

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITÉ de PARIS-SUD
CENTRE d'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR en SCIENCE
Spécialité Physique
par

Hadrien MAYAFFRE

Étude d'un Supraconducteur Organique bidimensionnel
par Résonance Magnétique Nucléaire.

Soutenue le 4 Avril 1996 devant la commission d'examen :

MM.	M.	HÉRITIER	Président
	C.	BERTHIER	Rapporteur
	F.	MILA	Rapporteur
	M.	KONCZYKOWSKI	
	P.	KES	
	D.	JÉROME	

à Cathy et Gabriel...

Avant-propos

Le manuscrit ici présent n'est que la partie émergée de l'iceberg que constitue le travail d'une thèse. Le travail de rédaction consiste en effet à rassembler les résultats et les idées qui ont mûri au fil des années et à les présenter de manière claire, concise et cohérente. Ce qui est parfois regrettable, et pourtant indispensable pour la clarté de l'exposé, est que les idées premières souvent incomplètes voire incorrectes ou les tâtonnements expérimentaux qui précèdent toujours l'expérience décisive n'ont pas leur place dans le manuscrit. Ce cheminement constitue pourtant une grande partie de la formation qu'a reçu l'étudiant pendant sa thèse et au delà des progrès scientifiques que j'ai pu faire ce sont sûrement ces non-dit qui constituent l'essentiel de mon expérience professionnelle en matière de recherche.

Par ailleurs, outre la trace écrite du travail laissée à travers le mémoire, sa confection est en premier lieu utile à l'étudiant qui doit faire preuve d'un esprit de synthèse. Exposer de manière simple et claire demande un effort de réflexion et nous impose de revenir à des questions fondamentales. A cette occasion on se rend compte qu'un travail supplémentaire est souvent nécessaire et l'accouchement peut sembler long et difficile.

Si j'ai pu mener à bien ce travail, le mérite n'en revient pas à moi seul. Ainsi je voudrais consacrer les quelques lignes qui suivent à remercier les personnes qui de près ou de loin y ont contribué.

M. Héritier m'a accueilli dans le Laboratoire de Physique des Solides et a toujours porté un vif intérêt à mes travaux. Il me fait l'honneur de présider le jury, je l'en remercie.

C. Berthier et *F. Mila* ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Ils ont témoigné un grand intérêt pour mon travail, je les en remercie.

P. Kes et *M. Konczykowski* ont accepté de juger ce travail, je les en remercie.

D. Jérôme m'a accueilli dans son groupe avec beaucoup d'enthousiasme. Il m'a toujours témoigné son entière confiance et m'a fait profiter de sa grande expérience. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Si je devais comptabiliser le temps que j'ai consacré à cette thèse il faudrait prendre en compte tout le temps que m'a consacré *Pawel Wzietek*. Disponible à toutes heures et pour n'importe quel problème du plus technique au plus philosophique, il m'a pleinement fait profiter de son expérience. Sans lui ce travail ne serait pas ce qu'il est. Je ne saurais lui exprimer pleinement ma gratitude et mon amitié.

Je remercie *P. Batail*, son équipe et en particulier *C. Lenoir* pour m'avoir fourni des échantillons d'une qualité exceptionnelle.

Enfin je voudrais remercier *J.C. Ameline*, *P. Auban-Senzier*, *L. Balicas*, *E. Barthel*, *K. Behnia*, *J-B. Biéri*, *C. Bourbonnais*, *S. Brazovskii*, *S. Charfi-Kaddour*, *J.P. Cromières*, *E. Dumont*, *N. Dupuis*, *S. Friemel*, *M. Fenioux*, *L. Fruchter*, *R. Kerkoud*, *G. Kriza*, *P. Lederer*, *S. Lefebvre*, *Y. Loirat*, *P. Mendels*, *M. Nardone*, *C. Pasquier*, *M. Ribault*, *G. Tévanian*, *O. Trætteberg*, *D. Walker*, qui, chacun à sa manière, ont enrichi mon séjour au Laboratoire.

Pour terminer je n'oublierai pas *A. Calleau*, *Y. Dufour*, *J. Houeix*, *P. Jodry*, *B. Le Guevel*, *J-P. Sauvage*, *C. Séguy*, qui sont toujours présents pour résoudre avec beaucoup de gentillesse nos petits problèmes quotidiens.

Sommaire

Introduction	5
1 Les supraconducteurs organiques bidimensionnels	7
1.1 Organiques et conducteurs	8
1.2 La famille κ -(ET) ₂ CuX	8
1.3 Structure de κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	12
1.4 Fermiologie	12
1.5 La phase métallique	14
1.6 La phase supraconductrice	16
1.6.1 La phase mixte	16
1.6.2 Quelle supraconductivité ?	18
1.7 Pourquoi étudier ce matériau ?	18
2 RMN d'un spin $\frac{1}{2}$: théorie et expérience	21
2.1 Spin $\frac{1}{2}$ sous champ magnétique	22
2.1.1 Effet Zeeman	22
2.1.2 RMN par impulsions	22
2.1.3 Spectre	23
2.2 Déplacements de fréquence	24
2.2.1 Déplacement chimique	24
2.2.2 Déplacement de Knight	25
2.3 Temps de relaxation spin-réseau	27
2.3.1 Formulation générale	27
2.3.2 Source de relaxation hyperfine	28
2.4 Aspects expérimentaux	29
2.4.1 RMN par impulsions	29
2.4.2 Mesures de T_1	30
2.4.3 RMN sous pression	31
3 R.M.N. du ¹³C dans κ-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br	33
3.1 RMN dans un système de deux spins non équivalents et couplés dipolairement	34

3.1.1	Un problème particulièrement adapté à notre cas	34
3.1.2	Spectre théorique	34
3.1.3	Temps de relaxation spin-réseau	37
3.2	Analyse du spectre d'un monocristal de κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	41
3.2.1	Prévision du spectre	41
3.2.2	Géométrie expérimentale	42
3.2.3	Étude du couplage dipolaire	45
3.2.4	Détermination des paires $C_1 - C_2$	46
3.3	Tenseurs de déplacement	48
3.3.1	Résultats expérimentaux	48
3.3.2	Analyse.	51
3.3.3	Quelques problèmes avec C_2	54
3.4	Temps de relaxation spin-réseau	55
3.4.1	Anisotropie	55
3.4.2	Comparaison entre les deux sites	56
3.5	Conclusions	57
4	La phase métallique	59
4.1	Groupements éthyles	60
4.1.1	Gel des groupements éthyles	60
4.1.2	Conséquences sur les propriétés électroniques	61
4.2	Un système fortement corrélé	64
4.3	Proximité d'une phase magnétique	66
4.3.1	Y-a-t'il une loi de Korringa ?	66
4.3.2	Fluctuations antiferromagnétiques.	68
4.3.3	Effet de la pression	71
4.4	Diagramme de phases (Pression,Température)	72
4.4.1	Diagramme de phases	72
4.4.2	Comparaison avec les 1D et les SHT _c	74
4.5	Conclusions	75
5	La phase supraconductrice : propriétés de la phase mixte	77
5.1	La phase mixte en milieu anisotrope	78
5.1.1	Modèle de Ginzburg-Landau (GL)	78
5.1.2	Modèle 3D anisotrope	79
5.1.3	Modèle de Lawrence-Doniach	80
5.2	Les vortex en société	81
5.2.1	Découplage 3D-2D	82
5.2.2	Transition liquide-solide	82
5.2.3	Diagramme de phases	83
5.3	Propriétés statiques : RMN du ¹³ C	84
5.3.1	Élargissement du spectre RMN	84
5.3.2	Mesures en champ perpendiculaire	85
5.3.3	Anisotropie et blocage des lignes de flux	91

5.4	Propriétés dynamiques : relaxation du proton	94
5.4.1	Relaxation non exponentielle	95
5.4.2	Résultats expérimentaux	97
5.4.3	Relaxation par les vibrations du réseau de lignes de flux	100
5.4.4	Relaxation par des défauts (lacunes ou interstitiels)	100
5.4.5	Discussion	101
6	La phase supraconductrice : propriétés électroniques	103
6.1	RMN dans l'état supraconducteur	104
6.1.1	Déplacement de Knight	104
6.1.2	Relaxation	104
6.1.3	Effets de l'anisotropie du gap	105
6.2	Déplacement de Knight	106
6.2.1	Contribution électronique	108
6.2.2	Contribution supraconductrice	108
6.3	Temps de relaxation spin-réseau	109
6.4	Conclusions	115
	Conclusion	117
A	Échos et R.M.N. 2D	119
A.1	L'écho liquide	120
A.2	La méthode "J-resolved"	122
A.3	L'écho solide	123
A.4	La méthode "COSY"	125
B	Relaxation d'un système à deux niveaux	129
C	Relaxation d'un système de deux populations fortement couplées	131
D	RMN dans un milieu anisotrope	133
D.1	Déplacement de la raie	133
D.2	Temps de relaxation	134
D.3	Transformation du tenseur	134
E	Quelques caractéristiques de κ-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br	137
	Bibliographie	139

Introduction

Depuis la découverte de la supraconductivité au début du siècle beaucoup d'efforts ont été déployés pour en comprendre les mystères. Ce n'est cependant qu'en 1957 qu'une théorie microscopique satisfaisante fut proposée par Bardeen, Cooper et Schrieffer. Fondée sur l'existence d'une interaction attractive entre électrons assurée par un couplage électron-phonon, cette théorie permet de décrire de manière remarquable la grande majorité des résultats expérimentaux.

Les découvertes successives de supraconducteurs de types nouveaux comme les composés à base de terres rares, les conducteurs organiques et enfin les cuprates supraconducteurs ont relancé le débat sur la nature de la supraconductivité. Sans remettre forcément en cause la théorie BCS dans son intégralité certains résultats expérimentaux suggèrent que le couplage attractif peut être d'un type différent dans ces composés. Une constante de ces systèmes est sans doute la présence de fortes corrélations électroniques ainsi que d'une dimensionnalité réduite en ce qui concerne les organiques et les cuprates. L'étude des composés organiques bidimensionnels prend alors tout son intérêt. En effet la comparaison avec les composés organiques unidimensionnels très voisins chimiquement parlant mais d'un ordre dimensionnel inférieur pourra nous renseigner sur l'effet de la dimensionnalité. Par ailleurs la comparaison avec les cuprates peut être très riche car ces deux systèmes n'ont de commun que leur dimensionnalité et leur système électronique corrélé. Nous verrons que malgré ces différences bon nombre de propriétés restent comparables dans ces systèmes tant dans la phase métallique que dans la phase supraconductrice.

Ce travail est le fruit de la rencontre d'une technique, la Résonance Magnétique Nucléaire, et d'un matériau, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, supraconducteur organique bidimensionnel. Tout le travail a été effectué sur des échantillons monocristallins ce qui nous a permis une étude fine de l'anisotropie de ce système. L'utilisation alternée de deux noyaux, d'une part les protons qui sont à la périphérie de la molécule ET et donc loin des porteurs de charge et d'autre part les carbones du centre de la molécule qui sont au cœur des plans conducteurs, nous a permis de bien distinguer les différentes

contributions observées et de mieux comprendre les phénomènes en jeu.

La construction de ce mémoire est la suivante.

Le premier chapitre est consacré à présenter le matériau. En particulier il y sera fait une brève revue des connaissances actuelles tant dans la phase normale que dans la phase supraconductrice. Le chapitre 2 est dédié à apporter les concepts fondamentaux de RMN utiles pour la lecture de la suite de l'ouvrage.

Dans le troisième chapitre je propose une étude détaillée du spectre du ^{13}C dans un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Cette étude nous permet entre autre d'accéder aux tenseurs de déplacements et d'acquérir une bonne maîtrise des effets dus à l'anisotropie du système ce qui nous sera très utile par la suite.

