1.5). Dans le cas de $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ le couplage J_2 entre les dimères est de type

1. Dans l'expression originale de la fonction χ_{spin} donnée par Hatfield, les coefficients qui sont devant le paramètre χ dans l'EQUATION 1.2, sont fonctions du paramètre α .

2D mais il est faible : les valeurs des couplages trouvées par diffusion de neutrons sont 2,2 K pour J_2 et 51 K pour J_1 à une température de 3,5 K [26].

- Ses propriétés magnétiques

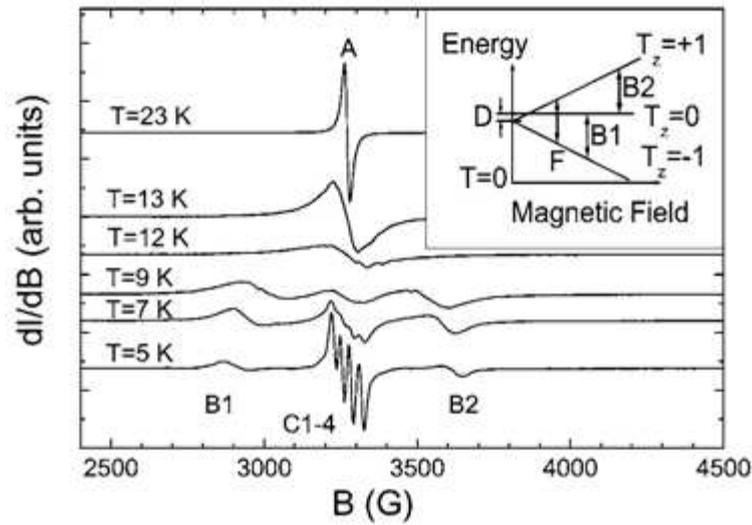


FIGURE 1.6 – Evolution des spectres de résonance RSE de $BaCuSi_2O_6$ à basses températures. Le champ magnétique est suivant l'axe a . Les courbes de résonance à basses températures sont amplifiées. Les résonances A, B1 et B2 correspondent aux transitions dans le triplet (voir encadré). Les résonances hyperfines C1-4 sont dues aux ions isolés Cu^{2+} (impuretés). La résonance F (voir encadré) est en dehors des courbes de résonance. En encadré nous avons les niveaux d'énergie du triplet formé par un dimère de spins $\frac{1}{2}$ avec un couplage de structure fine D. Source : article de S. A. Zvyagin et al. [13].

Le composé $BaCuSi_2O_6$ a été étudié en 2006 par S. A. Zvyagin *et al.* [13] par spectroscopie RSE dans la bande X entre la température ambiante et 4 K. Les courbes de résonance obtenues en dessous de 23 K sont représentées sur la FIGURE 1.6. Ces courbes de résonance sont riches en informations :

- En dessous de 9 K nous observons quatre raies de résonance nommées C1-4 sur la FIGURE 1.6. Ces raies de résonance sont dues aux interactions hyperfines dues au spin nucléaire $I = 3/2$ des ions cuivre isolés (les impuretés). Ces raies de résonance n'ont donc rien à voir avec le composé pur.
- Au dessus de 12 K, nous observons une raie de résonance nommée A. Cette raie de résonance est décrite par la dérivée d'une Lorentzienne à très hautes températures.
- En dessous de 12 K nous observons sur la FIGURE 1.6 que l'unique raie observée au dessus de 12 K se subdivise en deux raies de résonance nommées B1 et B2. Cet éclatement de la raie de résonance est dû à la présence d'interactions de

- structure fine, des interactions anisotropes. Les effets de la structure fine sur l'état triplet sont montrés en encadré sur la FIGURE 1.6. Ces effets seront expliqués plus en détail au CHAPITRE 3.
- Enfin, une autre raie de résonance, que l'on ne voit pas sur la FIGURE 1.6, mais qui est montrée sur la FIGURE 1.7, est celle qui se produit à la moitié du champ de résonance principal (*half-field resonance*). Elle est nommée F sur la FIGURE 1.7 et les transitions correspondantes sont montrées en encadré sur la FIGURE 1.6 : ce sont des transitions entre les états $T_z=-1$ et $T_z=+1$ du niveau $S=1$ et ces transitions sont normalement interdites dans la spectroscopie RSE mais deviennent possibles lorsque les états propres sont mélangés [27] (nous en reparlerons plus en détail au CHAPITRE 3).

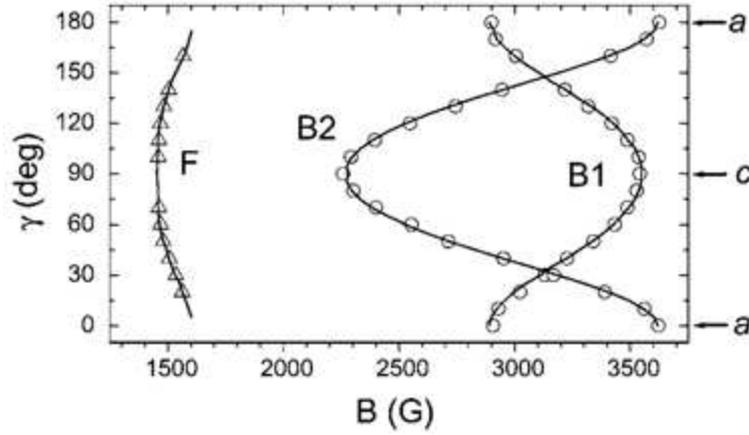


FIGURE 1.7 – Variation angulaire du champ de résonance RSE dans $BaCuSi_2O_6$ et dans le plan (a,c) à 6 Kelvin. γ est l'angle entre le champ appliqué et l'axe a . Les triangles et les cercles sont les données expérimentales et les lignes représentent la théorie (voir texte). Source : article de S. A. Zvyagin *et al.* [13].

La constante de structure fine D est obtenue en comparant les variations angulaires des positions des résonances B1 et B2 avec l'expression suivante [13] :

$$B = B_0 \pm \frac{1}{2} \frac{D}{g\mu_B} \left(3 \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right) , \quad (1.3)$$

où $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta$ (voir CHAPITRE 3 pour plus de détails). Les valeurs obtenues sont $D = 0,1$ K [13], $g_{\parallel} = 2,31$ et $g_{\perp} = 2,05$. L'équation 1.3 est issue des études faites par Baranowski *et al.* [28] sur les positions précises des résonances B1 et B2 dans le cas où le facteur g est anisotrope.

Sur la FIGURE 1.8 sont représentées les variations angulaires du facteur g et de la largeur de raie pic à pic ΔB dans les plans cristallographiques (a,b) et (a,c) à température ambiante. Les deux paramètres ne varient pas dans le plan (a,b) . Dans le plan (a,c) la largeur de raie suit l'expression suivante :

$$\Delta B / \Delta B_{\perp} = 1 + C \cos^2 \alpha \quad , \quad (1.4)$$

où α est l'angle entre le champ appliqué et l'axe cristallographique c . La valeur de C obtenue est 0,55.

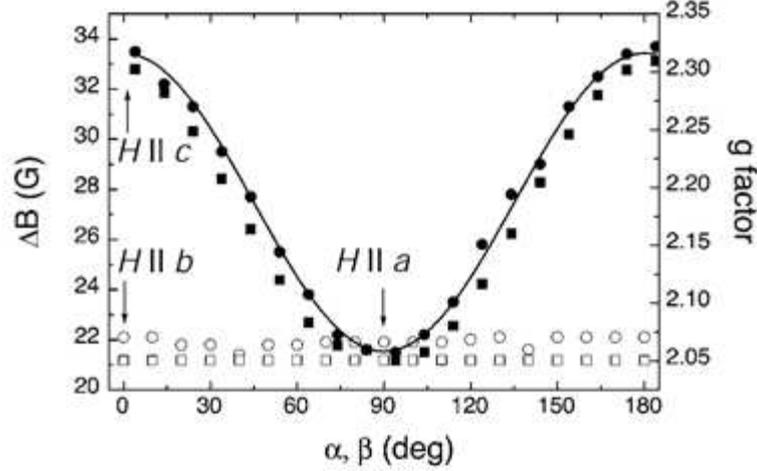


FIGURE 1.8 – Variation angulaire du facteur g à température ambiante et la largeur pic à pic, ΔB , des raies de résonance RSE dans le plan (a,c) pour le composé $BaCuSi_2O_6$ (respectivement, carrés et cercles remplis), et dans le plan (a,b) (respectivement, carrés et cercles vides). La courbe continue est un ajustement de la largeur de raie dans le plan (a,c) avec la théorie (voir texte). Source : article de S. A. Zvyagin et al. [13].

Les variations thermiques de l'intensité RPE I absorbée et de la largeur de raie sont représentées sur la FIGURE 1.9. Comme pour les composés précédents nous observons que l'intensité I tend encore vers zéro à très basses températures. Dans le cas de $BaCuSi_2O_6$, comme les interactions inter-dimères sont très faibles, l'intensité RPE absorbée est comparée à celle d'un ensemble de dimères isolés de spins 1/2 qui possèdent un gap Δ entre l'état fondamental singulet et l'état triplet :

$$I(T) \sim \frac{\exp[(-\Delta + g\mu_B B)/k_B T] - \exp[(-\Delta - g\mu_B B)/k_B T]}{Z} \quad , \quad (1.5)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzmann, Z est la fonction de partition. La valeur de Δ trouvée est 53 K et elle est en accord avec celle trouvée par diffusion de neutrons [26].

Sur la FIGURE 1.9 nous observons qu'à hautes températures la largeur de raie est rétrécie alors qu'elle augmente en dessous de 30 K.

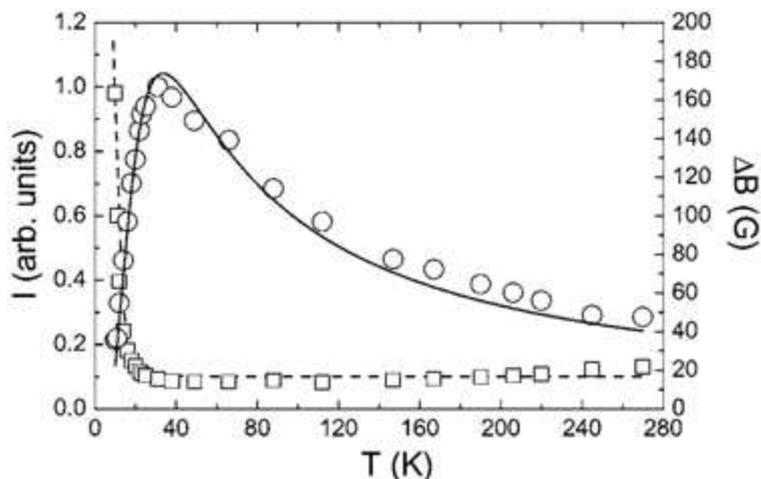


FIGURE 1.9 – Variation thermique de l'intensité RSE, I (cercles), et de la largeur pic à pic ΔB (carrés), avec un champ H parallèle à l'axe a au dessus de 10 K. La courbe continue est un ajustement avec un modèle de dimères isolés possédant un gap $\Delta=53$ Kelvin. Source : article de S. A. Zvyagin et al. [13].

1.2.2.3 Le composé CuTe_2O_5

- Sa structure cristalline

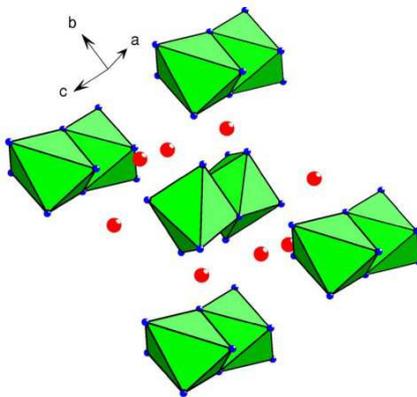


FIGURE 1.10 – Structure cristalline de CuTe_2O_5 (groupe d'espace $P21/c$). Les dimères structuraux Cu_2O_{10} (octaèdres à arête commune) sont séparés par les ions Te (sphères rouges). Source : article de K. Hanke et al. [20].

Comme exemple de chaîne antiferromagnétique alternée de spins $1/2$ nous pouvons citer CuTe_2O_5 [14]. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P21/c$ et les dimensions $a = 6,871 \text{ \AA}$, $b = 9,322 \text{ \AA}$, $c = 7,602 \text{ \AA}$ et $\beta = 109,8^\circ$. Il est formé de paires d'octaèdres CuO_6 partageant une arête commune (voir FIGURE 1.10) et la plus courte distance Cu-Cu vaut $3,18 \text{ \AA}$ [20] : il s'agit de la distance entre les ions cuivre Cu^{2+} ($3d^9$) d'une même paire d'octaèdres.

- Ses propriétés magnétiques

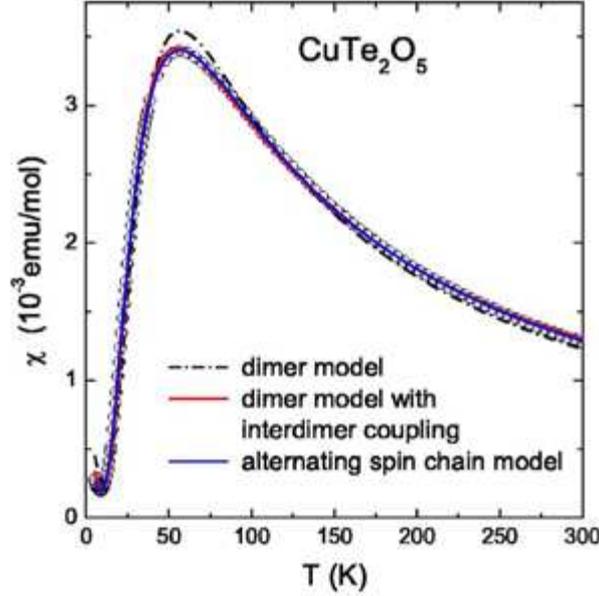


FIGURE 1.11 – Variation thermique de la susceptibilité de CuTe_2O_5 obtenue par SQUID. Le modèle de chaîne décrit le mieux la susceptibilité. Source : article de J. Deisenhofer *et al.* [14].

Du fait de la présence de paires d'octaèdres dans CuTe_2O_5 , que l'on considère comme des dimères structuraux, les propriétés magnétiques de ce composé ont d'abord été comparées à celles d'un ensemble de dimères magnétiques de spins 1/2. Mais plus récemment, en 2006, les travaux de J. Deisenhofer *et al.* [14] ont permis de montrer que ce composé est plus proche d'un ensemble de chaînes antiferromagnétiques alternées de spins 1/2. Ils ont mesuré la susceptibilité expérimentale par SQUID et ont observé (voir FIGURE 1.11) que le modèle de dimères couplés² et le modèle de chaînes antiferromagnétiques alternées coïncident le mieux avec la susceptibilité expérimentale obtenue par SQUID. La susceptibilité théorique du modèle de dimères couplés est une modification de celle du modèle de dimères isolés,

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T [3 + \exp(\frac{J_1}{k_B T}) + \frac{J_2}{k_B T}]}, \quad (1.6)$$

alors que celle d'une chaîne antiferromagnétique alternée de spins 1/2 est souvent étudiée avec la formule de Hatfield [21],

$$\chi_{\text{Hatfield}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3}, \quad (1.7)$$

2. Ce modèle de dimères couplés peut aussi être vu schématiquement comme une chaîne de spins. Dans l'article de J. Deisenhofer *et al.* [14] la différence entre ces deux modèles réside dans l'expression théorique de leur susceptibilité statique.

où $x = k_B T / |J_1|$, N est le nombre de spins et A, B, \dots, F sont des polynômes de $\alpha = J_2 / J_1$ dont les expressions sont obtenues empiriquement sur un anneau comportant $N = 10$ spins $S = 1/2$ [29] (nous reparlerons de cette formule de Hatfield en détail dans le CHAPITRE 3, à la page 62).

L'étude de la susceptibilité statique de CuTe_2O_5 a donné $J_1 = 93,3$ K (couplage antiferromagnétique) et $J_2 = 40,7$ K pour le modèle de chaîne et $J_1 = 88,9$ K et $J_2 = 91,4$ K pour le modèle de dimères couplés. Les résultats du modèle de dimères couplés sont à interpréter avec prudence. En effet en 1995 Sesako *et al.* [30] ont montré que dans le cas $J_2 / J_1 \sim 1$, le modèle de dimères couplés ne permet pas d'estimer J_2 .

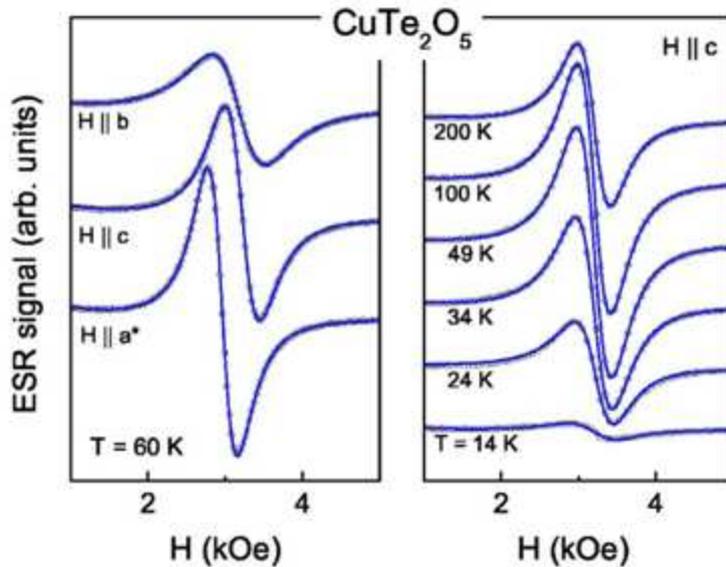


FIGURE 1.12 – Courbes de résonance de spin électronique de CuTe_2O_5 à 60 K suivant les trois directions cristallographiques (à gauche) et à différentes températures suivant l'axe c (à droite). L'axe a^* est perpendiculaire au plan (b,c) . Source : article de J. Deisenhofer *et al.* [14].

Les courbes de résonance de spin électronique obtenues dans la bande X (9,4 GHz) sont représentées sur la FIGURE 1.12. Ces courbes sont décrites par des dérivées de Lorentziennes rétrécies à hautes températures (au dessus de 50 K) à cause des interactions d'échange, et elles sont centrées autour du champ de résonance H_r qui ne varie pas au dessus de 20 K [14]. Les valeurs du facteur g déduites des positions de la résonance suivant les axes cristallographiques a^* , b et c sont $g_{a^*} = 2,27$, $g_b = 2,11$ et $g_c = 2,10$. Ces valeurs sont supérieures à celle attendues, $g=2$, pour un électron isolé mais elles sont en accord avec celles prédites pour un ion possédant une configuration électronique $3d^9$ et dans un octaèdre distordu constitué par des

3. L'axe a^* est perpendiculaire au plan (b,c)

atomes d'oxygène, subissant ainsi les effets du champ cristallin [27].

1.3 Les transitions de spin-Peierls

1.3.1 Description

La transition de spin-Peierls est observée dans certains matériaux antiferromagnétiques quasi-unidimensionnels qui subissent une déformation de leur structure cristalline à une température notée T_{SP} . En dessous de cette température notée T_{SP} , une distorsion du réseau cristallin apparaît, tandis qu'un gap $\Delta(T)$ se développe dans les niveaux d'énergie du système [31] : c'est la température de transition. A basse température, la susceptibilité magnétique de spin tend vers zéro comme $e^{-\Delta(T)/T}$.

1.3.2 Composés présentant des transitions de spin-Peierls et études expérimentales

Contrairement aux chaînes antiferromagnétiques alternées de spins, il n'existe pas beaucoup de composés présentant des transitions de spin-Peierls. Parmi les plus connus nous pouvons citer CuGeO_3 [32, 33, 34], $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ [35], $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ [36], TiPO_4 [37] et TiOX ($X = \text{Cl}$ ou Br) [38, 39].

1.3.2.1 Le composé CuGeO_3

Le composé CuGeO_3 cristallise dans le système orthorhombique [40]. Les ions cuivre Cu^{2+} sont équivalents à température ambiante et les ions cuivre plus proches voisins sont alignés suivant l'axe c et ils sont couplés à travers les ions O^{2-} . Cette configuration spatiale entre les ions cuivre à hautes températures permet de supposer que le composé CuGeO_3 est formé de chaînes antiferromagnétiques uniformes suivant l'axe c .

Lorsque la température diminue en dessous de 14 K, Hirota *et al.* ont trouvé que le composé CuGeO_3 subit un changement de phase cristallographique : les atomes de cuivre et d'oxygène subissent un déplacement comme illustré sur la FIGURE 1.13. Les ions cuivre forment ainsi des dimères structuraux et modifient en même temps les propriétés magnétiques du composé : on passe d'une chaîne antiferromagnétique uniforme à un ensemble de dimères couplés. Ce changement au niveau des propriétés cristallographiques du composé se voit sur la variation thermique de sa susceptibilité statique qui subit une décroissance brusque à $T_{SP} = 14$ K, la température de transition spin-Peierls. Cette courbe de susceptibilité est comparée au modèle de Bonner et Fisher qui, en 1964, ont estimé numériquement la susceptibilité d'une chaîne antiferromagnétique de spins $\frac{1}{2}$ avec $N = 11$ spins [41].

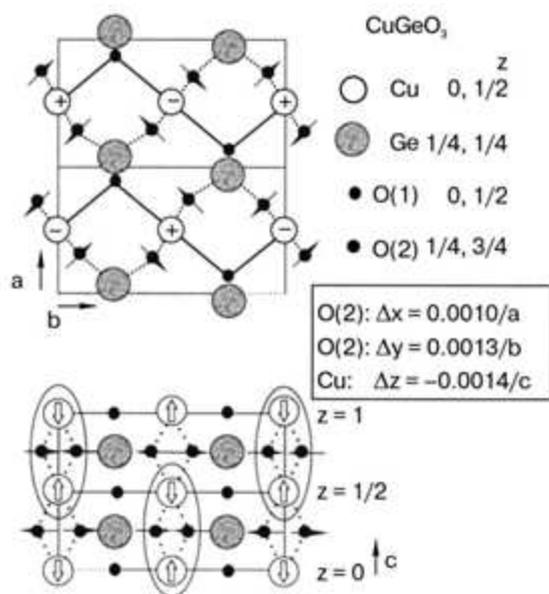


FIGURE 1.13 – Déplacements atomiques lors de la transition de spin-Peierls dans CuGeO_3 . Source : article de K. Hirota et al. [42]

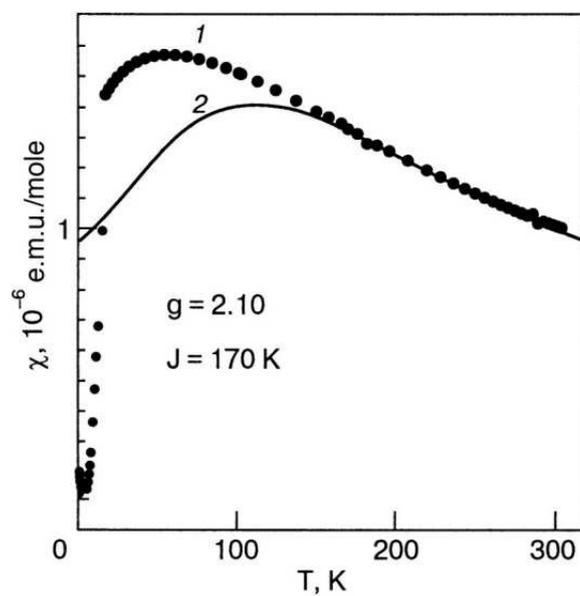


FIGURE 1.14 – (1) Variation thermique de la susceptibilité de CuGeO_3 . (2) Modèle de Bonner-Fisher [41]. Source : article de A. N. Vasil'ev et al. [31].

La variation thermique de la susceptibilité de CuGeO_3 est aussi étudiée plus en détail par M. Hase *et al.* [43] et leurs courbes de susceptibilité sont représentées sur la FIGURE 1.15. Ils ont trouvé une valeur du couplage égale à 88 Kelvin à hautes

températures pour la chaîne uniforme et en dessous de la température de transition spin-Peierls les valeurs obtenues pour la chaîne alternée sont $J = 103$ Kelvin et $\alpha=0,71$ [43].

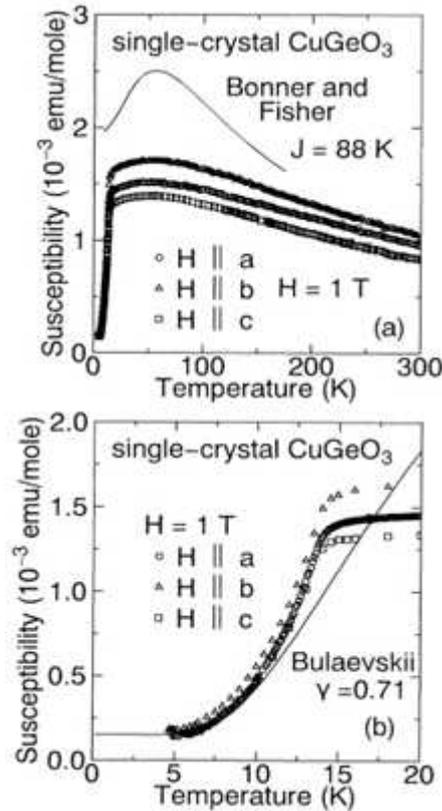


FIGURE 1.15 – Variation thermique de la susceptibilité de CuGeO_3 obtenue par SQUID à 1 Tesla : (a) entre 4,5 Kelvin et 300 Kelvin, la courbe continue est le modèle théorique de Bonner et Fisher (voir texte) avec un couple d'échange $J = 88$ Kelvin [41]; (b) en dessous de 20 K, la courbe continue est la susceptibilité théorique calculée par Bulaevskii [44, 45] pour une chaîne alternée avec $J = 103$ Kelvin et $\alpha = 0,71$. Source : article de M. Hase et al. [43].

1.4 Conclusion

Après les deux précédentes sections, nous pouvons affirmer que les chaînes antiferromagnétiques de spins 1/2 sont souvent reconnues grâce au profil de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Cette susceptibilité tend toujours vers zéro lorsque la température diminue vers zéro. A hautes températures les courbes de résonance sont rétrécies et elles ont un profil Lorentzien alors qu'elles s'élargissent à basses températures, et, des fois, nous assistons à l'apparition de deux raies de résonance à très basses températures dues aux interactions de structure fine. Nous remarquons aussi que la plupart des composés qui ont été étudiés

sont des oxydes de cuivre et il existe peu d'études poussées sur les vanadates. Nous nous sommes donc proposés d'étudier dans cette thèse un vanadate CsV_2O_5 et deux vanado-phosphates $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ dont nous exposerons les précédentes études au CHAPITRE suivant. Dans le CHAPITRE sur les chaînes de spins et le contexte expérimental, que nous venons de finir, nous avons parlé de certaines interactions magnétiques et leurs effets sur les courbes de résonance RSE. Ces différentes interactions et les effets produits seront expliqués en détail au CHAPITRE 3.

CsV₂O₅, VO(HPO₄)·0.5H₂O et KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) : historique

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Le vanadate CsV₂O₅ | 20 |
| 2.1.1 Découverte et Synthèses | 20 |
| 2.1.2 Cristallographie | 20 |
| 2.1.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de CsV ₂ O ₅ . . | 24 |
| 2.2 Le vanado-phosphate VO(HPO₄)·0.5H₂O | 30 |
| 2.2.1 Découverte et Synthèses | 30 |
| 2.2.2 Cristallographie | 31 |
| 2.2.3 Précédentes études des propriétés de VOHPO | 34 |
| 2.3 Le vanado-phosphate KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) . . . | 40 |
| 2.3.1 Découverte et Synthèse | 40 |
| 2.3.2 Cristallographie | 41 |
| 2.3.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de KZnVPO . | 43 |
| 2.4 Conclusion | 45 |

Ce CHAPITRE rapporte les précédentes études qui ont été faites sur les propriétés cristallographiques et magnétiques de CsV₂O₅, KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) et VO(HPO₄)·0.5H₂O. A travers ce chapitre nous allons montrer au lecteur qu'il reste beaucoup à comprendre en ce qui concerne le magnétisme de ces trois composés.

2.1 Le vanadate CsV_2O_5

2.1.1 Découverte et Synthèses

Le composé CsV_2O_5 a été synthétisé pour la première fois en 1970 par Reids et Watts [46] avec une électrolyse d'un mélange de vanadate de césium et de molybdate de césium. Cette électrolyse produisit deux composés dont l'un est un cristal monoclinique de couleur noire et de forme plate qui a été nommé CsV_2O_5 . Une année plus tard Mumme et Watts [47] trouvèrent le même composé avec l'électrolyse d'un mélange de 44 mole% de Cs_2O et 56 mole% de V_2O_5 et confirmèrent la formule CsV_2O_5 . Ils firent aussi une étude cristallographique plus poussée de ce composé. Ce composé a été aussi étudié par Fotief et Golofkin [48] en 1972 et par Volkov, Curat et Fotief [49] en 1974 qui trouvèrent une formule chimique de type $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Avant 1976 les résultats cristallographiques résultant de l'étude de CsV_2O_5 n'étaient pas précis et, plus particulièrement, la position des atomes d'oxygène n'était pas connue avec précision. En 1976, encouragés par l'étude des composés contenant des ions vanadium à valence mixte (V^{4+} et V^{5+}), Waltersson et Forslund [50] firent une étude cristallographique plus complète de CsV_2O_5 afin de connaître les positions des atomes d'oxygène avec une meilleure précision. Cette étude permit de comparer les longueurs des liaisons V-O dans CsV_2O_5 aux longueurs des liaisons V-O dans d'autres composés contenant des ions vanadium à valence mixte [51, 52]. Ce sont les résultats cristallographiques obtenus par Waltersson et Forslund qui sont utilisés jusqu'à maintenant.

Alors que le composé synthétisé par Mumme et Watts et par Reids et Watts [46, 47] est obtenu par électrolyse, celui synthétisé par Waltersson et Forslund [50] est obtenu en suivant la méthode décrite par Volkov *et al.* [49]. Cette méthode consiste à chauffer à 500°C , pendant un mois, un mélange de CsVO_3 , de V_2O_5 et de V_2O_3 dans les proportions 5 :1 :1 dans un tube de silice.

2.1.2 Cristallographie

2.1.2.1 Description du cristal

L'étude cristallographique de CsV_2O_5 la plus précise en ce moment est celle menée par Waltersson et Forslund en 1976 [50]. Elle est faite par diffraction aux rayons X avec un diffractomètre de type Guinier-Hägg ($\text{Cu } K\alpha_1$). Ils trouvèrent une cellule unité de dimensions différentes de celles trouvées par Mumme et Watts [47]. Waltersson et Forslund expliquèrent cette différence par une erreur commise auparavant sur l'interprétation des pics de diffraction par Mumme et Watts. Cette erreur d'interprétation se reflète aussi sur le *facteur de fiabilité* R^1 trouvé par Mumme et Watts qui est égal à 0,144 alors que celui trouvé par Waltersson et Forslund est 0,027.

1. Le *facteur de fiabilité* R ("reliability") permet de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée par rapport à la structure cristalline réelle. Quand il atteint une valeur suffisamment faible cela signifie que le modèle de maille est acceptable

Waltersson et Forslund ont remarqué aussi que les échantillons de CsV₂O₅ obtenus avec d'autres procédures expérimentales ne présentent pas d'autres pics de diffraction. Cette remarque leur a permis d'écarter les possibles variations de formules chimiques $Cs_xV_2O_5$ proposées par Volkov *et al.* [49].

La structure cristallographique trouvée [50] est de type monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ (N° 14) [53]. Les positions des atomes dans la maille unité sont indiquées dans la TABLE 2.1, et sont montrées sur les FIGURES 2.1 et 2.2.

| Atomes | x/a | y/b | z/c |
|-------------------------|---------|---------|---------|
| Cs | 0,61681 | 0,12548 | 0,22076 |
| V(1) (V ⁴⁺) | 0,88245 | 0,47744 | 0,16284 |
| V(2) (V ⁵⁺) | 0,12122 | 0,29496 | 0,48682 |
| O(1) | 0,11381 | 0,12791 | 0,18375 |
| O(2) | 0,33237 | 0,32060 | 0,41300 |
| O(3) | 0,67064 | 0,42575 | 0,11699 |
| O(4) | 0,94991 | 0,36486 | 0,35861 |
| O(5) | 0,06781 | 0,38510 | 0,02145 |

TABLE 2.1 – La structure cristalline de CsV₂O₅ : groupe d'espace $P2_1/c$ (N° 14). Dimensions cellule monoclinique : $a = 7,021 \text{ \AA}$ $b = 9,898 \text{ \AA}$ $c = 7,783 \text{ \AA}$ $\beta = 90,65^\circ$ Volume = $540,84 \text{ \AA}^3$. Densité = $3,87 \text{ g/cm}^3$ (mesurée) et $3,86 \text{ g/cm}^3$ (calculée). Contenu d'une cellule unité : 4 CsV₂O₅. Source : article de K. Waltersson et B. Forslund [50].

La projection du composé CsV₂O₅ sur le plan (100) est représentée sur la FIGURE 2.1. Sur cette figure nous remarquons que les atomes d'oxygène de CsV₂O₅ constituent les sommets de polyèdres : nous remarquons que chaque paire de pyramides à base carré a une arête commune aux deux pyramides et ces doublets de pyramides sont reliés entre eux par des tétraèdres. Les pyramides contiennent des ions vanadium V⁴⁺ (nommés V(1) dans la TABLE 2.1 et sur la FIGURE 2.1) et les tétraèdres contiennent des ions vanadium V⁵⁺ (nommés V(2) dans la TABLE 2.1 et sur la FIGURE 2.1). Le nom de doublets de pyramides à base carrée leur a été attribué par Waltersson et Forslund, qui ont préféré ce nom à celui utilisé par Mumme et Watts et étant le terme bi-pyramides distordues. Entre les couches de polyèdres, qui s'empilent suivant la direction de l'axe a , se trouvent les atomes de Césium, comme

le montre la FIGURE 2.2.

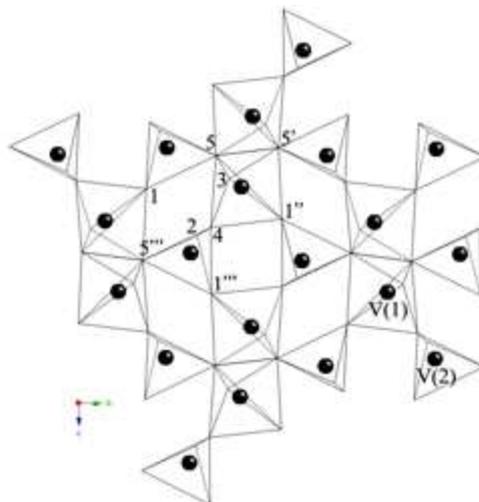


FIGURE 2.1 – Projection d'un plan de polyèdres V-O sur le plan (100), montrant les liaisons entre les paires de pyramides à base carrée (contenant les ions V^{4+}) et les tétraèdres (contenant les ions V^{5+}). Les numéros des atomes d'oxygène sont ceux indiqués dans la TABLE 2.1. Les codes de symétrie : (') $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (") $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (""') $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$. Source : article de K. Waltersson et B. Forslund [50].

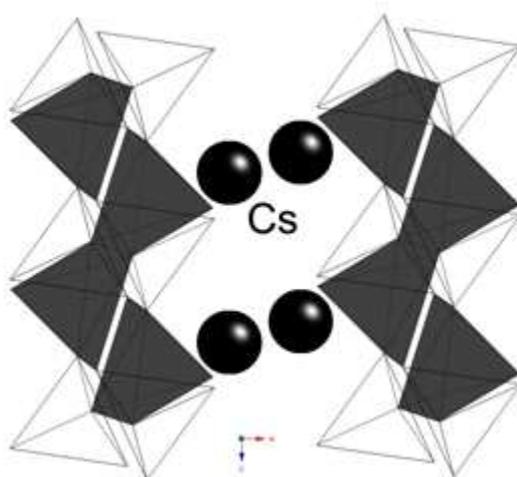


FIGURE 2.2 – Projection de CsV_2O_5 sur le plan (010) montrant les atomes de césium entre les couches de polyèdres V-O. Source : article de K. Waltersson et B. Forslund [50].

2.1.2.2 Les distances interatomiques

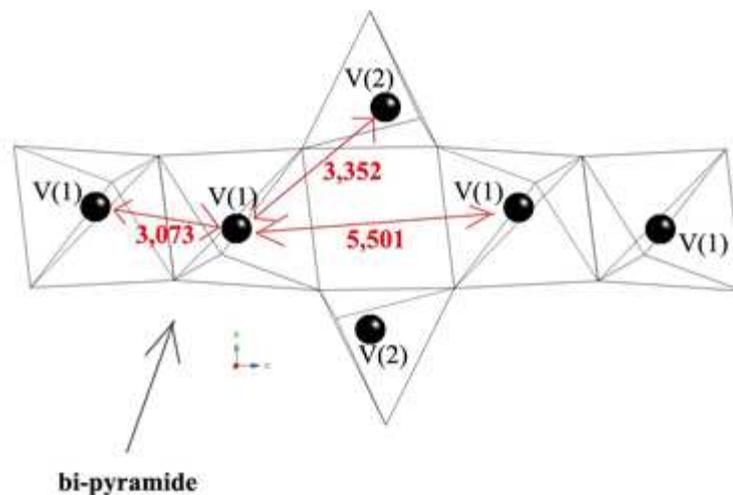


FIGURE 2.3 – Distances entre ions vanadium.

Dans la TABLE 2.2 nous avons les distances en Å entre les ions vanadium (V^{4+} ou V^{5+}) et les atomes d'oxygène voisins et les distances entre les ions vanadium voisins.

Nous allons nous intéresser maintenant aux ions V^{4+} (nommés V(1) dans la TABLE 2.2). La plus courte distance entre ions V^{4+} est 3,073 Å et c'est la distance entre les ions vanadium contenus dans le même *bi-pyramide* (nous utilisons le vocabulaire de Mumme et Watts ici). La distance entre ions V^{4+} contenus dans deux *bi-pyramides* successives est 5,501 Å (FIGURE 2.3).

| V(1) O_5 pyramide à base carrée | V(2) O_4 tétraèdre | Métal-Métal |
|--|-----------------------------|-----------------|
| V(1)-O(3) 1,609 | V(2)-O(2) 1,616 | V(1)-V(1) 3,073 |
| V(1)-O(1) 1,909 | V(2)-O(4) 1,701 | V(1)-V(2) 3,352 |
| V(1)-O(4) 1,942 | V(2)-O(1) 1,714 | |
| V(1)-O(5) 1,942 | V(2)-O(5) 1,842 | |
| V(1)-O(5) 2,010 | V(2)-O(1) 2,881 | |

TABLE 2.2 – Les distances interatomiques en Å entre les ions vanadium et les atomes d'oxygène voisins et les distances entre les ions vanadium. Source : article de K. Waltersson et B. Forslund [50].

2.1.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de CsV_2O_5

L'étude des propriétés magnétiques de CsV_2O_5 a été principalement menée par J. Mur et J. Darriet en 1985 [54], par M. Isobe et Y. Ueda en 1996 [55], par R. Valenti et T. Saha-Dasgupta en 2002 [56] et par A. Saúl et G. Radtke en 2011 [57]. Parallèlement d'autres études furent menées sur d'autres composés de la même famille que CsV_2O_5 mais ne possédant pas les mêmes propriétés cristallographiques et magnétiques. Ces composés sont AV_2O_5 ($A = \text{Li}$ et Na). Les deux premières équipes se sont intéressées plus principalement à des mesures expérimentales de la variation de la susceptibilité statique de CsV_2O_5 en fonction de la température, tandis que les deux dernières équipes ont mené des calculs *ab initio* en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (*Density Functional Theory* DFT). Mais toutes ces études avaient pour but unique d'estimer la valeur des interactions d'échange entre les ions vanadium V^{4+} .

2.1.3.1 Etudes expérimentales

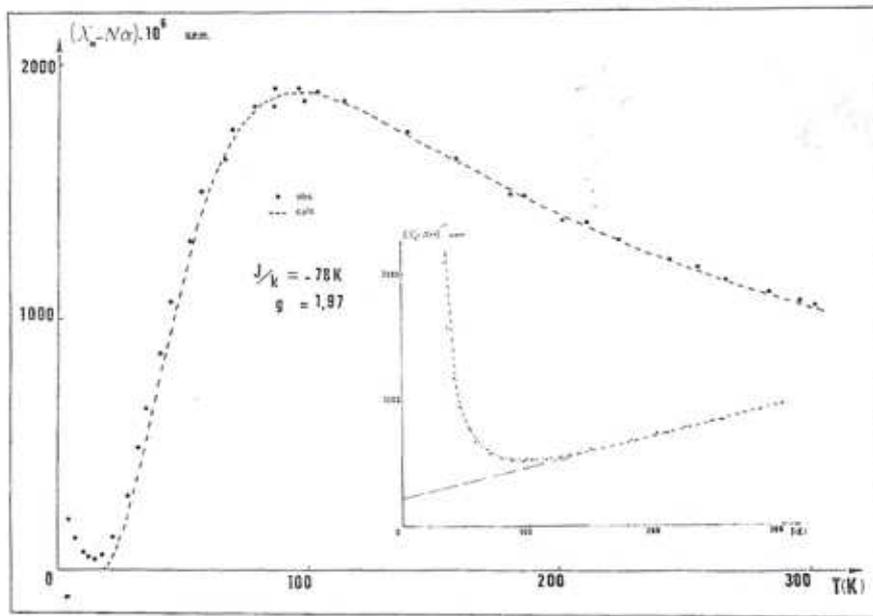


FIGURE 2.4 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique de CsV_2O_5 . Source : article de J. Mur et J. Darriet [54]. En insert nous avons la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité qui suit une loi linéaire à hautes températures (loi de Curie-Weiss).

Dans leur article J. Mur et J. Darriet remarquent que les valeurs propres et la dégénérescence des deux premiers niveaux d'états d'énergie de CsV_2O_5 (singulet-triplet) peuvent être décrits par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = JS_1 \cdot S_2 \quad ,$$

avec $S_1 = S_2 = 1/2$ et une constante d'échange J entre les ions V^{4+} qui sont voisins proches.

Le but de leur travaux était de confirmer le résultat précédent en mesurant expérimentalement la susceptibilité statique de CsV_2O_5 et de la comparer à la susceptibilité théorique calculée à partir de l'Hamiltonien précédent,

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{\exp(x)}{1 + 3\exp(x)} \right] \quad ,$$

avec $x = -J/kT$, afin d'en déduire la constante d'échange J .

La susceptibilité statique expérimentale obtenue est représentée sur la FIGURE 2.4 ainsi que la courbe théorique. Ils remarquent que *l'allure de la courbe expérimentale est caractéristique de paires isolées avec un maximum étalé vers 90-100 K qui traduit de fortes interactions antiferromagnétiques*. La valeur de la constante d'échange trouvée est égale à 156 K et le facteur g est 1,97.

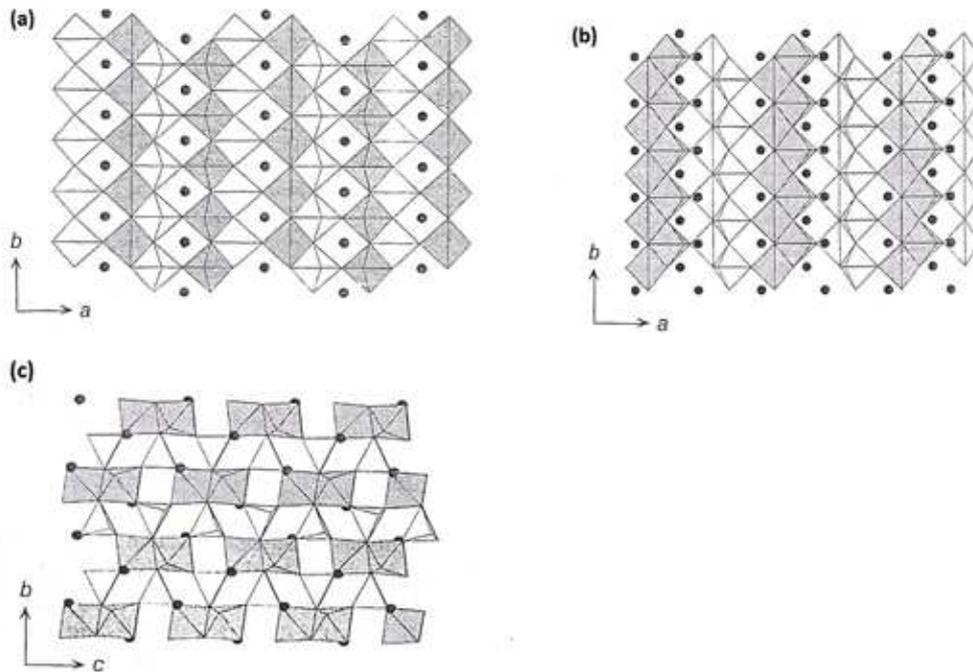


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de la structure cristalline de (a) α' - NaV_2O_5 , (b) γ - LiV_2O_5 et (c) CsV_2O_5 . Source : article de M. Isobe et Y. Ueda [55].

Quelques années plus tard, Isobe et Ueda étudient les propriétés magnétiques de AV_2O_5 ($A = \text{Li}, \text{Na}$ et Cs) et essayent de comparer la différence entre leurs

propriétés magnétiques à la différence entre leur structure cristalline. Les mesures sont effectuées sur des échantillons en poudre. Tous ces composés contiennent des pyramides V⁴⁺O₅ à base carrée. Mais ces pyramides sont arrangées différemment selon le composé. Nous avons vu précédemment que les pyramides dans CsV₂O₅ sont séparées par des tétraèdres V⁵⁺O₄ non magnétiques. Contrairement à CsV₂O₅ les pyramides dans les composés α'-NaV₂O₅ et γ-LiV₂O₅ ne sont pas séparées (voir FIGURE 2.5) par les tétraèdres. Dans α'-NaV₂O₅ les pyramides successives partagent un sommet et dans γ-LiV₂O₅ elles partagent une arête. Ces pyramides forment ainsi une chaîne dans α'-NaV₂O₅ et dans γ-LiV₂O₅. Ces observations conduisent Isobe et Ueda à comparer leur susceptibilité statique expérimentale obtenue avec un magnétomètre à SQUID entre 5 K et 700 K avec la susceptibilité théorique d'une chaîne antiferromagnétique de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ [21, 55],

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{A + BX^{-1} + CX^{-2}}{1 + DX^{-1} + EX^{-2} + FX^{-3}} \right], \quad (2.1)$$

où $X = k_B T / |J|$.