La phase métallique est étudiée dans le chapitre 4. Nous y montrons que le comportement est loin d'être celui d'un métal classique. En particulier il existe de fortes fluctuations antiferromagnétiques qui traduisent la proximité d'une phase magnétique. L'application d'une pression hydrostatique supprime ces fluctuations et ramène le système vers un comportement plus normal.

Le chapitre 5 est consacré à la phase mixte de l'état supraconducteur. Nous verrons tout d'abord à travers les mesures sur le ^{13}C que nous avons accès aux propriétés statiques du système de lignes de flux. En champ perpendiculaire la dépendance linéaire en champ de la relaxation est interprétée par la contribution des électrons normaux dans les cœurs de vortex. Nous en tirons une mesure de ξ_{ac} . En champ parallèle, cette dépendance disparaît et nous l'interprétons comme l'effet d'un blocage des lignes de flux (lock-in). Dans un deuxième temps nous avons pu étudier les propriétés dynamiques du système grâce à la relaxation du proton. Celle-ci présente un pic dont la position correspond à la ligne d'irréversibilité. Une constatation importante est la non dépendance en champ de la relaxation à basse température. Sur ces bases nous discutons des possibilités d'une transition de phase et des origines possibles de ce phénomène.

Pour terminer, le chapitre 6 est dédié à l'étude de la supraconductivité elle même. L'état lock-in constaté auparavant nous permet d'exclure toutes les sources de relaxation exceptée celle due aux excitations supraconductrices. Celles-ci nous permettent de conclure que l'appariement est de type singulet et que le gap présente des lignes de zéros au niveau de Fermi ou est tout au moins fortement anisotrope.

Chapitre 1

Les supraconducteurs organiques bidimensionnels

Ce chapitre est destiné à présenter le matériau, le sel κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, qui est l'objet de toutes les études présentées dans cette thèse. J'y ferai donc une brève revue des propriétés marquantes du composé.

Nous verrons que la structure explique la bidimensionnalité du matériau mais que le calcul de la surface de Fermi prévoit l'existence d'une surface ouverte pouvant conduire à des effets unidimensionnels dans certaines propriétés. L'accent est mis ensuite sur la phase métallique qui présente un certain nombre de propriétés anormales.

L'état supraconducteur quant à lui offre une phase mixte très riche en phénomènes grâce à la bidimensionnalité du système et au paramètre κ de Landau très élevé.

Pour terminer je situerai ces composés dans l'univers varié des supraconducteurs. En particulier il sera intéressant de les comparer d'une part aux supraconducteurs organiques unidimensionnels et d'autre part aux cuprates supraconducteurs.

1.1 Organiques et conducteurs

Le matériau qui nous intéresse fait partie de la famille des conducteurs organiques. Cette dénomination provient du fait que les briques élémentaires sont des molécules organiques c'est à dire qu'elles possèdent un squelette carboné. Pour que le composé soit conducteur, deux choses sont indispensables. La première est que le recouvrement orbitalaire entre les différentes molécules soit suffisant pour qu'une bande soit constituée. La deuxième condition est que cette bande ne soit pas pleine. Pour cela il faut que la molécule puisse céder ou accepter un électron. Ces deux conditions ont porté les chimistes à s'intéresser à de grandes molécules plates dont le système de liaisons π est fortement conjugué et qui ont par conséquent un fort caractère donneur. La molécule TTF (tétrathiafulvalène) est un exemple d'une telle molécule dont les dérivés les plus utilisés furent les molécules TMTTF (tétraméthyl-tétrathia-fulvalène), TMTSF (tétraméthyl-tétraseleña-fulvalène) et BEDT-TTF (bis(éthylènedithio)-tétrathia-fulvalène alias ET) (fig.1.1). Ces molécules cèdent assez facilement un électron et, une fois associées à un accepteur (un anion en général), elles donnent naissance à un sel conducteur.

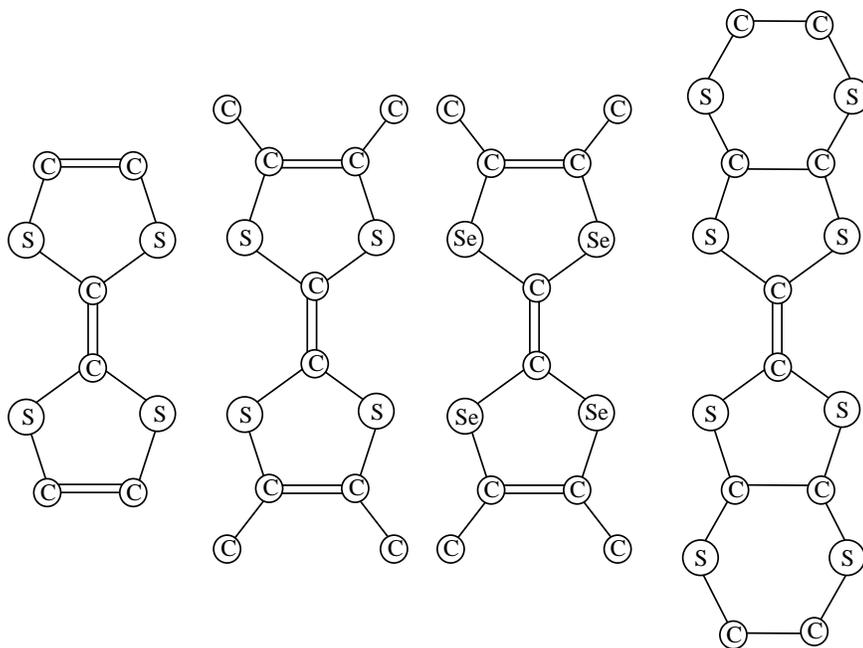


Figure 1.1: De gauche à droite, les molécules TTF, TMTTF, TMTSF, BEDT-TTF.

1.2 La famille κ -(ET)₂CuX

Depuis 1980, date à laquelle la supraconductivité a été découverte dans un composé organique unidimensionnel (TMTSF)₂PF₆ [1], les chimistes n'ont cessé

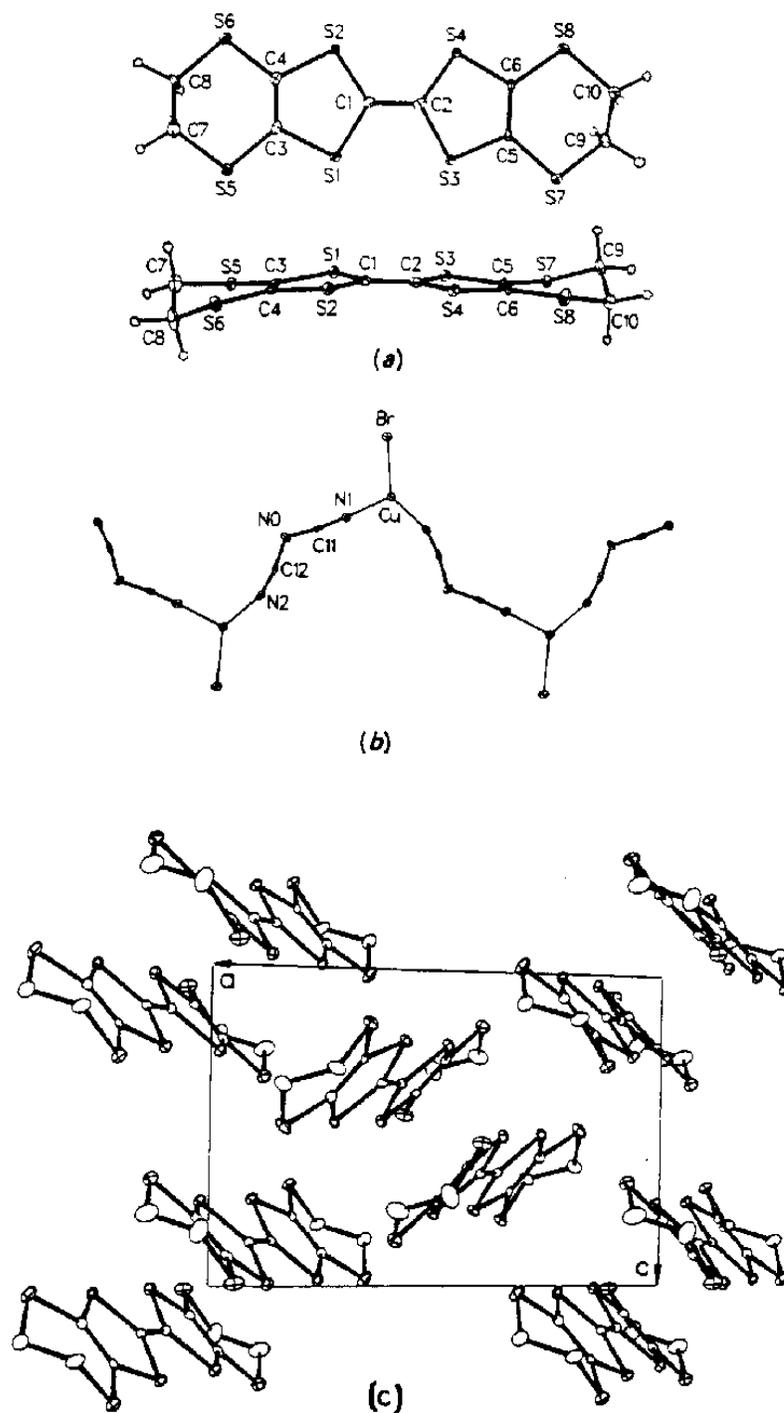


Figure 1.2:

- La molécule BEDT-TTF ou ET.
- Structure des anions dans κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br.
- Arrangement des molécules ET dans une phase κ . Vue d'un feuillet par le dessus.

d'essayer d'accroître la température de transition. Un pas important a été fait lorsque les molécules TMTTF et TMTSF ont été remplacées par la molécule plus grosse BEDT-TTF (ou encore ET). L'accroissement de température critique s'est accompagné d'un accroissement de la dimensionnalité des systèmes puisque de la quasi unidimensionnalité des sels de Bechgaard nous sommes passés à des supraconducteurs quasi-bidimensionnels.

Le tableau 1.1 présente quelques uns des composés basés sur la molécule BEDT-TTF. Pour notre part nous allons nous concentrer sur la famille des sels κ -(ET)₂CuX où CuX⁻ est un anion, qui détiennent actuellement les records de température de transition (~ 10 K).

Composé	T_c (K)	P_c (kbar)	Réf.
(ET) ₂ ReO ₄	2	4	[2]
β_H -(ET) ₂ I ₃	8	Pression relâchée à froid	[3]
κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	10,6	0	[4]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11,6	0	[5]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	12,6	0,3	[6]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]I	non supra		
κ -(ET) ₂ Cu(CN)[N(CN) ₂]	10,7	0	[7]

Tableau 1.1: Quelques composés basés sur la molécule BEDT-TTF.

La dénomination de “phase κ ” provient du mode d'arrangement des molécules BEDT-TTF. Elles y sont associées en dimères disposés en quinconce dans des plans. Le grand axe de la molécule est grosso modo perpendiculaire aux plans et deux dimères consécutifs ne se font pas face mais sont disposés perpendiculairement l'un à l'autre (fig.1.2c). Cette géométrie assure un bon recouvrement orbitalaire¹ dans deux directions du plan ce qui confère à ces matériaux leur caractère bidimensionnel.

Excepté κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I, tous ces composés sont supraconducteurs avec une température critique un ordre de grandeur au dessus de celle de leurs cousins unidimensionnels (TMTTF)₂X et (TMTSF)₂X. D'autre part malgré leur bidimensionnalité ils présentent un diagramme de phase (pression,température) très voisin de celui des sels de Bechgaard. Sous pression la supraconductivité succède à l'antiferromagnétisme² avant de disparaître à son tour.

¹Ce sont notamment les orbitales 3p des atomes de soufre du noyau TTF de la molécule qui assurent ce recouvrement.