La FIGURE 2.6 montre la courbe de susceptibilité. Les valeurs des constantes d'échange trouvées sont $J = 308$ K pour γ-LiV₂O₅ et $J = 146$ K pour CsV₂O₅. Les valeurs du facteur g sont $g = 1,8$ pour les deux composés.

Les différences notées entre les valeurs trouvées pour CsV₂O₅ par Isobe et Ueda, d'une part, et par Mur et Darriet, d'autre part, pourraient être expliquées par la différence notée au niveau de la courbure de la susceptibilité expérimentale au dessus de 90 K selon Isobe et Ueda (voir les FIGURES 2.4 et 2.6).

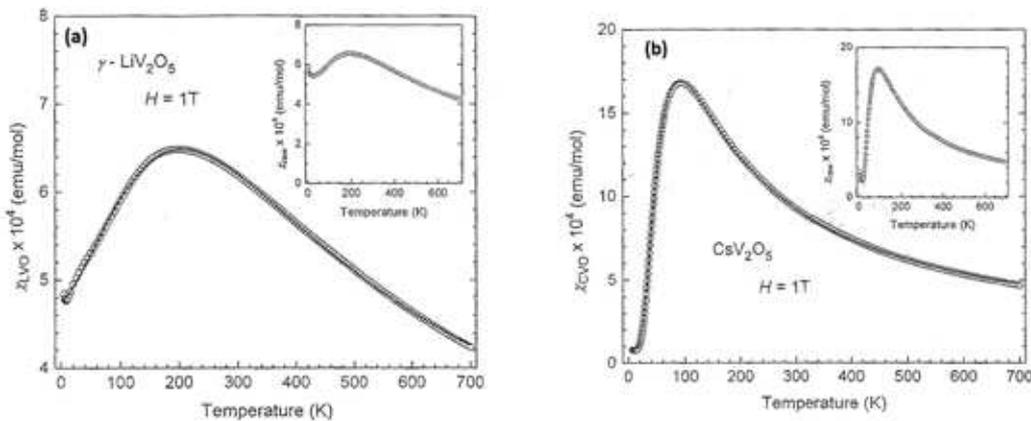


FIGURE 2.6 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique de (a) γ-LiV₂O₅ et (b) CsV₂O₅ après avoir enlevé la contribution des impuretés (susceptibilité totale en encadré). La courbe continue représente l'ajustement avec la susceptibilité théorique d'une chaîne de spins pour γ-LiV₂O₅ et d'un ensemble de dimères de spins $\frac{1}{2}$ pour CsV₂O₅. Source : article de M. Isobe et Y. Ueda [55].

2.1.3.2 Etudes théoriques

Dans leur article Valenti et Saha-Dasgupta [56] se proposent d'étudier la structure électronique de CsV_2O_5 par calcul *ab initio*.

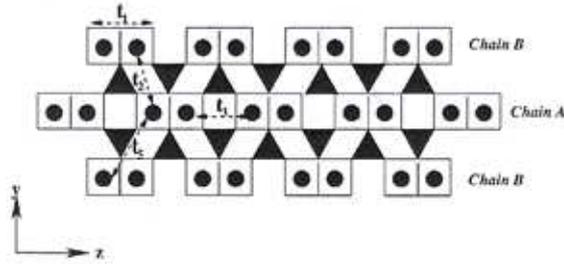


FIGURE 2.7 – Modèle pris par Valenti et Saha-Dasgupta dans le calcul des paramètres d'échange de CsV_2O_5 . Source : article de R. Valenti et T. Saha-Dasgupta [56].

Alors que toutes les études expérimentales précédentes décrivaient magnétiquement CsV_2O_5 comme un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$, Valenti et Saha-Dasgupta trouvent que le comportement de ce système est plus proche de celui d'une chaîne alternée antiferromagnétique de spins $\frac{1}{2}$ avec un couplage d'échange considérable entre les dimères et un couplage faible entre les chaînes.

Le modèle utilisé dans leurs calculs de la constante d'échange est montré sur la FIGURE 2.7 où les paramètres t_i sont les paramètres de saut utilisés pour calculer la structure de bandes dans le cas d'un modèle à liaisons fortes. La structure électronique obtenue avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est ensuite comparée à la structure théorique calculée pour en déduire les paramètres de saut t_i . Ils en ont déduit les constantes d'échange J_i correspondantes par le biais de la relation $J_i = 4t_i^2/U$ où $U \sim 2,8eV$. Les valeurs des paramètres de saut trouvées sont $t_1 = 0,117$, $t_2 = 0,015$, $t_3 = 0,097$ et $t_5 = 0,050$. Les valeurs des constantes d'échange correspondantes sont $J_1 \sim 225$ K, $J_2 \sim 4$ K, $J_3 \sim 156$ K et $J_5 \sim 41$ K. Pour tester ce résultat obtenu par calcul *ab initio* ils se proposent de calculer par une simulation de type Monte Carlo la susceptibilité statique d'une chaîne alternée antiferromagnétique de spins $\frac{1}{2}$ et de la comparer à la susceptibilité expérimentale obtenue par Isobe et Ueda. Les courbes sont montrées sur la FIGURE 2.8. Les ajustements entre les courbes de susceptibilité ont montré que la susceptibilité statique du composé CsV_2O_5 peut aussi être décrite par celle d'une chaîne de spins avec $J_1 = 146$ K, $\alpha = J_3/J_1 = 0,11$ et $g = 1,79$ ou avec $J_1 = 146$ K, $\alpha = J_3/J_1 = 0,25$ et $g = 1,81$. Ils observent aussi que toutes les valeurs de α supérieures à 0,25 donnent une susceptibilité qui décrit bien la susceptibilité expérimentale en choisissant les bonnes valeurs de g et J . Ils en ont déduit que la seule étude de la susceptibilité statique ne suffit pas pour comprendre le comportement magnétique des composés à gap de spins.

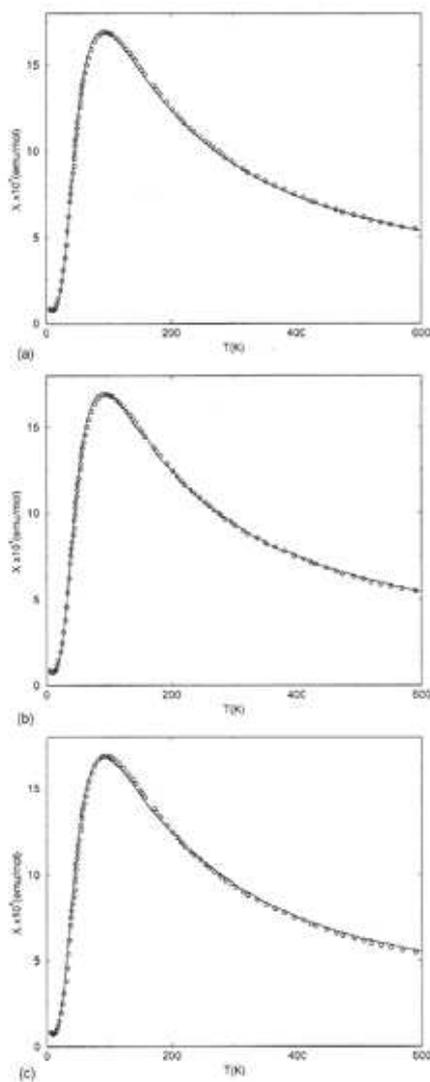


FIGURE 2.8 – Variation thermique de la susceptibilité magnétique de CsV_2O_5 après avoir enlevé la contribution des impuretés. Les points correspondent à la courbe expérimentale obtenue par Isobe et Ueda [55]. Les courbes continues représentent l'ajustement avec la susceptibilité (a) d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ avec $J/k_B = 146$ K et $g = 1,77$, (b) une chaîne alternée de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ avec $\alpha = 0,11$, $J_1/k_B = 146$ K, $g = 1,79$ et (c) une chaîne alternée de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ avec $\alpha = 0,25$, $J_1/k_B = 146$ K, $g = 1,81$. Source : article de R. Valenti et T. Saha-Dasgupta [56].

Plus récemment, A. Saúl et G. Radtke ont montré par calcul *ab initio* que le composé CsV_2O_5 est magnétiquement décrit par une chaîne alternée orientée suivant la direction c . Leur étude est similaire à celle faite par R. Valenti et T. Saha-Dasgupta [56] mais les résultats sont différents. Ils ont montré en plus que les dimères

structuraux sont différents des dimères magnétiques et que la plus forte interaction d'échange dans CsV_2O_5 se fait via le chemin $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}\text{-O-V}^{4+}$ alors que Valenti et Saha-Dasgupta ont trouvé que l'échange le plus fort s'effectue au sein du dimère structural. Le modèle utilisé dans le calcul des paramètres d'échange est montré sur la FIGURE 2.9. Les valeurs des constantes d'échange sont $J_1 \sim 89$ K (antiferromagnétique), $J_2 \sim -23$ K (ferromagnétique), $J_3 \sim 188$ K et $J_4 \sim -3$ K.

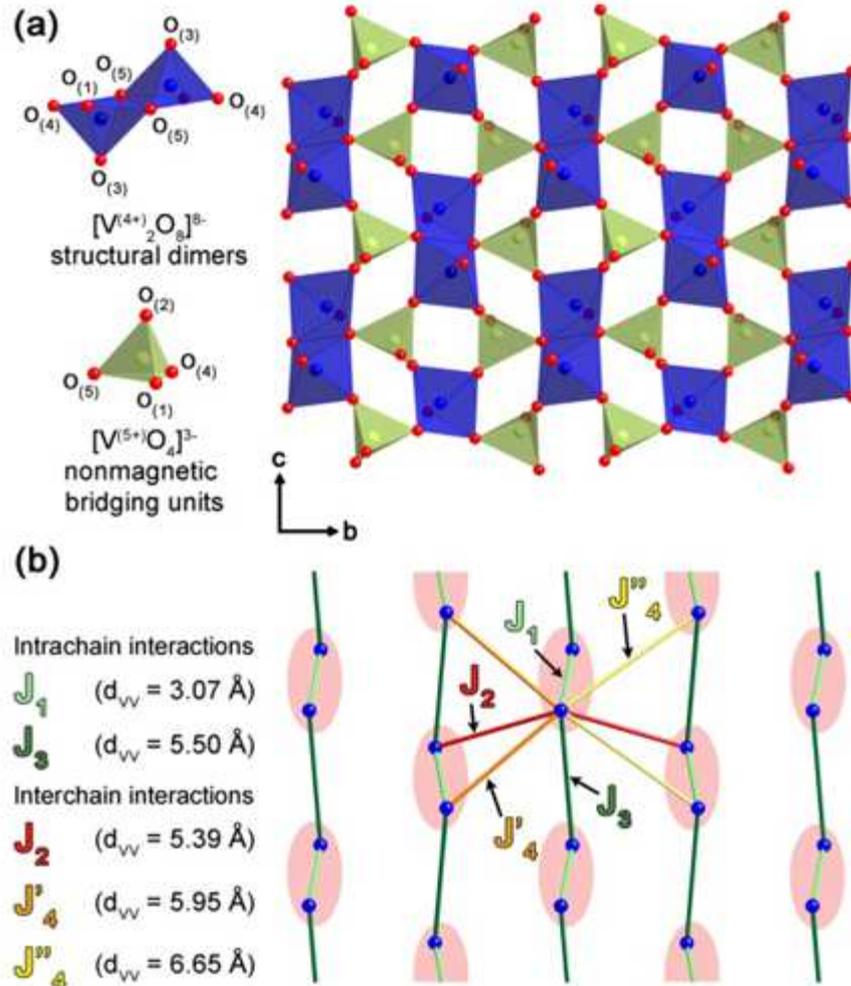


FIGURE 2.9 – Modèle pris par Saúl et Radtke dans le calcul des paramètres d'échange de CsV_2O_5 . Source : article de A. Saúl et G. Radtke [57].

2.1.3.3 Tableau récapitulatif des différentes études et paramètres trouvés

Les valeurs des constantes d'échange J et du facteur g trouvées lors de ces précédentes années sont résumées dans la TABLE 2.3. Il est clair que la nature et la force des interactions d'échange dans CsV_2O_5 restent jusqu'à ce jour un sujet de

débat et méritent donc une étude complémentaire. C'est ce que nous avons entrepris dans ce travail de thèse, et nos résultats seront présentés dans les CHAPITRES 4 et 5.

| Réfs. | Modèles | Méthodes | Echanges | facteurs g |
|-------|---------|------------------|------------------------------------|---------------|
| [54] | Dimères | Suscept. | $J \sim 156$ K | $g \sim 1,97$ |
| [55] | Dimères | Suscept. | $J \sim 146$ K | $g \sim 1,8$ |
| [56] | Chaîne | <i>ab initio</i> | $J_1 \sim 225$ K, $J_3 \sim 156$ K | |
| | Chaînes | Suscept.+M.C. | $J_1 \sim 146$ K, $J_3 \sim 16$ K | $g \sim 1,79$ |
| | Chaînes | Suscept.+M.C. | $J_1 \sim 146$ K, $J_3 \sim 37$ K | $g \sim 1,81$ |
| [57] | Chaînes | <i>ab initio</i> | $J_1 \sim 89$ K, $J_3 \sim 188$ K | |

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des différentes études et paramètres d'échange J et facteur g trouvés. M.C. = Monte Carlo. Suscept = Susceptibilité.

2.2 Le vanado-phosphate $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

2.2.1 Découverte et Synthèses

Le composé $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ que nous nommerons VOHPO dans toute la suite de ce mémoire fait partie de la famille des vanado-phosphates qui ont intéressé les chimistes depuis les années 70. Cet intérêt est justifié par le fait que cette famille de composés possède une chimie riche et complexe qui restait à explorer : le degré d'oxydation du vanadium et le rapport phosphore sur vanadium (P/V) peuvent varier selon le composé. Par exemple vers la fin des années 70 plusieurs composés de cette famille furent découverts en agissant seulement sur le degré d'oxydation du vanadium et en maintenant P/V égal à 1 : VPO_4 [58, 59], $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66], $\alpha\text{-VOPO}_4$ [67, 68, 69, 70, 71], $\alpha\text{II-VOPO}_4$ [70, 72, 73], $\beta\text{-VOPO}_4$ [69, 74] et $\text{VOPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [67, 68, 69, 71, 75, 76, 77].

Un autre intérêt que présentent les composés de la famille des vanado-phosphates est leur rôle de catalyseur dans l'oxydation catalytique du butane C_4H_{10} et du butène C_4H_8 (des hydrocarbures) en anhydride maléique $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$ [60, 62, 64, 78, 79, 80, 81, 82]. L'étude de ces processus d'oxydation montra que leur effet catalytique est plus efficace lorsque le rapport P/V est proche de 1 et que le degré d'oxydation des ions vanadium vaut +4. A l'époque, le pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ a été celui qui vérifiait ces propriétés et dont la cristallographie était le mieux étudiée. En 1984 Johnston *et al.* [83] montrèrent que ce pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ peut être obtenu à partir de la transformation thermique de notre vanado-phosphate $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (nommé VOHPO). Dans le même article ils présentèrent des

méthodes de synthèse de VOHPO, sa cristallographie et une étude partielle de sa susceptibilité statique.

Le composé VOHPO peut être synthétisé de deux manières différentes :

- La première méthode est une réaction d'oxydation à 120°C du butan-2-ol CH₃CH₂CHOHCH₃ avec VOPO₄·2H₂O comme agent oxydant selon la réaction :



Le produit obtenu est de couleur bleue.

- La deuxième méthode consiste à faire réagir V₂O₅ avec de l'acide phosphorique H₃PO₄ dans une solution d'ethanol CH₃CH₂OH qui sert à réduire les ions V⁵⁺ en ions V⁴⁺. Cette méthode est plus pratique parce qu'on n'a pas besoin de préparer VOPO₄·2H₂O (à partir de V₂O₅ et H₃PO₄). Le produit obtenu est de couleur bleue-verte.

2.2.2 Cristallographie

2.2.2.1 Description du cristal

| Atomes | x/a | y/b | z/c |
|--------|----------|---------|----------|
| V | 0,04227 | 0,25000 | -0,02592 |
| P | -0,25000 | 0,46768 | 0,21475 |
| O(1) | -0,25000 | 0,61643 | 0,10764 |
| O(2) | 0,25000 | 0,25000 | 0,27975 |
| O(3) | -0,25000 | 0,49599 | 0,48686 |
| O(4) | -0,07943 | 0,39338 | 0,15392 |
| O(5) | -0,05987 | 0,25000 | -0,27783 |
| H(1) | 0,75000 | 0,41500 | 0,55530 |
| H(W) | 0,25000 | 0,30520 | 0,38590 |

TABLE 2.4 – La structure cristalline de VOHPO : groupe d'espace *Pmmn* (N° 59). Dimensions cellule orthorhombique : $a = 7,428 \text{ \AA}$ $b = 9,604 \text{ \AA}$ $c = 5,693 \text{ \AA}$. Source : E. Le Fur [84].

L'étude cristallographique de VOHPO est faite par J. W. Johnson *et al.* en 1984 [83]. La structure cristalline trouvée est de type orthorhombique et appartient au groupe d'espace P_{mmn} (N° 59) [53]. Les dimensions de la cellule unité trouvées par J. W. Johnson *et al.* sont $a = 7,434 \text{ \AA}$, $b = 9,620 \text{ \AA}$ et $c = 5,699 \text{ \AA}$. Nous avons utilisé les valeurs trouvées par Eric Le Fur [84] ($a = 7,428 \text{ \AA}$, $b = 9,604 \text{ \AA}$ et $c = 5,693 \text{ \AA}$) qui nous a fourni les échantillons. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles trouvées par J. W. Johnson *et al.* mais plus proches de celles trouvées par B. Scott et D. A. Cleary [85] ($a = 7,421 \text{ \AA}$, $b = 9,608 \text{ \AA}$ et $c = 5,696 \text{ \AA}$). Les positions des atomes dans la maille unité sont indiquées dans la TABLE 2.4.

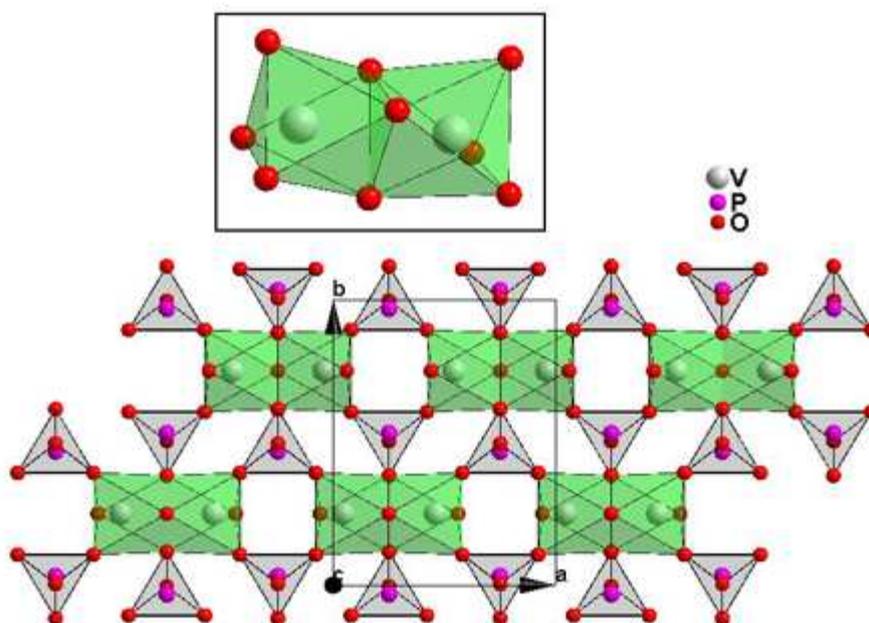


FIGURE 2.10 – Projections d'un plan de polyèdres V-O et P-O sur le plan (001), montrant les liaisons entre les paires d'octaèdres (contenant les ions V^{4+}) et les tétraèdres (contenant les phosphores). Un dimère structural est représenté en encadré

La projection du composé VOHPO sur le plan (001) est représentée sur la FIGURE 2.10. Sur cette figure nous remarquons que les atomes d'oxygène de VOHPO constituent les sommets de polyèdres. Chaque ion vanadium V^{4+} est contenu dans un octaèdre formé par des atomes d'oxygène. Les deux octaèdres qui possèdent une face commune forment un dimère structural (voir encadré dans la FIGURE 2.10).

Entre les plans d'octaèdres se trouvent les atomes d'hydrogène que nous pouvons voir sur la FIGURE 2.11.

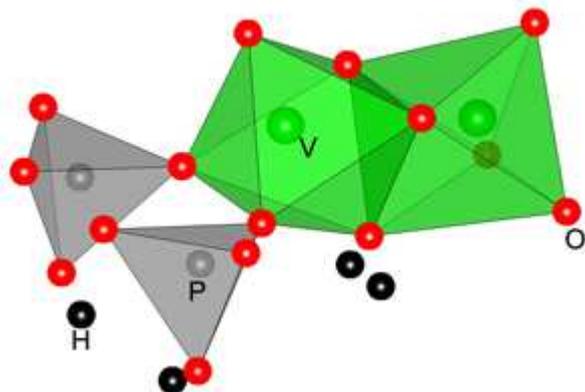


FIGURE 2.11 – Positions des atomes d'hydrogène.

2.2.2.2 Les distances interatomiques

Dans la TABLE 2.5 nous avons les distances en Å entre les ions vanadium V^{4+} et les atomes d'oxygène voisins et les distances entre les ions vanadium voisins. La plus courte distance entre ions V^{4+} est 3,086 Å et c'est la distance entre les ions vanadium contenus dans le même dimère structural. La distance entre ions V^{4+} deuxièmes voisins est 4,342 Å.

| octaèdre VO_6 | tétraèdre PO_4 | Métal-Métal |
|------------------------|-------------------------|-------------------|
| V-O(1) 2,060 | P-O(1) 1,553 | V-V $d_1 = 3,086$ |
| V-O(2) 2,326 | P-O(3) 1,573 | V-V $d_2 = 4,342$ |
| V-O(4) 1,939 | P-O(4) 1,495 | |
| V-O(5) 1,622 | | |

TABLE 2.5 – Les distances interatomiques en Å dans les dimères structuraux. d_1 est la distance entre les vanadium premiers voisins et d_2 est la distance entre les vanadium deuxièmes voisins.

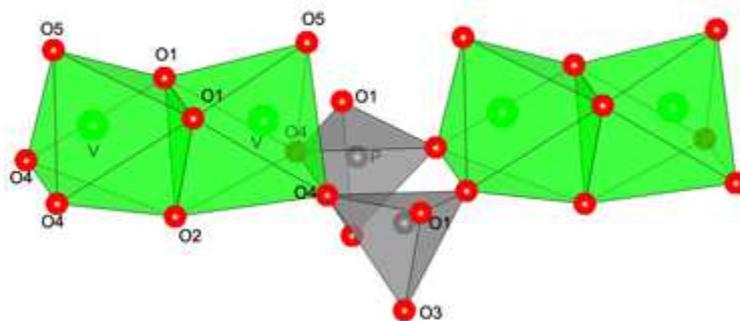
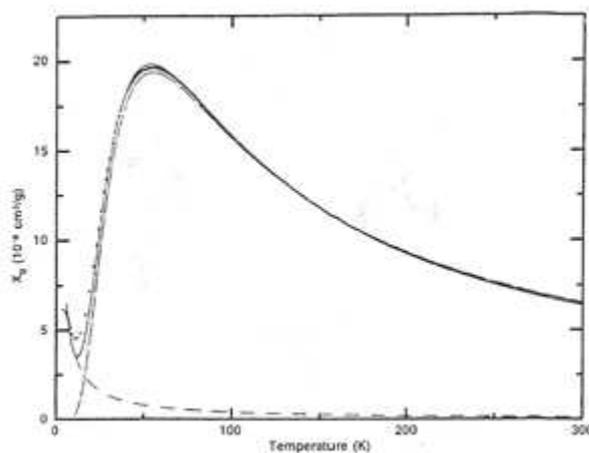


FIGURE 2.12 – Deux dimères structuraux.

2.2.3 Précédentes études des propriétés de VOHPO

Ces trente dernières années l'étude expérimentale des propriétés magnétiques de VOHPO a été principalement menée par J. W. Johnson *et al.* en 1984 [83], par B. Scott et D. A. Cleary en 1991 [85], par D. A. Tennant *et al.* en 1997 [86] et par J. Cao *et al.* en 2005 [87]. Ces études expérimentales visaient principalement à estimer les interactions d'échange entre les ions vanadium et les valeurs du facteur g et elles sont faites par spectroscopie RPE, par SQUID et par diffraction de neutrons. Des calculs *ab initio* furent menés par J. Cao *et al.* [88] en 2008 pour trouver un modèle décrivant le mieux les interactions entre les ions vanadium.

FIGURE 2.13 – Variation thermique de la susceptibilité de VOHPO. Source : article de J. W. Johnson *et al.* [83].

Dans leur article Johnson *et al.* [83] ont obtenu la variation thermique de la susceptibilité magnétique en mesurant l'aimantation à un champ magnétique de 6,35 kG en faisant varier la température à une vitesse de 1 K/min entre 4 K et 300 K. La courbe de susceptibilité obtenue est représentée sur la FIGURE 2.13. Ils

ont observé que lorsque la température augmente la susceptibilité diminue d'abord jusqu'à atteindre un minimum vers $T \sim 14$ K, ensuite la susceptibilité augmente jusqu'à $T \sim 50$ K et enfin la susceptibilité diminue encore jusqu'à 300 K. L'inverse de la susceptibilité est représentée sur la FIGURE 2.14. Johnson *et al.* ont décrit l'inverse de la susceptibilité par une loi de type Curie-Weiss entre 200 et 300 K (la droite sur la FIGURE 2.14) :

$$\chi_g = \frac{C_g}{T - \theta} ,$$

où $C_g = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{K gm}^{-1}$ et $\theta = -25,3$ K. La courbure en dessous de 200 K sur la FIGURE 2.14 est due à la présence d'un fort couplage antiferromagnétique entre les ions V⁴⁺ voisins et ceci est en accord avec le signe négatif de la valeur de θ . Ils affirment aussi que le comportement de la susceptibilité entre 4 K et 14 K est sûrement dû à la présence de centres paramagnétiques isolés (des impuretés magnétiques).

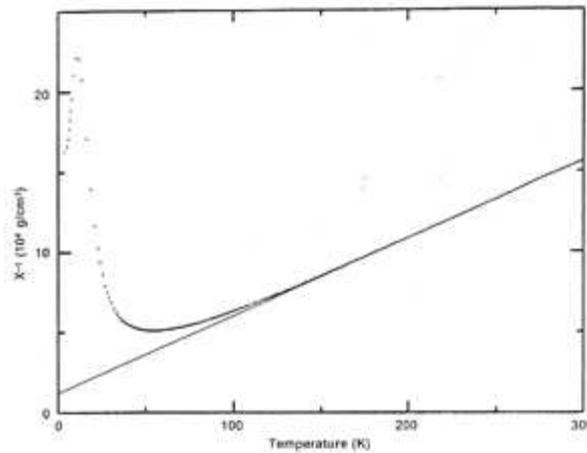


FIGURE 2.14 – Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de VOHPO. Source : article de J. W. Johnson *et al.* [83].

Pour confirmer la présence des dimères magnétiques, la variation thermique de la susceptibilité est ajustée avec la *formule de Bleany-Bowers* (nous parlerons de cette formule plus en détail à la page 61) qui décrit la susceptibilité d'un ensemble de dimères de spins $\frac{1}{2}$ et la valeur de la constante de couplage J (énergie JS_1S_2) trouvée est $J = 61,2 \text{ cm}^{-1}$ ($= 88,2$ K) et $g = 1,99$.

En 1991 B. Scott et D. A. Cleary [85] firent une étude magnétique un peu plus poussée du composé VOHPO. Leur étude est faite par RSE sur des cristaux dans la bande X (9,4 GHz). Ils découvrent que la position et la largeur des spectres enregistrés dépendent de la direction du champ magnétique appliqué, témoignant ainsi de l'anisotropie du facteur g . Les valeurs trouvées sont $g_{xx} = 1,9815$, $g_{yy} = 1,9731$ et $g_{zz} = 1,9327$ et elles correspondent respectivement aux directions cristallographiques b , a et c . Ils ont aussi étudié la variation thermique de la susceptibilité

(FIGURE 2.15) et ont décrit le comportement magnétique de VOHPO comme étant celui de dimères de spins $\frac{1}{2}$ avec une constante de couplage d'échange $J = 60,8 \text{ cm}^{-1}$ ($= 87,6 \text{ K}$).

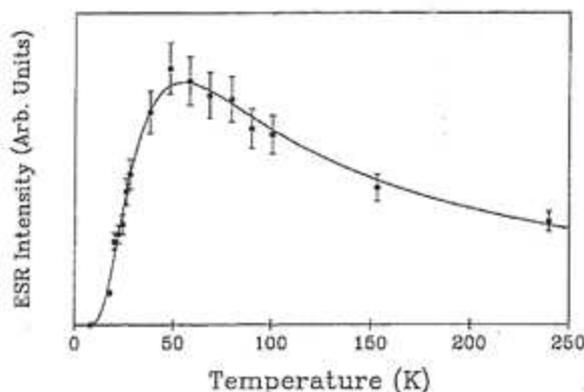


FIGURE 2.15 – Variation thermique de la susceptibilité de VOHPO obtenue par RSE. La courbe continue représente la susceptibilité théorique de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$. Source : article de B. Scott et al. [85].

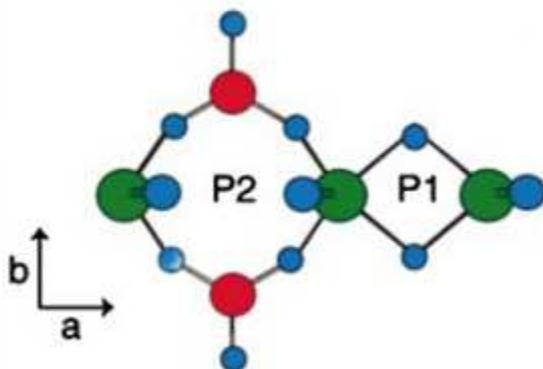


FIGURE 2.16 – Projection schématique de la structure cristalline sur le plan (a,b) montrant les deux dimères magnétiques possibles P1 et P2. Les ions vanadium sont en vert, les ions phosphore sont en rouge et les ions oxygène en bleu. P1 est le chemin V-O-V ($d_{VV}=3,10 \text{ \AA}$) et P2 est V-O-P-O-V ($d_{VV}=4,34 \text{ \AA}$). Source : article de D. A. Tennant et al. [86].

Jusqu'à 1997 on supposait que les interactions d'échange se faisaient entre les ions vanadium plus proches voisins [83] ($d_{VV}=3,10 \text{ \AA}$, voir FIGURE 2.16) via le chemin V-O-V (chemin P1 sur la FIGURE 2.16). Pour vérifier cela, D. A. Tennant et al. menèrent en 1997 des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur des échantillons en poudre de VODPO qui est le composé VOHPO dans lequel les

atomes d'hydrogène sont remplacés par du deutérium.

Ils ont comparé les résultats obtenus à l'expression de l'intensité $I(Q, E)$ obtenue pour des dimères [89, 90] :

$$I(Q, E) \propto |F(Q)|^2 \left(1 - \frac{\sin QR}{QR}\right) \delta(E - E_{gap}) ,$$

où $F(Q)$ est le facteur de structure, R est la distance entre les sites du dimère et E_{gap} est l'écart d'énergie entre les états singulet ($S = 0$) et triplet ($S = 1$) d'un dimère de spins 1/2. Cette énergie E_{gap} est aussi égale à l'échange J .

Les courbes de diffusion obtenues sont montrées sur la FIGURE 2.17 en fonction de l'énergie à différentes températures (10 K, 50 K et 200 K) et sur la FIGURE 2.18 en fonction du vecteur d'onde Q . Sur la FIGURE 2.17 ils trouvent que le pic principal se trouve autour de 7,8 meV (= 90 K) aux différentes températures 10 K, 50 K et 200 K et cette valeur est proche de celle obtenue précédemment (88 K) par analyse de la susceptibilité magnétique [83].

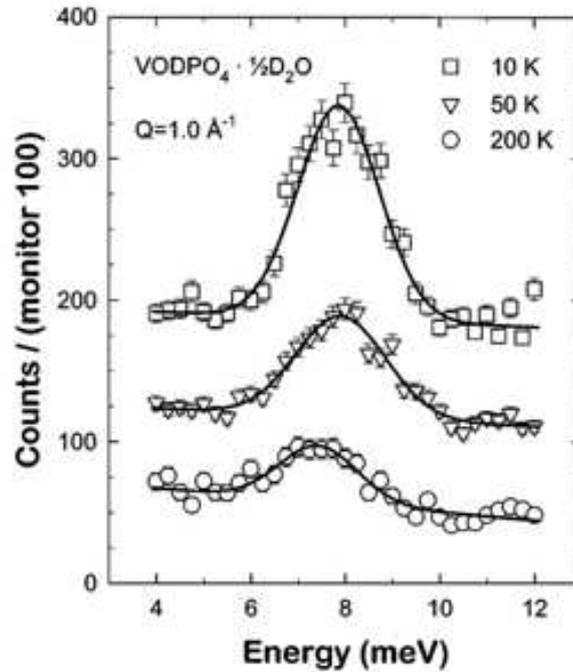


FIGURE 2.17 – Courbes obtenues par diffraction de neutrons sur le composé VOHPO : Variations en fonction de l'énergie à vecteur d'onde constant ($Q = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$). Les courbes continues sont des fonctions Gaussiennes. Source : article de D. A. Tennant et al. [86].

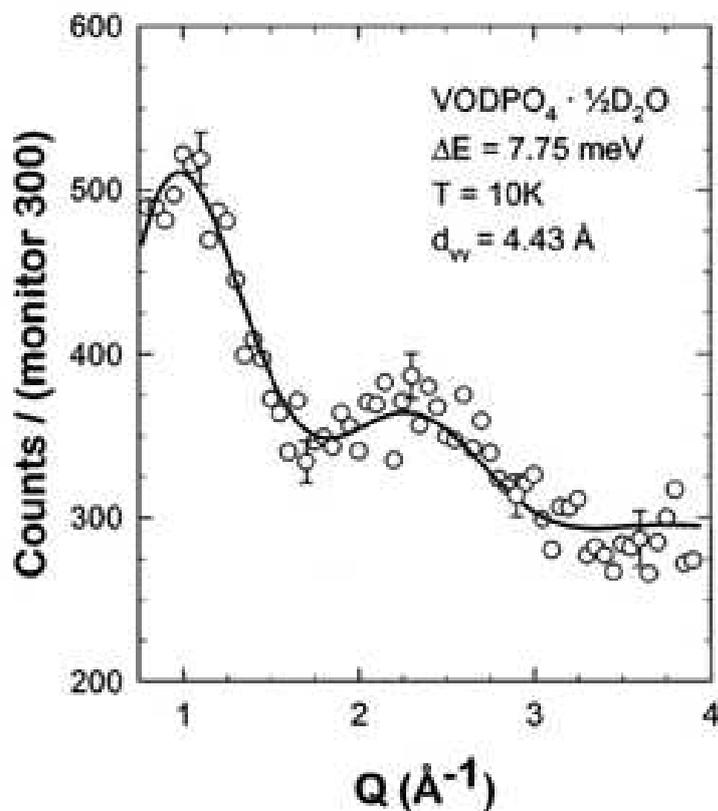


FIGURE 2.18 – Courbes obtenues par diffraction de neutrons sur le composé VOHPO : Variation en fonction du vecteur d'onde Q à énergie constante ($E = 7,75 \text{ meV}$). Les courbes continues représentent la théorie pour un modèle de dimères comme décrit dans le texte. Source : article de D. A. Tennant *et al.* [86].

La variation de l'intensité en fonction du vecteur d'onde (FIGURE 2.18) et à énergie constante (7,75 meV) donne une valeur de R égale à 4,43 Å. Cette valeur est supérieure à la distance entre ions vanadium plus proches voisins ($d_{VV}=3,10 \text{ Å}$) et elle est plus proche de la distance entre seconds voisins ($d_{VV}=4,34 \text{ Å}$). Ils en déduisent ainsi que le plus fort échange s'effectue par le chemin V-O-P-O-V (FIGURE 2.16) contrairement à ce qui était supposé avant. Ce résultat est aussi confirmé en 2008 suite aux travaux de J. Cao *et al.* [88] qui ont prouvé par des calculs *ab initio* que le plus fort échange s'effectue par le chemin V-O-P-O-V mais ils ne donnèrent aucune valeur de l'échange trouvé. Les valeurs des interactions d'échange furent données suite à leur précédents travaux sur le VOHPO par spectroscopie RPE et par SQUID [87]. Les courbes de susceptibilité qu'ils ont obtenues et les modèles considérés sont représentés sur la FIGURE 2.19 et les valeurs des interactions d'échange trouvées sont indiquées dans la TABLE 2.6 (ref. [87]).

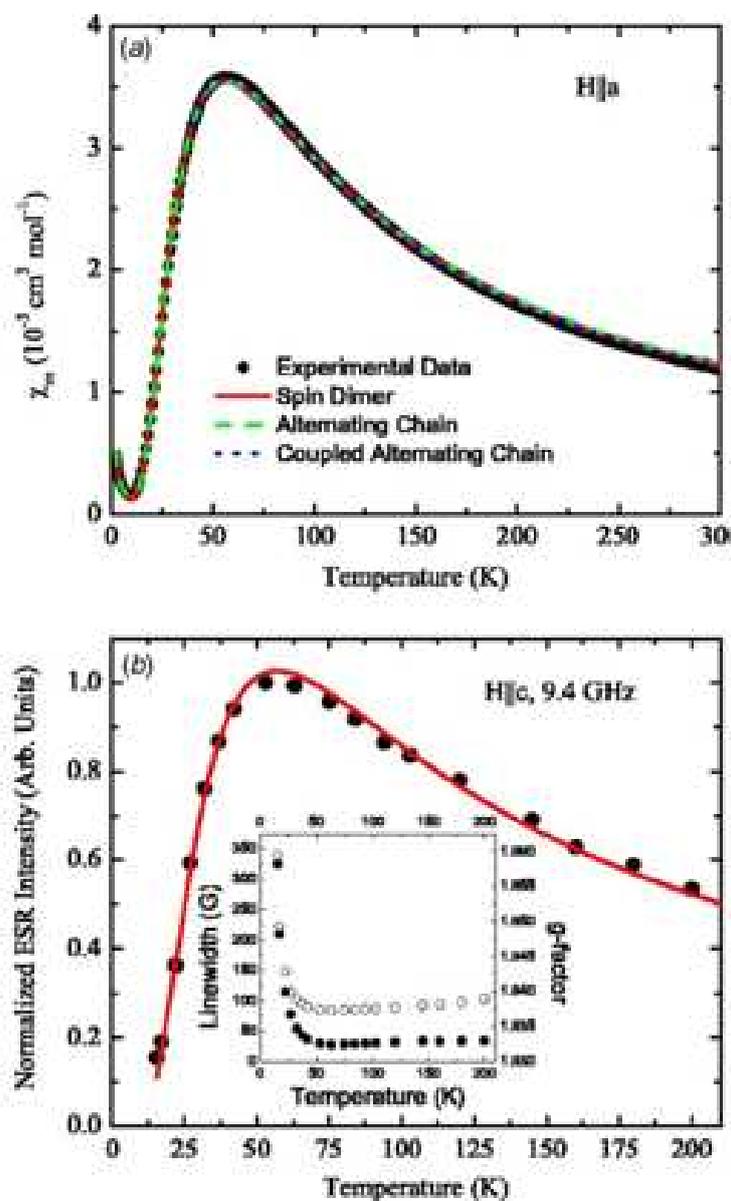


FIGURE 2.19 – (a) Variation thermique de la susceptibilité magnétique d'un cristal de VOHPO obtenue par SQUID. (b) Variation thermique de l'intensité RPE dans la bande X. Les courbes en encadré sont les variations thermiques de la largeur de raie (cercles ouverts) et du facteur g (cercles pleins). Source : article de J. Cao et al. [87].

| Réfs. | Modèles | Méthodes | Echanges | facteurs g |
|-------|------------------|--------------------|---|--|
| [83] | Dimères | Suscept. | $J \sim 88,2$ K | $g \sim 1,99$ |
| [85] | Dimères | RSE | $J \sim 87,6$ K | $g_{xx} \sim 1,9815$ $g_{yy} \sim 1,9731$ $g_{zz} \sim 1,9327$ |
| [86] | Dimères | Diffusion neutrons | $J \sim 90$ K | |
| [87] | Dimères | Suscept. | $J \sim 90,8$ K | |
| | Chaînes | Suscept. | $J_1 \sim 90,4$ K, $J_2 \sim 4$ K | |
| | Chaînes couplées | Suscept. | $J_1 \sim 90,8$ K, $J_2 \sim 3$ K $J_3 \sim 0,5$ K | |
| | Dimères | RSE | $J \sim 82,9$ K | |

TABLE 2.6 – *Tableau récapitulatif des différentes études et paramètres d'échange J et facteur g trouvés.*

2.3 Le vanado-phosphate KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄)

2.3.1 Découverte et Synthèse

Parmi les trois composés étudiés, KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄), que nous nommerons KZnVPO, est le plus récent. Il a été synthétisé pour la première fois en 2003 [91] par S. Messaoudi *et al.*. Il appartient à la famille des *Alcaline Zinc Oxovanadium Phosphates* MZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) avec M = K⁺, Rb⁺ et Cs⁺. La procédure de synthèse de ces composés est décrite dans la référence [91]. Ils sont obtenus à partir d'un mélange de pentoxyde de vanadium V₂O₅, de M₂CO₃ avec M = K⁺, Rb⁺ ou Cs⁺, et de zinc, chauffé en présence d'acide orthophosphorique et d'eau.

2.3.2 Cristallographie

2.3.2.1 Description du cristal

| Atomes | x/a | y/b | z/c |
|--------|---------|----------|----------|
| V(1) | 0,55180 | 1/4 | 0,02641 |
| V(2) | 0,96095 | 1/4 | 0,02193 |
| Zn | 0,67048 | 1/4 | 0,61756 |
| P(1) | 0,29673 | 0,49025 | 0,15043 |
| P(2) | 0,87225 | 0,16186 | 0,36733 |
| O(1) | 0,73894 | 0,10819 | -0,02581 |
| O(2) | 0,40206 | 1/4 | -0,12783 |
| O(3) | 0,99900 | 1/4 | -0,13869 |
| O(4) | 0,46709 | 0,09622 | 0,14083 |
| O(5) | 1,12355 | 0,10020 | 0,13162 |
| O(6) | 0,66353 | 0,06095 | 0,69815 |
| O(7) | 0,41707 | 1/4 | 0,47073 |
| O(10) | 0,82653 | 1/4 | 0,21920 |
| O(11) | 0,84081 | 1/4 | 0,49116 |
| O(12) | 1,08267 | 0,11609 | 0,41696 |
| O(13) | 0,76320 | 0,01606 | 0,35642 |
| K | 0,82191 | -0,03413 | 0,28118 |

TABLE 2.7 – La structure cristalline de KZnVPO : groupe d'espace $P2_1/m$ ($N^\circ 11$). Dimensions cellule monoclinique : $a = 7,446 \text{ \AA}$, $b = 9,216 \text{ \AA}$ et $c = 9,320 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,281^\circ$. Source : E. Le Fur [84].

La structure cristalline trouvée est de type monoclinique et appartient au groupe d'espace $P2_1/m$ (N° 11). Les dimensions de la structure cristalline trouvée par S. Messaoudi *et al.* sont $a = 7,446 \text{ \AA}$, $b = 9,216 \text{ \AA}$ et $c = 9,320 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,281^\circ$. Les positions des atomes dans la maille unitaire sont indiquées dans la TABLE 2.7.

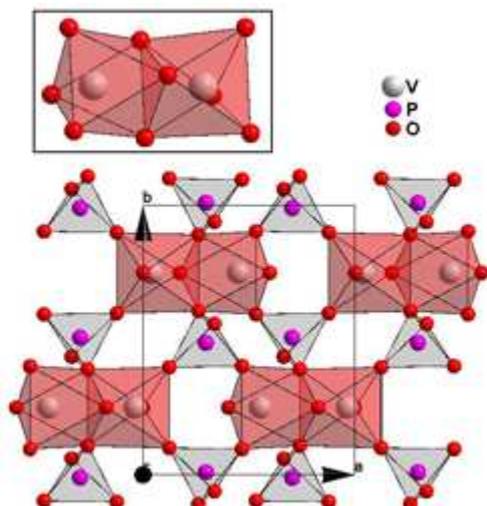


FIGURE 2.20 – Projection d'un plan de polyèdres V-O et P-O sur le plan (001), montrant les liaisons entre les paires d'octaèdres (contenant les ions V^{4+}) et les tétraèdres (contenant les phosphores). Un dimère structural est représenté en encadré

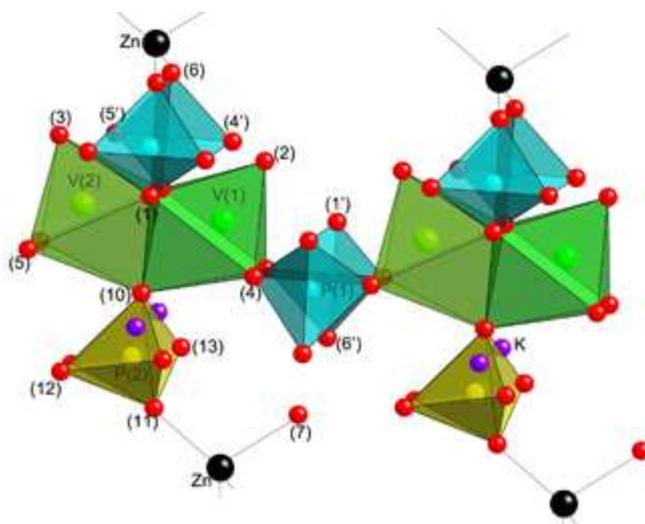


FIGURE 2.21 – Positions des atomes entre les plans de polyèdres.

La projection de la structure cristalline du composé KZnVPO sur le plan (001) est représentée sur la FIGURE 2.20. Sur cette figure nous remarquons que les atomes d'oxygène de KZnVPO constituent les sommets de polyèdres.

Chaque ion vanadium V^{4+} est contenu dans un octaèdre formé par des atomes d'oxygène. Les deux octaèdres qui possèdent une face commune forment un dimère structural (voir encadré dans la FIGURE 2.20).

Entre les plans de polyèdres se trouvent les atomes de zinc au centre des tétraèdres $\text{ZnO}_3(\text{H}_2\text{O})$ et des atomes de phosphore (nommés P(2)) au centre des tétraèdres H_xPO_4 que nous pouvons voir sur la FIGURE 2.21. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés sur cette figure.

2.3.2.2 Les distances interatomiques

Dans la TABLE 2.8 nous avons les distances en Å entre les ions vanadium V^{4+} et les atomes d'oxygène voisins et les distances entre les ions vanadium voisins. La plus courte distance entre ions V^{4+} est 3,057 Å et c'est la distance entre les ions vanadium contenus dans le même dimère structural. La distance entre ions V^{4+} deuxièmes voisins est 4,389 Å.

| octaèdre V(1)O ₆ | octaèdre V(2)O ₆ | tétraèdre P(1)O ₄ | Métal-Métal |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|
| V(1)-O(1) 2,054 | V(2)-O(1) 2,068 | P(1)-O(1) 1,565 | d ₁ =3,057 |
| V(1)-O(2) 1,587 | V(2)-O(3) 1,591 | P(1)-O(6) 1,516 | d ₂ =4,389 |
| V(1)-O(4) 1,969 | V(2)-O(5) 1,951 | P(1)-O(4') 1,519 | |
| V(1)-O(10) 2,366 | V(2)-O(10) 2,300 | P(1)-O(5') 1,509 | |

TABLE 2.8 – Les distances interatomiques en Å dans les dimères structuraux. Ces distances sont déduites des valeurs de la TABLE 2.7 en utilisant un logiciel de cristallographie et elles correspondent bien aux valeurs trouvées par S. Messaoudi *et al.* [91].

2.3.3 Précédentes études des propriétés magnétiques de KZnVPO

La seule étude connue des propriétés magnétiques de KZnVPO et RbZnVPO est celle faite par S. Messaoudi *et al.* en 2004 [91]. Ils ont mesuré la susceptibilité magnétique sur 256,2 mg de KZnVPO et 282,4 mg de RbZnVPO. Les mesures sont faites par SQUID à 0,5 T pour KZnVPO et 0,1 T pour RbZnVPO entre 5 et 300 K. Les courbes obtenues sont représentées sur la FIGURE 2.22. Lorsque la température diminue la susceptibilité atteint d'abord un maximum à $T \approx 50$ K, ensuite elle diminue rapidement jusqu'à atteindre un minimum vers $T \approx 12$ K et enfin elle augmente en dessous de 12 K (présence d'impuretés magnétiques V^{4+} isolées). Ce profil de variation de la susceptibilité montre que les interactions d'échange sont de type antiferromagnétique et la variation de la susceptibilité à hautes températures est décrite par un modèle de Curie-Weiss $C/(T-\theta)$ avec $\theta \approx -30$ K [91].

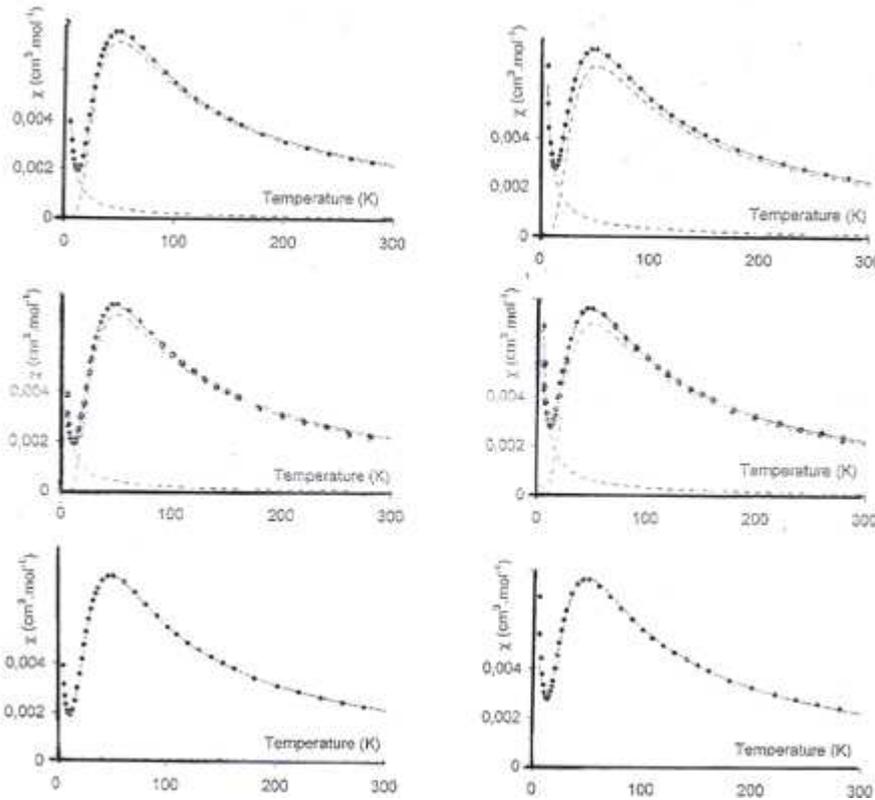


FIGURE 2.22 – Variation thermique de la susceptibilité de KZnVPO (à droite) et de RbZnVPO (à gauche) : les points représentent la courbe expérimentale et les courbes pleines représentent le meilleur ajustement. De haut en bas : modèle de dimères isolés, chaîne alternée avec $\alpha > 0$, et chaîne alternée avec $\alpha < 0$ (voir texte). Source : article de S. Messaoudi et al. [91].

Afin de déterminer les valeurs des interactions d'échange, la susceptibilité expérimentale est comparée à celle de trois modèles différents :

- modèle de dimères isolés : la susceptibilité théorique est donnée par $\chi_{md} = (1-x)\chi_d + x\chi_i$ où χ_d est la susceptibilité de Bleary-Bowers (nous en parlerons à la page 61), $\chi_i = 3g^2/32T$ est la susceptibilité des impuretés magnétiques et x est le taux d'impuretés magnétiques dans le composé ;
- modèle de chaînes avec $\alpha = J_2/J_1 > 0$: la susceptibilité théorique est donnée par $\chi_{acm} = (1-x)\chi_{ac} + x\chi_i$ où χ_{ac} est la susceptibilité d'une chaîne alternée donnée par l'EQUATION 2.1 [21] ;
- modèle de chaînes avec $\alpha = J_2/J_1 < 0$: la susceptibilité théorique est donnée par $\chi_{acm} = \chi_{ac}$. La susceptibilité des impuretés paramagnétiques n'est pas prise en compte dans ce modèle.

Les valeurs des constantes d'échange et du facteur g issues de l'étude de la susceptibilité expérimentale sont données dans la TABLE 2.9.

| | KZnVPO | RbZnVPO |
|-------------------------|--|--|
| Dimères | $g = 1,98$ $J = 78,4 \text{ K}$ $x = 0,051$ | $g = 2,01$ $J = 80,5 \text{ K}$ $x = 0,084$ |
| Chaîne ($\alpha > 0$) | $g = 2,00$ $J_1 = 78,9 \text{ K}, J_2 = 8,7 \text{ K}$ $x = 0,052$ | $g = 2,02$ $J_2 = 80,4 \text{ K}, J_2 = 4,8 \text{ K}$ $x = 0,081$ |
| Chaîne ($\alpha < 0$) | $g = 1,94$ $J_1 = 74,3 \text{ K}, J_2 = -6,1 \text{ K}$ | $g = 1,97$ $J_2 = 73,5 \text{ K}, J_2 = -10,3 \text{ K}$ |

TABLE 2.9 – Les valeurs de l'échange J et du facteur g issues des modèles pris pour décrire la susceptibilité statique de KZnVPO et RbZnVPO obtenue par SQUID. Source : article de S. Messaoudi et al. [91].

2.4 Conclusion

Après avoir lu les travaux qui ont été faits sur les composés CsV_2O_5 , $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ on se rend compte que non seulement la nature et la force des interactions dans ces composés restent jusqu'à ce jour un sujet de débats et méritent donc une étude complémentaire, mais en plus les études ont été, pour la plupart, faites sur des échantillons en poudre et la dynamique, *i.e.* la largeur de raie des spectres d'absorption, n'est pas étudiée. Pour combler ces lacunes, nous avons entrepris d'étudier la dynamique des spins dans ces composés par la méthode de Résonance de Spin Electronique afin de proposer un modèle qui décrirait le mieux leurs propriétés magnétiques. Nos résultats seront exposés dans les CHAPITRES 4 et 5 mais avant nous allons nous intéresser d'abord à la méthode de Résonance de Spin Electronique dans le CHAPITRE suivant.

La résonance de spin électronique (RSE) - Description de la technique expérimentale et contexte théorique

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | La Résonance de Spin Electronique (R.S.E.) | 49 |
| 3.1.1 | Origines du magnétisme - Résonance magnétique - Conditions de résonance | 49 |
| 3.1.2 | Le dispositif expérimental | 51 |
| 3.2 | Les interactions magnétiques entre particules et leurs effets 59 | |
| 3.2.1 | Les interactions Zeeman | 59 |
| 3.2.2 | Les interactions d'échange | 60 |
| 3.2.3 | Les interactions dipolaires magnétiques | 63 |
| 3.2.4 | Les interactions de structure fine | 65 |
| 3.3 | Contexte théorique de la résonance magnétique dans les chaînes de spins | 69 |
| 3.3.1 | Approche quantique de la résonance magnétique - susceptibilité dynamique | 70 |
| 3.3.2 | Cas d'un système de spins en l'absence de toutes anisotropies | 71 |
| 3.3.3 | Traitement du système en présence d'une faible anisotropie | 72 |
| 3.4 | Calcul numérique des paramètres de raie d'absorption | 76 |
| 3.4.1 | Paramètres de raie d'absorption - Représentation de Lehmann | 76 |
| 3.4.2 | Exemple simple de deux spins $\frac{1}{2}$ avec un échange isotrope J et une anisotropie d'échange I | 77 |
| 3.4.3 | La méthode des moments | 82 |
| 3.4.4 | Utilisation de la méthode numérique dans les précédentes études des systèmes magnétiques unidimensionnels | 84 |
| 3.5 | Conclusion | 88 |

Dans ce CHAPITRE les techniques d'étude expérimentale et numérique des propriétés magnétiques de CsV_2O_5 , $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ sont présentées. L'étude expérimentale est faite par spectroscopie RPE dans la bande X au moyen d'un spectromètre Bruker EMX et l'étude numérique est faite en calculant les paramètres de raies d'absorption.

Chapitre 3. La résonance de spin électronique (RSE) - Description de 48 la technique expérimentale et contexte théorique

Nous commencerons par détailler le phénomène de résonance magnétique et par la description du système expérimental. Ensuite nous présenterons quelques principales interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'un composé et qui ont des conséquences sur les spectres de résonance. Nous allons expliquer aussi le contexte théorique de l'étude du magnétisme par RSE des systèmes de basse dimensionnalité. Enfin nous présenterons un moyen de calcul numérique des paramètres de raies d'absorption.

3.1 La Résonance de Spin Electronique (R.S.E.)

3.1.1 Origines du magnétisme - Résonance magnétique - Conditions de résonance

Le moment magnétique d'un matériau peut être d'origine électronique ou d'origine nucléaire.

3.1.1.1 Le moment magnétique électronique

Un électron libre qui possède un moment cinétique orbital \mathbf{l} et un moment cinétique de spin \mathbf{s} admet un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_e$ donné par l'expression $\boldsymbol{\mu}_e = -\mu_B(\mathbf{l} + g_e\mathbf{s})$ où μ_B est le magnéton de Bohr dont la valeur est $9,274 \cdot 10^{-24}$ Am², et g_e est le facteur de Landé qui vaut 2,0023 pour un électron. Pour un atome qui possède plusieurs électrons sur sa couche électronique externe, son moment magnétique d'origine électronique est la somme de tous les moments de chaque électron $\boldsymbol{\mu}_{at-e} = -\mu_B(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})$ avec $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ et $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$.

3.1.1.2 Le moment magnétique nucléaire

En plus du moment magnétique électronique, l'atome acquiert aussi un moment magnétique qui provient du noyau. Pour un spin nucléaire \mathbf{I} , le moment magnétique nucléaire est donné par $\boldsymbol{\mu}_{at-N} = \mu_N g_N \mathbf{I}$ où μ_N est le magnéton nucléaire dont la valeur est $5 \cdot 10^{-27}$ Am², et g_N est le facteur g nucléaire.

3.1.1.3 Le phénomène de résonance magnétique et les conditions de résonance

Le phénomène de résonance magnétique est généralement expliqué en considérant un système simple qui possède un moment cinétique de spin $s = \frac{1}{2}$ et un moment cinétique orbital $l = 0$. En l'absence de champ magnétique externe H , ce système admet deux états dégénérés caractérisés par le nombre quantique m_s qui peut valoir dans ce cas $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. L'application d'un champ magnétique H au système sépare les deux états $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$ dont les énergies valent respectivement $+\frac{1}{2}g\mu_B H$ et $-\frac{1}{2}g\mu_B H$: c'est l'effet Zeeman. Dans les expressions précédentes g est un facteur qui dépend de l'environnement des électrons. Le gap d'énergie entre les deux états est $g\mu_B H$.

La FIGURE 3.1 illustre le phénomène de résonance de spin électronique qui apparaît lorsque nous envoyons sur le système défini précédemment un champ micro-onde de faible amplitude $\mathbf{b}(t) = \mathbf{b} \cos(2\pi\nu_0 t)$, tout en faisant varier le champ H . Pour un champ magnétique de valeur H_0 telle que le gap énergétique $g\mu_B H_0$ entre les deux états est égal à l'énergie $h\nu_0$ (h est la constante de Planck et elle vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) du champ micro-onde, nous provoquons des transitions électroniques entre ces deux états comme nous l'indique la règle d'or de Fermi donnant la probabilité de transition entre les états $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ et $|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$:

$$P_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}^b \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 \delta(h\nu_0 - g\mu_B H) , \quad (3.1)$$

où $\mathbf{u}^b = \mathbf{b}/b$ est le vecteur de polarisation
et

$$\begin{aligned} & \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}^b \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right| \\ &= \frac{u_x^b - iu_y^b}{2} \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| s_{+} \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right| + \frac{u_x^b + iu_y^b}{2} \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| s_{-} \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right| + u_z^b \left| \left\langle \frac{1}{2} \left| s_z \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right| . \end{aligned} \quad (3.2)$$

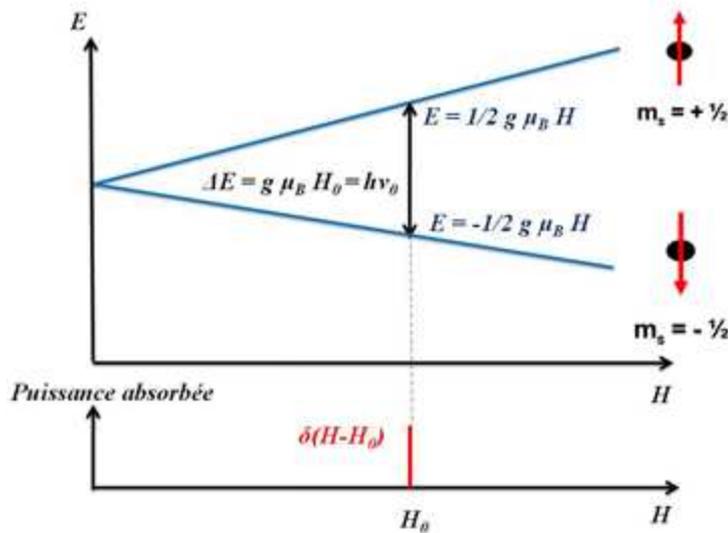


FIGURE 3.1 – Illustration du phénomène de résonance sur un diagramme d'énergie d'un spin $s = \frac{1}{2}$ en présence d'un champ magnétique H .

Dans l'équation (3.2) le terme $\left| \left\langle \frac{1}{2} \left| s_z \right| - \frac{1}{2} \right\rangle \right|$ vaut zéro et ceci montre que les transitions ne sont pas possibles si le champ micro-onde \mathbf{b} est parallèle au champ magnétique \mathbf{H} appliqué au système puisque les spins \mathbf{s} sont alignés suivant la direction de ce champ \mathbf{H} . En pratique, pour avoir le maximum de transitions, le champ micro-onde \mathbf{b} est perpendiculaire au champ statique \mathbf{H} .

Sur la FIGURE 3.1 le graphe en dessous montre la courbe de puissance absorbée par le système : c'est la courbe de résonance. Le profil de cette courbe dépend des interactions que subissent les électrons. Nous verrons dans la suite certaines des formes que peut prendre cette courbe et leur origine. Dans l'exemple précédent nous avons pris un système simple qui ne présente que deux états. Dans le cas général ces

transitions électroniques ne peuvent avoir lieu qu'entre les états de même moment cinétique de spin s ($\Delta s = 0$) et de nombres quantiques m_s successifs ($\Delta m_s = \pm 1$) et le gap énergétique que doivent franchir les électrons reste égal à $h\nu_0$. Connaissant le champ de résonance H_0 à une fréquence ν_0 fixée, nous pouvons en déduire le facteur g : $g = h\nu_0/\mu_B H_0$.

3.1.2 Le dispositif expérimental

Un spectromètre RSE comporte quatre parties essentielles : une source de fréquence micro-onde, une cavité résonante qui contient l'échantillon, un détecteur de puissance et un électro-aimant qui sert à produire le champ statique H .

Nos mesures expérimentales ont été faites avec un spectromètre de marque BRUKER EMX opérant dans la bande X (Voir FIGURE 3.2). Il comporte :

- Une cavité résonante, positionnée au niveau de l'axe des bobines d'un électro-aimant permettant d'obtenir des champs magnétiques H allant jusqu'à 1,6 T.
- Un pont micro-onde qui contient la source de champ hyperfréquence b ($b \perp H$ pour respecter les conditions de résonance).

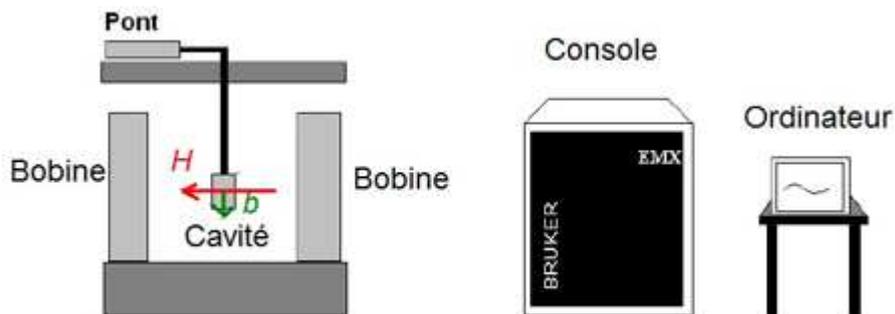


FIGURE 3.2 – Les composants d'un spectromètre RPE de marque BRUKER EMX.

En plus nous avons une console qui contient tout le dispositif électronique de traitement du signal. Cette console relie le spectromètre à un ordinateur qui permet de contrôler tout le dispositif et d'analyser les spectres enregistrés. Le spectromètre est également muni d'un goniomètre qui permet de définir l'orientation des échantillons avec une précision d'un quart de degré. Il est également muni d'un cryostat à flux continu, de marque Oxford Instruments, permettant de descendre la température de l'échantillon jusqu'à 4,2 K, température de l'hélium liquide.

3.1.2.1 Le pont micro-onde

Le pont micro-onde contient la source de fréquence micro-onde (voir FIGURE 3.3).

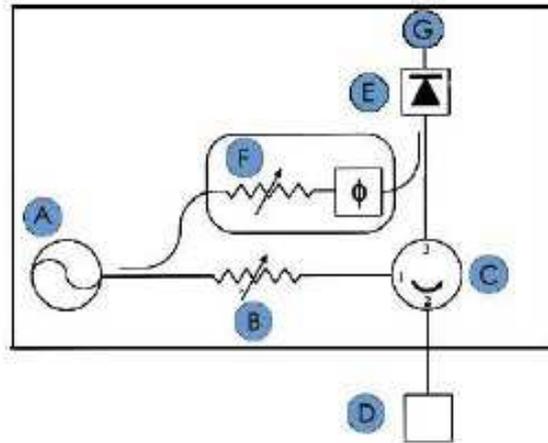


FIGURE 3.3 – Schéma d'un pont micro-onde.

Les composants essentiels du pont micro-onde, désignés par des lettres alphabétiques sur la FIGURE 3.3, sont détaillés ci-dessous :

- **A** : Source de fréquence micro-onde : une diode Gunn par exemple.
- **B** : Atténuateur variable : son rôle est de faire varier la puissance du rayonnement micro-onde provenant de la source.
- **C** : Circulateur : il injecte la puissance incidente dans la cavité résonante et la puissance réfléchie par cette cavité va vers le détecteur de puissance.
- **D** : Cavité résonante.
- **E** : Le bras de référence.
- **F** : Atténuateur variable.
- **G** : Détecteur de puissance : il convertit la puissance micro-onde en une intensité électrique. Pour des faibles puissances (moins de $1 \mu\text{W}$), cette intensité est proportionnelle à la puissance détectée et on dit que le détecteur travaille dans son domaine quadratique. Pour des puissances au dessus de 1 mW l'intensité est proportionnelle à la racine carrée de la puissance détectée et on dit que le détecteur travaille dans son domaine linéaire. Pour des mesures optimales il faut travailler dans le domaine linéaire et pour cela nous avons le bras de référence qui ajoute la puissance nécessaire, ou "bias".

3.1.2.2 La cavité résonante

Une cavité résonante est une boîte métallique, de forme parallélépipédique ou cylindrique, qui possède une fréquence de résonance propre. La FIGURE 3.4 représente la puissance réfléchie par une cavité en fonction de la fréquence de la puissance incidente. Nous remarquons à partir de cette courbe qu'une cavité emmagasine la puissance incidente dont la fréquence est égale à la fréquence de résonance de la cavité. On attribue à la cavité un facteur de qualité Q donné par :

$$Q = 2\pi \frac{P_1}{P_2} \quad (3.3)$$

où P_1 est la puissance emmagasinée dans la cavité et P_2 est la puissance perdue. La perte peut se faire sous forme de chaleur due à la création de courant électrique au niveau des parois métalliques de la cavité par le champ micro-onde. Ce facteur de qualité peut aussi s'exprimer sous la forme suivante :

$$Q = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu}, \quad (3.4)$$

où ν_{res} et $\Delta\nu$ sont définis sur la FIGURE 3.4. L'expression du facteur Q montre que plus ce facteur est grand, plus la cavité est sélective, et plus la sensibilité du spectromètre augmente.

Chaque cavité possède sa propre distribution de champs. La cavité utilisée dans les spectromètres BRUKER EMX possède la distribution de champs magnétique et électrique montrée sur la FIGURE 3.5.

Le porte-échantillon passe par les trous de la cavité et l'échantillon est ainsi placé au centre de la cavité. Sur la FIGURE 3.5 on remarque bien qu'au centre de la cavité le champ magnétique \mathbf{b} est maximal et le champ électrique est nul.

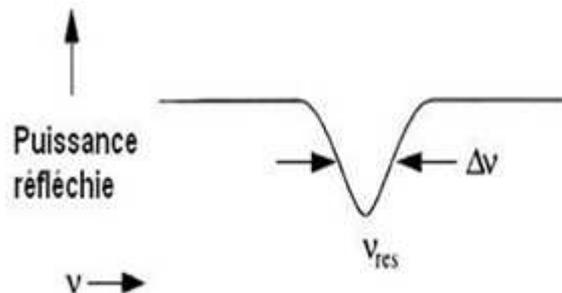


FIGURE 3.4 – Courbe de puissance réfléchie par une cavité résonante.

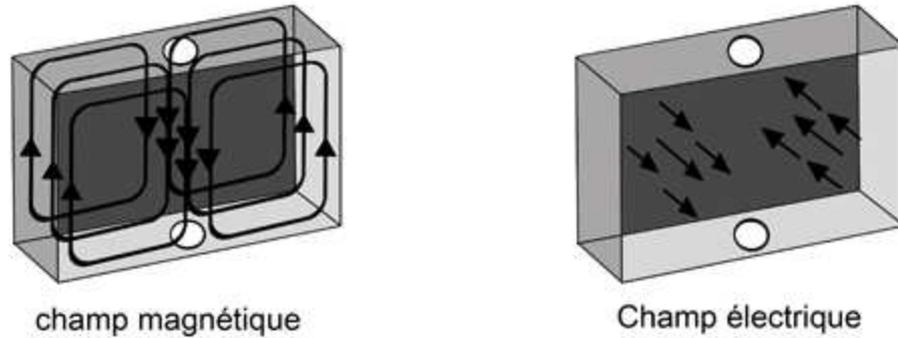


FIGURE 3.5 – Distributions de champs magnétique et électrique dans une cavité résonnante de forme parallélépipédique.

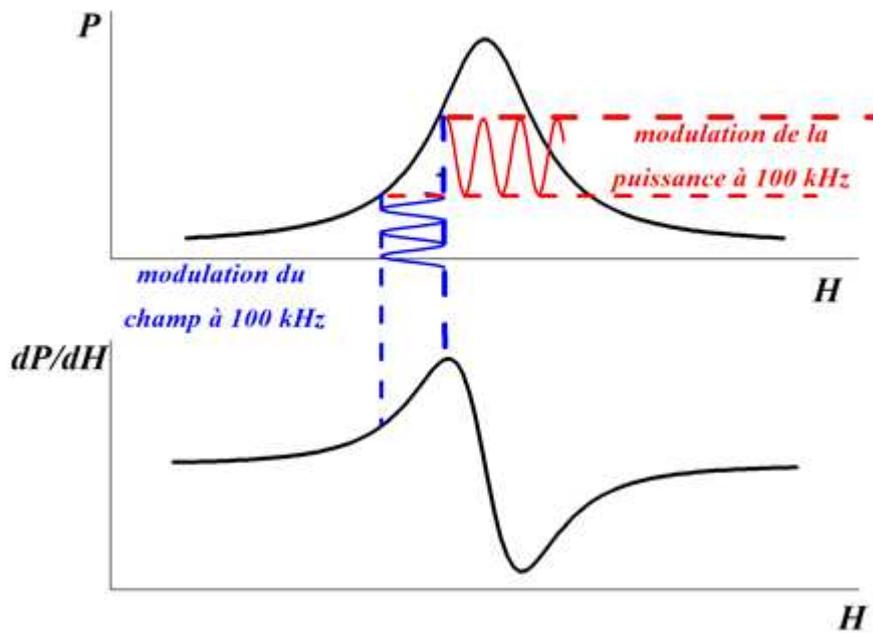


FIGURE 3.6 – La courbe de puissance détectée et les modulations du champ statique H et de la puissance à 100 kHz pour obtenir la dérivée de l'absorption.

3.1.2.3 La console.

Le détecteur qui est dans le pont micro-onde détecte la puissance absorbée. Pour des raisons de sensibilité, c'est la dérivée de cette puissance absorbée qui est enregistrée. Ceci est réalisé par modulation du champ statique (à 100 kHz par exemple) et par détection synchrone (FIGURE 3.6). Le dispositif électronique qui effectue ces opérations se trouve dans la console.

3.1.2.4 Le dispositif de mesure en température

Dans un spectromètre RPE le dispositif de mesure en température permet de fixer la température autour de l'échantillon à une valeur donnée à l'aide d'un liquide cryogénique tel que l'hélium liquide ou l'azote liquide. Ce dispositif est composé d'un cryostat, d'un vase de Dewar qui contient le liquide cryogénique et équipé d'un tube de transfert du gaz cryogénique vers le cryostat, d'un dispositif de contrôle du flux du gaz cryogénique et d'un dispositif de réglage de la température.

- Le cryostat

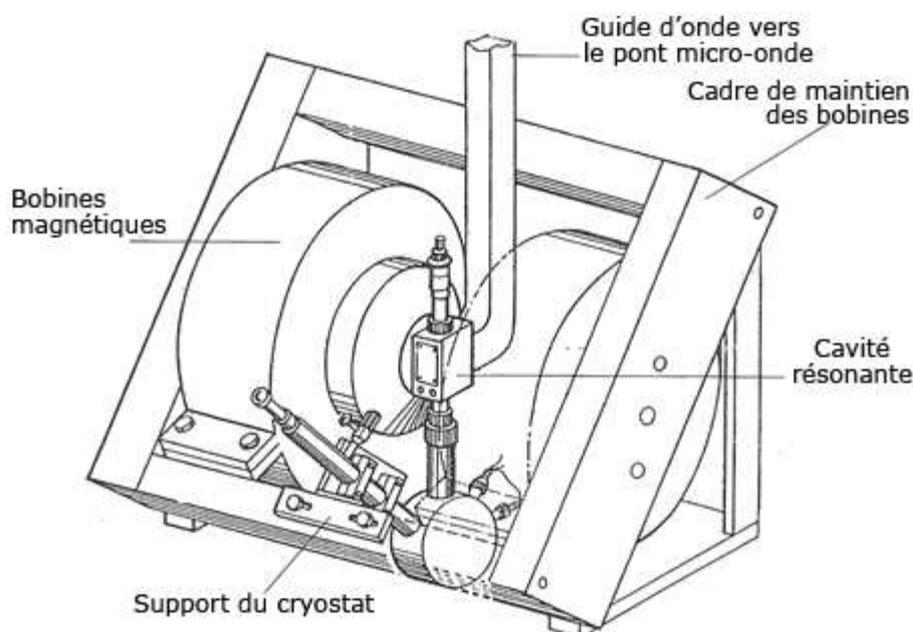


FIGURE 3.7 – Schéma qui montre la position du cryostat entre les deux bobines magnétiques. La figure est tirée du manuel d'utilisation du cryostat ESR900

La FIGURE 3.7 montre la position du cryostat entre les deux bobines magnétiques. Le cryostat a la forme de la lettre V. L'un des bras du cryostat traverse de part et d'autre la cavité résonante et c'est à l'intérieur de ce bras que se trouve le porte-échantillon (en vert sur la FIGURE 3.8) au bout duquel se trouve l'échantillon au centre de la cavité résonante. L'autre bras du cryostat est relié, par l'intermédiaire d'un tube de transfert, au vase de Dewar qui contient le liquide cryogénique. L'ensemble constitué par le cryostat et le tube de transfert est mis sous vide à l'aide d'une pompe jusqu'à une pression autour de 10^{-4} ou 10^{-5} mbar. Après avoir mis sous vide tout cet ensemble, la pompe à vide est enlevée après avoir fermé la soupape de dépression et de surpression du cryostat (FIGURE 3.8) et après avoir fermé aussi la soupape qui se trouve sur la pompe à vide. Ensuite l'abaissement de la

température est produit par le flux de gaz cryogénique (hélium ou azote) suivant le parcours indiqué par les flèches bleues et rouges sur la FIGURE 3.8.

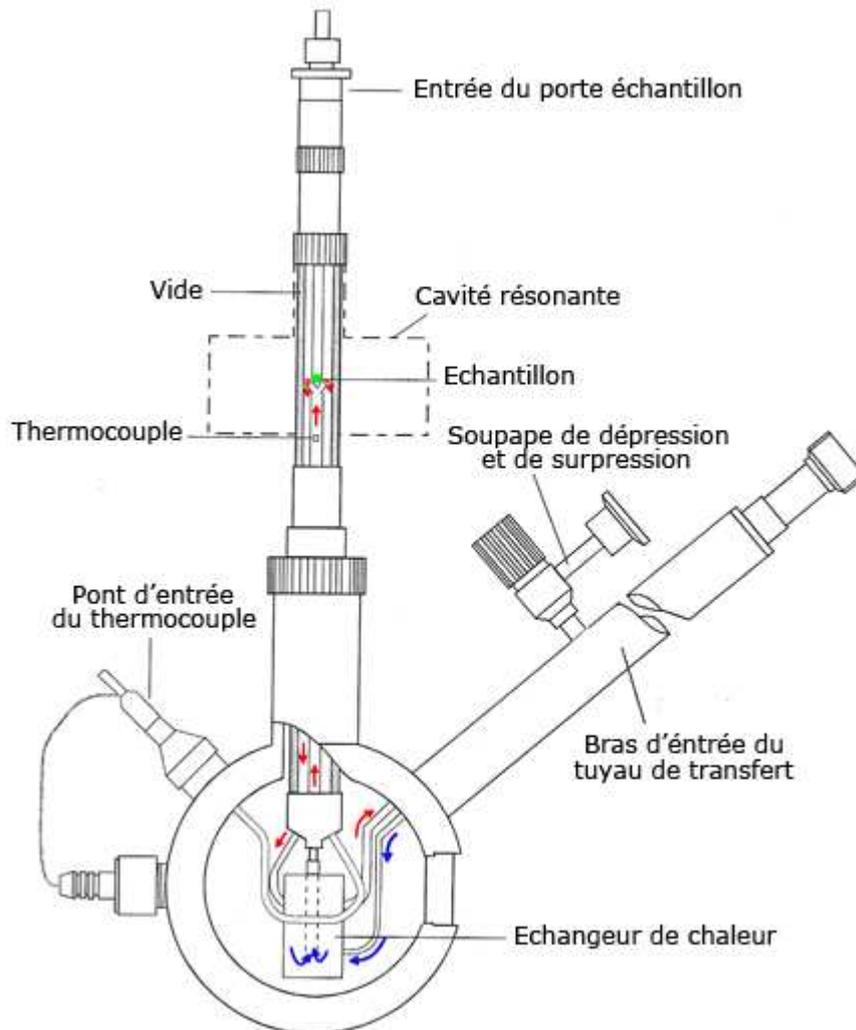


FIGURE 3.8 – Schéma d'un cryostat de modèle ESR900 fabriqué par Oxford Instruments. Les flèches montrent le chemin de parcours du gaz cryogénique. La figure est tirée du manuel d'utilisation du cryostat ESR900

Lors de son parcours, ce gaz provenant du vase de Dewar traverse d'abord le premier bras du cryostat (flèches bleues); sa température est alors proche de 4,2 K dans le cas de l'hélium. Ensuite il passe à travers un chauffage (échangeur de chaleur) et un thermocouple contrôlés par un dispositif électronique de réglage de la température. Compte tenu du flux de gaz, le chauffage fournit la chaleur nécessaire pour fixer la température autour de l'échantillon à la valeur voulue entre 4,2 K et 300 K (dans le cas où le gaz est de l'hélium). Après le chauffage la température du gaz augmente (flèches rouges) et le gaz continue son parcours en passant autour de

l'échantillon et puis il sort en prenant le sens inverse.

- Le dispositif de contrôle du flux d'hélium

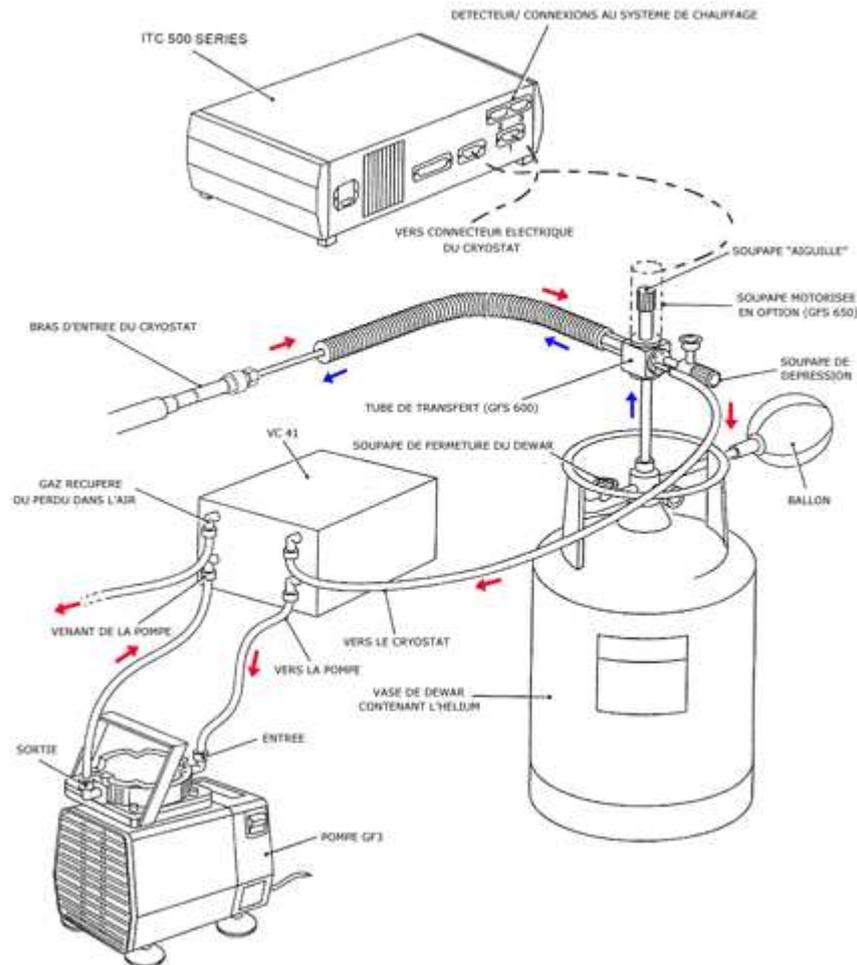


FIGURE 3.9 – Le vase de Dewar contenant le liquide cryogénique, la pompe reliée au VC41 qui contrôle le flux de gaz, et un système de mesure de la température (ITC 500 SERIES) relié au cryostat.

Le gaz cryogénique qui sort du cryostat continue son parcours en passant par le tube de transfert connecté au vase de Dewar (flèches rouges sur le FIGURE 3.9), et ensuite il passe par un tube en polyéthylène qui relie le cryostat au VC41 (FIGURE 3.9). Le flux de gaz est réglé grâce au VC41 ou VC31. Le VC41 possède un système de mesure du flux de d'hélium et d'azote alors que le VC31 mesure le flux pour un seul gaz. En plus d'un dispositif de mesure du flux, il possède aussi un manomètre qui mesure la pression. A chaque valeur du flux de gaz correspond une valeur de la pression à ne pas dépasser. Ces valeurs sont données dans le manuel d'utilisateur

Chapitre 3. La résonance de spin électronique (RSE) - Description de la technique expérimentale et contexte théorique

du cryostat. Après avoir traversé le VC41 le gaz continue son parcours en passant par la pompe GF3 (FIGURE 3.9). A sa sortie de la pompe, il passe encore par le VC41 puis après, soit il est récupéré pour être transformé en liquide, soit il est perdu dans l'environnement extérieur. En plus de la pompe GF3, du VC41 et du vase de Dewar, sur la FIGURE 3.9 nous avons aussi un appareil qui s'appelle ITC 500 SERIES (ITC, *Oxford Instruments Intelligent Temperature Controller*) qui, à l'aide de capteurs thermocouples connectés au cryostat, permet de mesurer et de réguler la température autour de l'échantillon.

- Le dispositif de réglage de la température

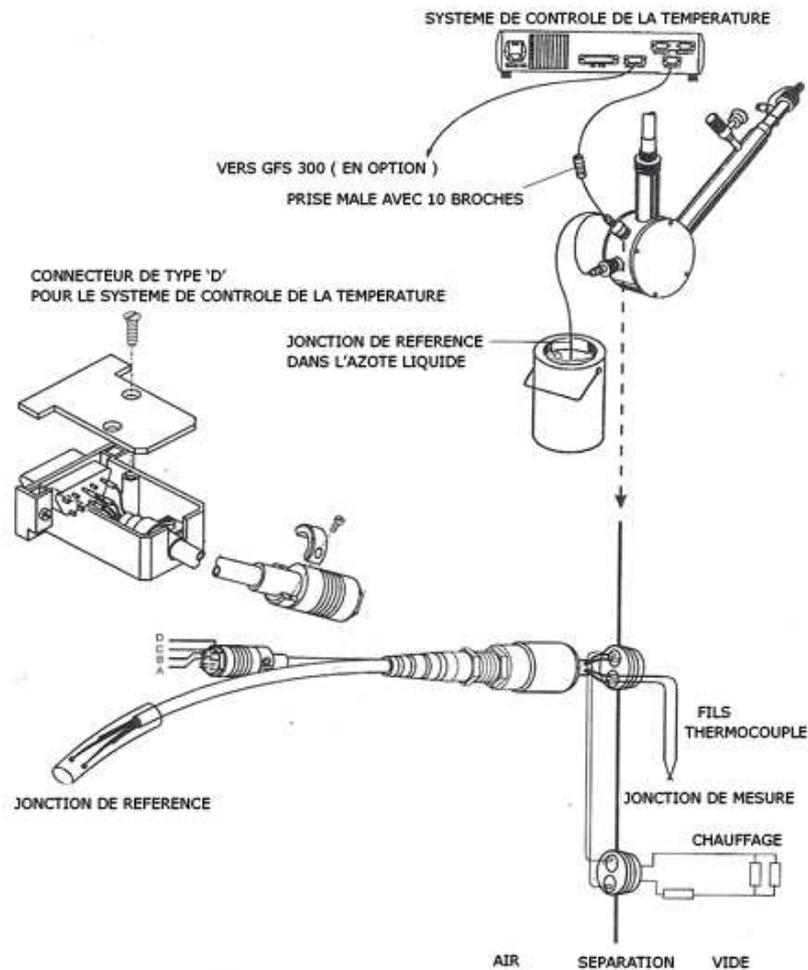


FIGURE 3.10 – Les connexions électroniques entre le cryostat et l'appareil de contrôle de la température (ITC 500 SERIES).

La FIGURE 3.10 montre les connexions électroniques entre le cryostat et l'appareil de mesure de la température (ITC 500 SERIES). Le fil qui connecte le cryostat à l'ITC, possède trois ramifications à son bout : deux ramifications rentrent dans le cryostat et servent ainsi à chauffer le gaz et à relever la température, et la dernière est plongée dans de l'azote liquide ($T = 77$ K) et sert ainsi de référence thermique pour calibrer l'appareil ITC.

3.2 Les interactions magnétiques entre particules et leurs effets

La forme de la courbe de résonance dépend de l'environnement dans lequel baignent les électrons du système. L'environnement des électrons définit les interactions à prendre en compte. Ces interactions peuvent être de type Zeeman, des interactions d'échange, des interactions dipolaires magnétiques et des interactions de structure fine.

3.2.1 Les interactions Zeeman

Les interactions Zeeman sont dues à l'application d'un champ externe \mathbf{H} au système. Le Hamiltonien qui décrit cette interaction pour un système de spin S est :

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{S} \tilde{g} \mathbf{H} \quad , \quad (3.5)$$

Dans l'équation précédente \tilde{g} est un tenseur (une matrice de dimension 3) qu'il est possible de diagonaliser dans un système de trois axes particuliers : ce sont les axes magnétiques du matériau. Nous désignons par (X, Y, Z) la base formée par les trois axes magnétiques et nous nommons par g_x, g_y et g_z les valeurs du facteur suivant ces trois axes. L'expression qui donne la valeur de g suivant la direction du champ appliqué \mathbf{H} défini sur la FIGURE 3.11 est [27] :

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta \quad (3.6)$$

avec

$$g_{\perp}^2 = g_x^2 \cos^2 \varphi + g_y^2 \sin^2 \varphi \quad (3.7)$$

Les equations (3.6) et (3.7) sont utilisées pour déterminer les directions des axes magnétiques de nos échantillons à partir des données expérimentales et pour calculer les valeurs de g_x, g_y et g_z .

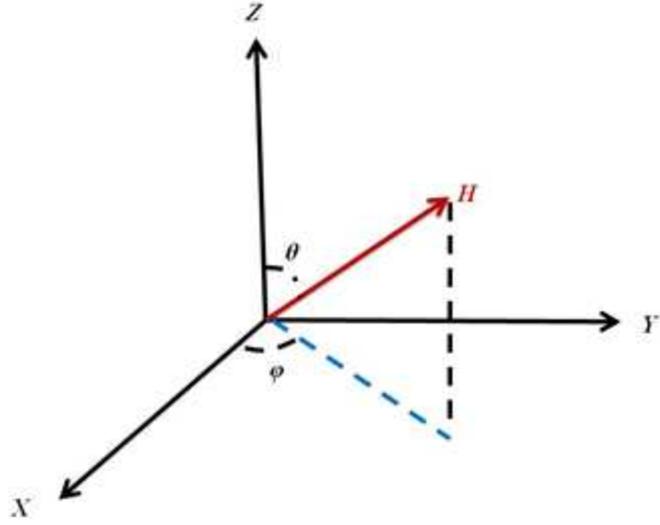


FIGURE 3.11 – Les axes magnétiques X , Y et Z et les définitions des angles θ et φ .

3.2.2 Les interactions d'échange

Considérons un système à deux électrons repérés par les positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 autour des protons fixes \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 et décrits par les fonctions d'onde $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$. Il est établi que l'écart d'énergie entre l'état de spin total $S = 1$ d'énergie E_t , où les deux électrons sont parallèles ($\uparrow\uparrow$), et l'état de spin total $S = 0$ d'énergie E_s , où les deux électrons sont antiparallèles ($\uparrow\downarrow$), est donné par [92] :

$$E_s - E_t = 2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)] \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) [\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] . \quad (3.8)$$

Dans l'expression précédente les termes $\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$, $\frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}$, $-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|}$ et $-\frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}$ désignent respectivement les énergies d'interaction électrostatique entre les deux électrons, entre les deux protons, et entre électron et proton. Les produits $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ et $\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ s'annulent si les deux fonctions d'onde ne se recouvrent pas. Ces fonctions d'onde étant localisées autour des protons, l'écart d'énergie décroît rapidement lorsque la distance entre protons augmente. Cet écart d'énergie $E_s - E_t$ est l'énergie d'échange entre électrons et elle est de l'ordre de 100 K pour les matériaux magnétiquement denses.

3.2.2.1 Hamiltonien de spin - Hamiltonien de Heisenberg

Considérons le Hamiltonien \mathcal{H}_{spin} suivant :

$$\mathcal{H}_{spin} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad . \quad (3.9)$$

Sachant que $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_1^2 - \mathbf{s}_2^2)$ et que \mathbf{S}^2 et \mathbf{s}_i^2 admettent comme valeur propre respectivement $S(S + 1)$ et $3/4$, le Hamiltonien considéré admet comme valeurs propres E_s pour l'état singulet $S = 0$ et E_t pour chacun des états du triplet $S = 1$. Il décrit bien les interactions d'échange. En prenant comme origine des énergies le terme $\frac{1}{4}(E_s + 3E_t)$ nous avons :

$$\mathcal{H}_{spin} = J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad . \quad (3.10)$$

avec $J = E_t - E_s$, la constante d'échange.