²Excepté pour κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl, cette pression critique serait négative. Pour plus de détail voir le chapitre 4.

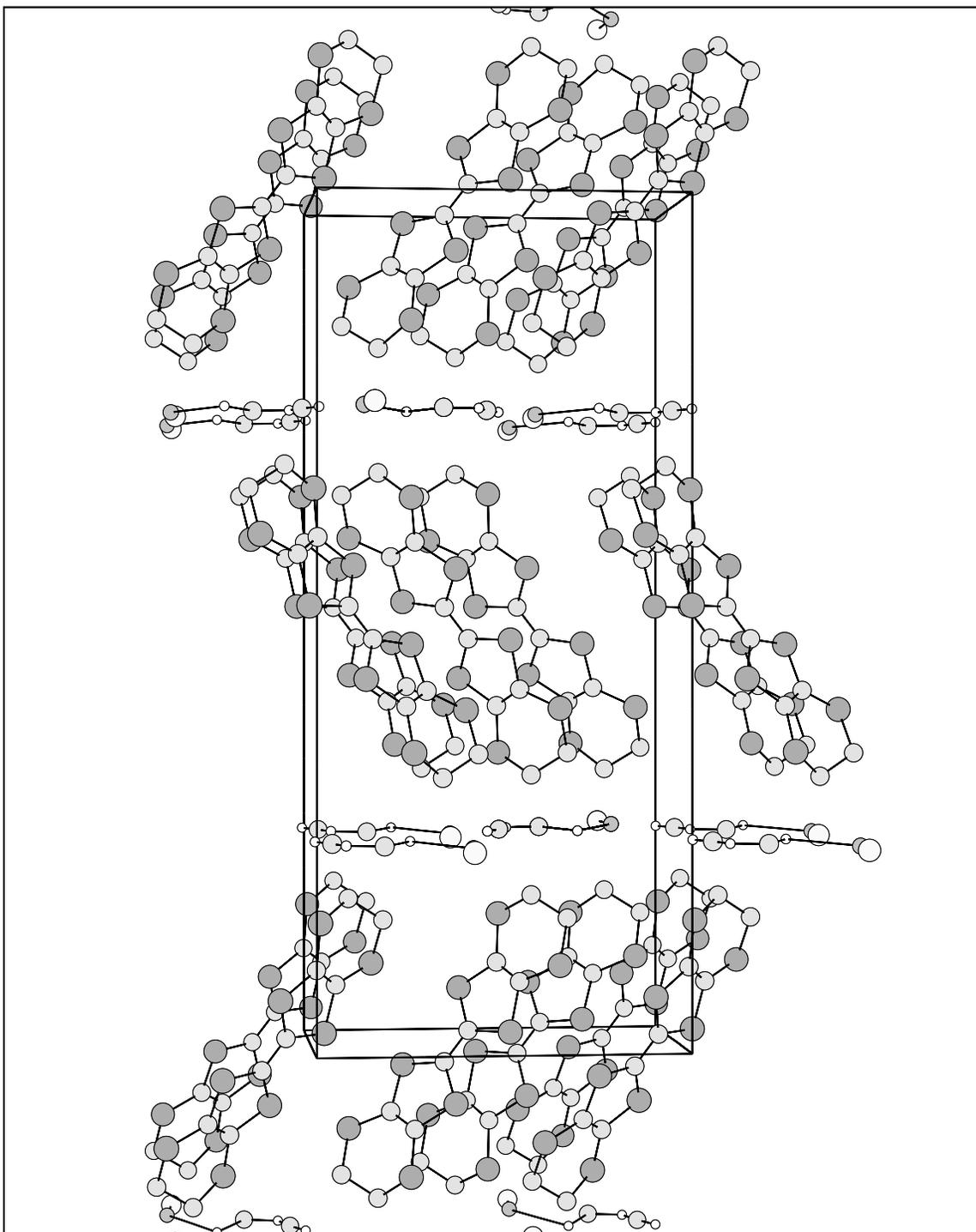


Figure 1.3: Structure de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. Pour la clarté nous avons supprimé quelques dimères.

1.3 Structure de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br cristallise dans un système orthorhombique ($a = 12,9 \text{ \AA}$, $b = 30 \text{ \AA}$, $c = 8,5 \text{ \AA}$) de groupe d'espace Pnma [8, 9]. La maille élémentaire contient huit molécules de BEDT-TTF, soit deux feuillets de deux dimères. Chaque feuillet est image de l'autre par un plan miroir, perpendiculaire à \mathbf{b} , situé au niveau du plan d'anions. L'anion Cu[N(CN)₂]Br⁻ cristallise dans des plans (\mathbf{a}, \mathbf{c}) sous forme de chaînes polymérisées se développant dans la direction \mathbf{c} (fig.1.2a). Il assure le transfert de charge en acceptant un électron d'un dimère. Nous avons donc une structure lamellaire (fig. 1.3) avec alternance, dans la direction \mathbf{b} ³, de plans d'anions isolants et de feuillets conducteurs contenant les molécules BEDT-TTF. Cette structure conduit à une très forte anisotropie des propriétés du composé puisque les porteurs de charge sont confinés au niveau des noyaux TTF des molécules.

Dans ce travail je présente des mesures de RMN effectuées sur deux noyaux différents : les protons qui sont situés aux extrémités de la molécule et les carbones du centre de la molécule (C₁ et C₂ sur la figure 1.2a). La position particulière de ces deux noyaux dans la structure permet d'obtenir des informations très variées. En effet nous venons de voir que les carbones centraux sont vraiment au cœur des plans conducteurs alors que les protons en sont beaucoup plus éloignés.

1.4 Fermiologie

Le calcul de la structure de bande par la méthode de Hückel [10, 11] montre que les bandes (il y en a deux) de conduction sont issues du système de liaisons π des molécules BEDT-TTF. En supposant le transfert d'un électron par dimère on aboutit à un demi remplissage de la bande. La symétrie élevée de la structure fait que les bandes sont dégénérées sur le bord de zone MZ. Cette dégénérescence qui est levée dans les composés monocliniques comme κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ donne lieu à une surface de Fermi d'un seul tenant que l'on peut voir de deux points de vue différents. Dans un schéma de zone étendue nous avons des cylindres qui s'entrecoupent. En schéma de zone réduite il y a deux surfaces (fig. 1.5). L'une est ouverte perpendiculairement à \mathbf{c} et d'après la courbure de la bande les porteurs y sont des électrons. L'autre constitue une poche de trous centrée sur le point X. Ces deux surfaces se touchent sur le bord de zone à cause de la dégénérescence des bandes le long de XM. La largeur de bande est de 0,66 eV et la densité d'états au niveau de Fermi est de 1,9 e⁻/eV/dimère. La forme de la densité d'états est présentée sur la figure 1.4. On peut constater que le niveau de fermi n'est pas proche d'un singularité de Van Hove comme c'est le cas dans les cuprates au demi remplissage.

L'existence de deux types de porteurs a été confirmée par des mesures de pouvoir thermoélectrique sur κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [12]. D'autre part ce calcul de la surface

³Cette notation imposée par le groupe d'espace peut porter à des confusions puisque en général dans les systèmes bidimensionnels et en particulier dans les cuprates la direction perpendiculaire aux plans est notée \mathbf{c} . Dans les composés monocliniques comme κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ cette direction est \mathbf{a}^*

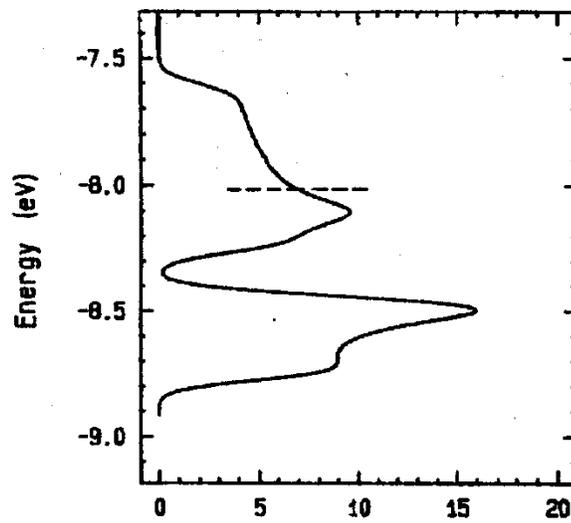


Figure 1.4: Densité d'états (en $e^-/eV/maille$)

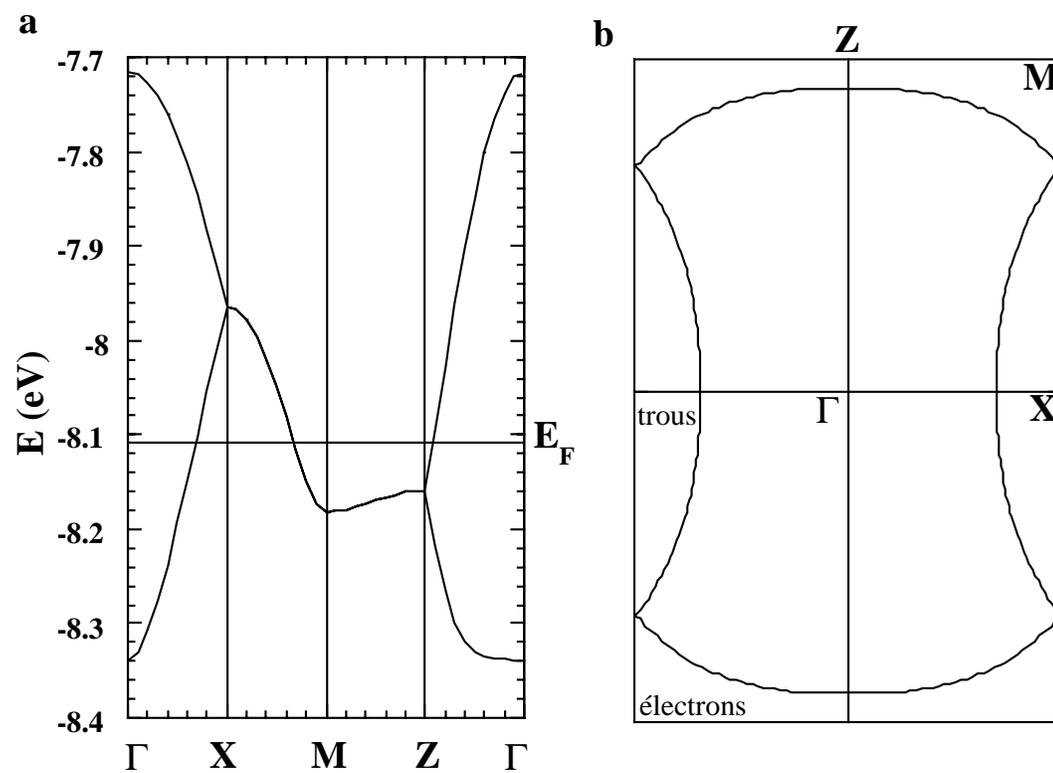


Figure 1.5:

a) Structure de bande de $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ établie par la méthode de Hückel à partir de la structure cristalline [11].

b) Surface de Fermi

de Fermi pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ est en accord avec l'observation d'oscillations de Shubnikov-de Haas correspondant aux poches de trous [13] qui expérimentalement représentent 18 % de la première zone de Brillouin. La partie ouverte de la surface a été confirmée ensuite avec l'apparition d'une oscillation supplémentaire à fort champ explicable uniquement par une orbite comprenant les deux surfaces (magnetic breakdown) [14]. La masse effective des porteurs tirée de ces mesures est de trois à quatre fois supérieure à celle de l'électron libre ce qui est un signe de fortes corrélations électroniques.

Curieusement de telles observations n'ont pas été faites dans κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. D'après Kartsovnik et co-auteurs [15] des oscillations de très faible amplitude n'apparaissent qu'à haute pression (9 kbar) et ne correspondent qu'à une partie infime (4 %) de la surface de Fermi.