Pour un système à plusieurs électrons les interactions d'échange sont décrites par le Hamiltonien de Heisenberg \mathcal{H}_h :

$$\mathcal{H}_h = \sum J_{ij}\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad . \quad (3.11)$$

La valeur du couplage d'échange peut être positive ou négative. Lorsqu'elle est positive, *i.e.* $E_t > E_s$, l'interaction est dite antiferromagnétique et lorsque le couplage d'échange est négatif, *i.e.* $E_t < E_s$, l'interaction est ferromagnétique. L'échange peut être de différents types [92] :

- L'échange est direct lorsque les distributions de charges autour des ions magnétiques se chevauchent.
- L'échange est de type super-échange, lorsque les ions magnétiques dont les distributions de charge ne se chevauchent pas, interagissent par le biais d'un ion non-magnétique.
- L'échange est indirect lorsque, en cas de non-chevauchement entre les distributions de charges, l'échange se fait par électrons de conduction.

3.2.2.2 Méthodes d'estimation de la constante d'échange J

La constante d'échange peut être déterminée expérimentalement par RPE ; elle peut aussi être déterminée par calculs *ab initio* (Density Functional Theory). Le signe du couplage d'échange dans les oxides peut se trouver avec les règles de Goodenough, Kanamori et Anderson (GKA) [93, 94, 95].

La détermination expérimentale par RPE se fait en comparant la variation de la susceptibilité statique $\chi^0 = \partial M / \partial H$ en fonction de la température T obtenue expérimentalement avec celle du modèle qui décrit le mieux le comportement du composé. Ce modèle peut être un ensemble de dimères de spin $s = 1/2$ avec un couplage J ou une chaîne antiferromagnétique de Heisenberg avec des couplages d'échange alternés J_1 et J_2 limités aux plus proches voisins.

La susceptibilité statique d'un ensemble de dimères de spin $s = 1/2$ est donnée par la formule de Bleaney-Bowers :

$$\chi_{BB} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T [3 + \exp(\frac{J}{k_B T})]} \quad , \quad (3.12)$$

Chapitre 3. La résonance de spin électronique (RSE) - Description de la technique expérimentale et contexte théorique

62

| états | $S = 0$ $M=0$ | $S=1$ $M = -1$ | $S=1$ $M = 0$ | $S=1$ $M = 1$ |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| énergie | $-3J/4$ | $-g\mu_B H + J/4$ | $+J/4$ | $g\mu_B H + J/4$ |
| aimantation | 0 | $g\mu_B$ | 0 | $-g\mu_B$ |
| numéro de l'état | 0 | 1 | 2 | 3 |

TABLE 3.1 – Les états et les expressions des énergies et de l'aimantation pour deux spins 1/2 couplés par échange J en présence d'un champ H .

où N est le nombre de spins, μ_B est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzmann et g est la valeur moyenne du facteur g . Cette formule s'obtient facilement à partir de l'expression de la moyenne de l'aimantation [27] :

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (3.13)$$

où M_n et E_n sont les valeurs de l'aimantation partielle et de l'énergie des quatre états d'un dimère de spin 1/2 en présence d'un champ magnétique H . Elles sont données dans le tableau (3.1).

La susceptibilité statique d'une chaîne de spins à couplages d'échange J_1 et J_2 alternés ($|J_1| > |J_2|$) est donnée par la formule de Hatfield [21] :

$$\chi_{Hatfield}^0 = \frac{Ng^2\mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad , \quad (3.14)$$

où $x = k_B T/|J_1|$, N est le nombre de spins et A, B, \dots, F sont des polynômes de $\alpha = J_2/J_1$ dont les expressions sont obtenues empiriquement sur un anneau comportant $N = 10$ spins $S = 1/2$ [29]. L'expression de la susceptibilité donnée par Hatfield n'est valable que pour des températures T telles que $k_B T/|J_1| > 0.5$.

Une autre expression valable pour toute température T est donnée par Johnston *et al.* [22] qui ont étudié la susceptibilité réduite $\chi^*(T^*)$ ($\chi^* = \chi_{johnston}^0 J_1 / Ng^2\mu_B^2$) en fonction de la température réduite T^* ($T^* = k_B T/J_1$) d'une chaîne antiferromagnétique de Heisenberg à échange alterné pour $0 \leq \alpha \leq 1$. Les études sont faites par simulation de Monte Carlo et en utilisant la théorie des groupes de renormalisation. L'expression de la susceptibilité réduite est donnée par :

$$\chi^*(\alpha, T^*) = \frac{e^{-\Delta_{fit}^*(\alpha)/T^*}}{4T^*} \mathcal{P}_{(8)}^{(7)}(\alpha, T^*) \quad , \quad (3.15)$$

où

$$\mathcal{P}_{(8)}^{(7)}(\alpha, T^*) = \frac{\left[\sum_{n=0}^6 N_n / T^{*n} \right] + (N_{71}\alpha + N_{72}\alpha^2)(\Delta_0^*/T^*)^y / T^{*7}}{\left[\sum_{n=0}^7 D_n / T^{*n} \right] + (D_{81}\alpha + D_{82}\alpha^2)(\Delta_0^*/T^*)^z e^{(\Delta_0^* - \Delta_{fit}^*)/T^{*8}}} \quad . \quad (3.16)$$

Les paramètres $\Delta_{fit}^*(\alpha)$, $\Delta_0^*(\alpha)$, $N_n(\alpha)$ ($n = 1 - 6$), $D_n(\alpha)$ ($n = 1 - 7$) sont des fonctions de α , et les paramètres N_0 , D_0 , N_{71} , N_{72} , D_{81} , D_{82} , y et z sont des paramètres fixes et connus. Les valeurs de ces paramètres sont données dans la référence [22].

3.2.3 Les interactions dipolaires magnétiques

Chaque moment magnétique du composé étudié subit de la part des autres moments une interaction dipolaire magnétique donnée par :

$$\mathcal{H}_d = D_d (\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - 3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{u}_{12})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{u}_{12})) \quad , \quad (3.17)$$

où $D_d = \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{12}^3}$ et $\mathbf{u}_{12} = \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$.

Dans les oxides où les distances entre moments sont de l'ordre de 3 Å les interactions dipolaires sont de l'ordre de $E_{dd} \approx \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \approx 1$ K. Elles sont donc de l'ordre de cent fois plus faibles que les interactions d'échange dans les matériaux magnétiquement denses. Mais elle peuvent être plus grandes que les échanges dans les matériaux magnétiquement dilués. Contrairement aux interactions d'échange qui restent invariables aux changements de direction des moments, les interactions dipolaires dependent aussi de la direction des moments : elles sont anisotropes. Du fait de leur caractère anisotrope, elles contribuent à l'élargissement des spectres RPE. En effet d'après les travaux de Kubo et Tomita [96] qui, à partir d'un spectre de résonance de forme Lorentzienne, ont calculé la largeur à mi-hauteur, Γ , l'élargissement dû aux interactions anisotropes dans un système de haute dimension et à haute température est donné par¹ :

$$\Gamma = M_2/J \quad , \quad (3.18)$$

M_2 étant le moment d'ordre deux des interactions anisotropes (l'expression de ce moment sera donnée et calculée au paragraphe suivant) et J étant la constante d'échange. Les interactions d'échange isotropes tendent ainsi à rétrécir les spectres de résonance tandis que les interactions anisotropes les élargissent. La contribution de la partie séculaire des interactions dipolaires au moment d'ordre 2 est calculée par Van Vleck [97].

3.2.3.1 Parties séculaire et non-séculaires des interactions dipolaires

Considérons deux particules identiques de spins s_1 et s_2 repérés par les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 dans la base (x,y,z) représentée sur la FIGURE 3.12 où l'axe z est parallèle au champ externe H appliqué au système.

¹. Le raisonnement de Kubo et Tomita est détaillé au paragraphe 3.3.1 sur l'approche quantique de la résonance magnétique.

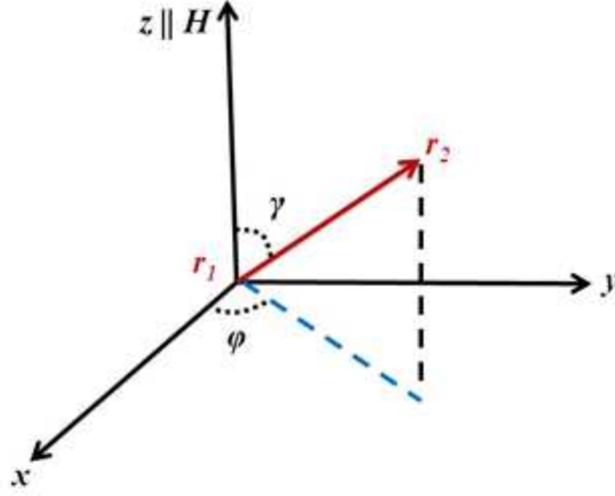


FIGURE 3.12 – Les axes x , y et z et les définitions des angles γ et φ .

Le Hamiltonien total \mathcal{H} de ce système est composé du Hamiltonien Zeeman $\mathcal{H}_Z = g\mu_B H(s_{1z} + s_{2z})$ et du Hamiltonien des interactions dipolaires magnétiques \mathcal{H}_d (voir EQUATION 3.17). Dans la base (x, y, z) le vecteur $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ est donné par

$$S_x^b = r_{12} \begin{pmatrix} \sin \gamma \cos \varphi \\ \sin \gamma \sin \varphi \\ \cos \gamma \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

et le Hamiltonien dipolaire peut ainsi être réécrit comme suit [97, 98] :

$$\mathcal{H}_d = \mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_d^{(\pm 1)} + \mathcal{H}_d^{(\pm 2)} \quad (3.20)$$

où

$$\mathcal{H}_d^{(0)} = D_d \left\{ (1 - 3 \cos^2 \gamma) \left[s_{1z}s_{2z} - \frac{1}{4}(s_{1+}s_{2-} - s_{1-}s_{2+}) \right] \right\}, \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(\pm 1)} = D_d \left\{ -\frac{3}{2} \cos \gamma \sin \gamma \exp^{-i\varphi} (s_{1+}s_{2z} + s_{1z}s_{2+}) \right\} \dots \\ \dots + D_d \left\{ -\frac{3}{2} \cos \gamma \sin \gamma \exp^{i\varphi} (s_{1-}s_{2z} + s_{1z}s_{2-}) \right\}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

et

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d^{(\pm 2)} = & D_d \left\{ -\frac{3}{4} \sin^2 \gamma (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) (s_{1+} s_{2+} + s_{1-} s_{2-}) \right\} \dots \\ & \dots + D_d \left\{ i \frac{3}{2} \sin^2 \gamma \cos \varphi \sin \varphi (s_{1+} s_{2+} - s_{1-} s_{2-}) \right\} , \end{aligned} \quad (3.23)$$

avec $s_{j+} = s_{jx} + i s_{jy}$ et $s_{j-} = s_{jx} - i s_{jy}$, j prenant les valeurs 1 ou 2.

$\mathcal{H}_d^{(0)}$ est la partie *séculaire* de l'interaction dipolaire; elle n'implique aucune variation du moment dipolaire total du système de spins [98]. Les parties *non-séculaires* sont $\mathcal{H}_d^{(\pm 1)}$ et $\mathcal{H}_d^{(\pm 2)}$ et elles agissent sur le système de spin en modifiant le moment dipolaire total M [98] ($\Delta M = \pm 1$ pour $\mathcal{H}_d^{(\pm 1)}$ et $\Delta M = \pm 2$ pour $\mathcal{H}_d^{(\pm 2)}$). Comme elles modifient le moment total, on peut s'attendre à ce qu'elles provoquent des résonances subsidiaires aux champs magnétiques H'_0 et H''_0 tels que $h\nu_0 = 2g\mu_B H'_0$ (effet de $\mathcal{H}_d^{(\pm 1)}$) et $h\nu_0 = 3g\mu_B H''_0$ (effet de $\mathcal{H}_d^{(\pm 2)}$) [97]. Nous allons confirmer ces affirmations à l'aide du calcul numérique des paramètres de résonance dont le principe est exposé au paragraphe 3.4.

REMARQUE :

Il est intéressant de remarquer, à partir de l'EQUATION 3.22, que la courbe de résonance obtenue au champ magnétique H'_0 disparaît lorsque le champ externe est parallèle à la direction de la chaîne de spins ($\gamma = 0$) ou lorsqu'il lui est perpendiculaire ($\gamma = \frac{\pi}{2}$). Cette dernière affirmation sera observée expérimentalement (voir page 101). Au paragraphe suivant nous verrons que les interactions de structure fine comportent aussi des parties *non-séculaires*.

3.2.4 Les interactions de structure fine

Les interactions de structure fine rendent compte de la levée de dégénérescence apportée par les interactions spin-orbite à l'ordre 1. Cette levée de dégénérescence se manifeste par l'*éclatement* de la raie de résonance (*splitting*) observé pour des systèmes de spin $S > 1/2$. Les interactions de structure fine sont décrites par le Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{sf} = SDS \quad , \quad (3.24)$$

où \mathcal{D} est un tenseur de trace nulle (la somme des termes diagonaux est nulle) et qu'on peut diagonaliser, comme pour le facteur g , sur la base des axes magnétiques (X, Y, Z). Nous obtenons ainsi :

$$\mathcal{H}_{sf} = D_X S_X^2 + D_Y S_Y^2 + D_Z S_Z^2 \quad , \quad (3.25)$$

avec $D_X + D_Y + D_Z = 0$.

L'équation précédente peut être transformée comme suit :

$$\mathcal{H}_{sf} = [D_Z - \frac{1}{2}(D_X + D_Y)]S_Z^2 + \frac{D_X - D_Y}{2}(S_X^2 - S_Y^2) + \frac{1}{2}(D_X + D_Y)S^2 \quad , \quad (3.26)$$

Le dernier terme de l'équation (3.26) ne présente pas d'effet dans le cas de la résonance paramagnétique électronique à cause de la règle de sélection qui dit que les transitions se passent entre les états de même spin S . Nous omettrons ce terme dans la suite.

Dans le cas d'une symétrie axiale où nous avons $D_X = D_Y \neq D_Z$, l'équation (3.26) devient :

$$\mathcal{H}_{sf} = DS_Z^2 \quad , \quad (3.27)$$

avec $D = 3D_Z/2$.

Sachant que la valeur propre de l'opérateur S_Z^2 est M^2 il est facile de voir que les interactions de structure fine provoquent le même déplacement d'énergie pour les deux états $|1/2, -1/2\rangle$ et $|1/2, 1/2\rangle$ du spin $S = 1/2$. Ces interactions ne provoquent donc pas un changement sur les raies de résonance électronique d'un système de spin $S = 1/2$. Néanmoins, lorsque deux spins $S = 1/2$ sont liés par une interaction d'échange antiferromagnétique, présentant ainsi un état de spin total $S = 0$ et des états de spin total $S = 1$, les *interactions de structure fine* peuvent alors montrer leur signature sur les raies de résonance électronique. Mais dans ce cas là, on ne parle plus de structure fine mais plutôt d'anisotropie d'échange (dans la suite nous allons quand même garder la même notation de la constante D pour l'anisotropie d'échange). D'ailleurs c'est en étudiant les effets de ces interactions sur la courbe de résonance de l'acétate de cuivre II que Bleaney et Bowers [3] ont compris que ce composé peut être décrit comme un ensemble de dimères de spins $1/2$ portés par les ions Cu^{2+} .

Pour montrer l'effet des interactions de structure fine sur les courbes de résonance considérons par exemple un système de spin $S = 1$. La FIGURE 3.13 montre les énergies des états de ce système en l'absence de termes de structure fine. Dans ce cas nous avons une seule raie de résonance. Dans le cas où les interactions de structure fine sont faibles, il est possible de les traiter comme des perturbations pour trouver une expression simple de leur énergie [99] : $\frac{1}{2}DM^2(3\cos^2\theta - 1)$, θ étant l'angle entre le champ H et l'axe de symétrie. Pour un système de spin $S = 1$ la résonance est telle que $\hbar\omega = g\mu_B H_0 \pm \frac{1}{2}D(3\cos^2\theta - 1)$. Nous avons donc deux résonances (voir FIGURE 3.14) aux champs H_1 et H_2 définis par :

$$g\mu_B H_1 = g\mu_B H_0 - \frac{1}{2}D(3\cos^2\theta - 1) \quad (3.28)$$

et

$$g\mu_B H_2 = g\mu_B H_0 + \frac{1}{2}D(3\cos^2\theta - 1) \quad , \quad (3.29)$$

avec $g\mu_B H_0 = \hbar\omega$.

La séparation ΔH entre ces deux résonances varie donc en $(3 \cos^2 \theta - 1)$.

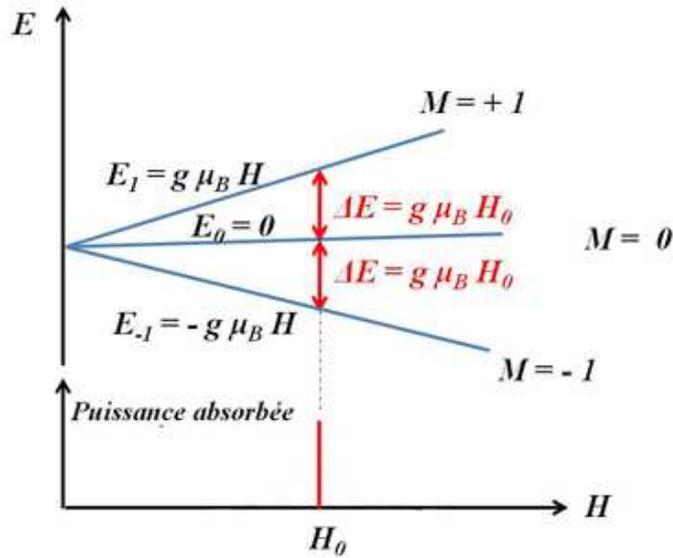


FIGURE 3.13 – Les énergies des trois états d'un système de spin $S = 1$ soumis à un champ magnétique H et en l'absence de termes de structure fine.

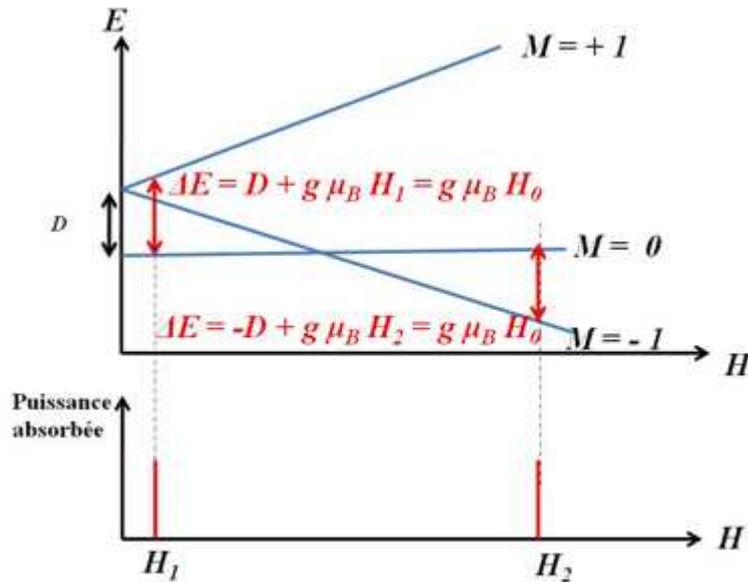


FIGURE 3.14 – Les énergies des trois états d'un système de spin $S = 1$ soumis à un champ magnétique H avec des interactions de structure fine pour un angle $\theta = 0^\circ$ dans le cas d'une symétrie axiale, θ étant l'angle entre le champ H et l'axe de symétrie.

3.2.4.1 Parties séculaire et non-séculaires des interactions de structure fine

Dans ce paragraphe nous allons travailler dans la base (x,y,z) définie par le champ externe H (voir FIGURE 3.15) et non dans la base (X,Y,Z) des axes magnétiques. Et pour simplifier les calculs nous allons considérer le cas d'une symétrie axiale, Z étant l'axe de symétrie du système de spins. Nous savons que le tenseur \mathcal{D} des interactions de structure fine possède la même symétrie que le facteur g et dans le cas d'une symétrie axiale ce tenseur est donné, dans la base (X,Y,Z) , par l'expression suivante :

$$\mathcal{D} = \frac{D}{3} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} . \quad (3.30)$$

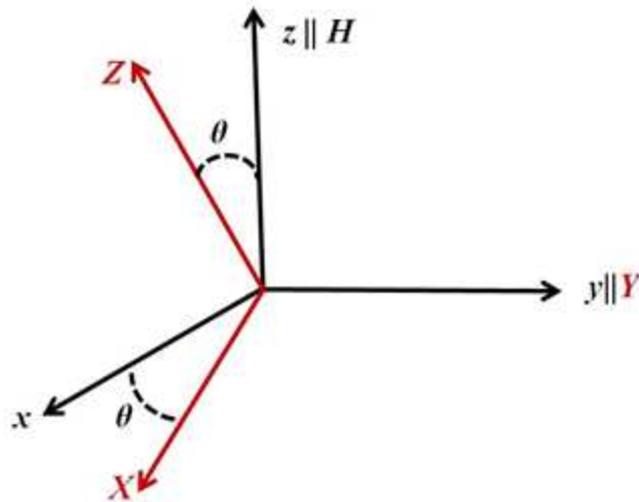


FIGURE 3.15 – Les axes x, y et z et les axes magnétiques X, Y et Z .

Le tenseur \mathcal{D} est exprimé dans la base (x,y,z) par le biais de la transformation $R_y(-\theta)\mathcal{D}R_y(\theta)$ où $R_y(\theta)$ est la matrice de rotation d'angle θ autour de l'axe y [100]. Cette matrice de rotation est donnée par :

$$R_y(\pm\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \mp \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \pm \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} . \quad (3.31)$$

Après calculs nous obtenons l'expression suivante de l'Hamiltonien des interactions de structure fine (appelé aussi Hamiltonien de l'anisotropie d'échange) :

$$\mathcal{H}_{ae} = \mathcal{H}_{ae}^{(0)} + \mathcal{H}_{ae}^{(\pm 1)} + \mathcal{H}_{ae}^{(\pm 2)} \quad (3.32)$$

où

$$\mathcal{H}_{ae}^{(0)} = \frac{D}{3} \left\{ (3 \cos^2 \theta - 1) \left[s_{1z} s_{2z} - \frac{1}{4} (s_{1+} s_{2-} - s_{1-} s_{2+}) \right] \right\} , \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ae}^{(\pm 1)} = & \frac{D}{3} \left\{ \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta (s_{1+} s_{2z} + s_{1z} s_{2+}) \right\} \dots \\ & \dots + \frac{D}{3} \left\{ \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta (s_{1-} s_{2z} + s_{1z} s_{2-}) \right\} , \end{aligned} \quad (3.34)$$

et

$$\mathcal{H}_{ae}^{(\pm 2)} = \frac{D}{3} \left\{ \frac{3}{4} \sin^2 \theta (s_{1+} s_{2+} + s_{1-} s_{2-}) \right\} , \quad (3.35)$$

où D est de l'ordre de $\left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J$ et J est la valeur de l'échange [101].

3.2.4.2 Cas particulier d'une chaîne de spins suivant l'axe magnétique Z

Dans cette section nous allons considérer le cas particulier d'une chaîne de spins parallèle à l'axe magnétique Z . Dans ce cas l'angle θ entre l'axe Z et le champ H et l'angle γ entre la direction de la chaîne et le champ H sont égaux. L'Hamiltonien des interactions anisotropes est ainsi donné, dans la base (x, y, z) , par :

$$\mathcal{H}_{ae} = \left(\frac{D}{3} - D_d \right) \left\{ (3 \cos^2 \theta - 1) \left[s_{1z} s_{2z} - \frac{1}{4} (s_{1+} s_{2-} - s_{1-} s_{2+}) \right] \right\} . \quad (3.36)$$

Dans le CHAPITRE sur le calcul numérique des paramètres d'absorption RPE (page 119), le paramètre d'anisotropie I sera choisi autour de la valeur de $\frac{D}{3} - D_d$.

3.3 Contexte théorique de la résonance magnétique dans les chaînes de spins

Dans cette partie qui va être consacrée au calcul et au traitement des paramètres de raie d'absorption dans le cadre de la résonance de spin électronique, nous allons introduire le concept de susceptibilité dynamique et nous allons exposer les différents aspects que peut prendre la courbe d'absorption suivant le caractère anisotrope ou isotrope des interactions entre les spins en mettant l'accent plus particulièrement sur la largeur de raie de la courbe d'absorption. Nous allons aussi exposer les différentes théories pour évaluer la valeur de cette largeur de raie en présence d'interactions anisotropes.

3.3.1 Approche quantique de la résonance magnétique - susceptibilité dynamique

Pour un système composé d'un ensemble de spins s_i , il est connu que la résonance paramagnétique résulte de la précession du moment magnétique total $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i$ autour d'un champ magnétique externe appliqué \mathbf{H} . Cette interaction entre le système de spins et le champ magnétique \mathbf{H} est décrite par le Hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_Z = -\mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{m}_i = g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{s}_i . \quad (3.37)$$

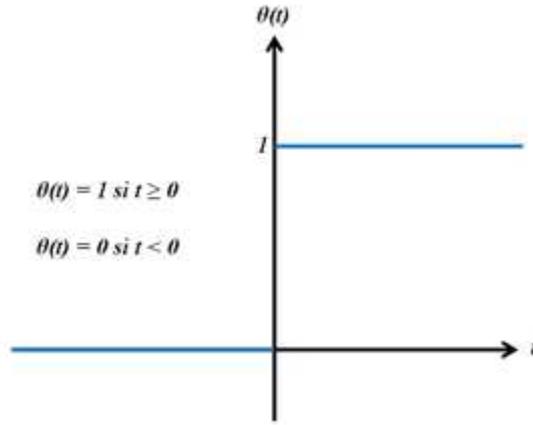


FIGURE 3.16 – Représentation graphique de la fonction de Heaviside.

Considérons maintenant un champ magnétique micro-onde $\mathbf{b}(t) = \mathbf{b}\cos(\omega t)$ polarisé perpendiculairement au champ statique \mathbf{H} pour respecter les conditions de résonance. Nous supposons par exemple que le champ statique est parallèle à la direction z et que le champ micro-onde est parallèle à la direction x . Si nous appliquons ce champ $\mathbf{b}(t)$ au système de spins décrit précédemment, il va induire des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie du système de spins. Une intensité $\mathcal{I}(\omega)$ est ainsi absorbée par ce système et cette intensité est donnée par la formule de Kubo [96] dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} b^2 \omega \cdot \text{Im}[\chi_{xx}(\omega)] , \quad (3.38)$$

où $\chi_{xx}(\omega)$ est la susceptibilité dynamique qui est donnée par :

$$\chi_{xx}(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{xx}(t) e^{-i(\omega - i\eta)t} dt , \quad (3.39)$$

la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de spins définie par :

$$\chi_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \theta(t) \langle [S_x(t), S_x] \rangle , \quad (3.40)$$

où \hbar est la constante de Planck réduite et $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside définie sur la FIGURE 3.16. Tout le problème repose sur le calcul de la fonction de corrélation $\chi_{xx}(t)$ définie par l'EQUATION 3.40.

3.3.2 Cas d'un système de spins en l'absence de toutes anisotropies

En l'absence d'interactions anisotropes la résolution de l'équation du mouvement ci-dessous vérifiée par $S^+(t) = S^x(t) + iS^y(t)$ permet de calculer facilement la fonction de corrélation :

$$\frac{dS^+}{dt} = \frac{-i}{\hbar} [S^+, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{Zeeman}] \quad , \quad (3.41)$$

où \mathcal{H}_0 désigne les interactions d'échange isotropes.

Sachant que S^+ commute avec \mathcal{H}_0 et que $[S^+, \mathcal{H}_{Zeeman}] = g\mu_B H_0 [S^+, S^z] = -g\mu_B H_0 S^+$, nous avons :

$$\frac{dS^+}{dt} = i\omega_0 S^+ \quad ,$$

où $\omega_0 = \frac{g\mu_B H_0}{\hbar}$ et H_0 est le champ magnétique statique appliqué au système. Nous en déduisons l'expression de $S^+(t)$ donnée par :

$$S^+(t) = S^+ e^{i\omega_0 t} \quad .$$

Par analogie nous obtenons l'expression de $S^-(t)$. Puis à partir de $S^+(t)$ et $S^-(t)$ nous déduisons l'expression de $S^x(t)$ donnée par :

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

L'expression précédente permet d'obtenir la fonction de corrélation $\chi_{xx}(t)$ en l'absence d'interactions anisotropes :

$$\chi_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \theta(t) \left(\frac{1}{4} \langle [S^-, S^+] \rangle e^{-i\omega_0 t} + \frac{1}{4} \langle [S^+, S^-] \rangle e^{i\omega_0 t} \right) \quad , \quad (3.42)$$

soit

$$\chi_{xx}(t) = -g^2 \mu_B^2 \theta(t) \langle S^z \rangle \sin \omega_0 t \quad ,$$

et d'en déduire ainsi l'absorption (EQUATION 3.38) qui est constituée de deux pics de Dirac centrés en ω_0 et $-\omega_0$:

$$\frac{I(\omega)}{\omega^2} \propto \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega_0) - \frac{1}{2} \delta(\omega + \omega_0) \quad .$$

Ces calculs montrent qu'en l'absence de toutes anisotropies dans le système de spins, les courbes d'absorption ne sont pas élargies.

3.3.3 Traitement du système en présence d'une faible anisotropie

Le calcul de la fonction de corrélation $\chi_{xx}(t)$, définie par l'EQUATION 3.40, n'est pas facile en présence d'une anisotropie. Les premiers qui se sont mis à cette tâche dans les années 1950 sont Kubo et Tomita [96] en utilisant la théorie de perturbation et en se basant sur les travaux d'Anderson et Weiss [102] en supposant un processus stochastique à température infinie. Ils montrent ainsi que la courbe d'absorption RSE possède une forme Lorentzienne et est rétrécie à température infinie dans le cas d'un échange isotrope fort. Ces résultats de Kubo et Tomita ont permis d'expliquer le comportement de la largeur des raies de résonance RSE dans les systèmes $3D$; mais vers les années 70 on a constaté que les résultats de Kubo-Tomita n'étaient pas capables d'expliquer les propriétés magnétiques de certains matériaux de basse dimension comme par exemple le TMMC dont la courbe de résonance n'est pas Lorentzienne [103, 104] et avec une largeur de raie plus grande que celle prédite par Kubo et Tomita. Les propriétés magnétiques de TMMC furent expliquées par P.M. Richards *et. al* [105] avec l'hypothèse de diffusion de spin.

Récemment, au début des années 2000, une autre théorie pour évaluer la largeur de raie de résonance RSE d'une chaîne antiferromagnétique uniforme de spins $1/2$ a été développée par Oshikawa et Affleck [106, 107]. Ils ont aussi montré que l'utilisation de la théorie de Kubo-Tomita en présence d'interactions de Dzyaloshinskii-Moriya donne de mauvais résultats. Ce résultat est confirmé par les travaux de J. Choukroun *et al.* [108].

En plus de ces traitements analytiques comme ceux de Kubo-Tomita, de P. M. Richards et de Oshikawa et Affleck, il existe aussi des traitements numériques par le calcul direct de la susceptibilité dynamique (EQUATION 3.39) [109, 110, 111] en diagonalisant l'Hamiltonien du système de spins pour trouver les valeurs et états propres. Ces traitements numériques feront l'objet de la section 3.4.

3.3.3.1 Approche de Kubo et Tomita

Dans cette section nous allons montrer les différentes étapes du raisonnement de Kubo et Tomita pour calculer la fonction de corrélation de spins $\chi_{xx}(t)$ à température infinie. Ce calcul se fait dans un système formé d'un ensemble de spins s_i décrit par le Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zeeman} + \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ où \mathcal{H}_0 est le Hamiltonien d'échange isotrope et \mathcal{H}' est le Hamiltonien des interactions anisotropes qui sont considérées comme des perturbations.

Nous avons vu dans la section précédente que l'absorption est constituée de deux pics de Dirac centrés en ω_0 et $-\omega_0$ en l'absence d'anisotropie. En présence d'une faible anisotropie on remarque souvent que la courbe d'absorption est constituée de deux Lorentziennes autour de ω_0 et $-\omega_0$. Pour expliquer cette forme Lorentzienne Kubo et Tomita traitent les interactions anisotropes comme une perturbation. Nous allons supposer dans la suite de cette section que les interactions anisotropes sont proportionnelles au paramètre ε . Nous savons déjà que si $\varepsilon = 0$ alors la fonction de corrélation est donnée par l'EQUATION 3.42. Lorsque le paramètre ε n'est plus nul, Kubo et Tomita postulent que les coefficients qui sont devant les fonctions

3.3. Contexte théorique de la résonance magnétique dans les chaînes de spins 73

exponentielles dans l'EQUATION 3.42 dépendent du temps t et du paramètre ε . Ils écrivent ainsi la fonction de corrélation comme suit :

$$\chi_{xx}(\varepsilon, t) = \chi_{xx}^{(-1)}(\varepsilon, t)e^{-i\omega_0 t} + c.c. \quad , \quad (3.43)$$

avec $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \chi_{xx}^{(-1)} = \frac{i}{4\hbar} g^2 \mu_B^2 \langle S^- S^+ \rangle$ et $c.c$ désigne le complexe conjugué. Le facteur $\chi_{xx}^{(-1)}(\varepsilon, t)$ dans l'EQUATION 3.43 peut être considéré comme étant la transformée de Fourier inverse de la courbe d'absorption centrée autour de $\pm\omega$. Comme la transformée de Fourier d'une fonction Lorentzienne est une fonction qui décroît exponentiellement par rapport au temps, Kubo et Tomita écrivent ainsi la fonction $\chi_{xx}^{(-1)}$ comme suit :

$$\chi_{xx}^{(-1)}(\varepsilon, t) = \chi_{xx}^{(-1)}(\varepsilon, 0)e^{\psi^{(-1)}(\varepsilon, t)} \quad ,$$

où à température infinie $\psi^{(-1)}(\varepsilon, t)$ vaut :

$$\psi^{(-1)}(\varepsilon, t) = -t \int_0^\infty \Sigma(\tau) d\tau \quad . \quad (3.44)$$

Dans l'EQUATION 3.44 la fonction $\Sigma(t)$ est la fonction mémoire et elle est donnée par :

$$\Sigma(t) = \frac{\langle [\mathcal{H}', S^+](t) [S^-, \mathcal{H}'] \rangle_{\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{Zeeman}}}{\langle S^+ S^- \rangle} \quad . \quad (3.45)$$

La largeur à mi-hauteur est ainsi donnée par :

$$\Delta\omega = Re \int_0^\infty \Sigma(\tau) d\tau \quad . \quad (3.46)$$

A ce stade du raisonnement, un autre problème surgit ; il s'agit du calcul de la fonction mémoire. Inspirés par les travaux d'Anderson et Weiss [102], Kubo et Tomita supposent que la fonction mémoire décroît exponentiellement en t^2 :

$$\Sigma(t) = \Sigma_{KT}(t) = \Sigma_{KT}(0) \exp\left(-\frac{1}{2}\omega_e^2 t^2\right) \quad , \quad (3.47)$$

où $\Sigma_{KT}(0)$ est le moment μ_2 d'ordre 2 des interactions anisotropes et ω_e^2 est donné par :

$$\omega_e^2 = \frac{\langle [\mathcal{H}_0, [\mathcal{H}', S^+]] [[S^-, \mathcal{H}'], \mathcal{H}_0] \rangle}{\hbar^2 \langle [\mathcal{H}', S^+][S^-, \mathcal{H}'] \rangle} \quad . \quad (3.48)$$

Les EQUATIONS 3.46 et 3.47 donnent l'expression de la largeur de raie :

$$\Delta\omega = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\Sigma_{KT}(0)}{\omega_e} \quad . \quad (3.49)$$

Sachant que $\Sigma_{KT}(0) = \mu_2$ et que l'expression de ω_e^2 (EQUATION 3.48) permet de voir que $\omega_e^2 \sim J^2$, nous pouvons écrire :

$$\Delta\omega \sim \frac{\mu_2}{J} . \quad (3.50)$$

L'équation précédente montre ainsi que la largeur de raie est proportionnelle au moment d'ordre 2 des interactions anisotropes et inversement proportionnelle à la constante d'échange (rétrécissement par échange) à température infinie.

REMARQUE 1 :

Il est intéressant de remarquer que ω_e^2 peut être considéré comme étant le rapport entre le moment μ_4 d'ordre 4 des interactions anisotropes et le moment μ_2 :

$$\omega_e^2 = \frac{\mu_4}{\mu_2} .$$

Sachant que $\Sigma_{KT}(0) = \mu_2$, nous obtenons ainsi une autre expression de la largeur de raie,

$$\Delta\omega \sim \sqrt{\frac{\mu_2^3}{\mu_4}} . \quad (3.51)$$

REMARQUE 2 :

L'approche de Kubo et Tomita présente plusieurs limites. Elle est basée sur des hypothèses issues d'un traitement classique comme celui d'Anderson et Weiss [102] et est valable à température infinie. Elle n'est donc pas adaptée pour expliquer le comportement magnétique dans les systèmes unidimensionnels fortement corrélés. L'approche plus récente d'Oshikawa et Affleck, valable à basses températures, et qui n'est pas basée sur le calcul de la fonction de corrélation, est l'objet de la section suivante.

3.3.3.2 Approche de M. Oshikawa et I. Affleck

L'approche de Oshikawa et Affleck est basée sur les techniques mathématiques de bosonisation dans le cas de systèmes unidimensionnels fortement corrélés [112, 113] et elle est valable à basses températures. Selon les résultats qu'ils ont obtenus, le comportement de la largeur des raies de résonance RSE est différent selon que l'anisotropie est de type Dzyaloshinskii-Moriya *alterné* (*staggered Dzyaloshinskii-Moriya*) (anisotropie antisymétrique) ou de type anisotropie d'échange symétrique ou dipôle-dipôle [106, 107] :

- La contribution des interactions de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) dans la largeur de raie à basses températures est donnée par,

$$\Delta\omega \propto \frac{Jh_s^2}{T^2} \left(\ln \frac{J}{T} \right) ,$$

où h_s est un champ faible, alterné (*staggered field*) et proportionnel au champ statique appliqué au système, et J est la constante d'échange isotrope.

- La contribution de l’anisotropie d’échange symétrique ou dipôle-dipôle dans la largeur de raie à basses températures est donnée par,

$$\Delta\omega = \frac{4}{\pi^3} \left(\frac{d}{J}\right)^2 \left(\ln \frac{J}{\max(k_B T, \mu_B H)}\right)^2 T ,$$

où d est la constante des interactions d’échange anisotropes symétriques ou dipôle-dipôle, J est la constante d’échange isotrope.

Ces résultats montrent clairement qu’en cas d’anisotropie de Dzyaloshinskii-Moriya la largeur de raie diverge à basses températures alors qu’en présence d’anisotropie symétrique la largeur de raie varie linéairement en fonction de la température. Ces résultats théoriques sont en accord avec les résultats d’études par résonance de spin faites sur les composés CuGeO_3 , KCuF_3 et NaV_2O_5 qui ont la particularité d’être centro-symétriques et qui ne présentent donc pas des contributions de Dzyaloshinskii-Moriya (FIGURE 3.17) et sur le benzoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FIGURE 3.18) après avoir enlevé la contribution des interactions anisotropes symétriques.

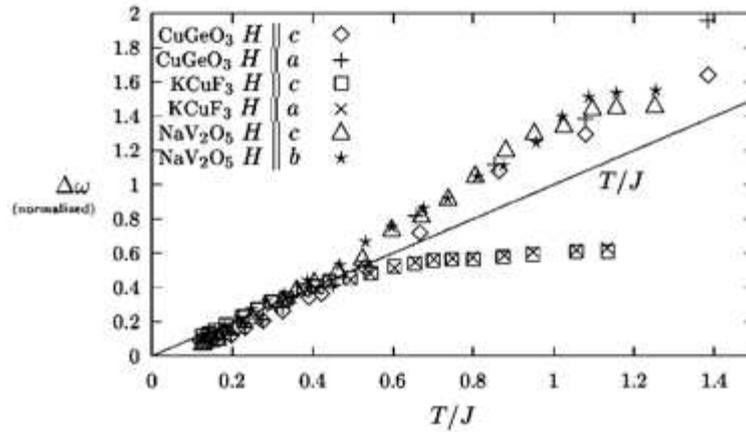


FIGURE 3.17 – Variation thermique de la largeur de raie RSE de KCuF_3 [114, 107], CuGeO_3 [34, 107] et de NaV_2O_5 [115, 107]. Ces composés ont la particularité d’être centro-symétriques et ne possèdent donc pas des termes de Dzyaloshinskii-Moriya.

Il est intéressant de remarquer que les résultats de Oshikawa et Affleck sont valables pour une chaîne antiferromagnétique uniforme avec une seule constante d’échange isotrope J . Ils ne s’appliquent donc pas à des chaînes antiferromagnétiques avec des couplages J_1 et J_2 alternés et différents. Pour ces types de chaîne il n’existe pas en ce moment une théorie efficace pour expliquer le comportement de la largeur de raie.

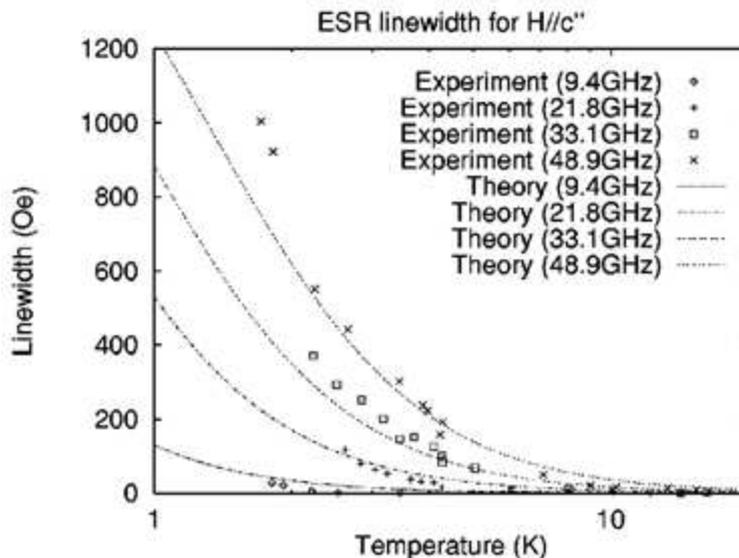


FIGURE 3.18 – Variation de la largeur de raie RSE du benzoate de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température et en fonction de la fréquence (ou du champ magnétique appliqué) obtenue après avoir enlevé les termes qui ne dépendent pas de la fréquence (contribution de l'anisotropie symétrique) [116, 107].

Pour expliquer le profil de variation de la largeur de raie RSE obtenue pour nos composés CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO, nous avons mené des études par calcul numérique des paramètres de raie d'absorption. Dans la section suivante nous allons exposer le principe de ce calcul et les différentes études numériques faites précédemment sur des systèmes unidimensionnels.

3.4 Calcul numérique des paramètres de raie d'absorption

3.4.1 Paramètres de raie d'absorption - Représentation de Lehmann

Cette sous-section a pour but d'introduire la représentation de Lehmann de la puissance $\mathcal{I}(\omega)$ absorbée par le système de spins afin de pouvoir la calculer numériquement. Cette puissance $\mathcal{I}(\omega)$, donnée par l'équation (3.38), peut être réécrite comme suit :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} b^2 \omega \lim_{\eta \rightarrow 0} \chi''_{xx}(\omega, \eta) \quad , \quad (3.52)$$

avec

$$\chi''_{xx}(\omega, \eta) = \text{Im} \left[\frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \int_0^{+\infty} \langle [S_x(t), S_x] \rangle e^{-i(\omega - i\eta)t} dt \right] \quad , \quad (3.53)$$

et

$$\langle [S_x(t), S_x] \rangle = \text{Tr}((S_x(t)S_x - S_x S_x(t))e^{-\beta\mathcal{H}}) / \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}}) , \quad (3.54)$$

où le terme β est donné par $\beta = 1/k_B T$ et \mathcal{H} est le Hamiltonien total qui décrit le système de spins. Nous adoptons la représentation de Heisenberg dans laquelle la dépendance temporelle des spins $S_x(t)$ est donnée par :

$$S_x(t) = e^{i\mathcal{H}t} S_x e^{-i\mathcal{H}t} . \quad (3.55)$$

En utilisant la définition au point de vue quantique de la trace Tr et les propriétés de la transformée de Fourier on aboutit à la représentation de Lehmann de la puissance absorbée $\mathcal{I}(\omega)$ (ces calculs sont détaillés dans l'annexe A) :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} b^2 \omega \chi''_{xx}(\omega) , \quad (3.56)$$

avec

$$\chi''_{xx}(\omega) = \sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn} \delta(\omega - \omega_{mn}) , \quad (3.57)$$

$$P_{mn} = \frac{g^2 \mu_B^2}{\hbar} (p_n - p_m) |\langle m | S_x | n \rangle|^2 , \quad (3.58)$$

$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\mathcal{Z}}$, $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ et $\mathcal{Z} = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{n=1}^{2^N} e^{-\beta E_n}$ où N est le nombre total de spins $s = \frac{1}{2}$.

Avec une technique mathématique de diagonalisation exacte de matrice (une trigonalisation par la réduction de Householder suivie d'une diagonalisation par QL-algorithme [117]) ou en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan nous obtenons tous les états propres $|m\rangle$ du Hamiltonien total et les valeurs propres correspondantes E_m ($m = 1, \dots, 2^N$). Ces états propres et ces valeurs propres permettent ainsi d'obtenir la puissance $\mathcal{I}(\omega)$ [voir equation (3.56)] absorbée par le système. L'algorithme du programme de calcul des paramètres de raies d'absorption d'un ensemble de N spins $\frac{1}{2}$ est détaillé dans l'annexe B.

3.4.2 Exemple simple de deux spins $\frac{1}{2}$ avec un échange isotrope J et une anisotropie d'échange I .

Dans cette partie nous allons calculer les paramètres de raies d'absorption pour un système simple formé par deux spins $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ avec un échange isotrope J , une anisotropie d'échange I suivant l'axe z et un champ magnétique externe H dirigé suivant z . Ce système est décrit par le Hamiltonien total \mathcal{H} donné par :

$$\mathcal{H} = J s_1 s_2 + I s_{1z} s_{2z} + g \mu_B H (s_{1z} + s_{2z}) . \quad (3.59)$$

2. Si N désigne le nombre total de spins $s = \frac{1}{2}$ alors le Hamiltonien \mathcal{H} comporte 2^N états propres

Nous introduisons les opérateurs de création et d'annihilation $s_{k+} = s_{kx} + is_{ky}$ et $s_{k-} = s_{kx} - is_{ky}$ ($k = 1$ ou 2). L'équation (3.59) devient :

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2}(s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+}) + (I + J)s_{1z}s_{2z} + g\mu_B H(s_{1z} + s_{2z}) . \quad (3.60)$$

Pour calculer les paramètres de raies d'absorption il nous faut les états propres et les énergies propres du Hamiltonien précédent. Dans cet exemple nous allons utiliser les paramètres de Clebsch-Gordan pour avoir les états propres.

3.4.2.1 Les états propres - Les coefficients de Clebsch-Gordan

Considérons le système décrit précédemment. Les deux spins s_1 et s_2 , indépendamment l'un de l'autre, admettent respectivement comme états propres les ensembles $(|s_1, m_1\rangle, \text{ avec } m_1 = \pm 1/2)$ et $(|s_2, m_2\rangle, \text{ avec } m_2 = \pm 1/2)$. L'ensemble formé par les deux spins, toujours considérés indépendants l'un de l'autre, admet comme états propres le produit tensoriel des états des spins $(|s_1, m_1\rangle \otimes |s_2, m_2\rangle, \text{ avec } m_1 = \pm 1/2 \text{ et } m_2 = \pm 1/2)$ que l'on notera plus simplement $(|m_1, m_2\rangle, \text{ avec } m_1 = \pm 1/2 \text{ et } m_2 = \pm 1/2)$. Pour les deux spins s_1 et s_2 ces états propres sont : $(|1/2, -1/2\rangle; |-1/2, 1/2\rangle; |1/2, 1/2\rangle; |-1/2, -1/2\rangle)$ ou plus simplement $(\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow; \uparrow\uparrow; \downarrow\downarrow)$. Les états $(|m_1, m_2\rangle, \text{ avec } m_1 = \pm 1/2 \text{ et } m_2 = \pm 1/2)$ sont les états propres de l'Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)[118] suivant : $s_1^2, s_{1z}, s_2^2, s_{2z}$.

Lorsque nous considérons le couplage entre les deux spins, les états $(|m_1, m_2\rangle, \text{ avec } m_1 = \pm 1/2 \text{ et } m_2 = \pm 1/2)$ ne sont plus états propres à cause de l'apparition de la somme des moments des deux spins : $S = s_1 + s_2$. Les états propres $|S, M\rangle$ du système des deux spins couplés sont obtenus en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan $C_{m_1 m_2}$ [119] dont l'expression est :

$$C_{m_1, m_2} = \langle m_1, m_2 | S, M \rangle , \quad (3.61)$$

et les états propres $|S, M_s\rangle$ sont donnés par :

$$|S, M\rangle = \sum_{m_1=-s_1}^{s_1} \sum_{m_2=-s_2}^{s_2} C_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle , \quad (3.62)$$

avec $|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$, et $-S \leq M \leq S$.

Il existe de nombreuses tables qui donnent ces coefficients de Clebsch-Gordan [120, 121]. Ils sont déterminés par récurrence en partant de la plus grande valeur de S , i.e. $s_1 + s_2$, et en utilisant la règle suivante : $C_{m_1, m_2} = 0$ si $m_1 + m_2 \neq M$.

Pour le système que nous étudions les deux valeurs possibles de S sont 0 et 1. Pour l'état propre $|S = 1, M = 1\rangle$ tous les coefficients sont nuls sauf celui pour lequel $m_1 = 1/2$ et $m_2 = 1/2$. Sachant que le seul coefficient qui reste vaut 1 grâce à la normalisation des états, nous avons :

$$|S = 1, M = 1\rangle = u_3 = \uparrow\uparrow . \quad (3.63)$$

Pour obtenir l'expression de l'état propre $|S = 1, M = 0\rangle$ il suffit d'appliquer l'opérateur $S_- = s_{1-} + s_{2-}$ à l'égalité précédente. Nous obtenons, sachant que $S_-|S, M\rangle = \sqrt{S(S+1) - M(M-1)}|S, M-1\rangle$:

$$|S = 1, M = 0\rangle = u_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow) . \quad (3.64)$$

Grâce à la relation d'orthogonalité entre les états $|S = 1, M = 0\rangle$ et $|S = 0, M = 0\rangle$ nous avons :

$$|S = 0, M = 0\rangle = u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) . \quad (3.65)$$

Pour l'état propre $|S = 1, M = -1\rangle$ tous les coefficients sont nuls sauf celui pour lequel $m_1 = -1/2$ et $m_2 = -1/2$. Nous obtenons :

$$|S = 1, M = -1\rangle = u_4 = \downarrow\downarrow . \quad (3.66)$$

La transposée de la matrice des états propres U^t (ou matrice de passage), exprimée dans la base $(\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow; \uparrow\uparrow; \downarrow\downarrow)$ est :

$$U^t = (u_1, u_2, u_3, u_4) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.67)$$

$$E_4 = \frac{I}{4} + \frac{J}{4} - g\mu_B H . \quad (3.72)$$

On en déduit le diagramme d'énergies (FIGURE 3.19) du système étudié.

3.4.2.3 Les transitions autorisées

Pour trouver les positions des raies d'absorption lorsqu'on applique sur ce système un champ micro-onde $\mathbf{b}(t) = b \cos(\omega t + \varphi) \mathbf{x}$ nous avons besoin de calculer les termes $\langle m | S_x | n \rangle$ (ou $\langle u_m | S_x | u_n \rangle$) de l'équation (3.58). Ces termes sont les éléments de la matrice de S_x exprimée dans la base des états propres.

Nous allons noter par S_x^b la matrice de S_x dans la base d'états $(\uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow; \uparrow\uparrow; \downarrow\downarrow)$:

$$S_x^b = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.73)$$

La matrice de l'opérateur S_x , que nous appellerons simplement S_x , est donnée par $S_x = U S_x^b U^t$:

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (3.74)$$

Les transitions ont lieu pour les éléments non nuls de la matrice S_x qui sont $\langle u_2 | S_x | u_3 \rangle$, $\langle u_3 | S_x | u_2 \rangle$, $\langle u_4 | S_x | u_2 \rangle$ et $\langle u_2 | S_x | u_4 \rangle$ aux fréquences $\omega_{23} = \frac{E_2 - E_3}{\hbar} = -\frac{1}{\hbar}(\frac{I}{2} + g\mu_B H)$, $\omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}(\frac{I}{2} + g\mu_B H)$, $\omega_{42} = \frac{E_4 - E_2}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}(\frac{I}{2} - g\mu_B H)$ et $\omega_{24} = \frac{E_2 - E_4}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}(-\frac{I}{2} + g\mu_B H)$.

Nous considérons que l'anisotropie d'échange I est faible devant le champ H appliqué et nous ne prenons en compte que les valeurs positives de la fréquence, *i.e* ω_{32} et ω_{24} . Finalement $\chi''_{xx}(\omega)$ est donné par :

$$\chi''_{xx}(\omega) = P_{32}\delta(\omega - \omega_{32}) + P_{24}\delta(\omega - \omega_{24}) . \quad (3.75)$$

Si nous fixons la fréquence micro-onde à la valeur ω_0 alors les transitions $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 2$ ont lieu aux champs (voir FIGURE 3.20) :

$$H_{32} = \frac{\hbar\omega_0}{g\mu_B} - \frac{I}{2g\mu_B} , \quad (3.76)$$

et

$$H_{24} = \frac{\hbar\omega_0}{g\mu_B} + \frac{I}{2g\mu_B} . \quad (3.77)$$

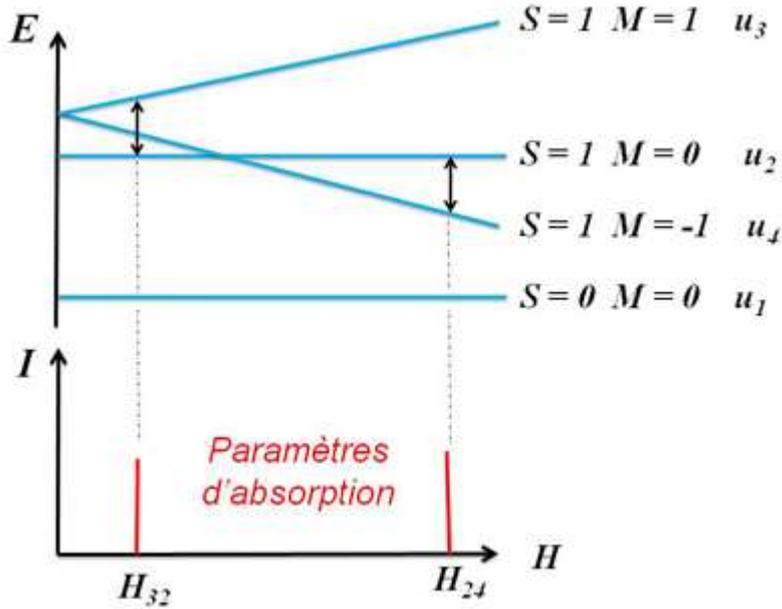


FIGURE 3.20 – Le diagramme d'états avec les transitions de résonance et la courbe de raies d'absorption d'un système formé par deux spins $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ avec un échange isotrope J , une anisotropie d'échange I suivant l'axe z et un champ magnétique externe H dirigé suivant z .

3.4.3 La méthode des moments

L'expression 3.56 qui donne la puissance théorique absorbée par un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ peut être utilisée pour toutes les configurations de ces spins, et plus particulièrement pour une chaîne antiferromagnétique de spins $\frac{1}{2}$ avec un couplage d'échange isotrope alterné et une anisotropie d'échange limitée aux plus proches voisins. Dans les calculs numériques le facteur de Dirac $\delta(\omega - \omega_{mn})$ est remplacé par une fonction Lorentzienne $\Delta(\omega, \eta)$ avec une mi-largeur η à mi-hauteur très faible :

$$\Delta(\omega, \eta) = \frac{\eta}{\eta^2 + (\omega - \omega_{mn})^2} \quad (3.78)$$

Il est en effet facile de voir que $\lim_{\eta \rightarrow 0} \Delta(\omega, \eta) = \delta(\omega - \omega_{mn})$. Dans tous les calculs qui suivront nous posons : $g\mu_B = 1$, $\hbar = 1$, $k_B = 1$ et $\eta = 10^{-4}$.

La FIGURE 3.21 montre les raies d'absorption calculées pour un exemple d'une chaîne de $N = 8$ spins $\frac{1}{2}$ à échange isotrope J alterné et une anisotropie d'échange I limitée aux premiers voisins. Ces raies d'absorption ainsi obtenues sont étudiées en calculant la susceptibilité statique χ^0 qui est proportionnelle à l'aire sous la courbe d'absorption, la fréquence moyenne ω_0 (la fréquence de résonance), le moment d'ordre deux M_2 et le moment d'ordre quatre M_4 :

$$\chi^0 = \int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega = \sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn} \quad , \quad (3.79)$$

$$\omega_0 = \frac{\int_{\omega} \omega \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} \omega_{mn} P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}} \quad , \quad (3.80)$$

$$M_2 = \frac{\int_{\omega} (\omega - \omega_0)^2 \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} (\omega_{mn} - \omega_0)^2 P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}} \quad , \quad (3.81)$$

et

$$M_4 = \frac{\int_{\omega} (\omega - \omega_0)^4 \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} (\omega_{mn} - \omega_0)^4 P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}} \quad . \quad (3.82)$$

Sur la FIGURE 3.21 nous remarquons qu'il est impossible de distinguer à vue d'oeil le caractère Lorentzien ou Gaussien des courbes d'absorption. Pour trouver le profil de distribution nous introduisons une constante $K = M_4/M_2^2$ (Voir annexe C) :

- Si $K \approx 3$ alors la distribution est Gaussienne et la mi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ est donnée par :

$$\Delta\omega_{Gauss} = \sqrt{2 \ln(2) M_2} \quad , \quad (3.83)$$

- Si $K \gg 3$ alors la distribution est Lorentzienne et la mi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ est donnée par :

$$\Delta\omega_{Lorentz} \approx \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}} \quad , \quad (3.84)$$

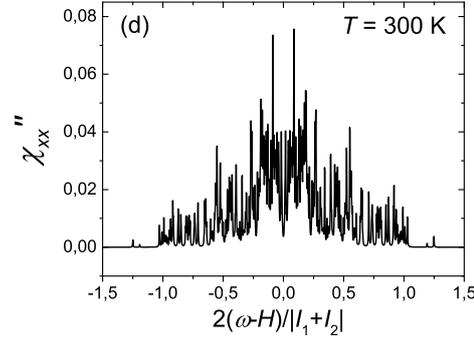


FIGURE 3.21 – Paramètres de raies d'absorption χ''_{xx} en fonction de la fréquence ω pour une chaîne de $N = 10$ spins $\frac{1}{2}$ à échange isotrope J alterné et une anisotropie d'échange I limitée aux premiers voisins. Les conditions aux limites sont périodiques et les paramètres d'échange sont : $J_1=100$ K, $J_2=40$ K, $I_1=-0.07$ K, $I_2=-0.02$ K et $H=0.3$ K (bande X).

3.4.4 Utilisation de la méthode numérique dans les précédentes études des systèmes magnétiques unidimensionnels

Parmi les études des chaînes antiferromagnétiques de spins $\frac{1}{2}$ faites au moyen du calcul de la susceptibilité dynamique nous pouvons citer celles faites par S. Miyashita *et al.* en 1998 [111] et celles faites par S. El Shawish *et al.* en 2010 [122].

Dans leurs études, S. Miyashita *et al.* ont calculé la susceptibilité dynamique (absorption RSE) donnée par l'EQUATION 3.56 pour une chaîne antiferromagnétique uniforme comportant 8 spins $\frac{1}{2}$ et décrite par l'Hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{Zeeman}$ où \mathcal{H}_d désigne les interactions dipolaires et \mathcal{H}_0 désigne les interactions d'échange isotrope. La FIGURE 3.22 montre les courbes obtenues pour un champ magnétique $H_0 = 0,3$ (bande X) à basse température ($T/J = 1,0$) et à haute température ($T/J = 4,0$). Sur cette figure nous remarquons clairement qu'à haute température les paramètres d'absorption sont concentrés autour de la fréquence de résonance alors qu'à basse température les paramètres d'absorption de plus grande valeur s'éloignent de la fréquence de résonance. Le résultat obtenu à haute température rappelle le rétrécissement par échange prédit par Kubo et Tomita.

L'exploitation de ces courbes de susceptibilité dynamique est faite en calculant la fréquence moyenne ω_0 (fréquence de résonance) et la largeur de raie $\Delta\omega$ données par les expressions suivantes :

$$\omega_0 = \frac{\int_{\omega} \omega \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} \omega_{mn} P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}} , \quad (3.85)$$

et

$$\Delta\omega = \sqrt{\frac{\int_{\omega} (\omega - \omega_0)^2 \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} (\omega_{mn} - \omega_0)^2 P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}}}, \quad (3.86)$$

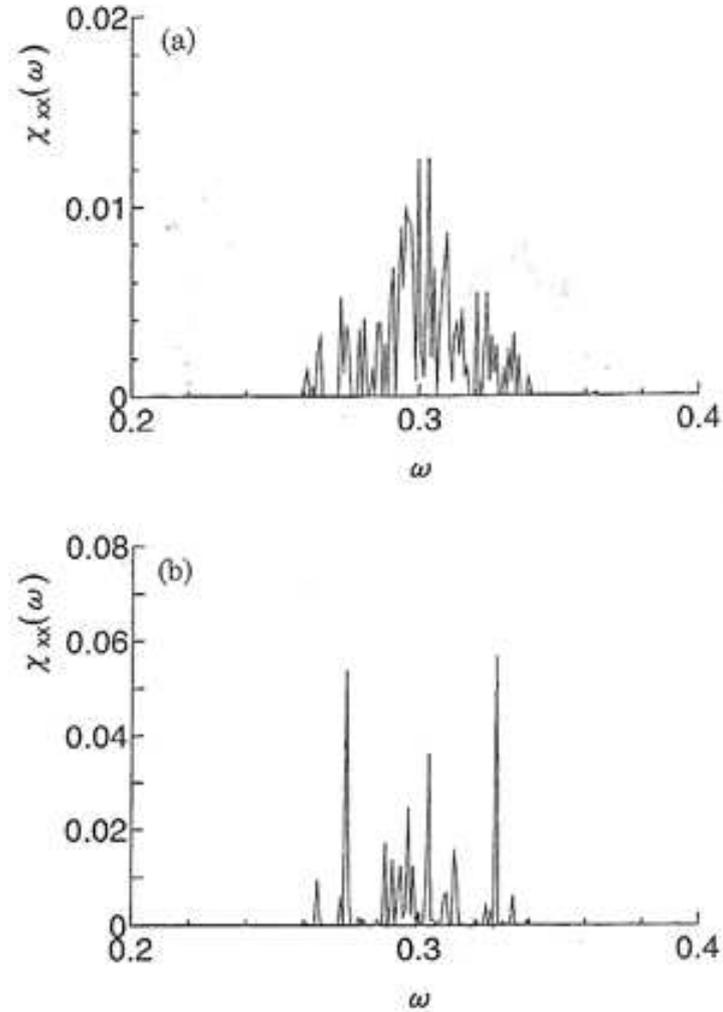


FIGURE 3.22 – Fonction de corrélation $\chi_{xx}(\omega)$ d'une chaîne de 8 spins 1/2 en fonction de la fréquence ω pour un champ $H_0 = 0,3$. (a) $T = 4,0$ et (b) $T = 1,0$. Source : article de S. Miyashita et al. [111].

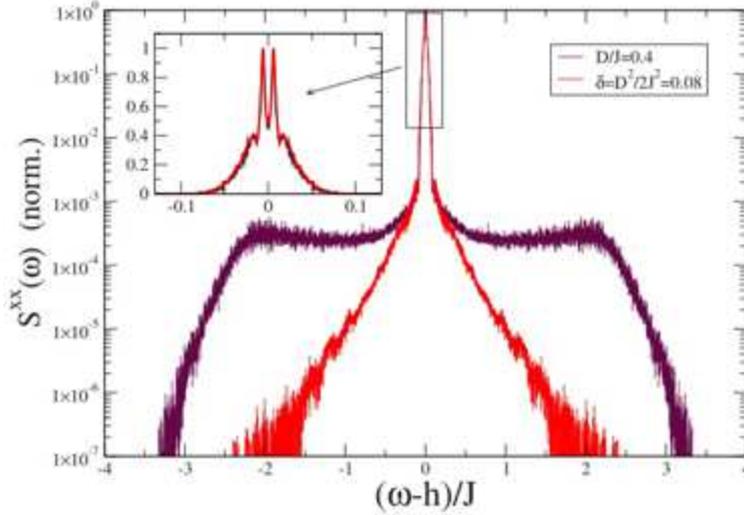


FIGURE 3.23 – Courbes de susceptibilité dynamique (en représentation logarithmique) pour une chaîne de spins ($T \gg J$) avec des interactions de Dzyaloshinskii-Moriya de constante D et pour une chaîne de spins avec une anisotropie d'échange de constante δJ où J est l'échange isotrope entre les spins avec $2\delta = D^2/J^2$. En encadré nous observons que les deux courbes sont identiques pour $|\omega-h|/J < 0,1$. Source : article de S. El Shawish *et al.* [122].

En 2010 El Shawish *et al.* ont calculé les paramètres d'absorption pour une chaîne antiferromagnétique uniforme avec des interactions de Dzyaloshinskii-Moriya de constante D et pour une chaîne antiferromagnétique uniforme avec seulement une anisotropie d'échange de valeur δJ où J est la constante d'échange isotrope. Pour traiter les interactions de Dzyaloshinskii-Moriya présentes dans la première chaîne, ils ont procédé à une rotation des opérateurs de spin, $S_i^+ = e^{i(-1)^i \theta} S_i^+$ avec $\theta = D/2J$. Cette rotation transforme ainsi l'interaction antisymétrique de Dzyaloshinskii-Moriya en une interaction symétrique de type anisotropie d'échange. Cette même transformation par rotation des opérateurs de spin a été utilisée dans les années précédentes par J. Choukroun *et al.* [108] et par Oshikawa et Affleck [107] pour prouver que les interactions antisymétriques et les interactions symétriques ont la même contribution sur la largeur de raie dans le cas d'une chaîne unidimensionnelle. Les courbes de susceptibilité dynamique des deux modèles sont représentées sur la FIGURE 3.23 et nous observons clairement en encadré sur cette figure que les deux courbes se superposent autour de la fréquence de résonance dans un rayon de $0,1J$: ceci peut être interprété comme une confirmation des résultats de J. Choukroun *et al.* [108] par le calcul numérique.

En plus du calcul de la fonction de corrélation, El Shawish *et al.* ont aussi calculé numériquement la fonction mémoire $\Sigma(t)$ (voir eq 3.45) à haute température pour une chaîne antiferromagnétique avec une anisotropie d'échange et ont ainsi pu comparer cette fonction mémoire à l'hypothèse de décroissance Gaussienne de la fonction mémoire supposée par Kubo et Tomita. Ils ont étudié aussi les effets du

nombre de spins sur la fonction mémoire. Les courbes de variation de la fonction mémoire sont représentées sur la FIGURE 3.24. Sur cette figure nous constatons que pour une chaîne de spins comportant plus de 10 spins 1/2, l'hypothèse de la décroissance Gaussienne de Kubo-Tomita est valable seulement pour des temps t inférieurs à $1,5/J$. Lorsque le temps t est supérieur à $1,5/J$ nous observons que la fonction de corrélation calculée décroît moins vite par rapport à la Gaussienne : il en résulte une augmentation de la largeur des raies d'absorption par rapport à celle prédite par Kubo et Tomita. Concernant les effets du nombre de spins dans la chaîne, les conclusions de El Shawish *et al.* sont que la limite chaîne infinie est atteinte pour t inférieur à $6,5/J$ et au delà de cette valeur la fonction mémoire décroît plus vite lorsque le nombre de spins augmente. Nous en déduisons que la largeur de raie diminue lorsque le nombre de spins 1/2 augmente et que tous les autres paramètres physiques tels que la constante d'échange et l'anisotropie sont fixés.

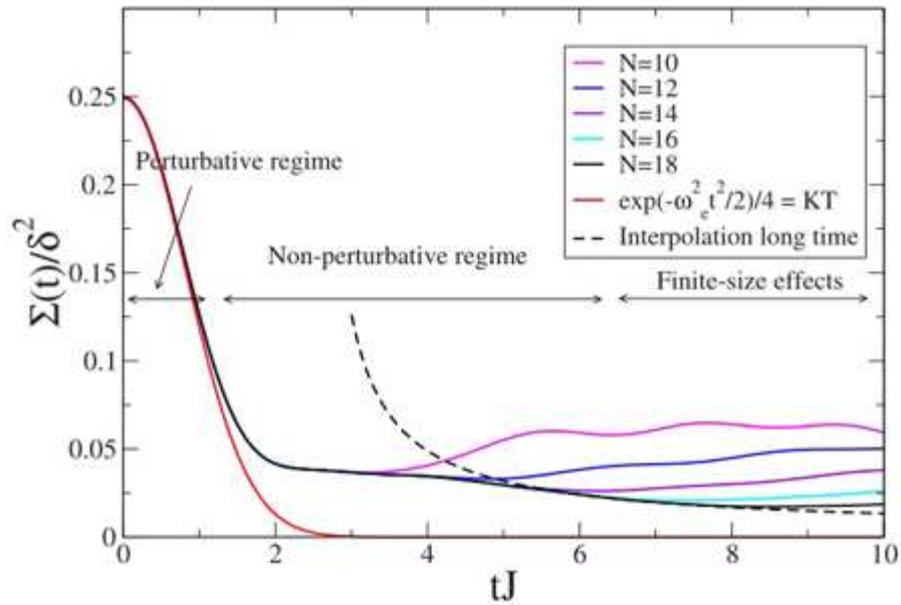


FIGURE 3.24 – Variation de la fonction mémoire en fonction du temps pour une chaîne de spins en présence d'une anisotropie d'échange de constante δJ (N est le nombre de spins et $\delta = 0,08$). La convergence vers une chaîne infinie est obtenue pour $tJ \lesssim 6,5$. L'hypothèse de la décroissance Gaussienne supposée par Kubo et Tomita est valable pour $tJ \lesssim 1,5$. La courbe en pointillés montre l'interpolation aux temps longs avec la décroissance en $1/t^{1/2}$ de l'hypothèse de diffusion de spin pour une chaîne. Source : article de S. El Shawish *et al.* [122].

3.5 Conclusion

Dans ce CHAPITRE nous avons présenté les techniques d'étude expérimentale et numérique que nous appliquerons dans la suite de ce manuscrit pour étudier les propriétés magnétiques de CsV_2O_5 , $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Nous avons expliqué le phénomène de résonance magnétique ainsi que les méthodes de calcul des différentes interactions magnétiques qui peuvent exister au sein d'un solide. Nous avons aussi présenté une méthode numérique de calcul des paramètres de raies d'absorption RPE et les résultats numériques qui ont été obtenus dans les années précédentes sur des chaînes antiferromagnétiques de spins $1/2$. Nous n'avons pas trouvé d'études numériques sur des chaînes de spins $1/2$ avec un couplage alterné. Nous avons donc mené des calculs numériques pour ce type de chaîne et les résultats obtenus seront exposés au CHAPITRE 5.

Mais d'abord dans le chapitre suivant nous allons exposer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus par spectroscopie RSE sur les composés CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO .

CsV₂O₅, VOHPO et KZnVPO : les résultats expérimentaux de la spectroscopie RSE

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 4.1 Paramètres expérimentaux et nomenclatures | 90 |
| 4.1.1 Les échantillons | 90 |
| 4.1.2 Les conditions d'expérience | 90 |
| 4.2 Études à température ambiante : facteur g et axes magné- tiques | 90 |
| 4.2.1 Forme des spectres de résonance à température ambiante . . . | 91 |
| 4.2.2 Détermination du facteur g et des axes magnétiques | 92 |
| 4.3 Études en fonction de la température | 94 |
| 4.3.1 Formes des spectres de résonance en dessous de 300 K | 94 |
| 4.3.2 La susceptibilité statique | 102 |
| 4.3.3 La largeur de raie | 113 |
| 4.4 Étude de la largeur de raie en fonction de l'angle | 114 |
| 4.4.1 Variation angulaire de la largeur de raie à hautes températures | 114 |
| 4.4.2 Variation angulaire de l'écart δB à basses températures | 115 |
| 4.5 Conclusion | 117 |

4.1 Paramètres expérimentaux et nomenclatures

4.1.1 Les échantillons

Les échantillons de $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes selon les procédés décrits dans les références [91] et [83]. L'échantillon de CsV_2O_5 a été préparé au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse selon le procédé décrit dans la référence [50]. Les échantillons possèdent une forme plate, parallélépipédique de dimensions approximatives $1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$.

Le plan qui contient la partie plate de l'échantillon sera nommé plan \mathcal{P} et \mathcal{Q} est le plan perpendiculaire au plan \mathcal{P} et contenant au moins un des axes magnétiques du composé (voir FIGURE 4.1). Les mesures expérimentales seront faites en faisant tourner l'échantillon sur le porte-échantillon suivant ces deux plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} .

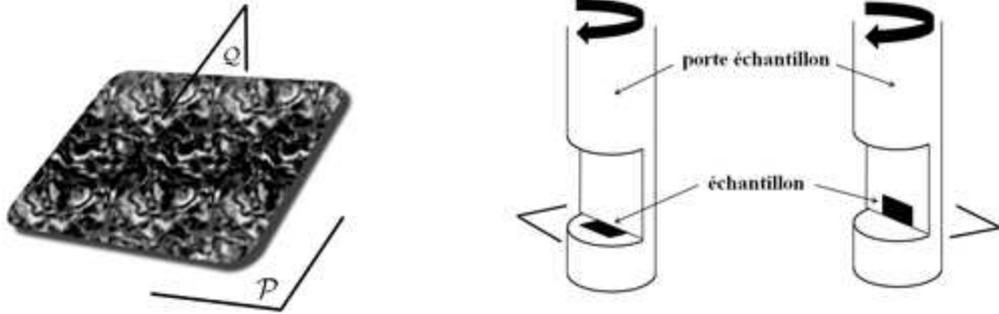


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} et les deux positions de l'échantillon sur le porte échantillon .

4.1.2 Les conditions d'expérience

Les mesures de Résonance de Spin Électronique sont faites avec un spectromètre BRUKER EMX dans la bande X (la fréquence de travail est 9,4 GHz). Ce spectromètre est équipé d'un cryostat à flux d'hélium continu, permettant ainsi de faire des mesures en fonction de la température entre l'ambiante et 4,2 K. Il est aussi équipé d'un goniomètre permettant de tourner le porte échantillon (voir FIGURE 4.1) avec une précision d'un quart de degré.

4.2 Études à température ambiante : facteur g et axes magnétiques

Dans cette section nous allons rapporter les mesures qui ont été faites à $T = 300 \text{ K}$, la température ambiante du laboratoire. À cette température am-

4.2. Études à température ambiante : facteur g et axes magnétiques 91

biante, nous avons fait plusieurs mesures de Résonance de Spin Électronique suivant plusieurs directions dans les plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} . Les mesures faites dans le plan \mathcal{P} (le côté plat des échantillons) ont permis de trouver que les axes magnétiques x et y (respectivement z et y) sont contenus dans ce plan \mathcal{P} pour $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (respectivement pour CsV_2O_5) et les mesures faites dans le plan \mathcal{Q} ont permis de trouver la direction de l'axe z pour $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (respectivement la direction de l'axe x pour CsV_2O_5). Nous allons montrer toutes ces mesures et le procédé de détermination des axes magnétiques x , y et z au paragraphe 4.2.2, mais avant nous allons d'abord montrer les formes des spectres de résonance à température ambiante.

4.2.1 Forme des spectres de résonance à température ambiante

La FIGURE 4.2 montre les spectres de résonance RPE de $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ prises suivant plusieurs directions du champ B dans les plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} . Ces courbes ont le même profil que les courbes de $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et CsV_2O_5 . Comme il a été mentionné à la page 54 (paragraphe 3.1.2.3), ces courbes de résonance sont les dérivées des courbes d'absorption $\frac{dA}{dB}$. Sur la FIGURE 4.2 nous pouvons voir facilement que ces courbes sont des dérivées de Lorentziennes. Pour confirmer cette remarque nous montrons sur la FIGURE 4.3 un ajustement d'une des courbes de résonance avec la dérivée d'une Lorentzienne :

$$f(B) = f_0 - 2A\Gamma \frac{(B - B_0)}{((B - B_0) + \Gamma)^2}, \quad (4.1)$$

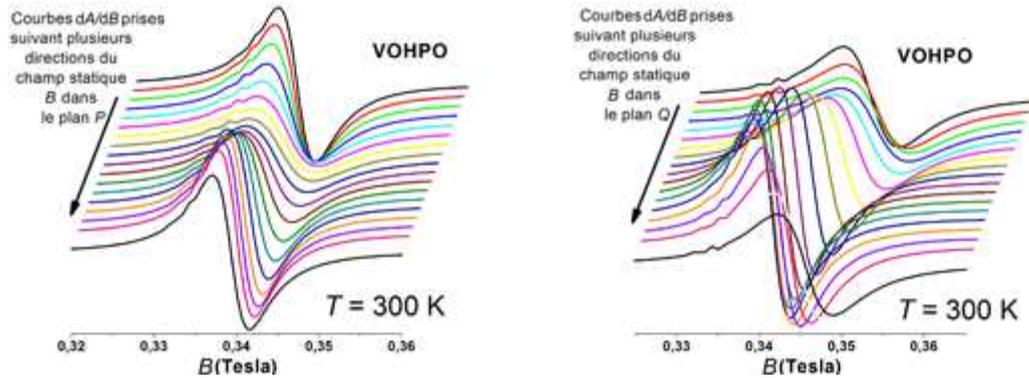


FIGURE 4.2 – Courbes de résonance de $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ prises suivant plusieurs directions du champ statique H dans les plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} à température ambiante.

où f_0 est une constante que nous fixons à zéro (sans résonance l'absorption est nulle), A est l'aire sous la courbe de la Lorentzienne (proportionnelle à la susceptibilité), et B_0 est le champ de résonance qui est tel que $g\mu_B B_0 = h\nu_0$. Connaissant les valeurs du magnéton de Bohr μ_B , de la constante de Plank h et de la fréquence

ν_0 qui, dans la bande X, vaut 9,4 GHz, nous en déduisons la valeur du facteur g qui sera l'objet du paragraphe suivant.

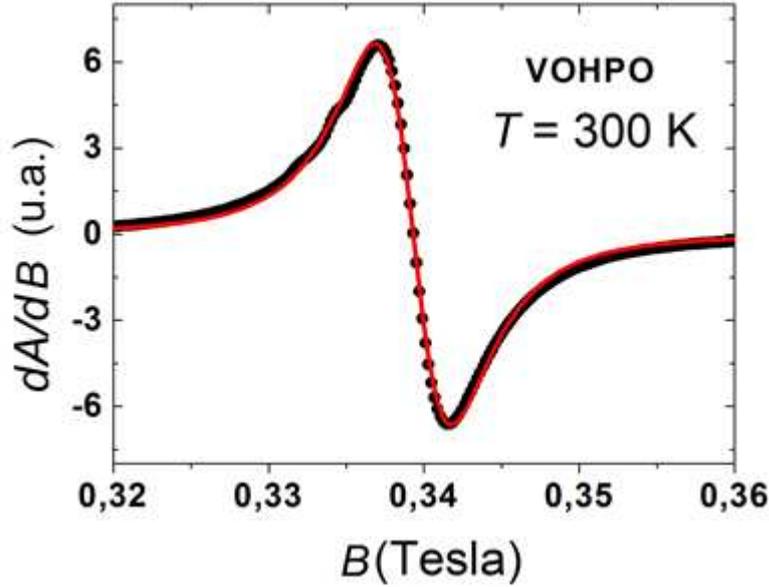


FIGURE 4.3 – Illustration du profil Lorentzien des courbes de résonance à la température ambiante. Le spectre pris est celui de $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ dans le plan \mathcal{P} .

4.2.2 Détermination du facteur g et des axes magnétiques

En utilisant le procédé de calcul décrit précédemment, les valeurs du facteur g sont calculées pour les directions du champ B balayé sur le plan \mathcal{P} dans un angle de 180° avec un pas de 5° . En utilisant les équations 3.6 et 3.7 de la page 59, nous déduisons les facteurs g extrêmes g_{min}^p et g_{max}^p dans ce plan \mathcal{P} . Les directions qui correspondent à ces facteurs extrêmes sont des axes magnétiques. Les valeurs g_{min}^p et g_{max}^p trouvées pour VOHPO et KZnVPO sont proches avec un écart relatif de 0,4% alors que celles trouvées pour CsV_2O_5 dans le plan \mathcal{P} présentent un écart relatif plus grand de 2,0%. Ces observations sont importantes parce qu'elles vont nous aider à nommer les axes magnétiques.

Les mêmes calculs sont faits dans le plan \mathcal{Q} perpendiculaire au plan \mathcal{P} et contenant un des deux axes magnétiques trouvés précédemment (nous avons, à chaque fois, pris l'axe correspondant à g_{max}^p). Cette fois les valeurs extrêmes g_{min}^q et g_{max}^q trouvées dans le plan \mathcal{Q} présentent un grand écart relatif de 2,0% pour VOHPO et KZnVPO et un petit écart relatif de 0,4% pour CsV_2O_5 . Nous avons remarqué aussi que $g_{max}^p = g_{max}^q$ et cette observation prouve que les trois axes ainsi trouvés sont bien les axes magnétiques.

4.2. Études à température ambiante : facteur g et axes magnétiques 93

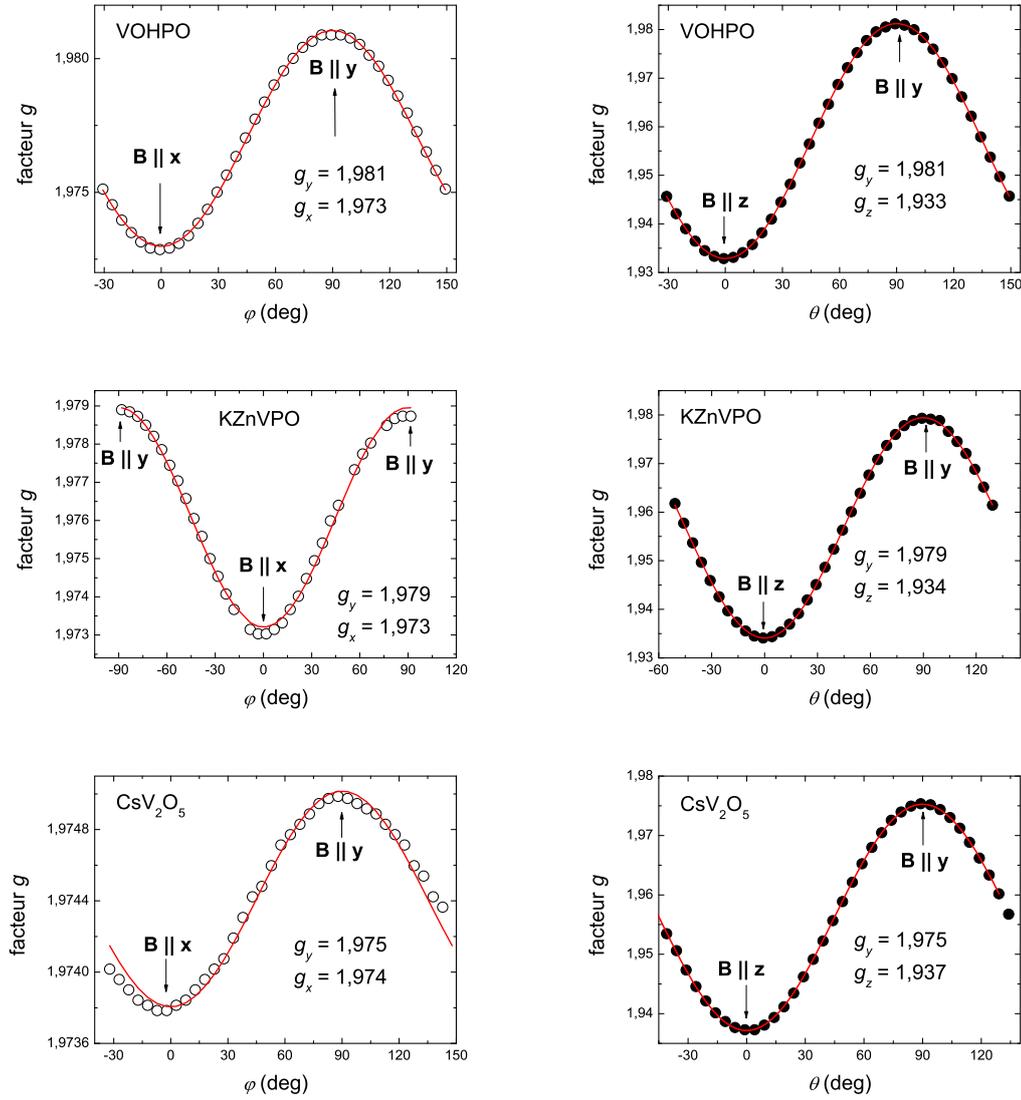


FIGURE 4.4 – Variations angulaires du facteur g dans VOHPO, KZnVPO et CsV₂O₅. Les courbes de gauche montrent la variation en fonction de l'angle φ [plan (x,y)] et les courbes de droite montrent la variation en fonction de l'angle θ [plan (y,z)]. Les définitions des angles θ et φ sont données à la page 60.

Les remarques faites sur les écarts entre les facteurs extrêmes dans les plans \mathcal{P} et \mathcal{Q} permettent de conclure que **l'anisotropie du facteur g est de type axial**. Si nous nommons par z la direction de l'anisotropie, alors les axes x et y sont dans le plan \mathcal{P} et l'axe z est dans le plan \mathcal{Q} pour KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) et VO(HPO₄) · 0.5H₂O alors que pour CsV₂O₅ l'axe z est dans le plan \mathcal{P} . En d'autres termes l'axe z est perpendiculaire au plan de l'échantillon pour VO(HPO₄) · 0.5H₂O et KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) alors qu'il est dans le plan de l'échantillon pour

CsV_2O_5 .

Les variations angulaires du facteur g sont montrées sur la FIGURE 4.4 et les valeurs g_x , g_y et g_z des trois composés sont indiquées dans la TABLE 4.1.

| | VOHPO | KZnVPO | CsV_2O_5 |
|-------|-------|--------|--------------------------|
| g_x | 1.973 | 1.973 | 1.974 |
| g_y | 1.981 | 1.979 | 1.975 |
| g_z | 1.933 | 1.934 | 1.937 |

TABLE 4.1 – Les valeurs du facteurs g obtenues à température ambiante suivant les trois axes magnétiques x , y et z .

Maintenant que nous avons les directions des trois axes magnétiques pour chacun des composés, nous allons étudier dans la suite les formes des spectres de résonance RPE lorsque l'on descend en température jusqu'à 4,2 K, ainsi que le profil de variation de la susceptibilité et de la largeur de raie des spectres de résonance suivant les trois directions magnétiques.

4.3 Études en fonction de la température

4.3.1 Formes des spectres de résonance en dessous de 300 K

Précédemment nous avons vu qu'à la température ambiante les courbes de résonance des trois composés ont la forme de la dérivée d'une Lorentzienne. Lorsque l'on descend en température ces courbes de résonance gardent ce même profil Lorentzien jusqu'à une température approximative de 50 K pour les trois composés (voir FIGURE 4.5). Cette FIGURE 4.5 montre la courbe d'absorption des trois composés suivant la direction z entre 40 K et 300 K¹.

En dessous de 50 K (FIGURE 4.6) nous observons un élargissement des courbes de résonance pour les trois composés, ensuite en dessous de 20 K nous observons un éclatement de la raie de résonance centrale pour CsV_2O_5 (FIGURE 4.7) tandis que, pour VOHPO et KZnVPO, nous observons en dessous de 10 K des courbes de résonance qui témoignent de la présence d'ions vanadium isolés V^{4+} (FIGURE 4.9). Ces observations sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1. Nous montrons ici les courbes de résonance dans la direction z parce que les caractéristiques de ces courbes à très basses températures sont plus visibles dans cette direction. Néanmoins, ces caractéristiques sont aussi présentes dans les autres directions.

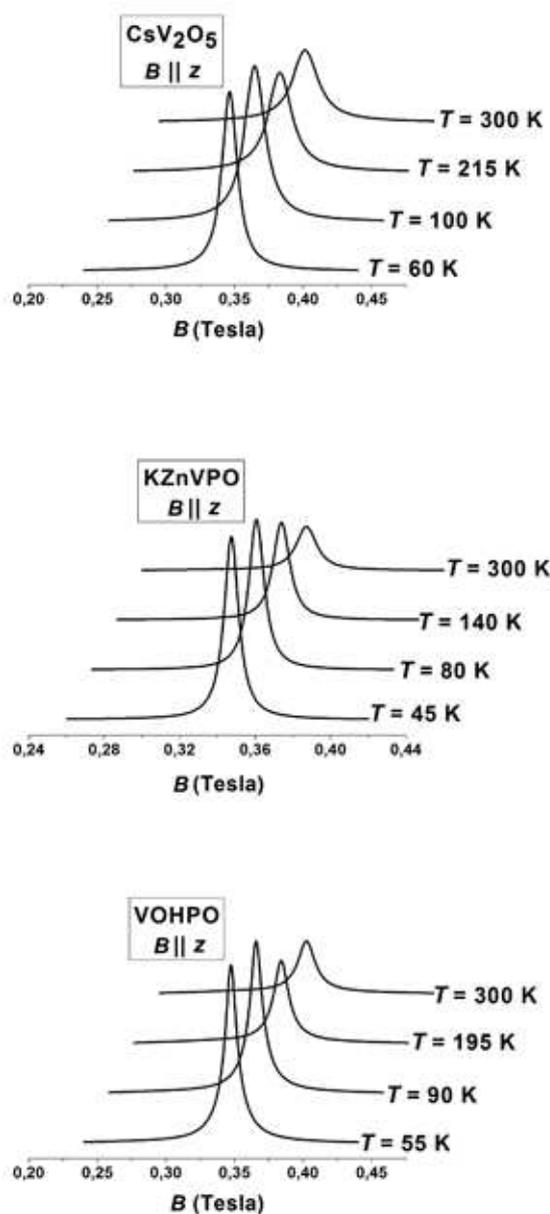


FIGURE 4.5 – Les profils des courbes d'absorption des trois composés à hautes températures suivant la direction magnétique z .

4.3.1.1 Élargissement des spectres de résonance en dessous de 50 K

Sur la FIGURE 4.6 sont représentées les courbes d'absorption, suivant la direction z , obtenues par spectroscopie RPE dans la bande X entre 20 K et 40 K pour CsV₂O₅ et entre 10 K et 40 K pour VOHPO et KZnVPO.

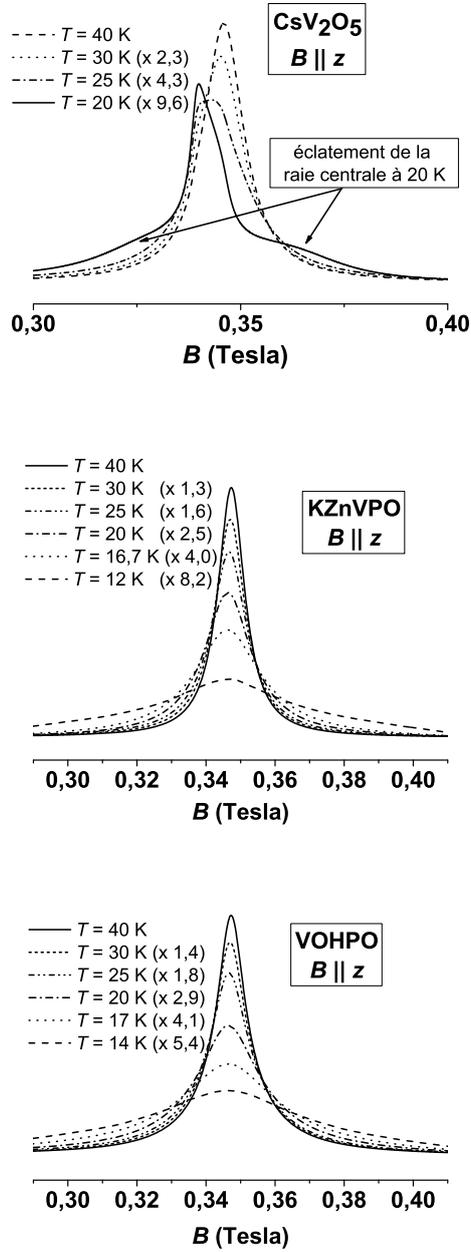


FIGURE 4.6 – Les profils des courbes d’absorption des trois composés entre 12 K et 40 K suivant la direction magnétique z . Dans la légende, les valeurs en face des températures sont les facteurs d’agrandissement des courbes. Ces facteurs d’agrandissement sont tels que les courbes d’absorption ont toutes la même aire en dessous.

Les courbes pour les températures en dessous de 40 K sont agrandies de façon à avoir la même aire sous chaque courbe d’absorption. Les facteurs d’agrandissement

sont indiqués sur la figure.