Évidemment ces calculs ne sont à prendre qu'à titre indicatif puisqu'il ne tiennent pas compte des corrélations électroniques. En particulier des mesures d'annihilation de positrons⁴ [16] ne confirment pas cette surface

1.5 La phase métallique

La variation en température de la résistivité est présentée sur la figure 1.6. Celle ci présente un maximum vers 100 K conférant au système un caractère semi-conducteur à haute température. Ce maximum est présent dans les sels κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br et κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ mais pas dans κ -(ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂] pourtant très comparable. En outre l'intensité de ce maximum dépend pas mal de l'échantillon et des conditions expérimentales [17]. Une caractéristique importante de ce maximum est son extrême sensibilité à la pression [18]. En effet, comme le montre la figure 1.6, il suffit de 1 kbar sur κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br pour que la résistivité décroisse à partir de la température ambiante.

Un fait qui semble plus reproductible et plus universel dans ces matériaux est l'existence vers 50 K d'un changement de régime (pic de dR/dT) en dessous duquel la résistivité est assez bien décrite par une loi en T^2 . L'importance de ce changement de régime s'atténue sous pression et sa position se décale vers les hautes températures [17, 18, 19].

La susceptibilité magnétique mesurée par SQUID [20] est pratiquement constante entre 300 et 50 K comme on l'attend pour un métal (fig. 1.7). En particulier il n'y a aucun signe que l'on pourrait corrélérer à la bosse de résistivité. En revanche en dessous de 50 K la susceptibilité décroît bien avant l'établissement de la supraconductivité. Nous verrons au chapitre 4 que ce phénomène, confirmé par les mesures de RPE [21], est très marqué sur nos mesures de déplacement de Knight. Nous verrons que cette cassure est liée au changement de régime de la résistivité ainsi qu'à un maximum de la relaxation nucléaire. Sous pression tous ces effets tendent à s'atténuer pour laisser place à un comportement plus normal.

⁴L'accès à la surface de Fermi par cette technique est loin d'être immédiat et passe par une série d'hypothèses toutes aussi discutables que celles des calculs de bande.

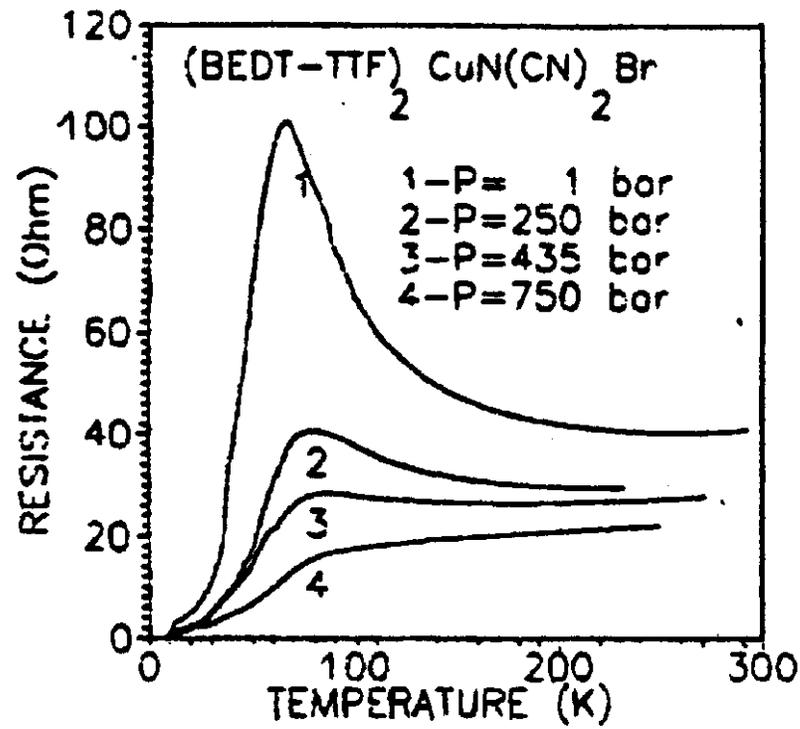


Figure 1.6: Résistivité de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. Évolution sous pression d'après Sushko(91).

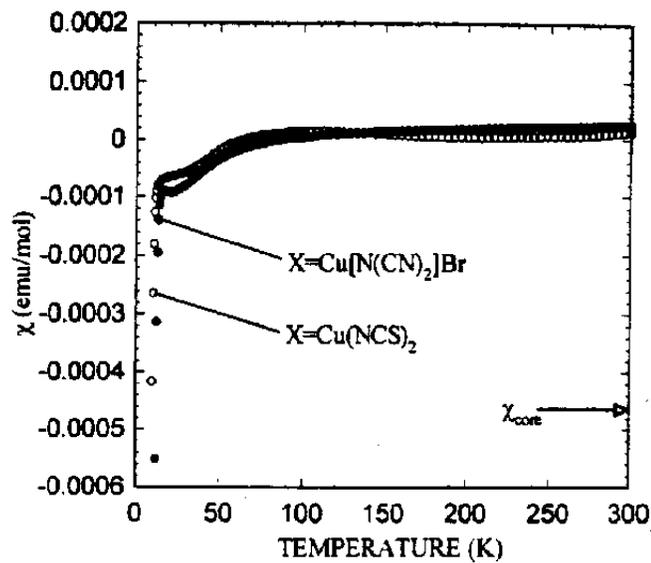


Figure 1.7: Susceptibilité statique de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$. D'après Kawamoto(95).

Pour finir et pour souligner le caractère étrange de la phase métallique à basse température je voudrais mentionner les mesures de photo-émission [22] qui révèlent un taux d'émission pratiquement nul au niveau de Fermi et un étalement étalé sur plus de 0,2 eV en dessous de celui-ci. Ceci est en contraste très net avec un comportement métallique dans lequel l'émission apparaît très rapidement au voisinage du niveau de Fermi. Le même comportement est observé dans les conducteurs unidimensionnels et peut être interprété en décrivant le système comme un liquide de Luttinger. En revanche dans les composés bidimensionnels, et même dans les cuprates qui sont des systèmes fortement corrélés, ce phénomène n'est pas observé. Ceci soulève la question de savoir si la structure des phases κ n'a pas un fort caractère unidimensionnel qui n'est d'ailleurs pas incompatible avec la forme de la surface de Fermi.

1.6 La phase supraconductrice

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br devient supraconducteur en dessous de 11,6 K à pression ambiante [5]. Sous pression la température critique chute très rapidement (2-3 K/kbar [23]).

La faible densité de porteurs et la petite largeur de bande contribuent à classer ce type de matériau dans les supraconducteurs de type II extrême. En effet la longueur de pénétration du champ est très grande (de l'ordre du micromètre) alors que la longueur de cohérence est très petite (quelques dizaines d'Angström). Le paramètre de Landau, κ , est donc supérieur à 100.

1.6.1 La phase mixte

La première chose que l'on peut souligner à propos de cette phase est sa forte anisotropie. La quantification précise de cette anisotropie est cependant difficile. Si pour cela on utilise la définition du facteur d'anisotropie Γ :

$$\Gamma = \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c}$$

on obtient à partir des données expérimentales (voir appendice D) une anisotropie comprise entre 20 et 30. Cependant cette valeur modérée est remise en question par certains auteurs [24] qui annoncent une anisotropie supérieure à 100. En effet dans de tels cas il est légitime de se poser la question de la validité de la définition de Γ qui découle d'un modèle 3D-anisotrope (voir § 5.1.2). En particulier on peut se poser la question du sens physique de la longueur de cohérence ξ_c qui est estimée comme bien inférieure à la distance séparant deux plans conducteurs ($d = 15 \text{ \AA}$) dans ces matériaux. Nos mesures présentées dans le chapitre 5 (§ 5.3.3) confirmeront que le modèle 3D-anisotrope n'est certainement pas adapté pour décrire le système.

La faiblesse de H_{c1} (quelques dizaines de Gauss) nous contraint en RMN à travailler en permanence dans la phase mixte. En champ perpendiculaire le champ critique

supérieur est de 18 Tesla d'après les mesures récentes de Vulcanescu et co-auteurs [25] (fig. 1.8). Le champ d'irréversibilité semble quand à lui saturer vers une dizaine de Teslas à température nulle. La ligne d'irréversibilité est maintenant bien établie et confirmée par diverses techniques comme l'irréversibilité de l'aimantation [26], l'annulation de la résistivité [27], la partie imaginaire de la susceptibilité alternative [28]. Un fait important et tout à fait particulier à ces composés est l'observation d'un pic de relaxation nucléaire sur le proton [29, 30]. Il est maintenant établi que ce pic est lié aux fluctuations des vortex au passage de la ligne d'irréversibilité. Les deux principaux arguments sont d'une part la coïncidence entre la position du pic et la ligne d'irréversibilité (cf. § 5.4 et [31]) et d'autre part l'extrême anisotropie du phénomène [32]. L'existence de ce pic encore mal expliqué et dont nous discuterons au § 5.4 permet à nouveau de s'interroger sur la nature de la ligne d'irréversibilité. S'agit-il d'une réelle transition de phase ou d'un simple "dépiégeage" des vortex activé par la température ?

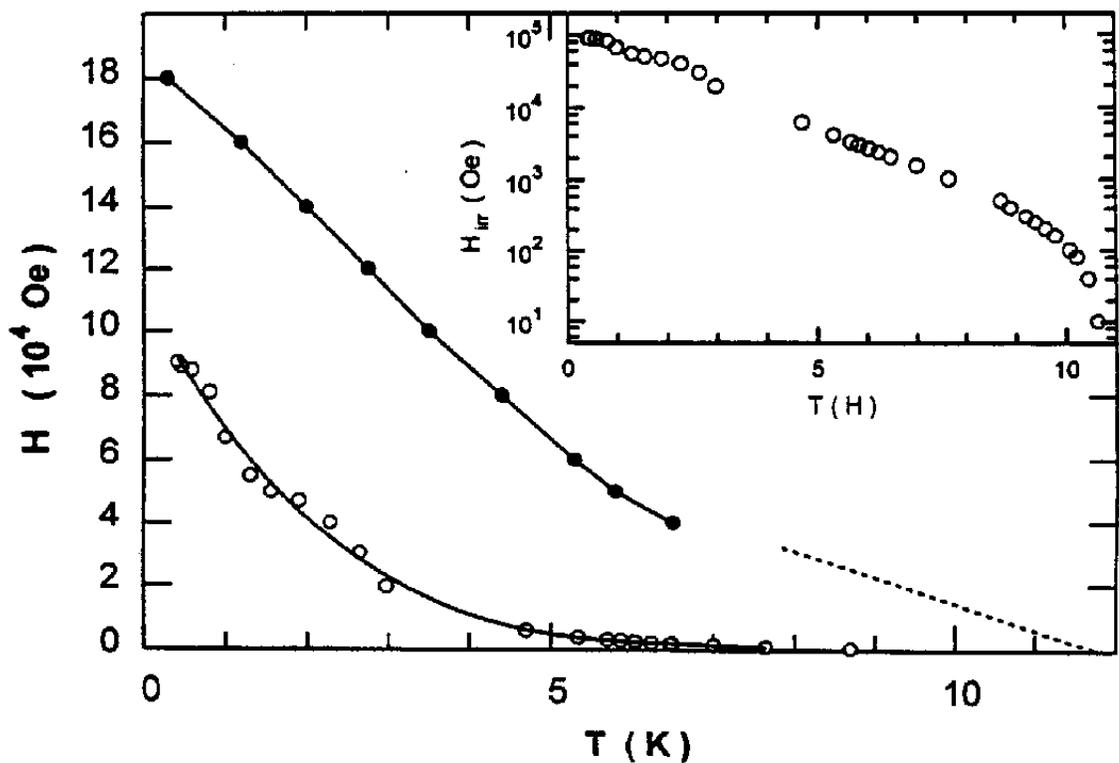


Figure 1.8: H_{c21} et champ d'irréversibilité dans κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br d'après Vulcanescu.