Pour chacun des trois composés nous observons que ces courbes d'absorption s'élargissent lorsqu'on descend en température en dessous de 50 K. Pour KZnVPO et VOHPO nous remarquons à vue d'oeil que les courbes d'absorption commencent à s'éloigner de leur forme Lorentzienne en dessous de 30 K. Pour CsV_2O_5 nous remarquons que la raie centrale commence à se diviser en deux raies d'absorption vers 20 K. Cet éclatement de la raie centrale pour CsV_2O_5 sera détaillé au paragraphe suivant.

4.3.1.2 Éclatement des spectres en dessous de 20 K pour CsV_2O_5

La FIGURE 4.7 montre les spectres de résonance dA/dB de CsV_2O_5 en dessous de 20 K. Comme il a été remarqué au paragraphe précédent, nous pouvons voir sur cette figure l'éclatement de la raie centrale² et suivre son évolution entre 20 K et 10 K.

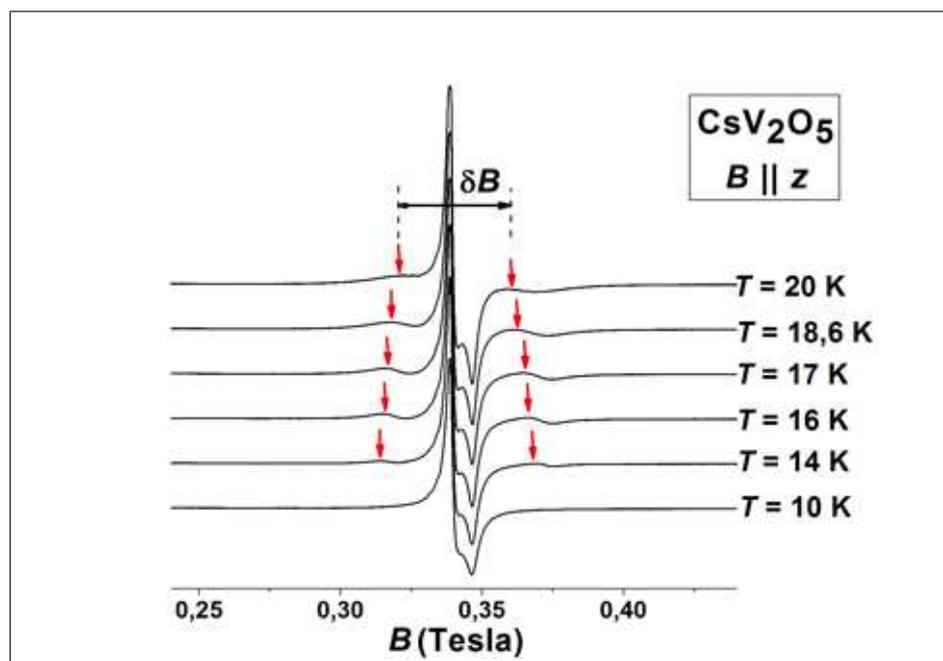


FIGURE 4.7 – Les spectres RSE de CsV_2O_5 en dessous de 20 K montrant l'éclatement de la raie centrale. Les petites flèches montrent les positions des résonances.

Nous observons sur cette figure que les deux raies obtenues diminuent de taille quand la température diminue et elles disparaissent complètement à partir de 10 K laissant seule la courbe de résonance RPE des impuretés magnétiques. Nous en déduisons que, dans le composé CsV_2O_5 pur, il n'y a pas de transitions RPE dans le niveau fondamental des états d'énergie : donc ce niveau doit être tel que $S = 0$. Or, nous savons que le composé CsV_2O_5 comporte des ions magnétiques V^{4+} qui ont

2. Il s'agit de la raie centrale à hautes températures

un spin $S = \frac{1}{2}$. Donc, à partir des observations faites sur les spectres de résonance à basses températures nous pouvons émettre des hypothèses sur les interactions d'échange entre les ions magnétiques. Ces échanges doivent être de sorte que l'état fondamental du système puisse interdire les transitions RPE. Nous verrons plus tard, en étudiant le profil de variation de la susceptibilité statique en fonction de la température, que le modèle d'ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ et le modèle d'ensemble de chaînes antiferromagnétiques alternées³ de spins $\frac{1}{2}$ sont de bons candidats.

Sur la FIGURE 4.7 nous notons par δB l'écart entre les deux résonances. La variation angulaire de cet écart sera étudiée au paragraphe 4.4, à la page 114.

4.3.1.3 Spectres de résonance des impuretés magnétiques dans VOHPO et KZnVPO.

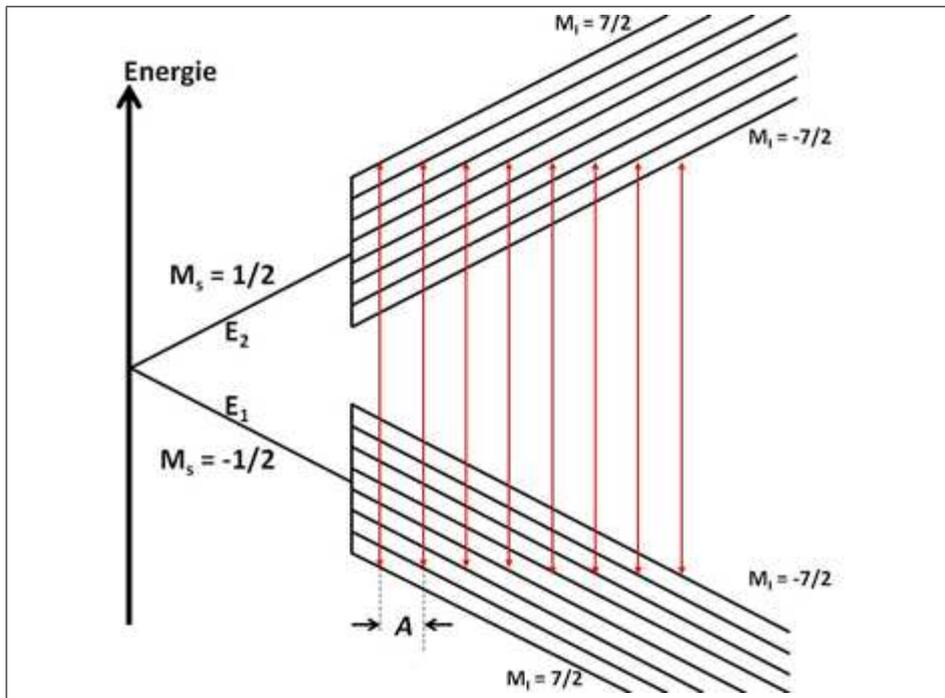


FIGURE 4.8 – Diagramme d'énergie d'un ion V^{4+} dans un champ magnétique H parallèle à l'axe z et en présence d'un couplage hyperfin A . Les transitions RPE autorisées sont indiquées en rouge. Les énergies E_1 et E_2 valent respectivement $-g\mu_B B/2$ et $g\mu_B B/2$ et les énergies des sous-états des états d'énergie E_1 et E_2 valent respectivement $E_1 - \frac{1}{2}AM_I$ et $E_2 + \frac{1}{2}AM_I$.

Pour les composés KZnVPO et VOHPO, les raies de résonance paramagnétique à basses températures ($T < 12$ K) montrent des pics dus à l'existence d'ions V^{4+}

3. Ces chaînes sont alternées parce qu'elles ont deux constantes d'échange alternées J_1 et J_2 .

isolés (spin électronique $S = \frac{1}{2}$ et spin nucléaire $I = \frac{7}{2}$) qui présentent un couplage hyperfin (voir CHAPITRE précédent sur les interactions hyperfines). Le diagramme d'énergie d'un ion V^{4+} dans un champ magnétique B parallèle à l'axe z et en présence d'un couplage hyperfin A est représenté sur la FIGURE 4.8; les transitions RPE autorisées y sont représentées aussi. Ces transitions doivent s'effectuer entre deux états de même nombre quantique M_I et de nombres quantiques M_S successifs. Les courbes de résonance RPE sont représentées sur la FIGURE 4.9. Nous avons trouvé que la position du centre de ces spectres se situe toujours près de 0,34 Tesla ($g \approx 2$) comme il a été rapporté par J. Lambe et C. Kikuchi dans la référence [123] pour des ions V^{4+} dans $\alpha - Al_2O_3$. Les valeurs des constantes de couplage hyperfin sont données dans la TABLE 4.2. Ces valeurs, qui sont de l'ordre de 100 Gauss, sont faibles devant le champ magnétique externe qui, dans la bande X, est de l'ordre de 3400 Gauss : c'est la raison pour laquelle, même à très basses températures (4,2 K), nous ne pouvons pas déterminer le signe des constantes hyperfines A_x , A_y et A_z à partir des courbes de résonance.

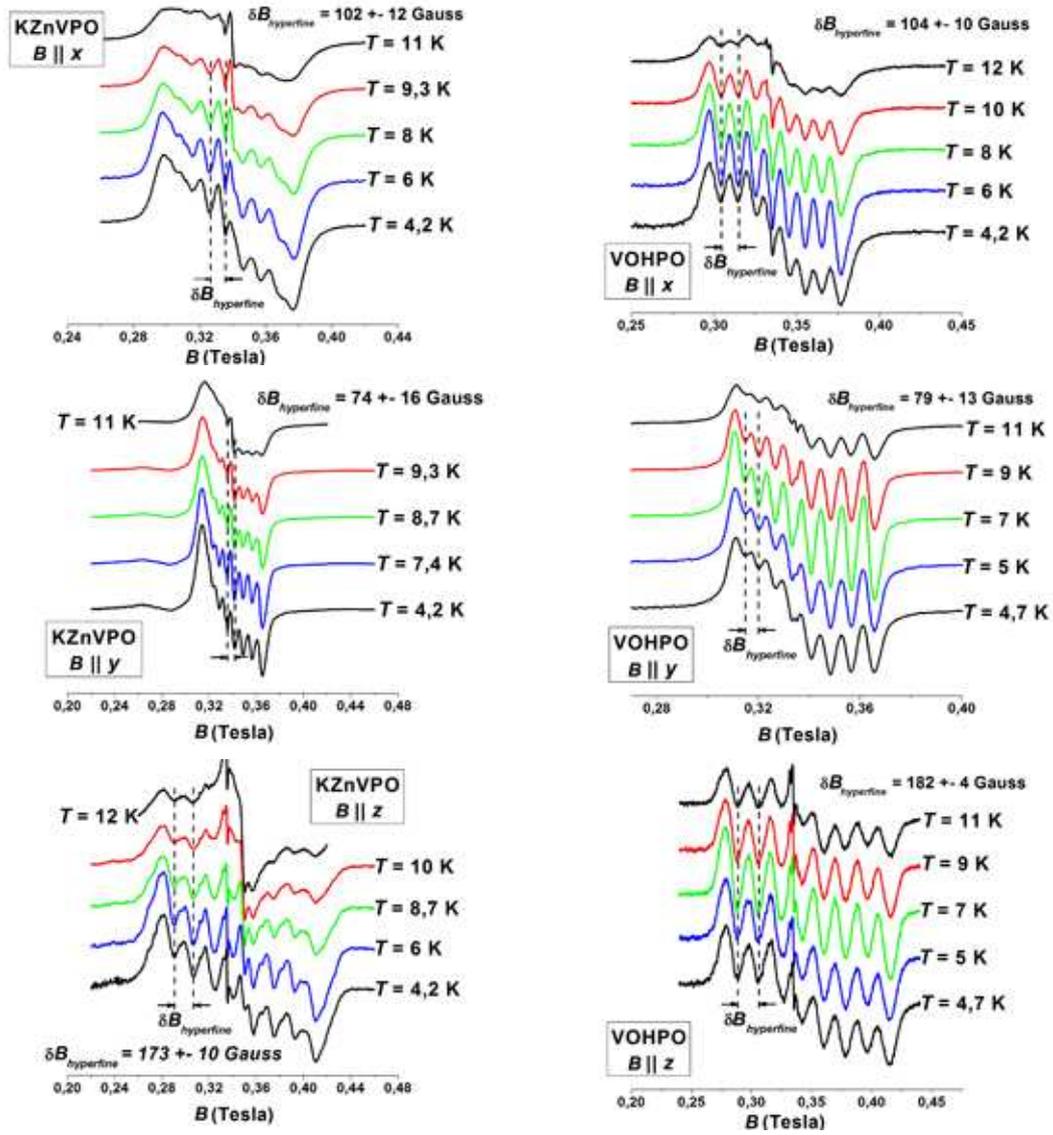


FIGURE 4.9 – Courbes de résonance (dA/dB), montrant la signature du couplage hyperfin, entre 4,2 K et 12 K, des impuretés dans VOHPO et KZnVPO.

| | VOHPO | KZnVPO |
|---------------|--------------|--------------|
| A_x (Gauss) | 104 ± 10 | 102 ± 12 |
| A_y (Gauss) | 79 ± 13 | 74 ± 16 |
| A_z (Gauss) | 182 ± 4 | 173 ± 10 |

TABLE 4.2 – Les constantes hyperfines A_x , A_y et A_z des ions V^{4+} dans les composés $KZnVPO$ et $VOHPO$ suivant les trois directions magnétiques.

4.3.1.4 Observation d'un phénomène de résonance à la moitié du champ de résonance principale

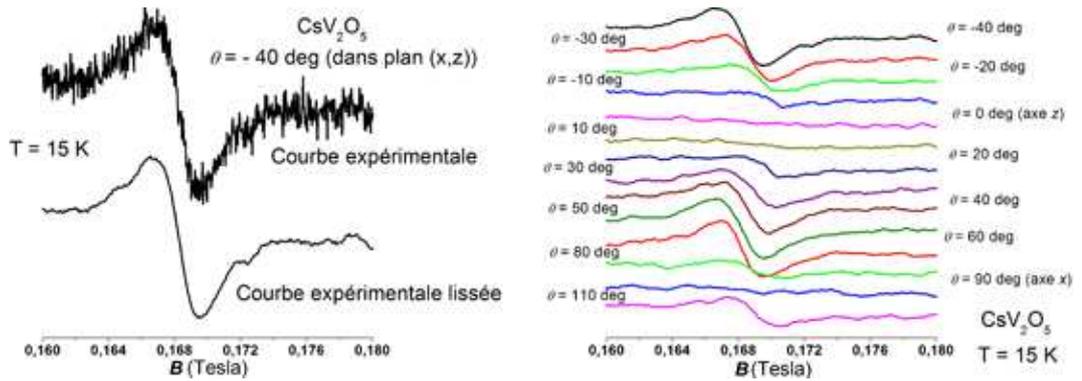


FIGURE 4.10 – Résonances observées à la moitié du champ de résonance principale dans CsV_2O_5 ($T = 15$ K). La figure de gauche montre, pour un angle, la courbe brute et la courbe obtenue après lissage et la figure de droite montre toutes les courbes obtenues après lissage. Le lissage est fait en prenant la moyenne sur tous les vingt points successifs de la courbe.

Dans CsV_2O_5 nous observons à basses températures l'apparition d'une résonance RPE à la moitié du champ de résonance principale, c'est-à-dire vers 0,17 Tesla (FIGURE 4.10). L'origine de ce phénomène, qui est dû à la partie non séculaire des interactions anisotropes, est expliquée par Van-Vleck [97] et est détaillée au paragraphe 3.2.3.1 du CHAPITRE 3.

Nous pouvons voir sur la FIGURE 4.10 que ces transitions sont plus intenses lorsque B se trouve entre les axes magnétiques et elles disparaissent lorsque B est parallèle aux axes magnétiques. Ceci est en accord avec la remarque de la page 65.

4.3.2 La susceptibilité statique

4.3.2.1 La susceptibilité brute des trois composés

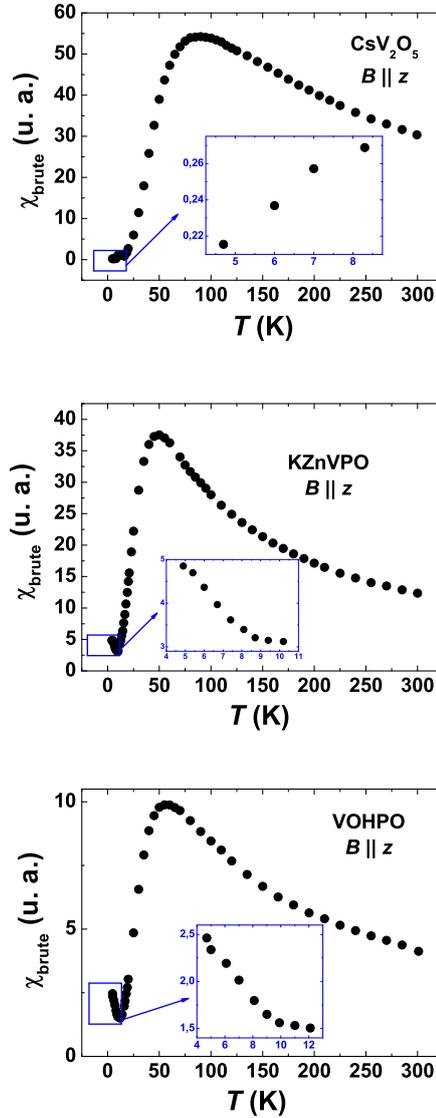


FIGURE 4.11 – La susceptibilité brute des trois composés CsV_2O_5 , KZnVPO et VOHPO obtenue par intégration de la courbe d'absorption entre 4,2 K et 300 K suivant l'axe z .

La variation de la susceptibilité statique en fonction de la température, déterminée en calculant l'aire sous la courbe d'absorption RPE, est représentée sur la FIGURE 4.11 pour les trois composés dans la direction z . Nous avons le même profil de variation dans les autres directions x et y . Ce profil de variation ressemble à celui

des composés de basses dimensions à gap de spin : lorsque la température diminue, la susceptibilité augmente d'abord, puis passe par un maximum avant de diminuer jusqu'à zéro à très basses températures. Dans le cas de VOHPO et KZnVPO la susceptibilité statique brute montre une légère augmentation en dessous de 10 K. Cette légère augmentation est due aux impuretés magnétiques telles que les ions V^{4+} isolés (voir page 98).

4.3.2.2 La susceptibilité des impuretés magnétiques

| | VOHPO | KZnVPO |
|----------------------|------------------|------------------|
| T_x^{imp} (Kelvin) | $-4,27 \pm 0,46$ | $-2,17 \pm 0,81$ |
| T_y^{imp} (Kelvin) | $-4,05 \pm 0,60$ | $-2,03 \pm 0,30$ |
| T_z^{imp} (Kelvin) | $-3,85 \pm 0,40$ | $-3,74 \pm 0,69$ |

TABLE 4.3 – Les températures de Curie T_x^{imp} , T_y^{imp} et T_z^{imp} des ions V^{4+} (impuretés) dans les composés KZnVPO et VOHPO suivant les trois directions magnétiques.

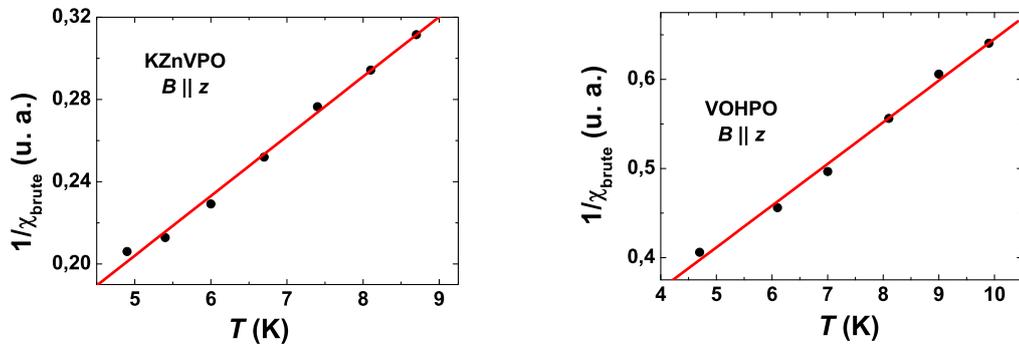


FIGURE 4.12 – L'inverse de la susceptibilité brute en dessous de 10 K (susceptibilité des impuretés) dans KZnVPO et VOHPO : variation linéaire en fonction de la température.

Dans ce paragraphe nous allons modéliser le profil de variation de la susceptibilité des impuretés remarquées précédemment dans VOHPO et KZnVPO. Nous utilisons une loi de Curie-Weiss $\chi_{imp} = C_{imp}/(T - T^{imp})$ pour décrire ces impuretés. Sur la FIGURE 4.12 est représentée la variation, en fonction de la température, de l'inverse de la susceptibilité brute en dessous de 10 K (impuretés) et nous remarquons que $1/\chi_{brute}$ suit une loi linéaire en fonction de la température ; cette figure prouve que

la susceptibilité en dessous de 10 K suit un loi de type Curie-Weiss. Les valeurs de la température de Curie des impuretés T^{imp} déduites à partir de l'ajustement linéaire sont données dans la TABLE 4.3. Ces valeurs sont faibles et négatives : les ions vanadium qui forment les impuretés ont un faible couplage antiferromagnétique entre eux.

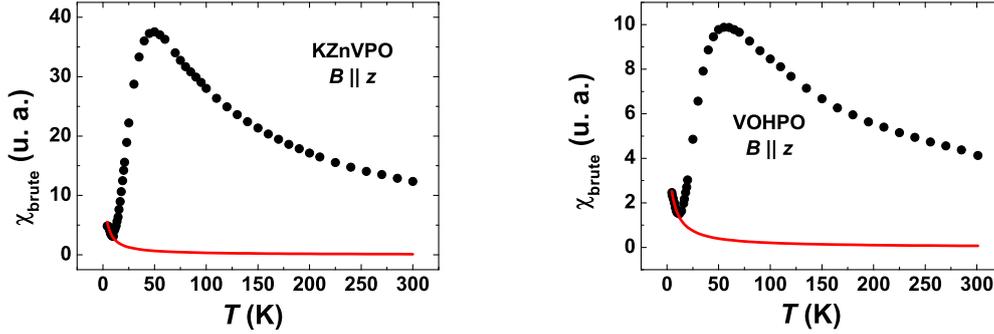


FIGURE 4.13 – Susceptibilité des impuretés magnétiques (ligne continue) et susceptibilité totale dans KZnVPO et VOHPO.

4.3.2.3 La susceptibilité des trois composés purs

Une fois que la susceptibilité des impuretés est soustraite de la susceptibilité brute, nous obtenons la susceptibilité statique de chacun des composés purs (pour le cas de CsV_2O_5 , les impuretés présentent une susceptibilité tellement faible par rapport à celle du matériau pur qu'il n'était pas nécessaire d'effectuer cette soustraction.)

Description par un ensemble de dimères isolés de spin $\frac{1}{2}$

L'ajustement de la susceptibilité des trois composés purs entre 4,2 K et 300 K est montré sur les FIGURES 4.14, 4.15 et 4.16 respectivement pour CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO.

Dans cette section nous allons considérer les trois composés comme étant constitués d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$, le modèle le plus simple où le terme d'interaction d'échange dans le Hamiltonien est donné par JS_1S_2 . Le couplage d'échange J est un couplage intra-dimère (un modèle plus réaliste devrait inclure les autres couplages d'échange). Toutefois, comme nous allons le voir, ce modèle simple d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ décrit bien le comportement de la susceptibilité statique. La susceptibilité de cet ensemble de N dimères isolés est donnée par la *formule de Bleaney-Bowers* (3.12). Les courbes en trait plein dans les FIGURES 4.14, 4.15 et 4.16 représentent l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.12). Les valeurs des couplages d'échange obtenues à partir de cet ajustement sont données dans la TABLE 4.4 pour chacun des composés et dans les

trois directions x , y et z . Nous pouvons facilement remarquer que, pour chaque composé, la valeur du paramètre d'échange ne varie pas beaucoup entre les directions. Ce fait montre que le couplage intra-dimère est quasi-isotrope et que c'est le terme qui prédomine dans le Hamiltonien total du système. En effet, ceci peut être facilement justifié par une simple estimation des termes anisotropes du Hamiltonien. Les plus importants termes d'anisotropie sont en général (i) l'anisotropie de structure fine, (ii) les interactions dipolaires et (iii) les interactions de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [124, 125, 101].

Pour le premier cas (i), l'anisotropie de structure fine est absente pour les spins de valeur $\frac{1}{2}$. Si nous considérons les deux autres cas (ii) et (iii), les interactions dipolaires et de Dzyaloshinskii-Moriya sont de l'ordre de $(\Delta g/g)^2 J$ et $(\Delta g/g)J$, respectivement, où Δg est l'écart entre le facteur g du composé et le facteur $g = 2,0023$ d'un électron libre. Le calcul donne ainsi une estimation des interactions dipolaires de l'ordre de $10^{-3}J$ et des interactions de Dzyaloshinskii-Moriya de l'ordre de $10^{-2}J$. Ces interactions sont donc faibles devant l'interaction d'échange J .

| | VOHPO | KZnVPO | CsV2O5 |
|-----------------------|-------|--------|--------|
| $\frac{J_x}{k_B}$ (K) | 97 | 83 | 148 |
| $\frac{J_y}{k_B}$ (K) | 96 | 82 | 144 |
| $\frac{J_z}{k_B}$ (K) | 96 | 81 | 145 |

TABLE 4.4 – Les couplages d'échange intra-dimère dans les directions x , y et z obtenus par ajustement avec la susceptibilité d'un ensemble de dimères isolés.

En regardant un peu plus en détail les FIGURES 4.14, 4.15 et 4.16 nous pouvons remarquer que le modèle de dimères isolés décrit bien la variation de la susceptibilité à basses températures (en dessous de 100 K pour CsV₂O₅ et en dessous de 50 K pour VOHPO) ; par contre pour KZnVPO nous remarquons que les valeurs expérimentales de la susceptibilité suivent très bien la susceptibilité théorique des dimères isolés entre l'ambiante et 4,2 K. Donc le modèle de dimères isolés est plus adapté pour KZnVPO que pour les deux autres composés.

Dans le paragraphe suivant nous allons voir que le comportement de la susceptibilité des composés purs peut aussi être décrit par un modèle plus amélioré, qui est celui d'une chaîne de Heisenberg à échange alterné.

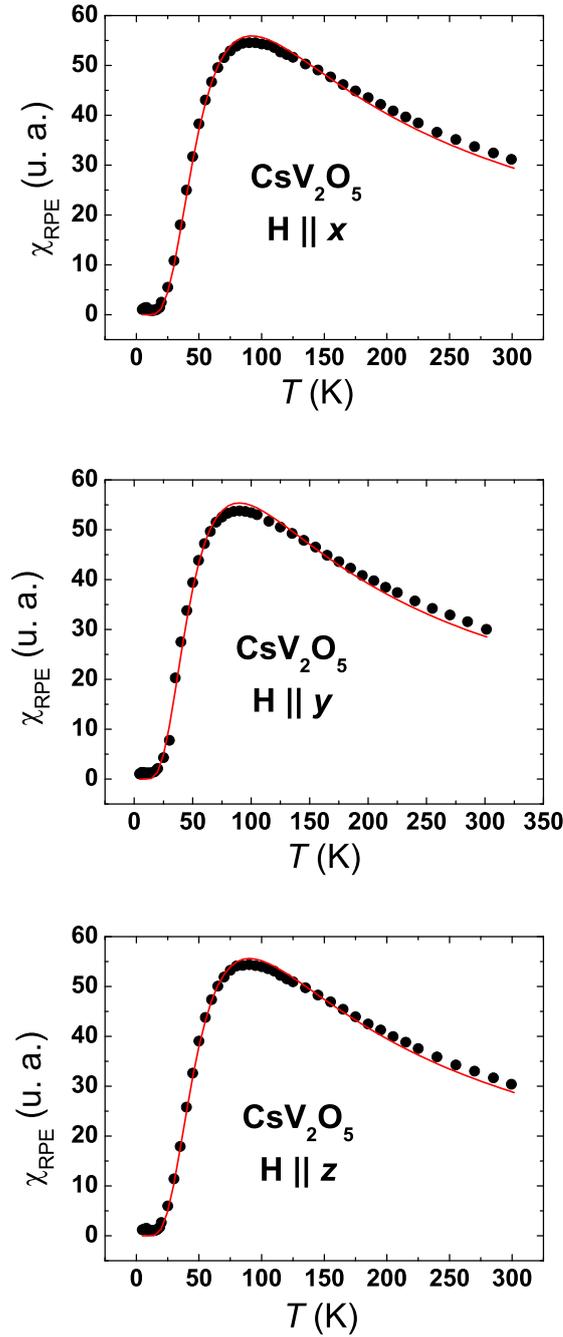


FIGURE 4.14 – Courbes de variation de la susceptibilité de CsV_2O_5 pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'un ensemble de dimères de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée à la page 61.

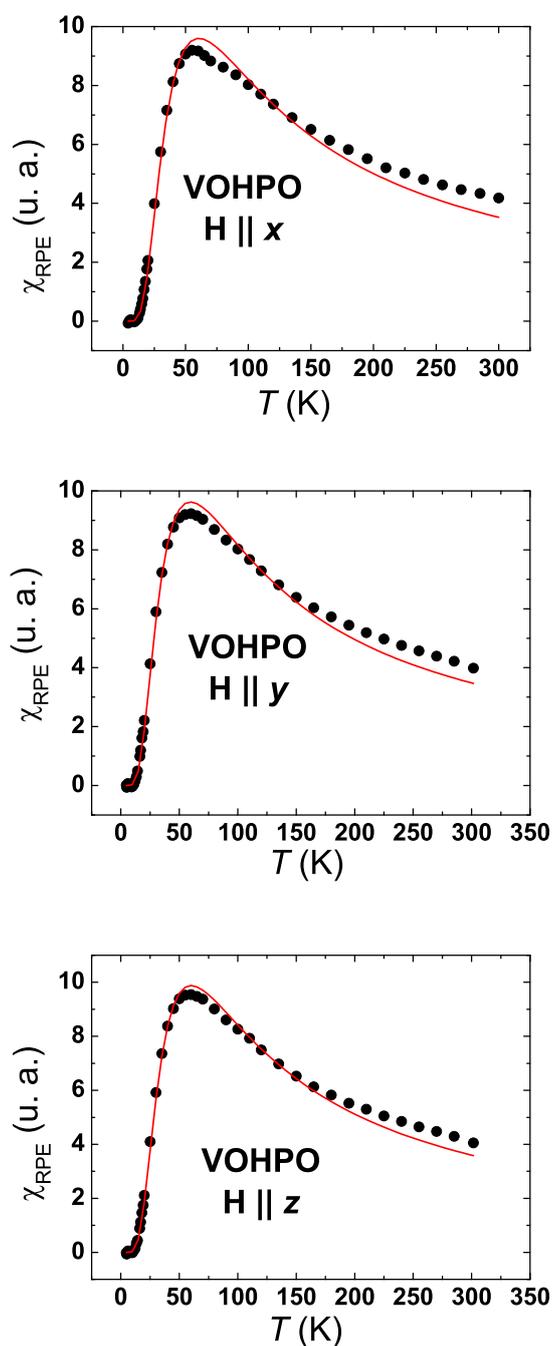


FIGURE 4.15 – Courbes de variation de la susceptibilité de VOHPO pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'un ensemble de dimères de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée à la page 61.

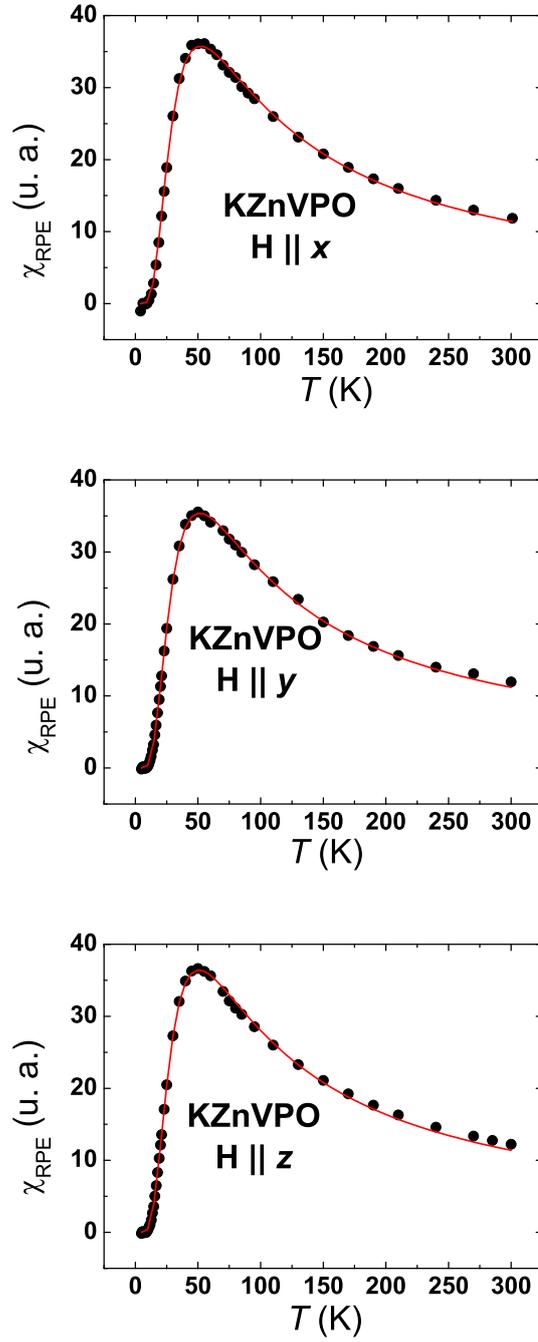


FIGURE 4.16 – Courbes de variation de la susceptibilité de KZnVPO pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'un ensemble de dimères de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée à la page 61.

Description par un ensemble de chaînes alternées de spin $\frac{1}{2}$

Dans cette section nous allons étudier le comportement de la susceptibilité des trois composés en considérant la susceptibilité d'une chaîne de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée par l'équation (3.15). Les courbes d'ajustement sont indiquées sur les FIGURES 4.17, 4.18 et 4.19 et les valeurs des constantes de couplage intra-dimère J_1 et inter-dimères J_2 (par le biais de la valeur de $\alpha = J_2/J_1$) sont indiquées dans la TABLE 4.5. Contrairement au modèle précédent, nous remarquons sur les FIGURES 4.17 et 4.18 que la susceptibilité expérimentale suit très bien celle du modèle de chaînes dans toute la gamme de températures entre 4,2 K et l'ambiante. Pour KZnVPO il n'y a pas eu un grand changement entre le modèle de chaînes et celui de dimères : cette remarque est aussi confirmée par les valeurs du couplage d'échange dans KZnVPO.

| | | Modèle de chaîne alternée | |
|---------------------------------|-----------------|---------------------------|--------------------|
| | | J_1 (K) | $\alpha = J_2/J_1$ |
| CsV ₂ O ₅ | $B \parallel x$ | 152 | 0.34 |
| | $B \parallel y$ | 148 | 0.31 |
| | $B \parallel z$ | 149 | 0.32 |
| VOHPO | $B \parallel x$ | 103 | 0.42 |
| | $B \parallel y$ | 101 | 0.41 |
| | $B \parallel z$ | 100 | 0.37 |
| KZnVPO | $B \parallel x$ | 83 | -0.03 |
| | $B \parallel y$ | 82 | -0.03 |
| | $B \parallel z$ | 81 | -0.04 |

TABLE 4.5 – Les couplages d'échange intra-dimère J_1 et inter-dimères J_2 dans les directions x , y et z obtenus par ajustement avec la susceptibilité d'une chaîne de Heisenberg de spins $\frac{1}{2}$ exprimée par l'équation (3.15).

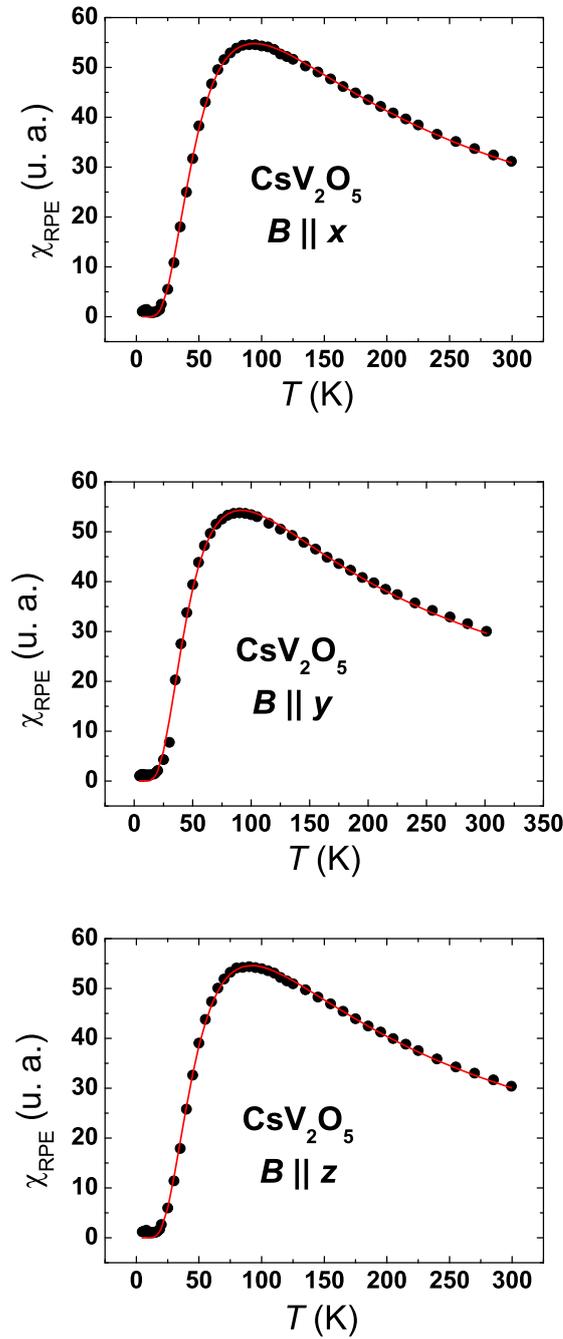


FIGURE 4.17 – Courbes de variation de la susceptibilité de CsV_2O_5 pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'une chaîne antiferromagnétique alternée de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée par l'équation 3.15.

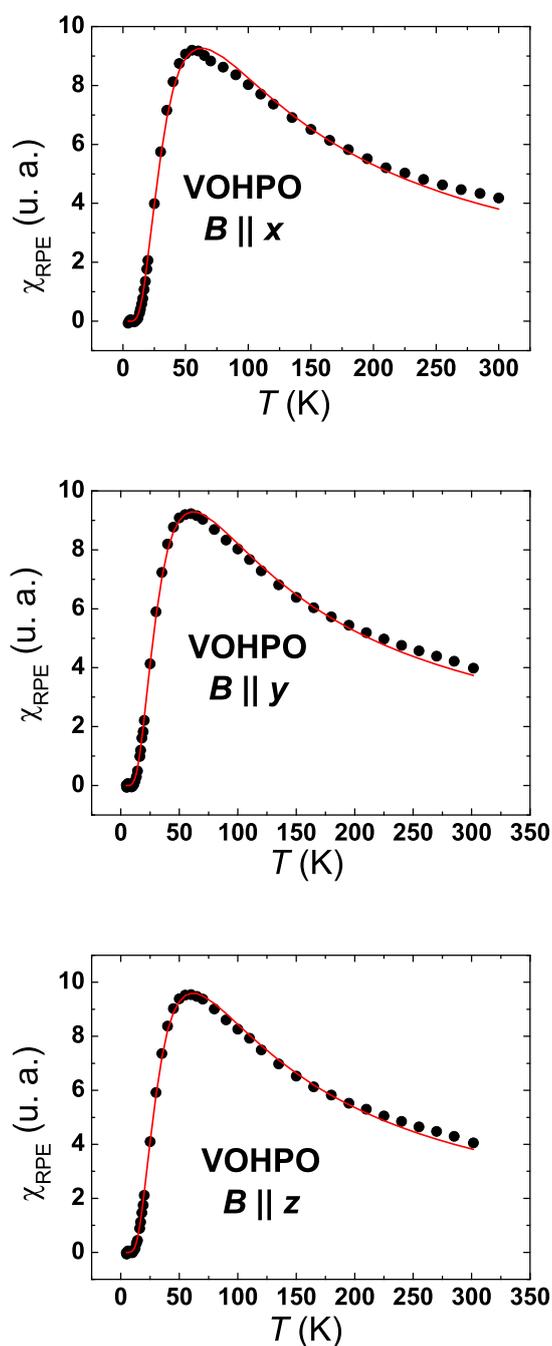


FIGURE 4.18 – Courbes de variation de la susceptibilité de VOHPO pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'une chaîne antiferromagnétique alternée de spins $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée par l'équation 3.15.

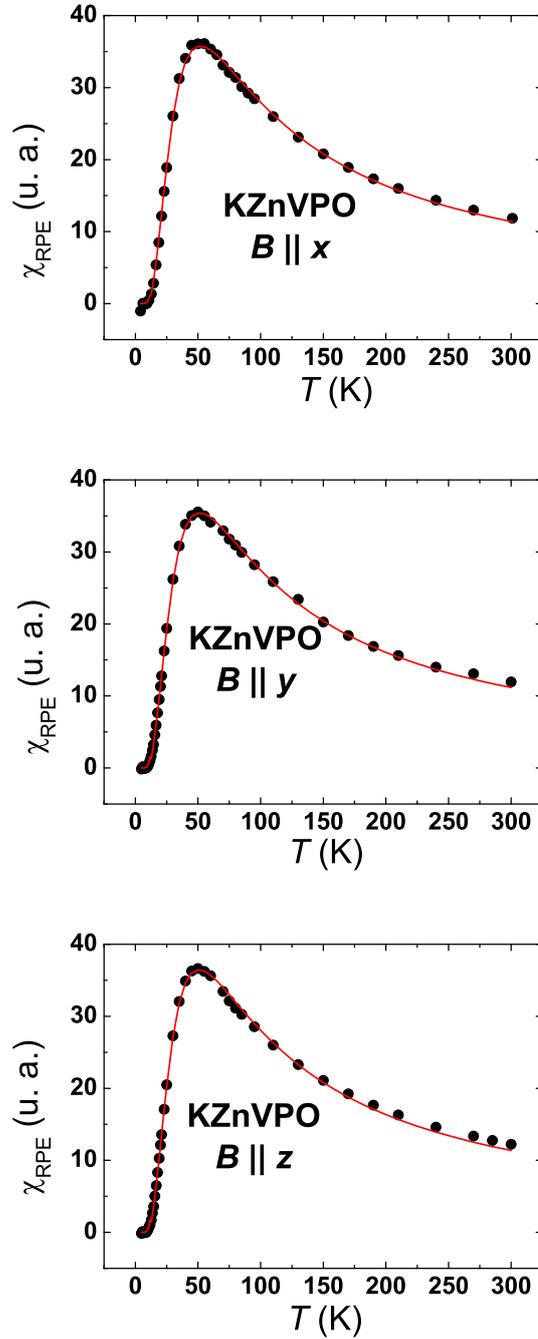


FIGURE 4.19 – Courbes de variation de la susceptibilité de KZnVPO pur en fonction de la température, obtenues par RPE dans la bande X suivant trois directions magnétiques x , y et z . Les courbes en pointillés sont les courbes expérimentales et les courbes continues représentent la susceptibilité théorique d'une chaîne antiferromagnétique alternée de spin $\frac{1}{2}$ dont l'expression est donnée par l'équation 3.15.

4.3.3 La largeur de raie

La FIGURE 4.20 montre la variation de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance de CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO en fonction de la température. Ces valeurs sont obtenues à partir de l'ajustement des courbes de résonance avec la dérivée d'une Lorentzienne. Une des plus remarquables propriétés des raies de résonance des trois composés est que, à une certaine température T_{min} , un changement considérable s'opère au niveau de la largeur des raies de résonance, comme on le voit sur la FIGURE 4.20.

A partir de cette figure nous remarquons deux régimes de variation de la largeur de raie de résonance :

- un régime à hautes températures dans lequel la largeur de raie est faible et diminue lentement lorsque la température diminue,
- un régime à basses températures où une augmentation soudaine de la largeur de raie est observée.

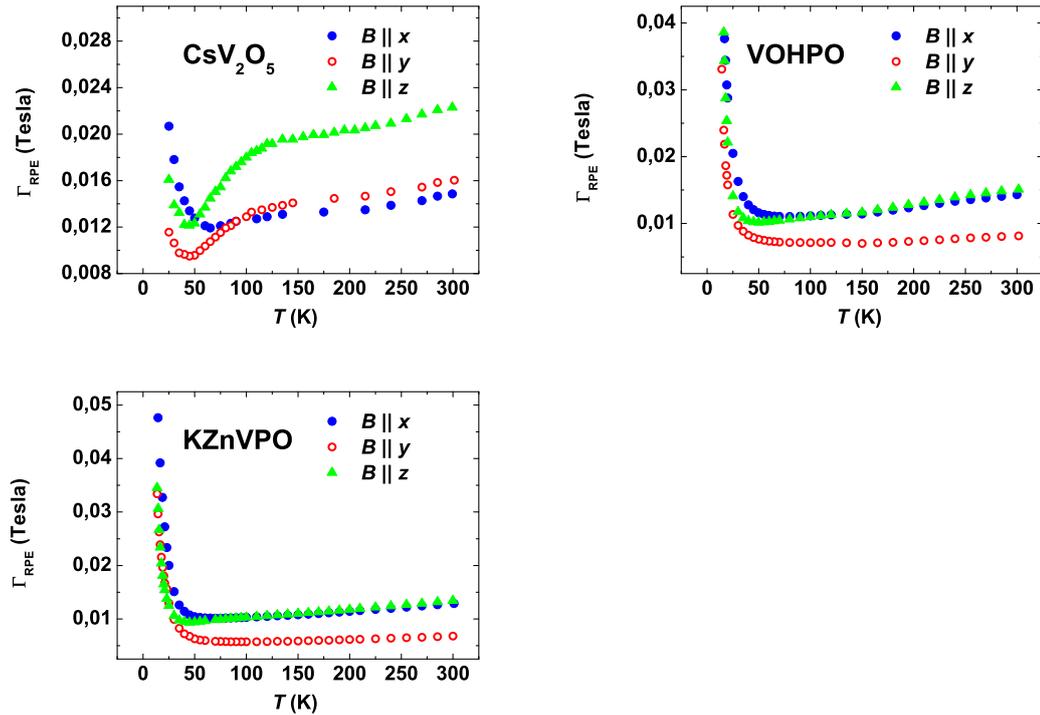


FIGURE 4.20 – Variation de la largeur de raie RSE de CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO dans les trois directions x , y et z en fonction de la température. Les températures varient entre 25 K et 300 K pour CsV_2O_5 et entre 15 K et 300 K pour VOHPO et KZnVPO .