1.6.2 Quelle supraconductivité ?

Avec l'apparition de nouveaux types de supraconducteurs s'est très vite posé le problème de la validité de la théorie BCS. Les composés organiques n'échappent pas à la règle et le débat est houleux. Au delà du mécanisme lui-même le débat porte essentiellement sur la symétrie du gap supraconducteur (qui peut être révélatrice du mécanisme). Les résultats expérimentaux sont nombreux et parfois contradictoires. On peut citer par exemple les mesures de longueur de pénétration qui aboutissent suivant les cas à des conclusions opposées. Lang et co-auteurs [26] concluent à une symétrie s par des mesures d'aimantation ainsi que Harshmann⁵ par μ SR [33]. Par ailleurs, et toujours par des mesures de μ SR, Le et co-auteurs [34] arrivent à une conclusion opposée ainsi que Kanoda par des mesures de susceptibilité alternative [35].

Comme nous le verrons au chapitre 6, avec la RMN nous avons une technique de volume qui permet de distinguer un gap de symétrie s d'un gap anisotrope (si l'on arrive à isoler la contribution supraconductrice). Nous verrons que les conclusions du chapitre 6 apportent une pierre à l'édifice des partisans d'une supraconductivité non conventionnelle.

1.7 Pourquoi étudier ce matériau ?

Pour terminer ce chapitre je voudrais situer le cadre de ce travail par rapport à la recherche sur la supraconductivité en général. Pour cela il est intéressant de comparer ces matériaux à d'autres types de supraconducteurs.

- Tout d'abord il est légitime de faire la comparaison avec les sels de Bechgaard $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. En effet la matière première est la même puisque la molécule BEDT-TTF diffère assez peu de TMTTF si ce n'est qu'elle est plus grande. En particulier les largeurs de bandes obtenues sont tout à fait comparables ($\sim 0,5$ eV). La principale différence réside en la dimensionnalité des systèmes électroniques. Nous verrons cependant dans le chapitre 4 que les corrélations électroniques sont comparables et que les diagrammes de phases (Pression, Température) sont semblables à un facteur d'échelle près sur les températures. Sur ces bases il est donc difficile de penser que le mécanisme donnant lieu à la supraconductivité soit différent dans ces deux systèmes.
- Étant donnée la bidimensionnalité du système il est difficile d'éviter la comparaison avec les cuprates supraconducteurs qui motivent la grande majorité des efforts actuels de recherche sur la supraconductivité. Le tableau 1.2 présente quelques caractéristiques des phases supraconductrices de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₈ et YBa₂Cu₃O₇. On peut y voir que

⁵Leurs conclusions sont à mon sens un peu hâtives car leurs mesures ne sont pas faites jusqu'à suffisamment basse température.

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br est très comparable aux systèmes BiSCCO tant du point de vue structural (d est le même) que du point de vue de l'anisotropie. Les propriétés de la phase mixte pourront donc être comparées moyennant évidemment un facteur d'échelle en champ et température. L'avantage ici est que tout le diagramme de phases est accessible à l'expérience. De plus la synthèse des composés par électro-cristallisation nous permet d'avoir des monocristaux non maclés et d'une pureté remarquable. Ces composés constituent donc des prototypes miniatures pour étudier les propriétés intrinsèques de la phase mixte des supraconducteurs bidimensionnels.

	κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
T _c (K)	11,6	85	92
H _{c2⊥} (T)	10-18	>100	>100
H _{c2//} (T)	>100 (Pauli~20)		
ξ _{//} (Å)	40-60	15-20	12-18
ξ _⊥ (Å)	2-7	2-3	2-5
d entre plans (Å)	15	15	12
λ _{//} (μm)	0,8-1,5	0,1-0,2	0,12-0,18
λ _⊥ (μm)	38-220	1	0,5
Γ	20-30 ou plus	50-200	5-7

Tableau 1.2: Quelques caractéristiques de la phase supraconductrice. Comparaison de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₈ et YBa₂Cu₃O₇.

Chapitre 2

RMN d'un spin $\frac{1}{2}$: théorie et expérience

Dans ce chapitre je n'ai pas l'intention de faire de la concurrence aux nombreux et excellents ouvrages consacrés à la résonance magnétique nucléaire. Mon but est simplement d'introduire les principaux concepts qui seront utilisés dans le corps de ce mémoire.

Je commencerai donc par donner le principe d'une mesure de RMN et en particulier de RMN par impulsions. Ceci nous mènera à considérer toute la puissance de la RMN qui réside en sa capacité à nous informer sur le champ local vu par les noyaux. Nous envisagerons les phénomènes statiques avec les déplacements de fréquence et dynamiques avec le temps de relaxation. Enfin je terminerai par quelques détails expérimentaux qui me paraissent importants.

2.1 Spin $\frac{1}{2}$ sous champ magnétique

2.1.1 Effet Zeeman

Le hamiltonien d'un spin $\frac{1}{2}$ de facteur gyromagnétique γ_N placé dans un champ magnétique \vec{H}_0 s'écrit :

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\gamma_N\vec{H}_0\vec{I} = -\hbar\gamma_N H_0 I_z \quad (2.1)$$

En conséquence la dégénérescence des deux niveaux magnétiques du spin est levée. Il existe alors une différence d'énergie $\Delta E = \hbar\gamma_N H_0$ entre ces niveaux. Le principe de la RMN est d'exploiter ceci en détectant l'absorption d'une onde radio de fréquence $\omega_0 = \gamma_N H_0$. C'est donc le facteur gyromagnétique du noyau considéré qui fixe la fréquence de résonance à l'ordre zéro. Ce facteur est de 42,6 MHz/T pour le proton et de 10,7 MHz/T pour le ^{13}C . Ceci place donc indiscutablement la RMN dans les techniques dites de "basses énergies" puisque $\hbar\omega_0$ est toujours petit devant les énergies caractéristiques du système ainsi que devant la température.

Considérons alors l'opérateur densité d'un système de N spins indépendants :

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_0}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \left(\mathcal{I} + \frac{\hbar\gamma_N H_0}{k_B T} I_z + \dots\right) \quad (2.2)$$

où $Z = \text{Tr} \left\{ \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_0}{k_B T}\right) \right\}$

Il nous permet de calculer la valeur moyenne de grandeurs macroscopiques comme par exemple l'aimantation $M_z = \hbar\gamma_N I_z$ dans la direction du champ. On obtient :

$$\langle M_z \rangle = \text{Tr} \{ M_z \rho \} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \frac{\hbar^2 \gamma_N^2 H_0}{k_B T} I_z^2 \right\} = \frac{N \hbar^2 \gamma_N^2}{4 k_B T} H_0$$

Comme prévu l'application du champ conduit à une polarisation le long de celui-ci qui suit une loi de Curie avec la température.

2.1.2 RMN par impulsions

Le principe de la RMN par impulsions est de manipuler cette polarisation grâce à des impulsions de champ radiofréquence pour la rendre mesurable. Pour que l'impulsion soit efficace il convient bien sur que la fréquence de modulation du champ corresponde à ω_0 ¹. En d'autres termes le champ d'irradiation doit être fixe dans le référentiel des spins nucléaires. Dans ce référentiel les spins vont alors précesser autour de \vec{H}_1 avec une pulsation $\omega_1 = \gamma_N H_1$.

¹C'est l'aspect résonnant de la RMN.

On prend par exemple un champ d'irradiation dans la direction X donnant un hamiltonien de la forme :

$$\mathcal{H}_1 = -\hbar\gamma_N H_1 I_x$$

L'opérateur d'évolution représentant l'application d'un tel champ pendant un temps τ s'écrit alors :

$$X(\theta(\tau)) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_1\tau\right) = \exp(i\theta I_x) \quad \text{avec} \quad \theta(\tau) = \gamma_N H_1 \tau$$

L'état du système après l'impulsion de durée τ est donné par l'opérateur densité $\rho(\tau)$:

$$\rho(\tau) = X^{-1}(\theta)\rho_{eq}X(\theta) = \frac{1}{2}\left(\mathcal{I} + \frac{\hbar\gamma_N H_0}{k_B T}(\cos\theta I_z + \sin\theta I_y) + \dots\right)$$

L'impulsion a donc pour effet de faire tourner la polarisation d'un angle θ autour de X. Ceci est intéressant car expérimentalement la bobine de détection est placée perpendiculairement au champ et est donc sensible aux variations d'aimantation dans le plan XY. La mesure passe donc toujours par une phase où l'on ramène la polarisation dans le plan par une impulsion de durée $\tau = \frac{\pi}{2\gamma_N H_1}$ appelée "pulse $\frac{\pi}{2}$ ". Après cette impulsion l'aimantation précesse autour du champ statique. C'est cette précession qui induit une force électromotrice dans la bobine permettant de transformer l'aimantation en signal électrique. Ce signal est recueilli par détection synchrone à la fréquence d'irradiation ce qui permet d'obtenir deux signaux de basse fréquence en quadrature de phase. Voyons d'un point de vue formel quelles informations vont nous donner ces signaux.

2.1.3 Spectre

Après l'impulsion $X\left(\frac{\pi}{2}\right)$ le système de spin est dans un état représenté par l'opérateur densité $\rho = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} I_y$ et son évolution est décrite par l'opérateur d'évolution, $U(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$ où \mathcal{H} est le hamiltonien du système de spins. Le signal recueilli a donc la forme :

$$\Sigma_y(t) = Tr\left[U(t)\rho U^{-1}(t)I_y\right]$$

En supposant que l'on connaisse une base d'états propres $|i\rangle$ d'énergies $E_i = \hbar\omega_i$ du hamiltonien \mathcal{H} on a alors :

$$\Sigma_y(t) = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \sum_{i,k} \exp[i\hbar(\omega_k - \omega_i)] |\langle i|I_y|k\rangle|^2$$

Le spectre obtenu par transformée de Fourier de ce signal va donc présenter des raies aux fréquences de résonance $\omega = (\omega_k - \omega_i)$ qui sont autorisées par la règle de sélection contenue dans l'élément de matrice ($\Delta m = \pm 1$). De plus l'intensité de chaque raie est donnée par le module au carré de l'élément de matrice de l'opérateur I_y correspondant.

L'intérêt de ce que nous venons de voir serait très limité si le hamiltonien du système de spin était réduit au hamiltonien Zeeman dû au champ statique. Heureusement la réalité est plus complexe et le champ appliqué sur un noyau est généralement perturbé par son environnement.

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \delta\vec{H}(t)$$

Toute la puissance de la RMN réside alors en sa capacité à nous donner des informations sur $\delta H(t)$ et donc via une théorie bien choisie à nous renseigner sur l'environnement nucléaire. Ces informations sont de deux natures différentes. Tout d'abord la position de la raie (ou son déplacement) nous donne la valeur moyenne du champ local. Enfin les fluctuations de ce champ permettent au système de retourner vers son état d'équilibre avec un temps caractéristique appelé temps de relaxation spin-réseau.

La mesure des déplacements de fréquence ainsi que du temps de relaxation permettent donc d'étudier $\delta\vec{H}(t)$

2.2 Déplacements de fréquence

La valeur moyenne du champ local peut avoir des origines très variées. Ici nous nous intéressons au déplacement de fréquence dû à l'environnement électronique. Ce déplacement est en général décomposé en deux contributions, le déplacement chimique et le déplacement de Knight.

2.2.1 Déplacement chimique

Le déplacement chimique est un déplacement d'origine orbitale c'est à dire induit par le mouvement des électrons. Le champ appliqué induit un courant électronique qui à son tour induit un champ sur le noyau. Ce déplacement est donc proportionnel au champ. La contribution la plus évidente est celle d'une orbitale s . Le champ appliqué est responsable d'un courant circulant autour du noyau qui donne lieu à un champ démagnétisant sur le noyau (fig. 2.1). Dans le cas général la prévision est beaucoup moins aisée et l'on doit prendre en compte la symétrie et l'occupation des orbitales pour calculer la densité de courant (cf. [36] p. 96). En général le déplacement chimique est donc anisotrope et en particulier dans nos systèmes où l'hybridation n'a pas la symétrie sphérique².

Un aspect important est que le déplacement chimique est indépendant de la température. Ceci vient du fait que l'énergie mise en jeu dans les excitations du moment orbital est très grande en comparaison des températures auxquelles nous travaillons. De même il sera indépendant de la pression si celle-ci n'induit pas des modifications profondes dans la structure du matériau.

²Je pense en particulier à l'hybridation sp^2 des orbitales des carbones du centre de la molécule qui vont nous intéresser tout particulièrement.

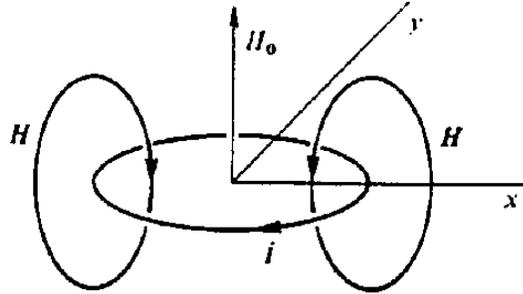


Figure 2.1: *Champ démagnétisant de Larmor pour une orbitale s*

En ce qui nous concerne le déplacement chimique est un effet dont on se passerait volontiers. En effet dans la suite nous nous intéresserons au déplacement de Knight qui donne accès à la susceptibilité de spin. Tout le problème est alors de savoir distinguer les deux contributions. Le recours le plus fréquent pour estimer le déplacement chimique est de mesurer le déplacement dans un composé non métallique (ici BEDT-TTF neutre) dans lequel le déplacement de Knight est nul. Cette méthode est discutable puisque le degré d'oxydation n'est pas le même dans le métal. Une deuxième technique consiste à utiliser l'indépendance du déplacement chimique avec la température mais faut-il encore que le déplacement de Knight varie en température. L'idéal serait évidemment d'irradier les électrons à la fréquence de Larmor électronique pendant la mesure pour saturer le système de spins électroniques et donc supprimer le déplacement de Knight.

2.2.2 Déplacement de Knight

Le déplacement de Knight a pour origine les spins électroniques qui sont polarisés par le champ. Comme précédemment le déplacement de Knight sera donc proportionnel au champ. D'autre part seuls les électrons de conduction proches du niveau de Fermi (non appariés) donneront une contribution.

Nous allons envisager trois contributions qui nous intéresseront dans le chapitre 3. Les deux premières sont dues à une interaction directe entre le spin nucléaire et le spin électronique. Ce sont l'interaction de contact et l'interaction dipolaire. La troisième est une interaction indirecte par polarisation des orbitales plus profondes appelée polarisation de cœur.

2.2.2.1 Contact

Le hamiltonien décrivant l'interaction de contact est :

$$\mathcal{H}_c = -\frac{8\pi}{3}\gamma_e\gamma_N\hbar^2\vec{I}\cdot\vec{S}(\vec{r})\delta(\vec{r}) \quad (2.3)$$

où \vec{r} donne la position du spin électronique, \vec{S} , par rapport au spin nucléaire, \vec{I} , et où la fonction de Dirac, $\delta(\vec{r})$, assure que l'interaction ne sera effective que si le spin électronique est sur le site nucléaire. La conséquence est que seuls les électrons des orbitales s donneront une telle contribution puisque eux seuls ont une probabilité non nulle d'être sur le site. En outre cette contribution sera paramagnétique et isotrope.

Le déplacement de Knight prend la forme :

$$K_c = A_c f \chi_p = \frac{8\pi}{3} \hbar \gamma_e \langle |\Psi(0)|^2 \rangle f \chi_p \quad (2.4)$$

Où χ_p est la susceptibilité de Pauli, f est la fraction des électrons occupant l'orbitale considérée, A_c est le champ hyperfin de contact qui est déterminé par le module au carré de la fonction d'onde sur le noyau moyenné sur la surface de Fermi³, $\langle |\Psi(0)|^2 \rangle$.

2.2.2.2 Dipolaire

La deuxième contribution directe est d'origine dipolaire. Un spin électronique à une distance r du noyau va rayonner un champ dipolaire et le hamiltonien d'interaction s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{dip} = \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \vec{I} \cdot \left[\frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.5)$$

Comme toute interaction dipolaire elle dépend de l'orientation du champ par rapport à l'axe qui lie le spin nucléaire au spin électronique. Elle est donc très anisotrope. On peut se convaincre très facilement que pour une orbitale p la contribution sera paramagnétique si le champ est parallèle à l'axe de l'orbitale et diamagnétique s'il lui est perpendiculaire. Plus quantitativement on a pour une orbitale p faisant un angle θ avec le champ :

$$K_{dip} = (3 \cos^2 \theta - 1) A_{dip} f \chi_p = (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{2}{5} \hbar \gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle f \chi_p \quad (2.6)$$

où A_{dip} est le champ hyperfin dipolaire déterminé par la moyenne de $\frac{1}{r^3}$ faite sur l'orbitale et un facteur géométrique, $\frac{2}{5}$, lié à la forme de l'orbitale p (cf. [37]).

2.2.2.3 Polarisation de cœur

Le phénomène de polarisation de cœur est beaucoup plus difficile à quantifier. Les spins électroniques polarisés des orbitales non remplies vont induire dans les orbitales pleines une différence de répartition entre les spins polarisés vers le haut et ceux vers le bas. Ceci est dû à une interaction d'échange résultant du principe de Pauli. Le résultat est qu'il va apparaître une polarisation dans les orbitales profondes. Cette polarisation va contribuer au déplacement de Knight via une interaction de contact.

³On pourra trouver les valeurs pour les atomes isolés dans la référence [37].

2.3 Temps de relaxation spin-réseau

Si l'on en restait à la description faite au § 2.1 le système resterait indéfiniment en état hors équilibre après l'impulsion $\frac{\pi}{2}$. Ce n'est en fait pas le cas et le système va recouvrer son état d'équilibre avec un temps caractéristique, T_1 , appelé temps de relaxation spin-réseau. Cette dénomination provient du fait que le système de spins à besoin d'échanger de l'énergie pour relaxer et qu'il le fait avec le thermostat que constitue son environnement ou réseau.

2.3.1 Formulation générale

Si l'on considère un hamiltonien perturbateur dépendant du temps, $\mathcal{H}_1(t)$ on obtient par un calcul perturbatif ce que Abragam [38] a appelé l'équation maîtresse qui régit la variation temporelle de l'opérateur densité :

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^\infty d\tau [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t-\tau), \rho(t)]] \quad (2.7)$$

où les opérateurs sont pris en représentation interaction.

L'évolution de la valeur moyenne $\langle I_z \rangle$ est alors donnée par :

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = \frac{d\text{Tr}(\rho I_z)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \text{Tr} \left(\left[\mathcal{H}_1(t), \int_0^\infty d\tau [\mathcal{H}_1(t-\tau), \rho(t)] \right] I_z \right)$$

En supposant que c'est un champ fluctuant $\delta\vec{H}$ qui est à l'origine de la perturbation on a : $\mathcal{H}_1(t) = \hbar\gamma_N\vec{I}\cdot\delta\vec{H}(t)$. Étant donné que l'opérateur densité est proportionnel à I_z^4 on voit tout de suite que seules les composantes du champ fluctuant perpendiculaires au champ vont donner une contribution à la relaxation. On obtient :

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{2}\gamma_N^2 \langle I_z \rangle \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_0\tau} \overline{(\delta H^+(t)\delta H^-(t-\tau) + \text{c.c.})} = -\frac{1}{T_1} \langle I_z \rangle \quad (2.8)$$

où $\overline{(\dots)}$ est la moyenne sur t .

Le taux de relaxation est donc donné par une fonction de corrélation des composantes transverses du champ fluctuant. Le fait que cette fonction de corrélation soit prise à la fréquence ω_0 traduit bien le fait que le système de spin doit céder de l'énergie au réseau pour relaxer et qu'il ne peut le faire qu'à la fréquence de résonance.

Le champ fluctuant a beaucoup d'origines possibles et c'est toute la difficulté de l'interprétation des mesures de temps de relaxation. Une source importante dans les métaux est celle due aux spins électroniques.

⁴Ceci tient au fait que nous nous intéressons à la relaxation longitudinale et que nous supposons que le système peut être décrit par les populations des différents niveaux.

2.3.2 Source de relaxation hyperfine

L'interaction hyperfine donne lieu à un hamiltonien perturbateur :

$$\mathcal{H}_1(t) = -\hbar\gamma_N A \vec{I} \cdot \vec{S}$$

où A est le champ hyperfin et \vec{S} le spin électronique. Le taux de relaxation devient alors une fonction de corrélation spin-spin.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \gamma_N^2 A^2 \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_0\tau} \langle S^+(0)S^-(\tau) + c.c. \rangle \quad (2.9)$$

Cette nouvelle forme nous permet de relier la relaxation nucléaire à la susceptibilité du système électronique grâce à la relation de fluctuation dissipation qui s'écrit dans l'approximation haute température :

$$\chi''_{\perp}(\omega) = \frac{(g\mu_B)^2}{\hbar} \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega_0\tau} \langle S^+(0)S^-(\tau) + c.c. \rangle$$

Finalement si l'on prend en compte l'aspect local du noyau qui se traduit par une dépendance en vecteur d'onde des grandeurs considérées on obtient finalement pour la relaxation la formule bien connue :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{\hbar^2 \gamma_e^2} k_B T \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{\perp}(\omega_0, \vec{q})}{\omega_0} \quad (2.10)$$

On retrouve à nouveau que la relaxation est déterminée par la capacité du système de spins électroniques à absorber ⁵ l'énergie que doit perdre le système de spins nucléaires et ce toujours à la fréquence de résonance.

Considérons maintenant le cadre plus restrictif de l'interaction hyperfine de contact (eq. 2.3). Celle-ci donne lieu nous l'avons vu à un déplacement de Knight. Elle aboutit aussi à une relaxation obéissant à la célèbre loi de Korringa que l'on peut déduire de l'équation 2.10 ou même plus directement (voir par exemple [38, 36]) :

$$T_1 T K^2 = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B}$$

En général la valeur numérique prévue dans le cas d'un système d'électrons libres n'est pas très bien vérifiée même dans des métaux classiques. Dans ces métaux le T_1 mesuré est en général plus long que prévu et on peut y remédier en ajoutant des interactions électroniques qui augmentent la susceptibilité. Nous verrons dans nos systèmes qu'au contraire le T_1 mesuré est très court et que l'on doit faire appel à d'autres contributions et notamment aux contributions à vecteur d'onde non nul contenues dans la formule 2.10.

Cette loi est couramment utilisée sous la forme $(T_1 T)^{-1} = C^{ste}$ puisque dans un métal traditionnel le déplacement de Knight est indépendant de la température. En

⁵C'est la partie imaginaire de la susceptibilité qui intervient.

fait cette loi est plus générale que ça et reste valable du moment que K et T_1 sont régis par la densité d'états du système. Pour illustrer ceci on peut prendre l'exemple de la phase supraconductrice à basse température que nous verrons dans le chapitre 6. Dans le cas d'un gap isotrope la densité d'états est nulle à basse énergie et c'est la distribution de Fermi qui impose son comportement au déplacement de Knight et à la relaxation. Voici un exemple où cette loi ne s'applique pas. En revanche dans le cas d'un gap avec des nœuds au niveau de Fermi la densité d'états qui n'est plus nulle à basse énergie reprend le contrôle du comportement. On peut appliquer alors la relation de Korringa.