La température T_{min} à laquelle le changement de régime s'opère vaut approximativement 50 K, mais varie légèrement quand même lorsqu'on passe d'un composé

à un autre. Et nous notons aussi que cette température T_{min} correspond à la température en dessous de laquelle les raies de résonance paramagnétique s'écartent de la forme Lorentzienne. Ce changement de forme de la courbe de résonance a été noté précédemment au paragraphe 4.3.1.1.

Nous attribuons ce changement de régime au fait que le phénomène de rétrécissement par échange, qui est efficace à hautes températures comme l'a prédit la théorie de Kubo et Tomita [96, 102] et que nous avons mentionné dans le CHAPITRE précédent, n'est plus efficace à basses températures. La conséquence est qu'en dessous de 50 K une augmentation importante de la largeur de raie de résonance s'effectue, accompagnée d'une disparition de la forme Lorentzienne des raies de résonance paramagnétique. L'inefficacité de la théorie de Kubo-Tomita à basses températures se remarque aussi à partir de la variation angulaire de la largeur de raie de résonance à une température donnée, comme nous le verrons au paragraphe suivant.

4.4 Étude de la largeur de raie en fonction de l'angle

4.4.1 Variation angulaire de la largeur de raie à hautes températures

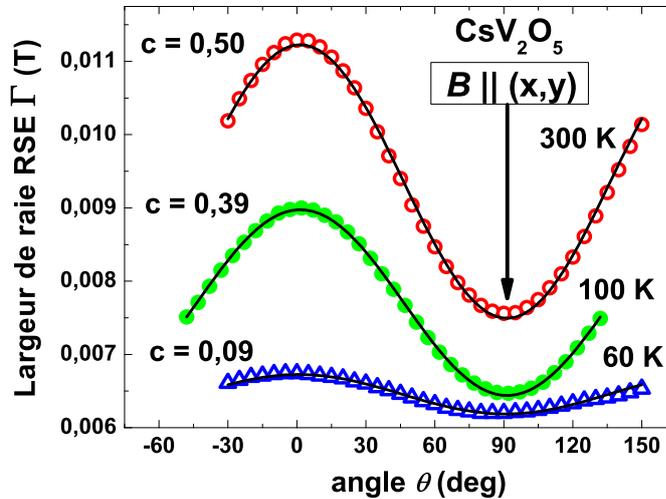


FIGURE 4.21 – Variation angulaire de la largeur de raie de spectres de résonance de CsV_2O_5 à 300 K, 100 K et 60 K. Les symboles représentent les courbes expérimentales et les courbes pleines représentent les courbes d'ajustement avec l'équation (4.3).

La théorie de Kubo-Tomita donne la largeur de raie Γ_∞ des spectres de résonance de spin électronique à température infinie dans le cas d'une interaction d'échange

forte J_{ex} . Cette largeur de raie est donnée par,

$$\Gamma_{\infty} = \frac{d^2}{J_{ex}} [1 + \cos^2(\theta)], \quad (4.2)$$

où d représente les interactions anisotropes et θ est l'angle entre la direction du champ magnétique externe (statique) et la direction de l'anisotropie. Nous avons étudié à différentes températures la variation angulaire de la largeur des raies des spectres de résonances obtenus avec nos composés. Dans cette étude nous avons comparé les variations angulaires expérimentales avec l'équation suivante :

$$\Gamma = \Gamma_{min} [1 + c \cdot \cos^2(\theta)], \quad (4.3)$$

qui est une modification de l'équation 4.2, où le paramètre c est introduit pour rendre compte de l'écart avec la théorie de Kubo-Tomita qui est valable à température infinie. Nous montrons sur la FIGURE 4.21 la variation angulaire de la largeur de raie des spectres RSE de CsV_2O_5 à trois températures différentes 300 K, 100 K et 60 K. Les symboles représentent les courbes expérimentales et les courbes pleines représentent les courbes d'ajustement avec l'équation (4.3).

Nous constatons sur cette figure que la variation angulaire de la largeur de raie suit celle prédite par Kubo et Tomita à haute température ; la paramètre c qui diminue au fur et à mesure que la température diminue montre clairement qu'on s'écarte de la prédiction de Kubo-Tomita lorsque la température diminue.

4.4.2 Variation angulaire de l'écart δB à basses températures

En dessous de $T_{min} = 50$ K la variation angulaire ne suit plus le régime de Kubo-Tomita. Lorsque la température diminue en dessous de 50 K nous remarquons que la raie de résonance s'élargit, puis se scinde en deux raies de résonance comme le montre la FIGURE 4.22 qui représente les spectres RSE de CsV_2O_5 à 15 K et à différentes valeurs de l'angle θ entre 0° et 90° .

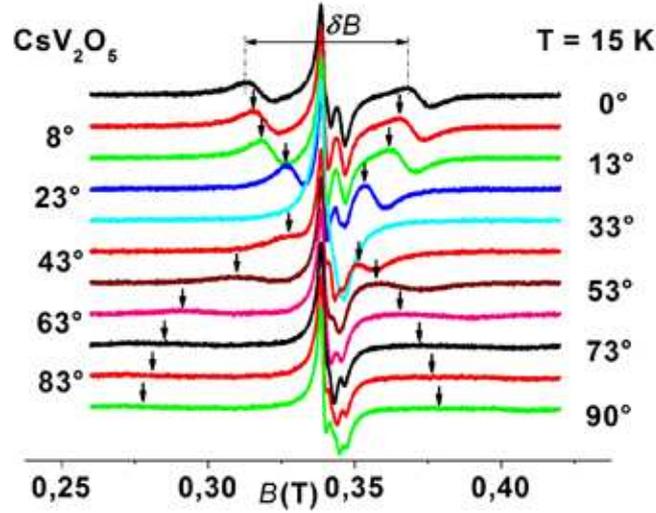


FIGURE 4.22 – Les spectres RSE de CsV_2O_5 à 15 K et à différentes valeurs de l'angle θ entre 0° et 90° . Les petites flèches montrent les positions des résonances.

Ce phénomène est observé lorsque les termes d'anisotropie de l'Hamiltonien ne peuvent plus être négligés devant les interactions isotropes (voir page 63). D'après les calculs théoriques exposés au paragraphe 3.2.4 (page 65), l'écart δB entre les deux résonances dues à la structure fine est donné par :

$$g\mu_B\delta B = D[3\cos^2(\theta) - 1], \quad (4.4)$$

où D représente la constante de structure fine. L'équation précédente montre qu'à $\theta = 0$, l'écart δB vaut $2D$.

La FIGURE 4.23 montre que l'écart expérimental δB pour CsV_2O_5 suit bien une modification de l'équation (4.4) :

$$\delta B = \delta B_0[c'\cos^2(\theta - \theta_0) - 1], \quad (4.5)$$

où c' , θ_0 and $\delta B_0 = 3D/c'g\mu_B$ sont des paramètres déduits à partir d'un ajustement avec la courbe expérimentale. Nous constatons bien sur la FIGURE 4.23 que la séparation δB entre les deux raies de résonance suit l'EQUATION 4.5 avec une valeur de δB_0 de l'ordre de 0,1 T, qui donne ainsi une valeur de D égale à 0,03 K qui est bien en accord avec l'estimation des interactions dipolaires magnétiques dans CsV_2O_5 .

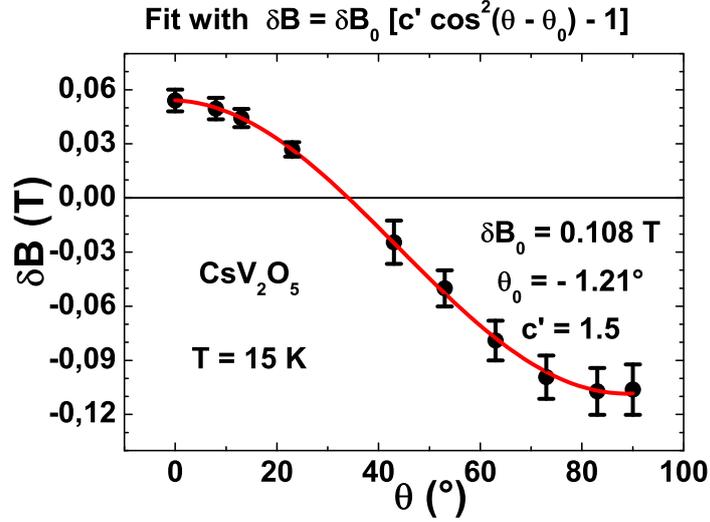


FIGURE 4.23 – Variation angulaire du splitting δB pour CsV_2O_5 à $T = 15$ K.

Le changement du profil de variation angulaire de la largeur de raie (ou écart) des spectres de résonance lorsqu'on passe de hautes températures ($[1 + c \cdot \cos^2(\theta)]$) à basses températures ($[c' \cos^2(\theta - \theta_0) - 1]$) montre très bien que le régime de rétrécissement par échange prédit par Kubo-Tomita pour les hautes températures n'est plus vérifié à basses températures.

4.5 Conclusion

Avec l'étude par RSE des trois composés CsV_2O_5 , $KZn(H_2O)(VO)_2(PO_4)_2(H_2PO_4)$ et $VO(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$ dans la bande X, nous avons montré que pour chacun de ces composés, (i) une symétrie axiale peut être considérée à partir des valeurs du facteur g, (ii) la variation de la susceptibilité statique en fonction de la température peut être décrite aussi bien par un modèle de dimères de spin $\frac{1}{2}$ avec une interaction d'échange antiferromagnétique J que par un modèle d'une chaîne antiferromagnétique alternée de Heisenberg avec des couplages d'échange J_1 et J_2 , et (iii) la variation de la largeur de raie des spectres de résonance montre un changement de régime entre hautes températures et basses températures se produisant autour d'une température T_{min} de l'ordre de 50 K. Nous interprétons ce changement de régime par le fait que le rétrécissement par échange prédit par Kubo et Tomita pour les hautes températures n'est plus valable à basses températures. Dans la partie suivante des simulations numériques sont menées pour confirmer ces résultats.

CsV₂O₅, VOHPO et KZnVPO : le calcul numérique des paramètres d'absorption

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Les modèles étudiés et les raies d'absorption | 120 |
| 5.1.1 | Les modèles étudiés | 120 |
| 5.1.2 | Les raies d'absorption | 123 |
| 5.2 | Profils de variation de la largeur des raies d'absorption | 129 |
| 5.3 | Conclusion | 133 |

Au chapitre précédent nous avons vu que l'étude seule de la variation thermique de la susceptibilité statique ne nous permet pas de choisir entre le modèle de dimères et le modèle de chaînes alternées pour décrire le comportement magnétique de CsV₂O₅, VOHPO et KZnVPO. Dans ce chapitre nous allons calculer par méthode numérique les paramètres de raie d'absorption de ces deux modèles et nous allons en déduire le profil de variation de la largeur de raie et montrer ainsi que celui du modèle de chaînes alternées correspond le plus aux variations thermiques de la largeur de raie des spectres RSE des trois composés.

5.1 Les modèles étudiés et les raies d'absorption

5.1.1 Les modèles étudiés

5.1.1.1 Choix des modèles

Dans la partie précédente nous avons montré que la variation de la susceptibilité statique des trois composés, obtenue par résonance de spin électronique dans la bande X, peut être décrite par un modèle de dimères isolés de spins 1/2 dont la susceptibilité statique théorique est donnée par la formule de Bleaney-Bowers, et par un modèle de chaîne de Heisenberg à échange alterné dont la susceptibilité statique est donnée par la formule de Johnston *et al* [22]. Nous avons vu aussi que la largeur de raie des spectres de résonance de tous les trois composés admet un changement de régime autour de 50 K : un phénomène de rétrécissement par échange à hautes températures et un élargissement de raies de résonance en dessous de 50 K. Nous avons aussi remarqué un changement au niveau de la dépendance angulaire de la largeur de raie : une dépendance angulaire de type $[1 + c \cos^2(\theta)]$ à hautes températures et une dépendance angulaire de type $[c' \cos^2(\theta) - 1]$ à basses températures. Le but de cette partie est de montrer que le modèle de chaîne de Heisenberg explique bien le profil de variation de la largeur de raie des spectres de résonance.

Cette étude va être faite en calculant les paramètres de raie d'absorption d'un modèle de chaîne antiferromagnétique de Heisenberg de spins 1/2. Ces paramètres sont calculés avec la méthode de diagonalisation exacte du Hamiltonien du système $\mathcal{H} = \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{ie} + \mathcal{H}_Z$ où \mathcal{H}' décrit les interactions anisotropes, \mathcal{H}_{ie} décrit les interactions d'échange isotropes et \mathcal{H}_Z est l'interaction Zeeman. Pour simplifier les calculs nous allons limiter les interactions anisotropes aux plus proches voisins et à la forme d'Ising :

$$\mathcal{H}' = IS_i^z \cdot S_{i+1}^z \quad , \quad (5.1)$$

où I est le paramètre d'échange anisotrope.

5.1.1.2 Les interactions anisotropes

Dans cette étude nous prenons uniquement en compte les interactions d'échange anisotropes symétriques et les interactions dipolaires pour alléger les calculs mais nous devons signaler que des interactions de type Dzyaloshinskii-Moriya peuvent exister dans KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) et VO(HPO₄)·0.5H₂O d'après les règles de Moriya [101] (Voir Fig. 5.1). Une de ces règles dit que dans un système de deux spins couplés par échange et localisés aux points A et B et dans le cas où il n'existe pas un centre d'inversion entre ces deux spins, alors en présence d'un miroir plan contenant A et B , la constante de Dzyaloshinskii-Moriya n'est pas nulle et sa direction est perpendiculaire au miroir plan. La FIGURE 5.1 montre que le groupe d'espace $P2_1/m$ (No. 11) et $Pmnm$ (No. 59) [53] des composés respectifs KZn(H₂O)(VO)₂(PO₄)₂(H₂PO₄) et VO(HPO₄)·0.5H₂O entraînent l'existence d'un miroir plan perpendiculaire à l'axe b et qui contient les ions V⁴⁺ alignés sur

les chaînes. On en déduit que la constante de Dzyaloshinskii-Moriya dans ces deux composés n'est pas nulle et est dirigée suivant l'axe b . Pour le composé CsV_2O_5 le centre de deux ions V^{4+} qui se suivent sur une chaîne est un centre d'inversion (Voir FIGURE 5.1) : la constante de Dzyaloshinskii-Moriya est donc nulle dans CsV_2O_5 .

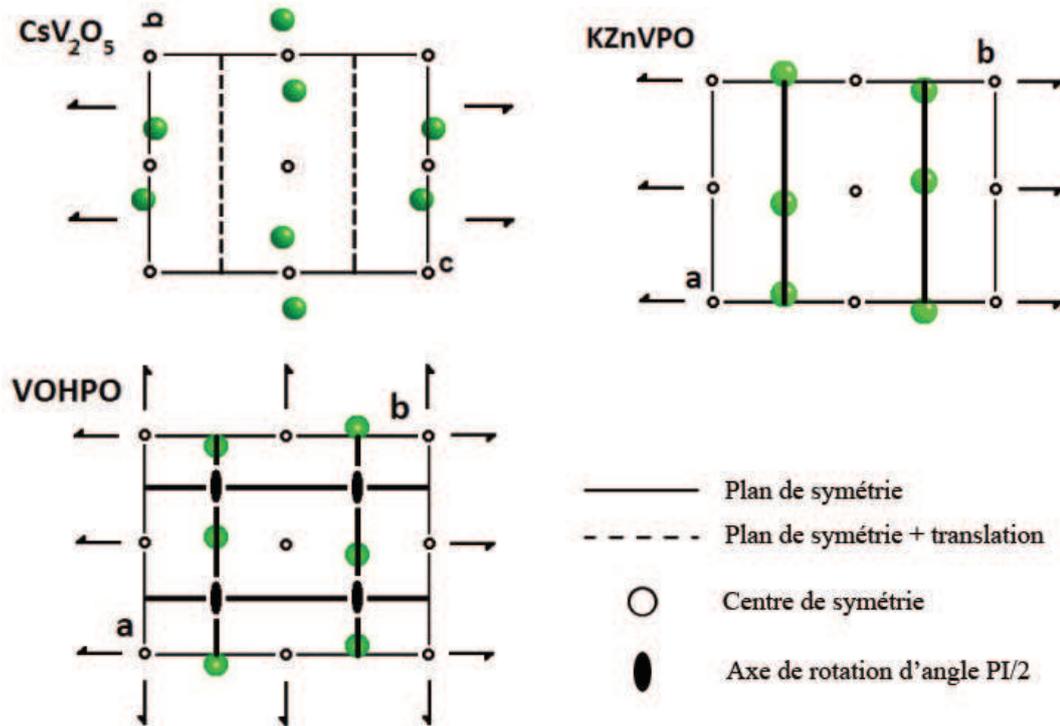


FIGURE 5.1 – Les éléments de symétrie cristalline (référence [53]) dans CsV_2O_5 (plan (b,c)), $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (plan (a,b)). Les cercles pleins représentent les ions V^{4+} .

Pour une étude numérique plus rigoureuse des propriétés de $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ les interactions de Dzyaloshinskii-Moriya devraient être prises en compte dans les calculs. Mais nous allons voir plus tard que les interactions anisotropes symétriques suffisent pour reproduire le comportement de la largeur de raie dans les composés. Ceci est justifié par le fait que dans les systèmes unidimensionnels les interactions Dzyaloshinskii-Moriya et les interactions anisotropes symétriques présentent les mêmes valeurs d'élargissement de la courbe d'absorption à hautes températures [108, 107, 122]. Donc dans les calculs nous ne prenons pas en compte les interactions de Dzyaloshinskii-Moriya pour diminuer le temps de calcul puisque nous nous intéressons à l'aspect qualitatif du comportement de la largeur de raie (rétrécissement à hautes températures et élargissement à basses températures).

Le paramètre d'anisotropie I dans l'EQUATION 5.1 est estimé comme suit (voir page 69) :

$$I \sim \frac{D}{3} - D_d \ , \quad (5.2)$$

où

$$D = \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 J \ ,$$

avec $\Delta g = 2,0023 - g$,

et

$$D_d = \frac{g^2 \mu_B^2}{r^3} \ ,$$

avec r qui désigne la distance entre le spin i et le spin $i + 1$. Les distances r entre plus proches voisins dans les trois composés sont données au CHAPITRE 2.

| | I (K) | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------------|
| | intra-dimère (I_1) | inter-dimères (I_2) |
| VOHPO | - 0,07 | -0,02 |
| KZnVPO | -0,07 | -0,03 |
| CsV ₂ O ₅ | -0,064 | -0,009 |

TABLE 5.1 – Les valeurs du paramètre d'anisotropie I en Kelvin (EQUATION 5.2).

5.1.1.3 Choix des paramètres d'échange

Les calculs numériques sont faits pour un modèle de chaîne alternée et pour un modèle de dimères isolés schématiquement représentés sur la FIGURE 5.2.

Ces modèles sont décrits pas les Hamiltoniens suivants :

$$\mathcal{H}^d = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{ie}^d \ ,$$

et

$$\mathcal{H}^c = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{ie}^c \ ,$$

où

$$\mathcal{H}' = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} (I_1 S_{2n+1}^z S_{2n+2}^z + I_2 S_{2n+2}^z S_{2n+3}^z) \ ,$$

$$\mathcal{H}_{ie}^c = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} (J_1 \mathbf{S}_{2n+1} \mathbf{S}_{2n+2} + J_2 \mathbf{S}_{2n+2} \mathbf{S}_{2n+3}) \ ,$$

$$\mathcal{H}_{ie}^d = \sum_{n=0}^{\frac{N}{2}-1} J \mathbf{S}_{2n+1} \mathbf{S}_{2n+2} \quad ,$$

où N est le nombre de spins $\frac{1}{2}$, $d \equiv \text{dimère}$ et $c \equiv \text{chaîne}$. Les conditions aux limites sont périodiques, *i.e.* $N + 1 \equiv 1$.

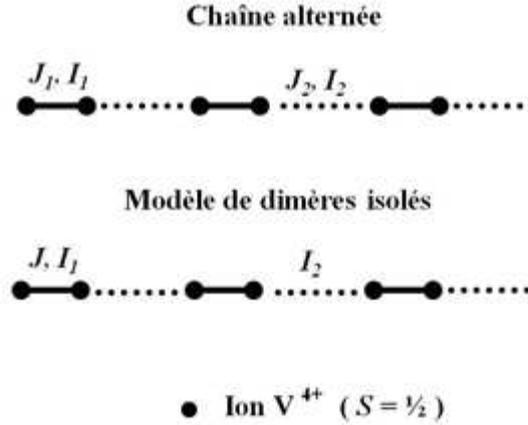


FIGURE 5.2 – Description schématique d'un modèle de dimères et d'un modèle de chaîne alternée. J_1 et J_2 sont respectivement les couplages d'échange isotrope intra-dimère et inter-dimères ($|J_1| > |J_2|$). J est le couplage d'échange isotrope dans le modèles de dimères. I_1 et I_2 sont respectivement les paramètres d'échange anisotrope intra-dimère et inter-dimères.

Les constantes d'échange isotrope J , J_1 et J_2 sont des paramètres fixes dans les calculs des paramètres de raie d'absorption et leurs valeurs sont déjà connues; elle ont été obtenues par un ajustement de la susceptibilité expérimentale dans le CHAPITRE 4 (voir les TABLES 4.4 et 4.5 aux pages 105 et 109).

5.1.2 Les raies d'absorption

Dans cette partie nous allons calculer le paramètre d'absorption $\mathcal{I}(\omega)$ (les raies d'absorption) pour chacun des modèles décrits précédemment lorsqu'on leur applique un champ statique externe \mathbf{H} et un champ oscillant $\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(\omega t) \mathbf{x}$ perpendiculaires entre eux. Ce paramètre d'absorption $\mathcal{I}(\omega)$ est proportionnel à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique dont l'expression est (Voir ANNEXE A) :

$$\chi''_{xx}(\omega, \eta) = \sum_{m,n} P_{mn} \Delta(\omega, \eta) \quad (5.3)$$

avec

$$\Delta(\omega, \eta) = \frac{\eta}{\eta^2 + (\omega - \omega_{mn})} \quad , \quad (5.4)$$

et

$$P_{mn} = \frac{g^2 \mu_B^2}{\hbar} (p_n - p_m) |\langle m | S_x | n \rangle|^2 \quad . \quad (5.5)$$

Lorsque le paramètre η dans l'équation 5.4 tend vers zéro, alors la fonction $\Delta(\omega, \eta)$ tend vers un pic de Dirac $\delta[\omega - (E_m - E_n)/\hbar]$. Dans les calculs nous allons prendre $g\mu_B = 1$, $\hbar = 1$, $k_B = 1$ et $\eta = 10^{-4}$. Le paramètre η est suffisamment petit pour que les paramètres $\chi''_{xx}(\omega, \eta)$ soient composés d'un ensemble de pics de Dirac d'amplitude P_{mn} , comme montré sur la FIGURE 5.3 dans le cas de VOHPO pour une chaîne alternée de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$. Nous obtenons le même profil de raies d'absorption pour les autres composés.

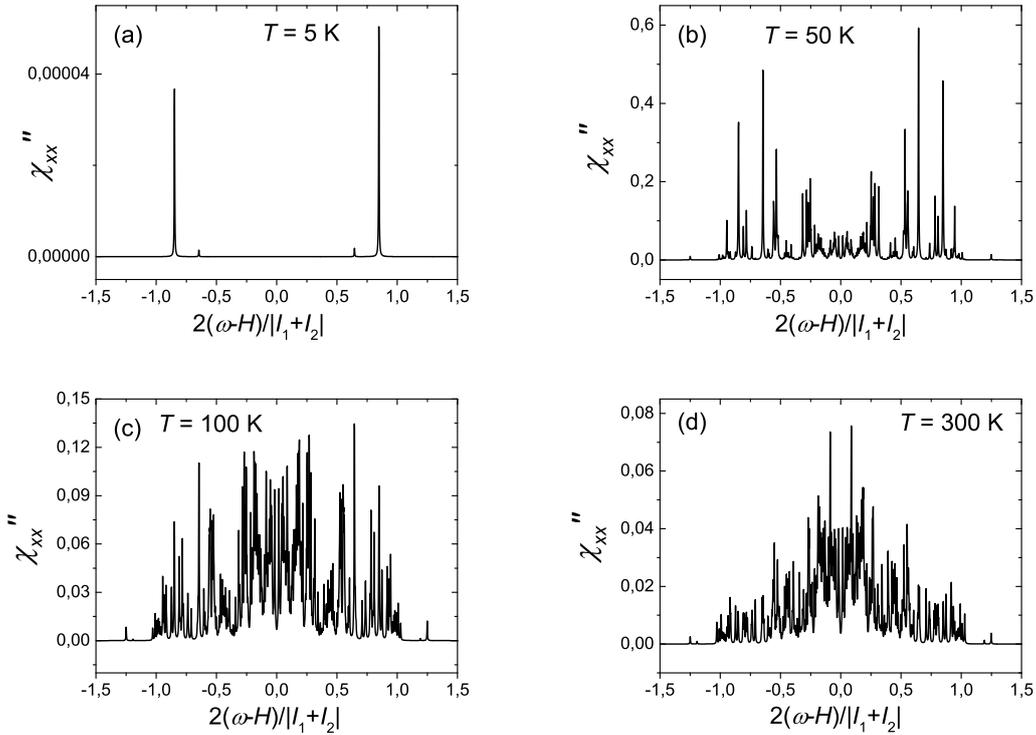


FIGURE 5.3 – $\chi''_{xx}(\omega)$ en fonction de ω pour une chaîne alternée de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ avec des conditions aux limites périodiques. Les paramètres sont $J_1=100$ K, $J_2=40$ K, $I_1=-0.07$ K, $I_2=-0.02$ K (VOHPO) et $H=0.3$ K (bande X).

Nous observons sur la FIGURE 5.3 que l'absorption calculée pour un modèle de chaîne est concentrée autour de la fréquence de résonance à hautes températures ($T = 300$ K et $T = 100$ K sur la FIGURE 5.3). Lorsqu'on descend en dessous de 100 K, les paramètres d'absorption diminuent au centre et augmentent sur les bords de la

courbe d'absorption. Nous avons ainsi un changement de régime. Ces observations peuvent aussi se voir sur les FIGURES 5.4, 5.5 et 5.6, respectivement pour CsV_2O_5 , VOHPO et KZnVPO , qui montrent les paramètres d'absorption calculés numériquement pour $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ en utilisant les constantes d'échange et d'anisotropie trouvées pour les trois composés étudiés.

Nous observons sur la FIGURE 5.7 que l'absorption calculée pour un modèle de dimères isolés ($J_2 = 0$) comportant $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ présente le même profil entre 300 K et 5 K : à toutes les températures, les paramètres d'absorption sont concentrés autour de deux principales raies de résonance.

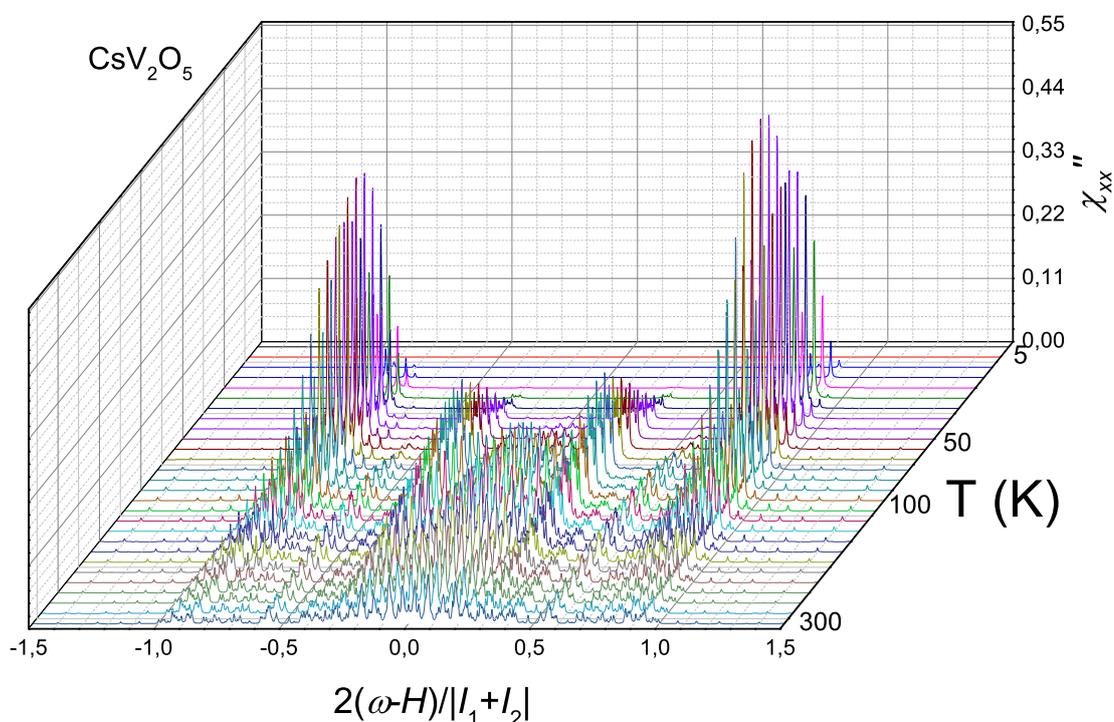


FIGURE 5.4 – $\chi''_{xx}(\omega)$ en fonction de ω et de la température pour une chaîne alternée de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ avec des conditions aux limites périodiques. Les paramètres sont ceux indiqués dans les sections 5.1.1.2 et 5.1.1.3 et $H = 0.3$ K (bande X).

Les raies d'absorption obtenues par le calcul numérique sont étudiées en calculant, selon la méthode proposée à la page 82 :

- l'aire sous les courbes, qui est proportionnelle à la susceptibilité statique χ^0 ,

$$\chi^0 = \int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega = \sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn} \quad , \quad (5.6)$$

– la fréquence moyenne ω_0 ,

$$\omega_0 = \frac{\int_{\omega} \omega \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} \omega_{mn} P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}}, \quad (5.7)$$

– et les moments d'ordre 2 et d'ordre 4,

$$M_2 = \frac{\int_{\omega} (\omega - \omega_0)^2 \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} (\omega_{mn} - \omega_0)^2 P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}}, \quad (5.8)$$

et

$$M_4 = \frac{\int_{\omega} (\omega - \omega_0)^4 \chi''_{xx}(\omega) d\omega}{\int_{\omega} \chi''_{xx}(\omega) d\omega} = \frac{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} (\omega_{mn} - \omega_0)^4 P_{mn}}{\sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} P_{mn}}, \quad (5.9)$$

où $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$.

Pour voir si les courbes ont un profil Lorentzien ou Gaussien nous calculons le rapport $K = M_4/M_2^2$ et nous allons raisonner suivant la méthode exposée dans le paragraphe 3.4.3.

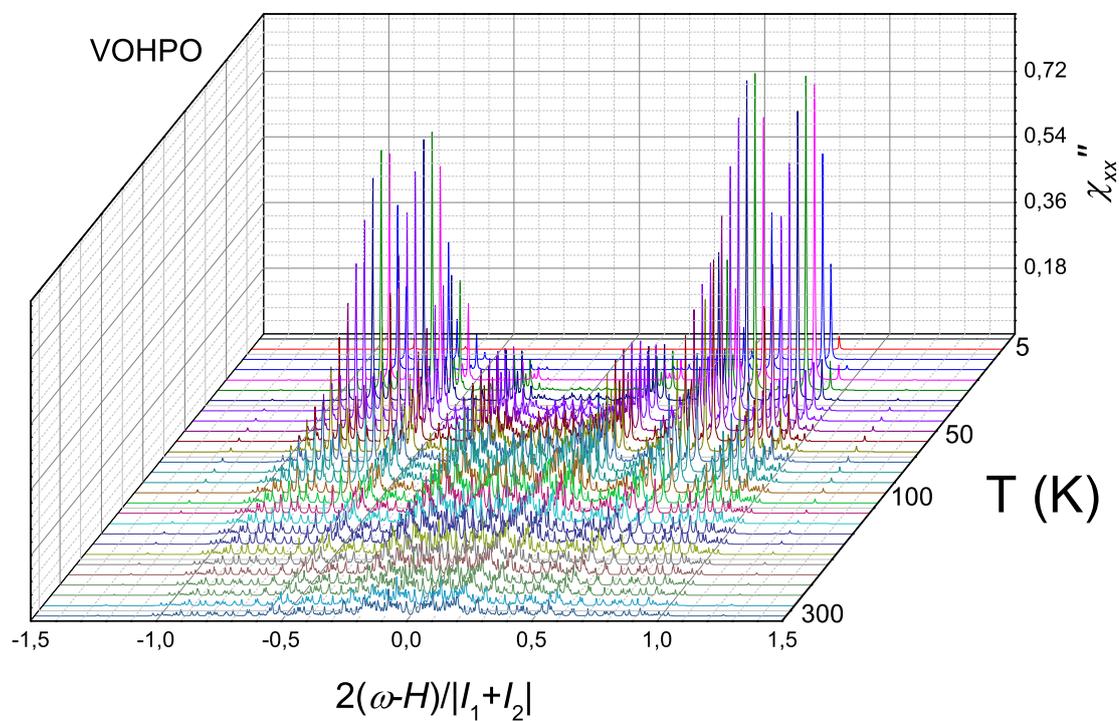


FIGURE 5.5 – $\chi''_{xx}(\omega)$ en fonction de ω et de la température pour une chaîne alternée de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ avec des conditions aux limites périodiques. Les paramètres sont ceux indiqués dans les sections 5.1.1.2 et 5.1.1.3 et $H=0.3$ K (bande X).

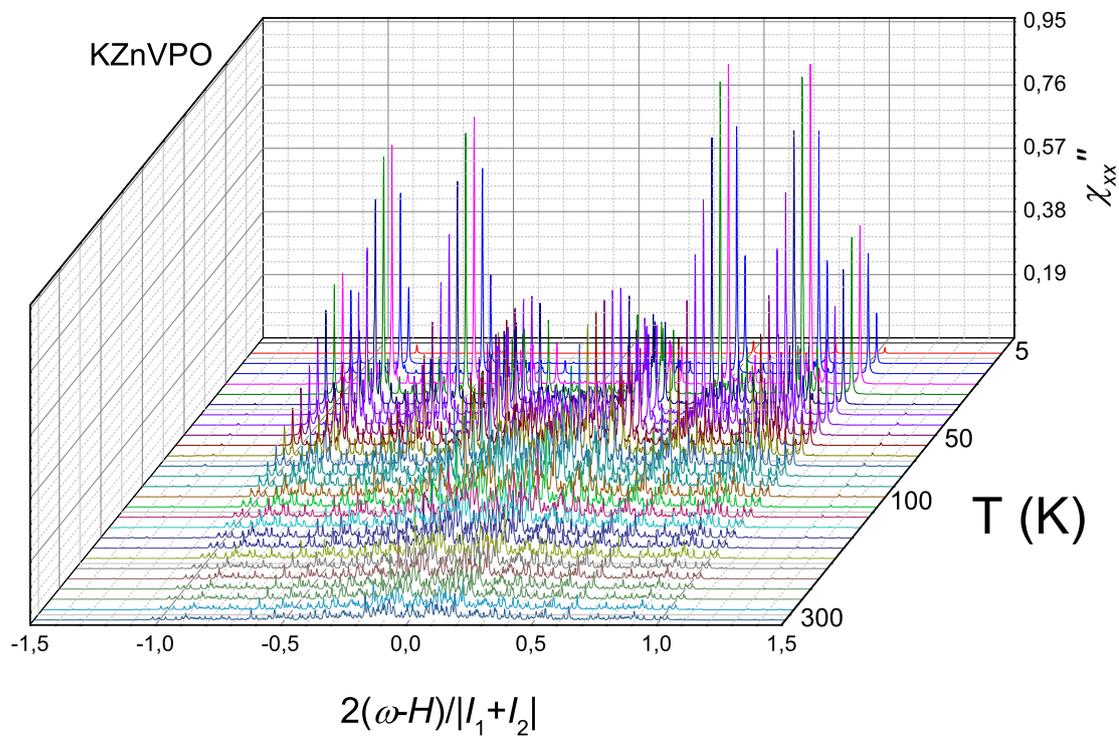


FIGURE 5.6 – $\chi''_{xx}(\omega)$ en fonction de ω et de la température pour une chaîne alternée de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ avec des conditions aux limites périodiques. Les paramètres sont ceux indiqués dans les sections 5.1.1.2 et 5.1.1.3 et $H = 0.3$ K (bande X).

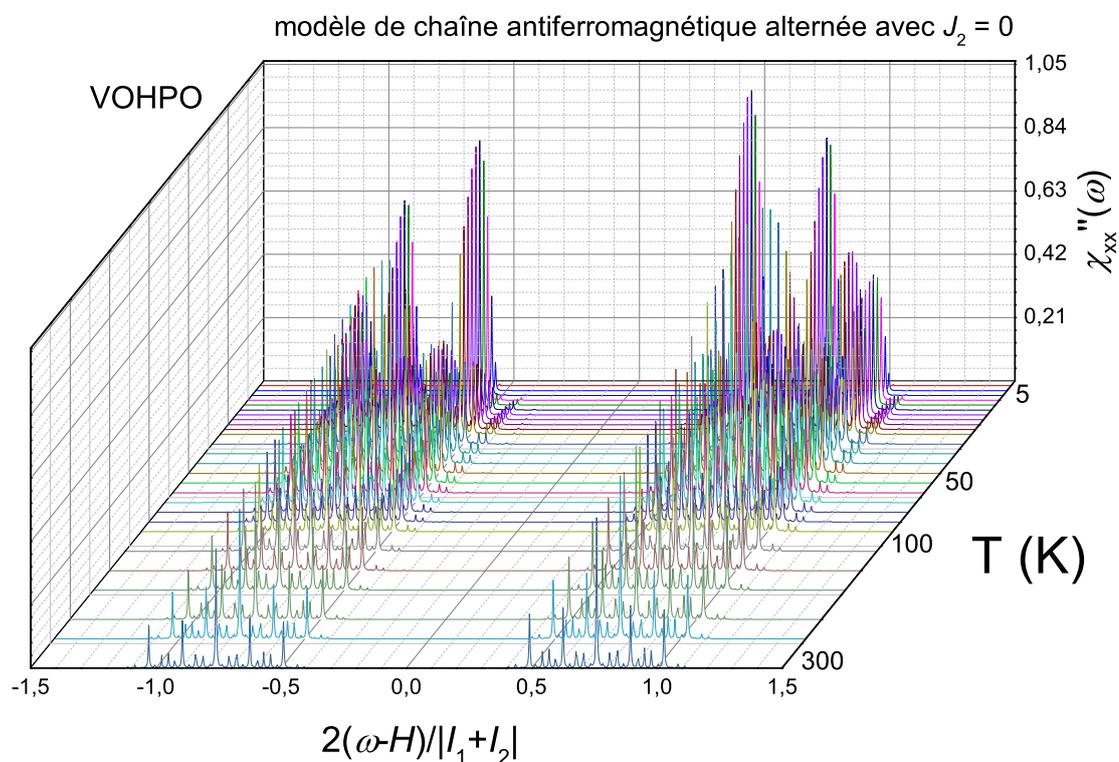


FIGURE 5.7 – $\chi''_{xx}(\omega)$ en fonction de ω et de la température pour un ensemble de dimères de $N = 10$ spins- $\frac{1}{2}$ avec seulement un couplage anisotrope entre les dimères et avec des conditions aux limites périodiques. Le couplage d'échange intradimère vaut 96 K. Les paramètres d'anisotropie sont ceux indiqués dans les sections 5.1.1.2 et 5.1.1.3 et $H=0.3$ K (bande X).

5.2 Profils de variation de la largeur des raies d'absorption

Dans cette partie nous menons les calculs numériques pour une chaîne alternée de spins- $\frac{1}{2}$. Le modèle comporte $N = 10$ spins, et les constantes d'échange sont les mêmes que celles trouvées par ajustement de la susceptibilité statique expérimentale (voir la Table 4.5 à la page 109). La variation du paramètre K en fonction de la température est montrée sur les FIGURES 5.8, 5.9 et 5.10, respectivement pour VOHPO, CsV₂O₅ et KZnVPO. Ce paramètre K nous permet de savoir si les courbes d'absorption présentées sur les FIGURES 5.4, 5.5 et 5.6 ont un profil Lorentzien ou pas.

Nous remarquons sur la FIGURES 5.8 que, dans le cas d'un modèle de chaîne alternée et pour VOHPO, le paramètre K est plus grand que 3 entre 55 K¹ et 300

1. Cette température est une fonction des paramètres d'échange, entre autres. Donc elle dépend

K. Ceci montre que dans cette gamme de températures la courbe d'absorption du modèle de chaînes de spins- $\frac{1}{2}$ possède une forme Lorentzienne. C'est effectivement ce qu'on observe expérimentalement. Ceci implique que, dans cette gamme de températures, la largeur de raie est donnée par l'EQUATION 3.84 de la page 83, qui est l'expression de la mi-largeur à mi-hauteur d'une courbe Lorentzienne.

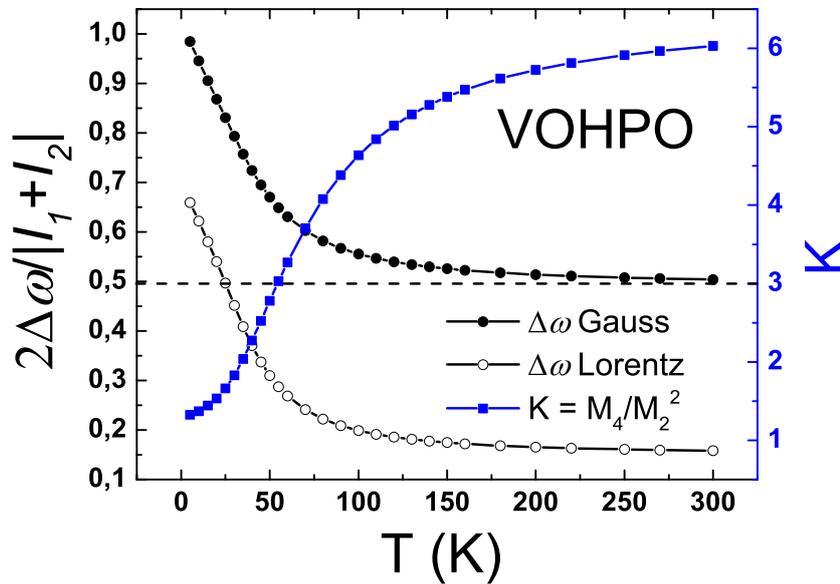


FIGURE 5.8 – Variation en fonction de la température, du facteur $K = M_4/M_2^2$ ainsi que de la largeur de raie dans le cas d'un profil Gaussien $\Delta\omega_{\text{Gauss}}$ (voir Eq. 3.83, page 83), et de la largeur de raie dans le cas d'un profil Lorentzien $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ (voir Eq. 3.84, page 83) entre 5 K et 300 K pour un modèle de chaîne alternée avec $N = 10$, $J_1 = 100$ K, $J_2 = 40$ K (VOHPO).

du composé : elle vaut 30 K pour les paramètres d'échange de KZnVPO (FIGURES 5.10) et 80 K pour les paramètres d'échange de CsV_2O_5 (FIGURES 5.9).

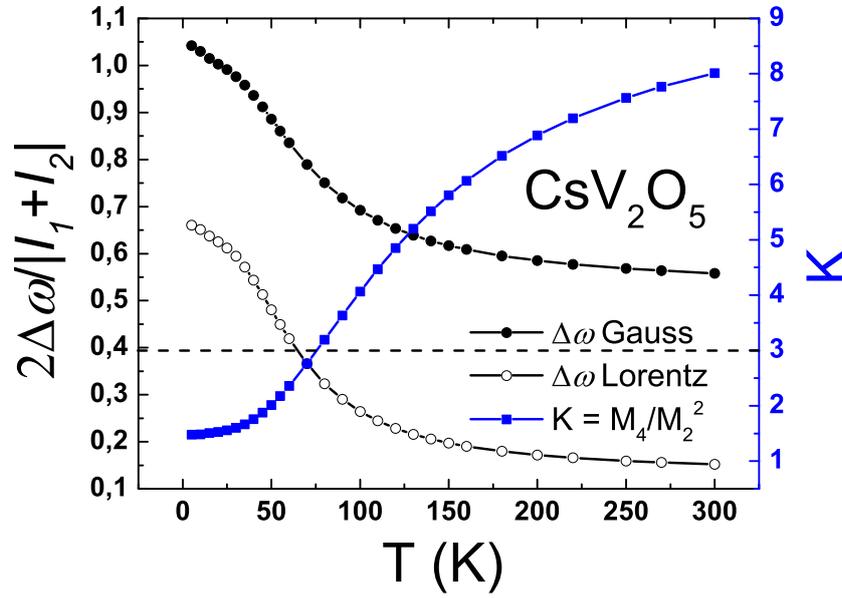


FIGURE 5.9 – Variation en fonction de la température, du facteur $K = M_4/M_2^2$ ainsi que de la largeur de raie dans le cas d'un profil Gaussien $\Delta\omega_{\text{Gauss}}$ (voir Eq. 3.83, page 83), et de la largeur de raie dans le cas d'un profil Lorentzien $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ (voir Eq. 3.84, page 83) entre 5 K et 300 K pour un modèle de chaîne alternée avec $N = 10$, $J_1 = 150$ K, $J_2 = 50$ K (CsV_2O_5).

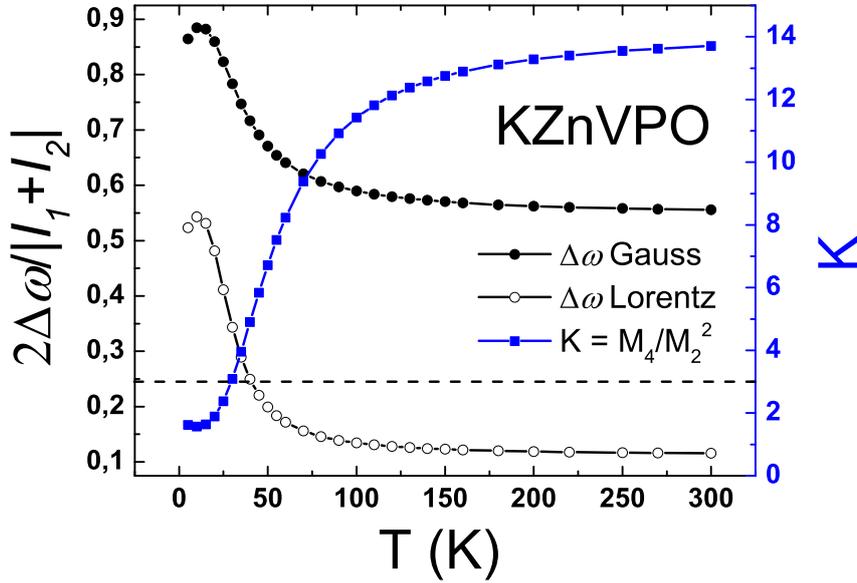


FIGURE 5.10 – Variation en fonction de la température, du facteur $K = M_4/M_2^2$ ainsi que de la largeur de raie dans le cas d'un profil Gaussien $\Delta\omega_{\text{Gauss}}$ (voir Eq. 3.83, page 83), et de la largeur de raie dans le cas d'un profil Lorentzien $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ (voir Eq. 3.84, page 83) entre 5 K et 300 K pour un modèle de chaîne alternée avec $N = 10$, $J_1 = 80$ K, $J_2 = -3$ K (KZnVPO).