2.4 Aspects expérimentaux

Pour terminer ce chapitre je voudrais m'attarder un peu sur quelques détails expérimentaux.

2.4.1 RMN par impulsions

Toutes les mesures présentées ici ont été effectuées sur des spectromètres commerciaux Brüker (MSL400 et CXP200). Les sondes au contraire ont été conçues au laboratoire et sont particulièrement bien adaptées pour faire des mesures sur de petits monocristaux de l'ordre du mm^3 . J'entends par là que les capacités ajustables permettant l'accord et l'adaptation du circuit résonant ont été calculées pour accueillir des bobines de diamètre inférieur au millimètre.

Impulsion $\frac{\pi}{2}$.

Un des premiers réglages est celui de l'impulsion $\frac{\pi}{2}$. Comme nous l'avons vu (§ 2.1.2) celle-ci est déterminée par l'amplitude du champ d'irradiation H_1 . Ce champ va être fixé par la puissance envoyée dans le circuit, par le facteur de qualité du circuit et enfin par la bobine. La durée de cette impulsion est importante car elle fixe la largeur spectrale d'irradiation. Cette largeur est d'autant plus grande que l'impulsion est courte⁶. En RMN du solide où les spectres sont souvent larges on a besoin d'impulsions courtes ($\sim 1 \mu\text{s}$). Le bon facteur de qualité et la petite bobine nous permettent en général d'avoir une impulsion courte sans envoyer trop de puissance (60-100 V). Cette puissance assez faible permet entre autre d'éviter les problèmes de décharges (flashes).

Temps mort.

La mesure la plus simple est constituée d'une impulsion $\frac{\pi}{2}$ immédiatement suivie de l'accumulation du signal (Free Induction Decay ou FID). Un problème se pose alors car le signal recueilli est infiniment plus faible que l'impulsion envoyée. En conséquence il existe une durée après l'impulsion pendant laquelle le récepteur

⁶La transformée de Fourier d'une porte de durée τ est un sinus cardinal de largeur $\Delta\omega = \frac{1}{2\tau}$.

est ébloui par un bruit⁷ important lié à l'impulsion. Pour éviter cela on est obligé de reculer le début de l'accumulation. On perd donc une partie du signal. Dans notre cas ce temps mort est de l'ordre de 10 à 20 μs . Ceci peut être gênant dans le cas de spectres larges (FID courte).

Échos.

Une possibilité pour éviter ce problème de temps mort est d'utiliser une séquence d'écho de spin. Les deux séquences les plus couramment utilisées sont étudiées en détail dans l'appendice A et je veux juste ici en décrire le principe. Imaginons un spin après l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ qui a une fréquence de précession légèrement supérieure à celle des autres. Au bout d'un temps τ il aura pris une certaine avance. Si à ce moment on applique une impulsion π cette avance devient un retard et il faut à nouveau un temps τ pour que le spin le comble. En appliquant ce raisonnement à toute l'assemblée on se rend compte qu'au temps τ après la deuxième impulsion les spins sont à nouveau ensemble. Il y a eu refocalisation. On peut alors accumuler le signal avec l'avantage d'avoir repoussé le début de la FID un temps τ après l'impulsion. Le problème du temps mort a été supprimé⁸.

2.4.2 Mesures de T_1

La grande majorité des mesures présentées dans cette thèse sont des mesures de temps de relaxation spin-réseau. Une mesure de T_1 se déroule en trois étapes. La première consiste à préparer le système dans un état bien déterminé. La deuxième est une étape d'attente pendant laquelle on laisse relaxer le système un temps donné que l'on fait varier au cours de l'expérience. La dernière étape est la mesure du signal correspondant au système qui a relaxé.

Nous avons utilisé deux types de méthodes qui ne diffèrent que dans leur première étape. Ce sont les méthodes d'inversion et de saturation.

Inversion.

La préparation du système consiste d'abord à attendre qu'il soit à l'équilibre. Enfin on applique au système une impulsion π de manière à inverser l'aimantation (d'où le nom). Ainsi, si l'on fait l'observation sans plus attendre le signal sera l'opposé de celui correspondant à l'équilibre. L'intensité mesurée en fonction du temps, t , d'attente sera donc :

$$I(t) = I_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right)$$

Le principal avantage de cette méthode est que T_1 est déterminé sur une variation de $2I_0$ pour l'intensité du signal. Le gros inconvénient est qu'il faut attendre

⁷Ce bruit a diverses origines. On peut citer par exemple les vibrations magnéto-acoustiques de la bobine (ringing).

⁸On verra dans le chapitre 3 et dans l'appendice A que les séquences d'écho ont d'autres vertus et notamment dans les systèmes de spins couplés.

avant chaque accumulation que le système ait complètement relaxé ($\sim 5T_1$). Ceci devient complètement impraticable pour les T_1 longs.

Saturation.

Ici le principe est de “tuer” l’aimantation c’est à dire d’égaliser les populations avant de laisser relaxer le système. On effectue ceci en appliquant au système un peigne de saturation constitué d’une série⁹ d’impulsions $\frac{\pi}{2}$ rapprochées. Le signal recueilli immédiatement après la préparation est donc nul et l’intensité mesurée en fonction du temps, t , d’attente sera donc :

$$I(t) = I_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) \right)$$

L’amplitude de variation du signal n’est plus que I_0 et la précision sur la détermination de T_1 est moins bonne. L’avantage ici est que le peigne de saturation peut être appliqué à tout moment et quel que soit l’état du système puisque son rôle est de tout annuler. Le gain de temps est parfois salvateur.

2.4.3 RMN sous pression

Pour terminer je voudrais donner quelques détails sur les mesures faites sous pression et présentées dans le chapitre 4. Pour cela nous avons utilisé une cellule de pression en Cuivre-Beryllium (CuBe). Le fluide de pressurisation (isopentane) est directement amené dans la chambre contenant l’échantillon par un tube capillaire en acier. Ceci permet d’ajuster la pression au cours des expériences et ce tant que l’isopentane n’est pas gelé.

Au moment du gel de l’isopentane le risque est de perdre beaucoup de pression sans avoir aucun moyen de le contrôler. Le principe général est de refroidir la cellule très lentement en chauffant le capillaire à l’entrée de la chambre. Ainsi il s’établit un gradient de température et l’isopentane commence par geler dans la chambre avant de geler dans le capillaire. Il est donc possible d’ajuster la pression jusqu’au dernier moment. En RMN nous avons un moyen de contrôle supplémentaire qui est le signal de l’isopentane. En effet l’isopentane a un carbone quaternaire ainsi que quatre carbones méthyliques qui donnent une raie très proche de celle du TMS. Quand l’isopentane est liquide cette raie est visible même sans enrichissement et elle s’élargit au moment du gel. Ceci nous a donc permis de vérifier si la température observée pour le gel et le dégel correspondait bien à celle attendue à la pression voulue. Nous avons constaté une hystérésis entre gel et dégel qui ne nous permet pas de préciser la pression à 0,5 kbar près.

⁹En théorie une seule impulsion suffit mais les réglages ne sont jamais parfaits.

Chapitre 3

R.M.N. du ^{13}C dans $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$

Ce chapitre, somme toute assez technique, m'a paru indispensable pour la compréhension de la suite de ce travail. En effet j'y fait une description détaillée de ce qui sera un élément sous-jacent à toutes les mesures effectuées sur le carbone, à savoir le spectre RMN du monocristal et son évolution en fonction de l'orientation du cristal dans le champ. Il contient une introduction à la RMN de deux spins couplés dipolairement. Nous verrons que la complexité du spectre nous portera à utiliser des techniques de RMN bidimensionnelle pour en révéler tous les mystères. Ceci nous permettra d'étudier le spectre d'un monocristal de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ en fonction de son orientation dans le champ.

Finalement un lecteur impatient pourra passer directement aux troisième et quatrième paragraphes dans lesquels je présente l'analyse des tenseurs de déplacement et du temps de relaxation spin-réseau à température et pression ambiantes.

3.1 RMN dans un système de deux spins non équivalents et couplés dipolairement

3.1.1 Un problème particulièrement adapté à notre cas

Comme nous l'avons vu lors de la présentation du matériau, nous avons pour nos mesures un échantillon enrichi à 100 % en ^{13}C sur les carbones de la liaison centrale de la molécule de BEDT-TTF. Ainsi nous disposons de paires de spins $\frac{1}{2}$, couplés dipolairement avec une énergie caractéristique :

$$\hbar\omega_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2}{r^3} \quad (3.1)$$

où γ_1 et γ_2 sont les facteurs gyromagnétiques des deux noyaux considérés et r la distance les séparant.

Ceci donne dans le cas de deux noyaux de ^{13}C séparés de 1,36 Å une fréquence caractéristique de 3,02 kHz. De plus si l'on considère le carbone plus proche voisin de la paire qui est un des carbones de l'autre molécule du dimère, on constate que sa distance est de plus de 3 Å. Celui-ci donne donc lieu à un couplage plus faible d'un ordre de grandeur et nous pouvons considérer les paires indépendantes, ce couplage lointain élargissant légèrement les raies¹.

3.1.2 Spectre théorique

Nous considérons donc deux spins $\frac{1}{2}$, \vec{I}_1 et \vec{I}_2 , résonant respectivement à ω_1 et ω_2 lorsqu'ils sont isolés. Ces deux spins sont couplés dipolairement ce que l'on traduit par une constante de couplage J :

$$J = \frac{1}{2}\omega_d(1 - 3\cos^2\beta) \quad (3.2)$$

où β est l'angle que fait la liaison $\vec{I}_1\text{-}\vec{I}_2$ avec le champ.

Le hamiltonien de ce système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_1 I_{1z} - \hbar\omega_2 I_{2z} + \hbar J(3I_{1z}I_{2z} - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2) \quad (3.3)$$

Dans la base ($|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$) de l'espace $E_{\vec{I}_1} \otimes E_{\vec{I}_2}$, le hamiltonien \mathcal{H} (3.3) n'est plus diagonal. Pour déterminer la nouvelle matrice le représentant, on le réécrit à l'aide des opérateurs $I_{\alpha}^+ = I_{\alpha x} + iI_{\alpha y}$ et $I_{\alpha}^- = I_{\alpha x} - iI_{\alpha y}$:

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_1 I_{1z} - \hbar\omega_2 I_{2z} + \hbar J \left(2I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) \right) \quad (3.4)$$

¹Nous avons estimé cet élargissement à environ 500 Hz par calcul du second moment ([38] p.111) ce qui s'est confirmé expérimentalement.