Nous remarquons aussi sur la FIGURE 5.11 que, dans le cas du modèle de dimères isolés le paramètre K se situe autour de 3 entre 5 K et 300 K ; ceci prouve que, même à très hautes températures, la courbe d'absorption n'a pas une forme Lorentzienne dans le cas du modèle de dimères isolés². L'étude de ce paramètre K montre donc que le modèle de dimères isolés n'est pas adéquat pour expliquer la forme Lorentzienne des courbes d'absorption des trois composés à hautes températures. Nous devons donc considérer les échanges entre ces dimères donnant ainsi un modèle de chaînes alternées.

2. Ce résultat était prévisible parce que les paramètres d'absorption pour un ensemble de dimères isolés de $\text{spin-}\frac{1}{2}$ sont proportionnels aux paramètres d'absorption d'un seul dimère de $\text{spin-}\frac{1}{2}$.

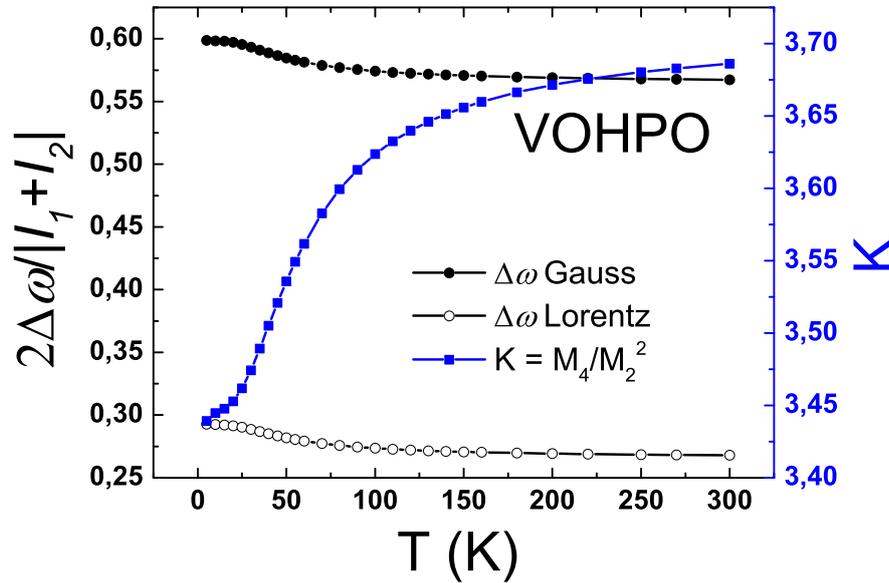


FIGURE 5.11 – Variation du facteur $K = M_4/M_2^2$ en fonction de la température entre 5 K et 300 K pour un modèle de dimères isolés avec $N = 10$ et $J = 96$ K (VOHPO).

5.3 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié le profil des paramètres d'absorption pour un modèle de chaîne de spins- $\frac{1}{2}$ et pour un modèle de dimères isolés avec une anisotropie d'échange, par une méthode de calcul direct de la susceptibilité dynamique. Nous avons trouvé que pour le modèle de chaîne les paramètres de raies d'absorption sont concentrés autour de la fréquence de résonance à hautes températures alors qu'à basses températures nous observons l'apparition de deux raies de résonance de part et d'autre de la fréquence de résonance. Pour le modèle de dimères isolés le profil des paramètres d'absorption reste le même entre 300 K et 5 K : les paramètres d'absorption sont concentrés autour de deux principales raies de résonance.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à l'étude, par Résonance de Spin Électronique (RSE) dans la bande X , des propriétés magnétiques des composés CsV_2O_5 , $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ afin de trouver un modèle qui décrit le mieux ces propriétés magnétiques.

Nous avons trouvé que le comportement magnétique de ces composés est similaire à celui de chaînes antiferromagnétiques de spins $\frac{1}{2}$ avec des couplages J_1 et J_2 alternés entre les spins. Avant d'aboutir à ce résultat, nous sommes passés par plusieurs étapes au cours de notre étude :

✓ Avec la résonance de spin électronique nous avons d'abord trouvé pour chacun des trois composés étudiés les directions des trois axes magnétiques et les valeurs du facteur g correspondant à ces directions. Ces valeurs du facteur g nous ont permis de savoir que ces composés présentent une symétrie axiale concernant les propriétés magnétiques.

✓ Ensuite pour chacune des directions nous avons mesuré l'évolution thermique de la susceptibilité statique ainsi que de la largeur de raie des spectres de résonance RSE. Nous avons trouvé que l'évolution de la susceptibilité statique est non seulement similaire à celle d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ mais aussi à celle d'une chaîne antiferromagnétique alternée de spins $\frac{1}{2}$. Pour chacun des deux modèles les valeurs des couplages d'échange sont trouvées et, pour le cas des dimères isolés, les valeurs trouvées sont assez proches de celles déjà connues d'après les précédentes études. L'étude de l'évolution thermique de la susceptibilité à elle seule ne nous a pas permis de trancher entre le modèle de dimères isolés et le modèle de chaînes antiferromagnétiques alternées.

✓ Pour les trois composés nous avons trouvé deux régimes de température pour le comportement de la largeur de raie. Au dessus d'une température T_{min} qui dépend du composé, la largeur de raie varie peu et les courbes de résonance ont la forme d'une Lorentzienne. La variation angulaire de cette largeur de raie suit le modèle prédit par Kubo et Tomita. Un tel comportement est en accord avec le processus de rétrécissement par l'échange dirigé par un processus stochastique qui était l'hypothèse de Kubo et Tomita pour expliquer le rétrécissement par échange. A basse température, nous observons un changement de la forme de la raie ainsi que de la variation angulaire de la largeur de raie. Ce changement conforte l'hypothèse selon laquelle le phénomène de rétrécissement par l'échange n'est plus efficace.

✓ Enfin nous avons mené des études numériques sur ces composés. D'abord, un résultat évident qui a été confirmé par l'étude numérique est que dans le cas d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ la largeur de raie ne présente pas de rétrécissement (nous avons une raie double entre 5 K et 300 K). Alors que pour

une modèle de chaîne antiferromagnétique de spins $\frac{1}{2}$ à échange alterné nous avons trouvé qu'à hautes températures les raies de résonance sont concentrées autour de la fréquence de résonance (rétrécissement à hautes températures) alors qu'à basses températures nous observons un éclatement des raies de résonance.

Ce dernier résultat nous a permis de conclure que le modèle de chaînes antiferromagnétiques avec des constantes d'échange J_1 et J_2 alternées décrit le mieux les propriétés magnétiques des composés CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Dans la suite, il serait intéressant d'effectuer d'autres études dont nous mentionnerons ici quelques-unes :

- D'abord, des mesures de RSE pourraient être faites à d'autres fréquences pour voir l'évolution de la largeur de raie en fonction de la fréquence, et plus particulièrement pour VOHPO et KZnVPO qui ne sont pas centrosymétriques et qui ont donc des interactions de Dzyaloshinskii-Moriya. Pour ces deux composés les études à d'autres fréquences pourraient permettre de voir si, dans le cas d'une chaîne alternée, la contribution de Dzyaloshinskii-Moriya sur la largeur de raie est dépendante de la fréquence comme ce fut le cas pour une chaîne uniforme. Pour les trois composés il reste à étudier le profil de variation du facteur g en fonction de la température.

- Ensuite des mesures de diffusion de neutrons pourraient être faites sur CsV_2O_5 et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ pour avoir des informations complémentaires sur la nature des interactions d'échange. Ces mesures de diffusion de neutrons ont déjà été faites sur $\text{VO}(\text{DPO}_4) \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}$ et elles avaient permis de montrer que le plus fort échange s'effectue suivant le chemin V-O-P-O-V au lieu du chemin V-O-V.

- Du point de vue théorique, des études *ab initio* par calculs *DFT* pourraient être faites pour $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Elles ont déjà été faites pour CsV_2O_5 et $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et avaient permis de confirmer les résultats obtenus avec la diffusions de neutrons sur $\text{VO}(\text{DPO}_4) \cdot 0.5\text{D}_2\text{O}$.

- Dans l'étude numérique nous avons calculé les paramètres d'absorption RSE qui sont proportionnels à la susceptibilité dynamique. Il serait intéressant aussi de calculer le profil de variation temporelle de la fonction mémoire dans le cas d'une chaîne antiferromagnétique alternée. Ces calculs ont déjà été faits pour une chaîne antiferromagnétique uniforme et avaient permis d'étudier la validité de l'hypothèse de décroissance Gaussienne (Kubo-Tomita) de la fonction mémoire dans le cas d'une chaîne uniforme.

ANNEXES

De la théorie de la réponse linéaire à la représentation de Lehmann

Dans cette partie nous allons montrer les différentes étapes du calcul pour obtenir la formule de Lehmann [Equations (3.56), (3.57) et (3.58)] en partant de l'expression de l'intensité absorbée [Equations (3.52), (3.53) et (3.54)] par un échantillon soumis à un champ magnétique H_0 et une perturbation faible $b(t)$ de pulsation ω dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire.

D'après l'équation (3.53) nous avons :

$$\chi''_{xx}(\omega, \eta) = \text{Im}[\chi_{xx}(\omega, \eta)] \quad , \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\chi_{xx}(\omega, \eta) = \int_0^{+\infty} \chi_{xx}(t) e^{-i(\omega - i\eta)t} dt \quad (\text{A.2})$$

et

$$\chi_{xx}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \langle [S_x(t), S_x] \rangle \quad . \quad (\text{A.3})$$

Par définition de l'opérateur commutateur $[\cdot, \cdot]$ nous avons $\chi_{xx}(t) = \chi_{xx}^{(1)}(t) - \chi_{xx}^{(2)}(t)$ avec :

$$\chi_{xx}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \langle S_x(t) S_x \rangle \quad (\text{A.4})$$

et

$$\chi_{xx}^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \langle S_x S_x(t) \rangle \quad . \quad (\text{A.5})$$

En considérant la définition de la moyenne quantique, $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle = \text{Tr}(\cdot \cdot \cdot e^{-\beta\mathcal{H}}) / \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})$, et la définition de la Trace au point de vue quantique :

$$\text{Tr}(\cdot \cdot \cdot) = \sum_n \langle n | \cdot \cdot \cdot | n \rangle \quad , \quad (\text{A.6})$$

$|n\rangle$ étant les états propres du système décrit par le Hamiltonien total \mathcal{H} , et en adoptant la représentation de Heisenberg dans laquelle la dépendance temporelle des spin $S_x(t)$ est donnée par $S_x(t) = e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} S_x e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t}$, nous avons les relations suivantes :

$$\chi_{xx}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \frac{\sum_n \langle n | e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} S_x e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} S_x e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle}{\sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle} \quad (\text{A.7})$$

et

$$\chi_{xx}^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \frac{\sum_m \langle m | S_x e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} S_x e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} e^{-\beta\mathcal{H}} | m \rangle}{\sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle} \quad . \quad (\text{A.8})$$

La prochaine étape du calcul consiste à insérer dans les équations (A.7) et (A.8) la relation de fermeture $\sum_i |i\rangle\langle i| = 1$ (opérateur identité). Nous obtenons ainsi :

$$\chi_{xx}^{(1)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \frac{\sum_{m,n} \langle n | e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} | n \rangle \langle n | S_x | m \rangle \langle m | e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} | m \rangle \langle m | S_x | n \rangle \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle}{\sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle} \quad (\text{A.9})$$

et

$$\chi_{xx}^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar} g^2 \mu_B^2 \frac{\sum_{m,n} \langle m | S_x | n \rangle \langle n | e^{i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} | n \rangle \langle n | S_x | m \rangle \langle m | e^{-i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} | m \rangle \langle m | e^{-\beta\mathcal{H}} | m \rangle}{\sum_n \langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle} . \quad (\text{A.10})$$

Les facteurs $\langle n | e^{\pm i\frac{\mathcal{H}}{\hbar}t} | n \rangle$ et $\langle n | e^{-\beta\mathcal{H}} | n \rangle$ dans les deux équations précédentes valent respectivement $e^{\pm i\frac{E_n}{\hbar}t}$ et $e^{-\beta E_n}$, E_n étant l'énergie correspondant à l'état propre $|n\rangle$. On en déduit l'équation suivante :

$$\chi_{xx}(t) = i \sum_{m,n} P_{mn} e^{-i\omega_{mn}t} \quad (\text{A.11})$$

avec

$$P_{mn} = \frac{g^2 \mu_B^2}{\hbar} (p_n - p_m) |\langle m | S_x | n \rangle|^2 , \quad (\text{A.12})$$

$$\omega_{mn} = \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} , \quad (\text{A.13})$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\mathcal{Z}} \quad (\text{A.14})$$

et

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n} . \quad (\text{A.15})$$

La prochaine étape consiste à calculer l'expression de $\chi_{xx}(\omega, \eta)$ en utilisant les équations (A.2) et (A.11). Nous obtenons :

$$\chi_{xx}(\omega, \eta) = \sum_{m,n} P_{mn} \int_0^{+\infty} i e^{-i[(\omega - \omega_{mn}) - i\eta]t} dt \quad (\text{A.16})$$

avec

$$\int_0^{+\infty} i e^{-i[(\omega - \omega_{mn}) - i\eta]t} dt = \frac{1}{(\omega - \omega_{mn}) - i\eta} . \quad (\text{A.17})$$

On en déduit ainsi sa partie imaginaire :

$$\chi_{xx}''(\omega, \eta) = \sum_{m,n} P_{mn} \Delta(\omega, \eta) \quad (\text{A.18})$$

avec

$$\Delta(\omega, \eta) = \frac{\eta}{\eta^2 + (\omega - \omega_{mn})} . \quad (\text{A.19})$$

Sachant que $\lim_{\eta \rightarrow 0} \Delta(\omega, \eta) = \delta(\omega - \omega_{mn})$, on obtient l'expression de l'intensité \mathcal{I} (représentation de Lehmann) :

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{1}{2} b^2 \omega \chi''_{xx}(\omega) \quad (\text{A.20})$$

avec

$$\chi''_{xx}(\omega) = \sum_{m,n} P_{mn} \delta(\omega - \omega_{mn}) \quad . \quad (\text{A.21})$$

Algorithme du programme de calcul des paramètres de raie d'absorption

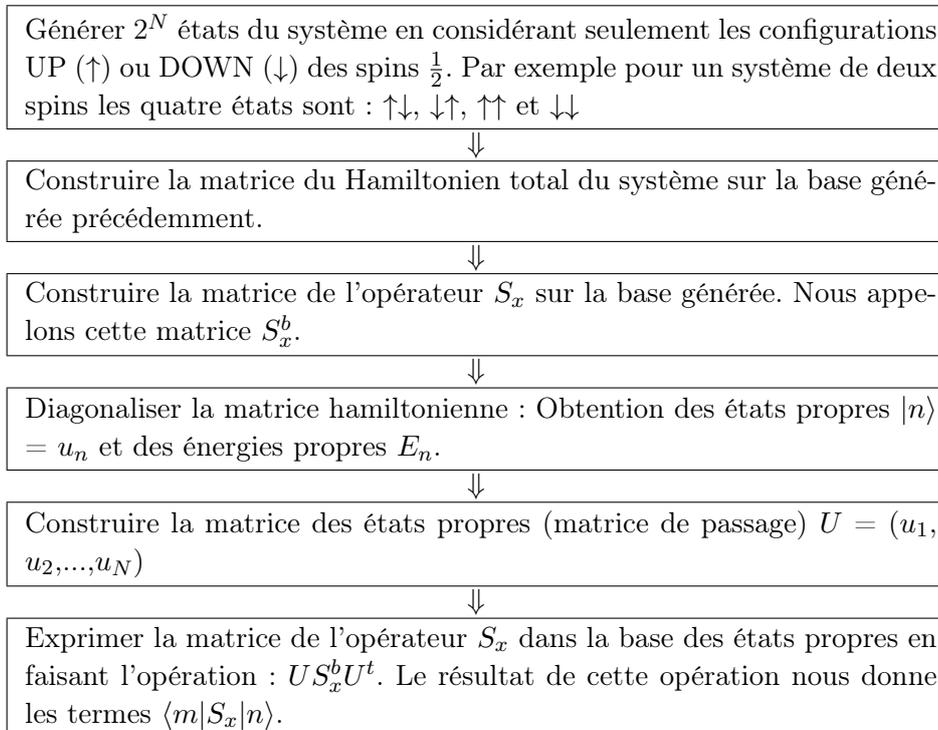
Nous allons détailler sous forme d'un schéma l'algorithme du programme de calcul des paramètres de raies d'absorption d'une chaîne de N spins $\frac{1}{2}$.

Le but est de calculer l'expression ci-dessous :

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{g^2 \mu_B^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{2^N} \sum_{m=1}^{2^N} \left(\frac{\exp(-\beta E_n)}{\mathcal{Z}} - \frac{\exp(-\beta E_m)}{\mathcal{Z}} \right) |\langle m | S_x | n \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{mn}) ,$$

avec $\mathcal{Z} = \sum_{n=1}^{2^N} e^{-\beta E_n}$.

Pour calculer l'expression précédente nous avons juste besoin des valeurs de E_n et des valeurs des termes $\langle m | S_x | n \rangle$ de la matrice S_x . Ces valeurs sont données par un programme informatique dont l'algorithme est le suivant :



Distribution Gaussienne - Distribution Lorentzienne

C.1 Distribution Gaussienne

Considérons la fonction Gaussienne de mi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega = \sigma\sqrt{2\ln 2}$, définie par l'équation ci-dessous :

$$P(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right). \quad (\text{C.1})$$

Son moment d'ordre 2 est donné par :

$$M_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 P(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega)} = \sigma^2. \quad (\text{C.2})$$

Son moment d'ordre 4 est donné par :

$$M_4 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^4 P(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega)} = 3\sigma^4. \quad (\text{C.3})$$

Le rapport $K = M_4/M_2^2$ vaut 3 et la mi-largeur à mi-hauteur vaut

$$\Delta\omega = \sqrt{2\ln(2)M_2}. \quad (\text{C.4})$$

C.2 Distribution Lorentzienne

Les moments d'ordre $n > 1$ d'une fonction Lorentzienne ne convergent pas. Nous allons utiliser une Lorentzienne tronquée de mi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$. Elle est définie par (Voir figure (C.1)) :

$$P(\omega) = \frac{\Delta\omega}{\pi(\Delta\omega^2 + \omega^2)} \quad \text{si } |\omega| \leq \omega_c \quad \text{et} \quad P(\omega) = 0 \quad \text{si } |\omega| > \omega_c \quad (\text{C.5})$$

avec $\omega_c \gg \Delta\omega$.

Le calcul de son moment d'ordre 2 donne :

$$M_2 = \frac{2}{\pi} \left(\omega_c \Delta\omega - \Delta\omega^2 \arctan\left(\frac{\omega_c}{\Delta\omega}\right) \right) \approx \frac{2}{\pi} \omega_c \Delta\omega. \quad (\text{C.6})$$

Le calcul de son moment d'ordre 4 donne :

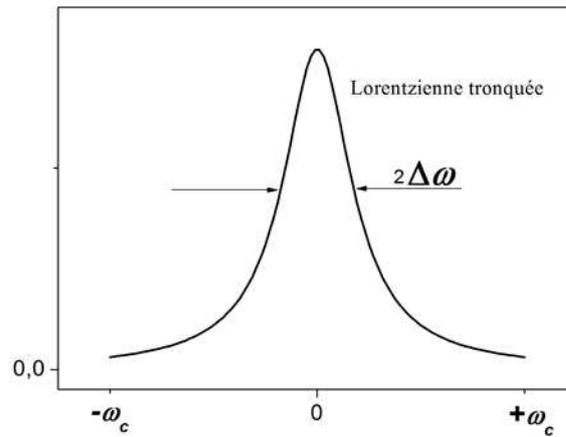


FIGURE C.1 – *Lorentzienne tronquée.*

$$M_4 = \frac{2}{\pi} \left(\frac{1}{3} \omega_c^3 \Delta\omega - \omega_c \Delta\omega^3 - \Delta\omega^4 \arctan\left(\frac{\omega_c}{\Delta\omega}\right) \right) \approx \frac{2}{3\pi} \omega_c^3 \Delta\omega \quad . \quad (\text{C.7})$$

Le rapport $K = M_4/M_2^2$ est égal à $\frac{\pi\omega_c}{6\Delta\omega} \gg 1$ et la mi-largeur à mi-hauteur vaut

$$\Delta\omega = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{M_2^3}{M_4}} \quad . \quad (\text{C.8})$$

Bibliographie

- [1] F. MEIER, J. LEVY, and D. LOSS, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047901 (2003). (Cité en page 1.)
- [2] O. KAHN, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH; 1 edition, 1993. (Cité en page 1.)
- [3] B. BLEANEY and K. D. BOWERS, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **214**, 451 (1952). (Cité en pages 1 et 66.)
- [4] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950). (Cité en page 4.)
- [5] G. CHABOUSSANT, *Contribution de la diffusion des neutrons   l'étude des aimants moléculaires*, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris-VI, 2009. (Cité en page 4.)
- [6] N. HAMAGUCHI, T. MATSUSHITA, N. WADA, W. FUJITA, and K. AWAGA, *AIP Conference Proceedings* **850**, 1097 (2006). (Cité en page 4.)
- [7] Z. HIROI, M. AZUMA, M. TAKANO, and Y. BANDO, *Journal of Solid State Chemistry* **95**, 230 (1991). (Cité en page 4.)
- [8] J. DOLINŠEK, D. ARČON, P. CEVC, O. MILAT, M. MILJAK, and I. AVIANI, *Phys. Rev. B* **57**, 7798 (1998). (Cité en page 5.)
- [9] E. HERRLING, G. FISCHER, S. MATEJCEK, B. PILAWA, H. HENKE, I. ODENWALD, and W. WENDL, *Phys. Rev. B* **67**, 014407 (2003). (Cité en page 5.)
- [10] V. A. IVANSHIN, V. YUSHANKHAI, J. SICHELSCHEMIDT, D. V. ZAKHAROV, E. E. KAUL, and C. GEIBEL, *Phys. Rev. B* **68**, 064404 (2003). (Cité en page 5.)
- [11] Z. HE, T. KY MEN, and M. ITOH, *Phys. Rev. B* **69**, 220407 (2004). (Cité en pages 5, 6 et 7.)
- [12] C. KEGLER, N. B TTGEN, H.-A. KRUG VON NIDDA, A. LOIDL, R. NATH, A. V. MAHAJAN, A. V. PROKOFIEV, and W. ASSMUS, *Phys. Rev. B* **73**, 104418 (2006). (Cité en page 5.)
- [13] S. A. ZVYAGIN, J. WOSNITZA, J. KRZYSTEK, R. STERN, M. JAIME, Y. SASAGO, and K. UCHINOKURA, *Phys. Rev. B* **73**, 094446 (2006). (Cité en pages 5, 8, 9, 10, 11 et 12.)
- [14] J. DEISENHOFER, R. M. EREMINA, A. PIMENOV, T. GAVRILOVA, H. BERGER, M. JOHNSON, P. LEMMENS, H.-A. K. VON NIDDA, A. LOIDL, K.-S. LEE, and M.-H. WHANGBO, *Phys. Rev. B* **74**, 174421 (2006). (Cité en pages 5, 12, 13 et 14.)
- [15] R. NATH, D. KASINATHAN, H. ROSNER, M. BAENITZ, and C. GEIBEL, *Phys. Rev. B* **77**, 134451 (2008). (Cité en page 5.)

- [16] B. NÁFRÁDI, A. OLARIU, L. FORRÓ, C. MÉZIÈRE, P. BATAIL, and A. JÁ-NOSSY, *Phys. Rev. B* **81**, 224438 (2010). (Cité en page 5.)
- [17] Y. C. ARANGO, E. VAVILOVA, M. ABDEL-HAFIEZ, O. JANSON, A. A. TSIR-LIN, H. ROSNER, S.-L. DRECHSLER, M. WEIL, G. NÉNERT, R. KLINGELER, O. VOLKOVA, A. VASILIEV, V. KATAEV, and B. BÜCHNER, *Phys. Rev. B* **84**, 134430 (2011). (Cité en page 5.)
- [18] M. HERAK, A. ZORKO, D. ARČON, A. POTOČNIK, M. KLANJŠEK, J. VAN TOL, A. OZAROWSKI, and H. BERGER, *Phys. Rev. B* **84**, 184436 (2011). (Cité en page 5.)
- [19] R. VOGT and H. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 167 (1990). (Cité en page 5.)
- [20] K. HANKE, V. KUPCIK, and O. LINDQVIST, *Acta Crystallographica Section B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 963 (1973). (Cité en pages 5 et 12.)
- [21] W. E. HATFIELD, *Journal of Applied Physics* **52**, 1985 (1981). (Cité en pages 7, 8, 13, 26, 44 et 62.)
- [22] D. C. JOHNSTON, R. K. KREMER, M. TROYER, X. WANG, A. KLÜMPER, S. L. BUD'KO, A. F. PANCHULA, and P. C. CANFIELD, *Phys. Rev. B* **61**, 9558 (2000). (Cité en pages 7, 62, 63 et 120.)
- [23] J. W. HALL, W. E. MARSH, R. R. WELLER, and W. E. HATFIELD, *Inorg. Chem.* **20**, 1033 (1981). (Cité en page 8.)
- [24] T. BARNES, J. RIERA, and D. A. TENNANT, *Phys. Rev. B* **59**, 11384 (1999). (Cité en page 8.)
- [25] L. W. FINGER, R. M. HAZEN, and R. J. HENLEY, *Am. Mineral.* **74**, 925 (1989). (Cité en page 8.)
- [26] Y. SASAGO, K. UCHINOKURA, A. ZHELUDEV, and G. SHIRANE, *Phys. Rev. B* **55**, 8357 (1997). (Cité en pages 9 et 11.)
- [27] A. ABRAGAM and B. BLEANEY, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, 1970. (Cité en pages 10, 15, 59 et 62.)
- [28] J. BARANOWSKI, T. CUKIEPDA, B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, and H. KOZLOWSKI, *Chemical Physics Letters* **39**, 606 (1976). (Cité en page 10.)
- [29] W. DUFFY and K. BARR, *Phys. Rev.* **165**, 647 (1968). (Cité en pages 14 et 62.)
- [30] Y. SASAGO, M. HASE, K. UCHINOKURA, M. TOKUNAGA, and N. MIURA, *Phys. Rev. B* **52**, 3533 (1995). (Cité en page 14.)
- [31] A. N. VASIL'EV, M. M. MARKINA, and E. A. POPOVA, *Low Temperature Physics* **31**, 203 (2005). (Cité en pages 15 et 16.)
- [32] M. HASE, I. TERASAKI, and K. UCHINOKURA, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993). (Cité en page 15.)
- [33] M. NISHI, O. FUJITA, and J. AKIMITSU, *Phys. Rev. B* **50**, 6508 (1994). (Cité en page 15.)

- [34] I. YAMADA, M. NISHI, and J. AKIMITSU, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 2625 (1996). (Cité en pages 15 et 75.)
- [35] P. FRONZES, M. POIRIER, A. REVCOLEVSCHI, and G. DHALENNE, *Phys. Rev. B* **56**, 7827 (1997). (Cité en page 15.)
- [36] A. ZORKO, D. ARČON, K. BILJAKOVIĆ, C. CARCEL, J. M. FABRE, and J. DOLINŠEK, *Phys. Rev. B* **64**, 172404 (2001). (Cité en page 15.)
- [37] J. M. LAW, C. HOCH, R. GLAUM, I. HEINMAA, R. STERN, J. KANG, C. LEE, M.-H. WHANGBO, and R. K. KREMER, *Phys. Rev. B* **83**, 180414 (2011). (Cité en page 15.)
- [38] V. KATAEV, J. BAIER, A. MÖLLER, L. JONGEN, G. MEYER, and A. FREIMUTH, *Phys. Rev. B* **68**, 140405 (2003). (Cité en page 15.)
- [39] D. V. ZAKHAROV, J. DEISENHOFER, H.-A. KRUG VON NIDDA, P. LUNKENHEIMER, J. HEMBERGER, M. HOINKIS, M. KLEMM, M. SING, R. CLAESSEN, M. V. EREMIN, S. HÖRN, and A. LOIDL, *Phys. Rev. B* **73**, 094452 (2006). (Cité en page 15.)
- [40] H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN, and H. NOWOTNY, *Monatsh. Chem.* **98**, 1352 (1967). (Cité en page 15.)
- [41] J. C. BONNER and M. E. FISHER, *Phys. Rev.* **135**, A640 (1964). (Cité en pages 15, 16 et 17.)
- [42] K. HIROTA, D. E. COX, J. E. LORENZO, G. SHIRANE, J. M. TRANQUADA, M. HASE, K. UCHINOKURA, H. KOJIMA, Y. SHIBUYA, and I. TANAKA, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 736 (1994). (Cité en page 16.)
- [43] M. HASE, I. TERASAKI, and K. UCHINOKURA, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993). (Cité en pages 16 et 17.)
- [44] L. N. BULAEVSKII, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **11**, 1132 (1969). (Cité en page 17.)
- [45] L. N. BULAEVSKII, *Sov. Phys. Solid State* **11**, 921 (1969). (Cité en page 17.)
- [46] A. REID and J. WATTS, *Journal of Solid State Chemistry* **1**, 310 (1970). (Cité en page 20.)
- [47] W. MUMME and J. WATTS, *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 319 (1971). (Cité en page 20.)
- [48] A. A. FOTIEF and B. G. GOLOFKIN, *Zh. Neorg. Khim.* **17**, 1334 (1972). (Cité en page 20.)
- [49] V. L. VOLKOV, L. L. CURAT, and A. A. FOTIEF, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater* **10**, 181 (1974). (Cité en pages 20 et 21.)
- [50] K. WALTERSSON and B. FORSLUND, *Acta Crystallographica Section B* **33**, 789 (1977). (Cité en pages 20, 21, 22, 23 et 90.)
- [51] K.-A. WILHELMI, K. WALTERSSON, and L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2675 (1971). (Cité en page 20.)

- [52] K. WALTERSSON, B. FORSLUND, K.-A. WILHELMI, S. ANDERSON, and J. GALY, *Acta Crystallographica Section B* **30**, 2644 (1974). (Cité en page 20.)
- [53] H. THEO, editor, *International Tables for Crystallography Vol. A, Space-group Symmetry*, Springer, fifth edition, 2005. (Cité en pages 21, 32, 120 et 121.)
- [54] J. MUR and J. DARRIET, *C. R. Acad. Sc. Paris* (1985). (Cité en pages 24 et 30.)
- [55] M. ISOBE and Y. UEDA, *Journal of Physical Society of Japan* **65**, 3142 (1996). (Cité en pages 24, 25, 26, 28 et 30.)
- [56] R. VALENT  and T. SAHA-DASGUPTA, *Phys. Rev. B* **65**, 144445 (2002). (Cité en pages 24, 27, 28 et 30.)
- [57] A. SAUL and G. RADTKE, *Phys. Rev. Lett* **106**, 177203 (2011). (Cité en pages 24, 29 et 30.)
- [58] J. TUDO and D. CARTON, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci, Ser. C* **289**, 219 (1979). (Cité en page 30.)
- [59] G. LADWIG, *Z. Chem.* **19**, 386 (1979). (Cité en page 30.)
- [60] H. SEEBOTH, H.-J. FREIBERG, G. HOPF, J. KREISSIG, B. KUBIAS, G. LADWIG, B. LÜCKE, G. M LLER, and H. WOLF, *DDR Patent* , 113 210 (1975). (Cité en page 30.)
- [61] R. A. SCHNEIDER, *U.S. Patent* , 3 864 280 (1975). (Cité en page 30.)
- [62] H. SEEBOTH, B. KUBIAS, H. WOLF, and B. LÜCKE, *Chem. Techn.* **28**, 730 (1976). (Cité en page 30.)
- [63] H. SEEBOTH, G. LADWIG, B. KUBIAS, G. WOLF, and B. LÜCKE, *Ukr. Khim. Zh.* **43**, 842 (1977). (Cité en page 30.)
- [64] E. BORDES and P. COURTINE, *J. Catal.* **57**, 236 (1979). (Cité en page 30.)
- [65] S. PULVIN, M. RONIS, and P. COURTINE, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci, Ser. C* **283**, 585 (1976). (Cité en page 30.)
- [66] Y. E. GORBUNOVA and S. A. LINDE, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **245**, 584 (1979). (Cité en page 30.)
- [67] G. LADWIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 266 (1965). (Cité en page 30.)
- [68] E. BORDES and P. COURTINE, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci, Ser. C* **274**, 1375 (1972). (Cité en page 30.)
- [69] E. BORDES, P. COURTINE, and G. PANNETIER, *Ann. Chim.* **8**, 105 (1973). (Cité en page 30.)
- [70] M. TACHEZ, F. THEOBALD, and E. BORDES, *J. Solid State Chem.* **40**, 280 (1981). (Cité en page 30.)
- [71] D. BALLUTAUD, E. BORDES, and P. COURTINE, *Mater. Res. Bull.* **17**, 519 (1982). (Cité en page 30.)
- [72] B. JORDAN and C. CALVO, *Can. J. Chem.* **51**, 2621 (1973). (Cité en page 30.)

- [73] B. D. JORDAN and C. CALVO, *Acta Crystallographica Section B* **B32**, 2899 (1976). (Cité en page 30.)
- [74] R. GOPAL and C. CALVO, *J. Solid State Chem.* **5**, 432 (1972). (Cité en page 30.)
- [75] H. TIETZE, *Aust. J. Chem.* **34**, 2035 (1981). (Cité en page 30.)
- [76] M. TACHEZ, F. THEOBALD, J. BERNARD, and A. W. HEWAT, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 291 (1982). (Cité en page 30.)
- [77] N. G. CHERNORUKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater* **17**, 338 (1981). (Cité en page 30.)
- [78] N. WUSTNECK, H. WOLF, and H. SEEBOTH, *React. Kinet. Catal. Lett.* **21**, 497 (1982). (Cité en page 30.)
- [79] H. WOLF, N. WUSTNECK, H. SEEBOTH, V. M. BELOUSOV, and V. A. ZAZIGALOV, *Z. Chem.* **22**, 193 (1982). (Cité en page 30.)
- [80] B. K. HODNETT and B. DELMON, *Appl. Catal.* **6**, 245 (1983). (Cité en page 30.)
- [81] B. K. HODNETT, P. PERMANNE, and B. DELMON, *Appl. Catal.* **6**, 231 (1983). (Cité en page 30.)
- [82] J. C. VARTULI and L. R. ZEHNER, *U.S. Patent*, 4 247 419 (1981). (Cité en page 30.)
- [83] J. W. JOHNSON, D. C. JOHNSTON, A. J. JACOBSON, and J. F. BRODY, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 8123 (1984). (Cité en pages 30, 32, 34, 35, 36, 37, 40 et 90.)
- [84] E. LE FUR, *Communication Privée*. (Cité en pages 31, 32 et 41.)
- [85] B. SCOTT and D. CLEARY, *Materials Research Bulletin* **26**, 857 (1991). (Cité en pages 32, 34, 35, 36 et 40.)
- [86] D. A. TENNANT, S. E. NAGLER, A. W. GARRETT, T. BARNES, and C. C. TORARDI, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4998 (1997). (Cité en pages 34, 36, 37, 38 et 40.)
- [87] J. CAO, J. T. HARALDSEN, S. BROWN, J. L. MUSFELDT, J. R. THOMPSON, S. ZVYAGIN, J. KRZYSZEK, M.-H. WHANGBO, S. E. NAGLER, and C. C. TORARDI, *Phys. Rev. B* **72**, 214421 (2005). (Cité en pages 34, 38, 39 et 40.)
- [88] J. CAO, J. L. MUSFELDT, D. J. SINGH, B. RAHAMAN, T. SAHA-DASGUPTA, C. C. TORARDI, B. C. SALES, H. M. CHRISTEN, and O. SWADER, *Phys. Rev. B* **77**, 165111 (2008). (Cité en pages 34 et 38.)
- [89] A. FURRER and H. U. GÜDEL, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 657 (1977). (Cité en page 37.)
- [90] M. A. AEBERSOLD, H. U. GÜDEL, A. HAUSER, A. FURRER, H. BLANK, and R. KAHN, *Phys. Rev. B* **48**, 12723 (1993). (Cité en page 37.)

- [91] S. MESSAOUDI, E. FURET, R. GAUTIER, E. LE FUR, O. PENA, and J. Y. PIVAN, *Chemistry of Materials* **16**, 435 (2004). (Cité en pages 40, 43, 44, 45 et 90.)
- [92] N. W. ASHCROFT and N. D. MERMIN, *Physique des solides*, EDP Sciences, 2002. (Cité en pages 60 et 61.)
- [93] J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **117**, 1442 (1959). (Cité en page 61.)
- [94] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959). (Cité en page 61.)
- [95] J. KANAMORI, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959). (Cité en page 61.)
- [96] R. KUBO and K. TOMITA, *Journal of the Physical Society of Japan* **9**, 888 (1954). (Cité en pages 63, 70, 72 et 114.)
- [97] J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948). (Cité en pages 63, 64, 65 et 101.)
- [98] C. P. SLICHTER, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, third enlarged and updated edition, 1989. (Cité en pages 64 et 65.)
- [99] G. E. PAKE, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, In., NY, 1962. (Cité en page 66.)
- [100] K. T. MCGREGOR and Z. G. SOOS, *The Journal of Chemical Physics* **64**, 2506 (1976). (Cité en page 68.)
- [101] T. MORIYA, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960). (Cité en pages 69, 105 et 120.)
- [102] P. ANDERSON and P. WEISS, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953). (Cité en pages 72, 73, 74 et 114.)
- [103] J. P. BOUCHER, M. A. BAKHEIT, M. NECHTSCHHEIN, M. VILLA, G. BONNERA, and F. BORSA, *Phys. Rev. B* **13**, 4098 (1976). (Cité en page 72.)
- [104] T. T. P. CHEUNG, Z. G. SOOS, R. E. DIETZ, and F. R. MERRITT, *Phys. Rev. B* **17**, 1266 (1978). (Cité en page 72.)
- [105] R. E. DIETZ, F. R. MERRITT, R. DINGLE, D. HONE, B. G. SILBERNAGEL, and P. M. RICHARDS, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1186 (1971). (Cité en page 72.)
- [106] M. OSHIKAWA and I. AFFLECK, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5136 (1999). (Cité en pages 72 et 74.)
- [107] M. OSHIKAWA and I. AFFLECK, *Phys. Rev. B* **65**, 134410 (2002). (Cité en pages 72, 74, 75, 76, 86 et 121.)
- [108] J. CHOUKROUN, J.-L. RICHARD, and A. STEPANOV, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127207 (2001). (Cité en pages 72, 86 et 121.)
- [109] M. BROCKMANN, F. GÖHMANN, M. KARBACH, A. KLÜMPER, and A. WEISSE, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 017202 (2011). (Cité en page 72.)
- [110] Y. MAEDA and M. OSHIKAWA, *Phys. Rev. B* **67**, 224424 (2003). (Cité en page 72.)
- [111] S. MIYASHITA, T. YOSHINO, and A. OGASAHARA, *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 655 (1999). (Cité en pages 72, 84 et 85.)

- [112] D. SÉNÉCHAL, *An Introduction to Bosonization*, Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons. CRM Series in Mathematical Physics, 1999. (Cité en page 74.)
- [113] A. O. GOGOLIN, A. A. NERSESYAN, and A. M. TSVELIK, *Bosonization and Strongly Correlated Systems*, Cambridge University Press, 2004. (Cité en page 74.)
- [114] I. YAMADA, H. FUJII, and M. HIDAKA, *J. Phys. : Condens. Matter* **1**, 3397 (1989). (Cité en page 75.)
- [115] I. YAMADA, H. MANAKA, H. SAWA, M. NISHI, M. ISOBE, and Y. UEDA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4269 (1998). (Cité en page 75.)
- [116] K. OKUDA, H. HATA, and M. DATE, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1574 (1972). (Cité en page 76.)
- [117] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, and B. P. FLANERY, *Numerical recipes : the art of scientific computing*, Cambridge University Press, 2007. (Cité en page 77.)
- [118] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, and F. LALOË, *Mécanique quantique*, Hermann, 1997. (Cité en page 78.)
- [119] L. MARCHILDON, *Quantum mechanics : from basic principles to numerical methods and applications*, Advanced Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002. (Cité en page 78.)
- [120] J.-Q. CHEN, P.-N. WANG, Z.-M. LÜ, and X.-B. WU, *Tables of the Clebsch-Gordan, Racah, and subduction coefficients of SU(n) groups*, World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1987. (Cité en page 78.)
- [121] F. STANCU, *Group theory in subnuclear physics*, Oxford University Press, 1996. (Cité en page 78.)
- [122] S. EL SHAWISH, O. CÉPAS, and S. MIYASHITA, *Phys. Rev. B* **81**, 224421 (2010). (Cité en pages 84, 86, 87 et 121.)
- [123] J. LAMBE and C. KIKUCHI, *Phys. Rev.* **118**, 71 (1960). (Cité en page 99.)
- [124] D. DZIALOSHINSKY, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958). (Cité en page 105.)
- [125] T. MORIYA, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960). (Cité en page 105.)

Résumé :

Durant ces dernières décennies, les composés de basse dimensionnalité à gap de spin ont été largement étudiés grâce notamment à l'aide qu'ils peuvent apporter dans la compréhension de la frontière entre le comportement purement quantique d'un spin isolé et le comportement classique d'un ensemble de spins. Parmi ces composés à gap de spin nous pouvons citer les chaînes alternées de spins $\frac{1}{2}$, les composés présentant une transition spin-Peierls ou les systèmes comportant un nombre pair de spins avec un couplage d'échange antiferromagnétique (AF) entre eux. Parmi les méthodes d'étude expérimentale de ces systèmes, la Résonance de Spin Electronique (RSE) fait partie des plus puissantes parce qu'elle est très sensible aux interactions anisotropes dans ces composés. Malgré les multiples données RSE obtenues sur ces composés, l'interprétation du profil de variation thermique de la largeur de raie RSE et du facteur g reste quand même problématique à cause de l'absence de théories efficaces.

Parmi les théories disponibles, la plus utilisée est celle de Kubo et Tomita qui prédit un rétrécissement par échange de la largeur de raie à température infinie. Plus récemment, Oshikawa et Affleck ont trouvé des formules de la variation thermique de la largeur de raie et du facteur g pour une chaîne homogène de spins $\frac{1}{2}$. Une autre méthode pour interpréter les données RSE est de calculer numériquement les paramètres d'absorption du modèle qui décrit le mieux le composé étudié.

Ce mémoire rapporte mes travaux de thèse dont le sujet est l'étude, par RSE, de la dynamique des spins dans les composés à base de dimères de spins $\frac{1}{2}$, CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$. En étudiant les courbes de résonance RSE en fonction de la température et de l'angle nous avons trouvé que ces composés, dont la susceptibilité magnétique peut être aussi bien décrite par celle d'un ensemble de dimères isolés de spins $\frac{1}{2}$ que par celle d'une chaîne AF alternée de spins $\frac{1}{2}$, présentent deux régimes de comportement de la largeur de raie en fonction de la température : A haute température les raies de résonance RSE sont rétrécies à cause de l'échange suivant les prédictions de Kubo et Tomita alors qu'à basse température les courbes de résonance RSE s'élargissent et changent de forme (apparition de deux raies de résonance dues à la structure fine). Avec une méthode numérique de calcul des paramètres d'absorption RSE nous montrons que ce profil de la largeur de raie correspond plus à celui présenté par une chaîne AF alternée de spins $\frac{1}{2}$.

Mots clés : Résonance paramagnétique, dynamique des spins, magnétisme moléculaire, interaction d'échange, basse dimensionnalité, dimères, systèmes à spin quantique, chaînes antiferromagnétiques alternées, CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Abstract :

In the last few decades, low dimensional spin-gapped quantum systems have been widely studied due to the interesting low-lying magnetic excitations they exhibit. Such systems include spin- $\frac{1}{2}$ alternating chains, spin-Peierls systems, or finite-size systems constituted of an even number of antiferromagnetically (AF)-coupled spins. Among the various experimental methods of investigation of these systems, Electron Spin Resonance (ESR) is particularly powerful because it is very sensitive to the anisotropic interactions in these systems. Although many ESR measurements have been reported on such systems, the interpretation of the temperature and angular dependence of parameters such as the ESR linewidth and the shift of the g-value remains somewhat problematic, because there is still no good theory which explains the behaviour of these parameters.

Among the available theories, the most used is the Kubo-Tomita theory which treats the anisotropic interactions as a perturbation and predicts an exchange-narrowing of the ESR linewidth at infinite temperature in strongly correlated systems. More recently, applying the field theory approach to ESR, Oshikawa and Affleck gave the linewidth profile for a spin- $\frac{1}{2}$ quantum AF chain at low temperature. Another method for interpreting the ESR measurements is the numerical calculation of the ESR absorption parameters of the assumed models.

My PhD work reported here aims at investigating, by X-band Electron Spin Resonance spectroscopy, the magnetic properties of the low-dimensional quantum-spin systems, $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ and CsV_2O_5 , where the magnetic V^{4+} ($S=\frac{1}{2}$) ions are arranged in pairs. By studying the temperature dependence as well as the angular dependence of the ESR spectra, we find that these systems, whose magnetic susceptibility may be well fitted either by the susceptibility of spin- $\frac{1}{2}$ dimer systems or the susceptibility of spin- $\frac{1}{2}$ AF alternating chains, show a change of behavior as a function of temperature : At room temperature, in accordance with the Kubo-Tomita prediction, an exchange narrowing phenomenon takes place, whereas linewidth broadening and then the appearance of a fine structure are instead observed for helium temperatures where spins are strongly correlated. By a numerical calculation of the ESR absorption parameters we show that this linewidth profile is much better fitted with the model of spin- $\frac{1}{2}$ AF alternating chains than with that of isolated spin- $\frac{1}{2}$ dimers.

Keywords : Paramagnetic resonance, spin dynamics, molecular magnetism, exchange interaction, low dimensional systems, dimers, quantum-spin systems, antiferromagnetic alternating chains, CsV_2O_5 , $\text{VO}(\text{HPO}_4)\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$