Sachant que l'on a des relations du type :
 $I_1^+ I_2^- | - + \rangle = | + - \rangle$ et $I_1^+ I_2^- | - - \rangle = I_1^+ I_2^- | + - \rangle = I_1^+ I_2^- | + + \rangle = 0$, on obtient pour la matrice :

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 + J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta - J & -J & 0 \\ 0 & -J & \delta - J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_0 + J \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

où $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$ et $\delta = \omega_2 - \omega_1$. On voit immédiatement que le couplage dipolaire aura pour effet de perturber les niveaux d'énergie et d'hybrider les états $| + - \rangle$ et $| - + \rangle$ en deux nouveaux états orthogonaux notés $| + \rangle$ et $| - \rangle$.

$$\left. \begin{array}{l} | + + \rangle \\ | + \rangle = \cos\alpha | - + \rangle + \sin\alpha | + - \rangle \\ | - \rangle = -\sin\alpha | - + \rangle + \cos\alpha | + - \rangle \\ | - - \rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_{|++\rangle} = -\frac{\hbar}{2}(\omega_0 - J) \\ E_{|+\rangle} = -\frac{\hbar}{2}(\sqrt{\delta^2 + J^2} + J) \\ E_{|-\rangle} = \frac{\hbar}{2}(\sqrt{\delta^2 + J^2} - J) \\ E_{|--\rangle} = \frac{\hbar}{2}(\omega_0 + J) \end{array} \quad (3.6)$$

où α peut être déterminé en écrivant l'équation au vecteur propre :

$$\mathcal{H} | + \rangle = E_{|+\rangle} | + \rangle \quad \Rightarrow \quad \tan 2\alpha = \left| \frac{J}{\delta} \right| \quad (3.7)$$

Dans une expérience de RMN classique nous observons les quatre transitions à un quantum. Ces transitions ont des énergies différentes ce qui va se traduire par un spectre de quatre raies aux fréquences suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} | - - \rangle \xleftarrow{a} | + \rangle \\ | - \rangle \xleftarrow{b} | + + \rangle \\ | - - \rangle \xleftarrow{c} | - \rangle \\ | + \rangle \xleftarrow{d} | + + \rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \omega_a = \frac{1}{2}\omega_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + J \\ \omega_b = \frac{1}{2}\omega_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} - J \\ \omega_c = \frac{1}{2}\omega_0 - \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + J \\ \omega_d = \frac{1}{2}\omega_0 - \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} - J \end{array} \quad (3.8)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le champ qui induit les transitions peut être représenté par un opérateur du type I_x . Ainsi nous pouvons calculer les intensités relatives des quatre raies en calculant les termes $|\langle f | I_x | i \rangle|^2$ où $| i \rangle$ et $| f \rangle$ sont respectivement l'état initial et l'état final de la transition. On obtient :

$$I_a = I_d = I_0(1 + \sin 2\alpha) \quad \text{et} \quad I_b = I_c = I_0(1 - \sin 2\alpha) \quad (3.9)$$

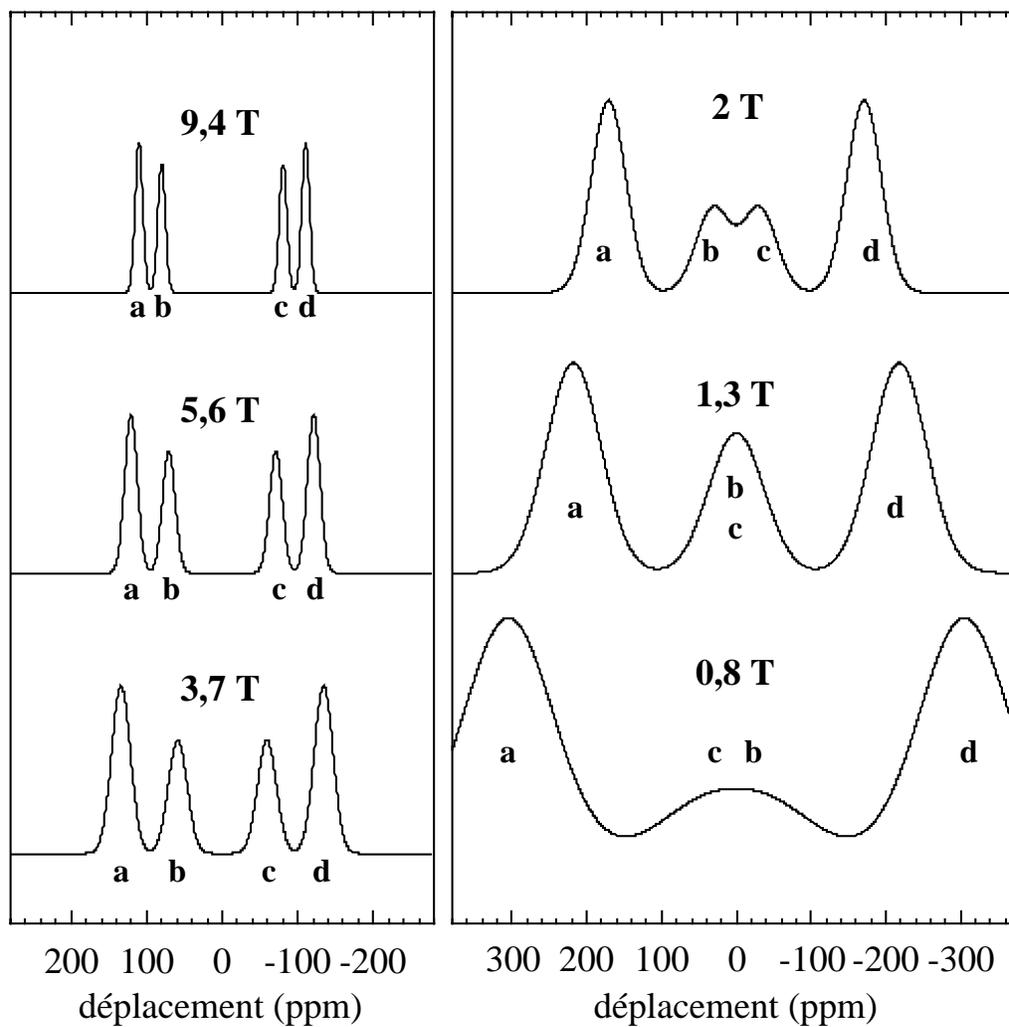


Figure 3.1: Spectres théoriques pour une paire de spins non équivalents couplés pour différentes valeurs du champ. Nous avons pris $\delta = 190$ ppm, $J = 1,5$ kHz et un élargissement constant de 500 Hz.

Un aspect important est alors l'effet du champ magnétique sur ce type de spectre. En effet la constante de couplage J ne dépend que de la distance $C_1 - C_2$ et de l'orientation de la liaison dans le champ. Cette grandeur sera donc insensible au champ, à la température et à la pression. Pour cette raison on l'exprime en général en kHz, unité dans laquelle J reste constant. En revanche, δ , qui représente le déplacement chimique et le déplacement de Knight est proportionnel à la fréquence d'irradiation, c'est à dire au champ, et peut varier en fonction de la température et de la pression. On l'exprime donc en ppm. En conséquence, le rapport J/δ qui détermine l'allure du spectre est inversement proportionnel au champ. La figure 3.1 montre l'évolution du spectre quand le champ augmente dans un cas concret. Nous avons pris $J = 1,5$ kHz et $\delta = 190$ ppm correspondant aux valeurs que nous rencontrerons pour un champ perpendiculaire aux plans conducteurs et à pression et température ambiantes. De plus nous avons ajouté un élargissement constant² de 500 Hz traduisant l'élargissement dû aux couplages dipolaires lointains avec les spins des protons et des carbones enrichis.

3.1.3 Temps de relaxation spin-réseau

Pour étudier la physique du système nous sommes intéressés par le temps de relaxation de chaque site. Malheureusement, expérimentalement nous ne pouvons mesurer que le temps de relaxation associé à une raie particulière du spectre. Ainsi dans le cas qui nous concerne nous ne pourrions mesurer que la relaxation des quatre raies (a, b, c, d) du spectre.

Dans ce paragraphe nous calculons la relaxation du système de quatre niveaux ce qui nous permettra d'accéder à la relaxation de chaque site.

3.1.3.1 Probabilités de transitions

On considère l'existence de champs fluctuants $\delta\vec{H}_1$ et $\delta\vec{H}_2$ sur les sites C_1 et C_2 . On peut écrire le hamiltonien perturbateur :

$$\mathcal{H}_1(t) = \frac{1}{2}\hbar\gamma \left(\delta H_1^- I_1^+ + \delta H_2^- I_2^+ + \delta H_1^+ I_1^- + \delta H_2^+ I_2^- \right) \quad (3.10)$$

L'équation 2.8 reste valable pour la composante I_z du spin total du système. Dans notre cas on est intéressé par l'évolution des populations qui sont directement reliées aux intensités des raies RMN. La variation de la population d'un état propre α de \mathcal{H}_0 est :

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt} \equiv \frac{d}{dt} \langle \alpha | \rho | \alpha \rangle = - \int_0^\infty d\tau \langle \alpha | [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t-\tau), \rho(t)]] | \alpha \rangle$$

Après l'évaluation du commutateur on obtient l'équation maîtresse pour les populations :

²Le fait que cet élargissement soit indépendant du champ donne une impression d'élargissement à bas champ (les échelles sont en ppm). Ceci est effectivement observé expérimentalement.

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} (\rho_\beta - \rho_\alpha) W_{\alpha\beta}$$

avec les probabilités de transition:

$$W_{\alpha\beta} \equiv \int_0^\infty d\tau \left(\overline{\langle \alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_1(t-\tau) | \alpha \rangle} + \text{c.c.} \right)$$

Avec le hamiltonien \mathcal{H}_1 défini ci-dessus ceci donne:

$$W_{\alpha\beta} = \sum_{k,l} F_{k,l}(\omega_N) \langle \alpha | I_k^+ | \beta \rangle \langle \alpha | I_l^+ | \beta \rangle^* + F_{k,l}^*(\omega_N) \langle \alpha | I_k^- | \beta \rangle \langle \alpha | I_l^- | \beta \rangle^*$$

où $F_{k,l}$ sont les fonctions de corrélation de champs fluctuants.

$$F_{k,l}(\omega) \equiv \frac{1}{2} \gamma^2 \int_{-\infty}^\infty d\tau \overline{\delta H_k^-(t) \delta H_l^+(t-\tau)} e^{-i\omega\tau}$$

et $F_{k,k}$ correspondent aux probabilités de transition pour des spins isolés.

Calculons la probabilité de la transition $a = p | + - \rangle + q | - + \rangle \rightarrow | - - \rangle$:

$$W_a = \frac{1}{2} (F_{11}p^2 + F_{22}q^2 + pq(F_{12} + F_{21}))$$

En supposant que les champs $\delta \vec{H}_1$ et $\delta \vec{H}_2$ sur les deux sites ne sont pas corrélés³ soit que $F_{12} = F_{21} = 0$ on obtient finalement :

$$W_a = W_b = \sin^2\alpha W_1 + \cos^2\alpha W_2 \quad (3.11)$$

$$W_c = W_d = \cos^2\alpha W_1 + \sin^2\alpha W_2 \quad (3.12)$$

3.1.3.2 Relaxation

Considérons les variations temporelles des populations $N_{|++\rangle}$, $N_{|+\rangle}$, $N_{|-\rangle}$ et $N_{|--\rangle}$ de chaque état. De plus plaçons nous dans l'hypothèse de température infinie qui consiste à dire que la probabilité de transition d'un état i vers un état j et celle de l'état j vers i sont égales⁴. Dans ce cas nous avons :

$$\frac{dN_{|--\rangle}}{dt} = -(W_a + W_c) N_{|--\rangle} + W_a N_{|+\rangle} + W_c N_{|-\rangle} \quad (3.13)$$

$$\frac{dN_{|-\rangle}}{dt} = -(W_a + W_c) N_{|-\rangle} + W_a N_{|++\rangle} + W_c N_{|--\rangle} \quad (3.14)$$

$$\frac{dN_{|+\rangle}}{dt} = -(W_a + W_c) N_{|+\rangle} + W_a N_{|--\rangle} + W_c N_{|++\rangle} \quad (3.15)$$

$$\frac{dN_{|++\rangle}}{dt} = -(W_a + W_c) N_{|++\rangle} + W_a N_{|-\rangle} + W_c N_{|+\rangle} \quad (3.16)$$

³Ceci est très discutable dans notre cas car la distance entre les deux noyaux est largement plus petite que $1/k_F$ mais nous nous en contenterons pour la simplicité de l'exposé.

⁴Voir appendice B.

Nous pouvons alors réécrire ces équations avec les écarts de populations suivants :

$$n_a = N_{|+\rangle} - N_{|--\rangle}, \quad n_b = N_{|++\rangle} - N_{|--\rangle}, \quad n_c = N_{|- \rangle} - N_{|--\rangle} \quad \text{et} \quad n_d = N_{|++\rangle} - N_{|+\rangle}$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -(2W_a + W_c)n_a + W_c n_b \quad (3.17)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -(2W_a + W_c)n_b + W_c n_a \quad (3.18)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -(W_a + 2W_c)n_c + W_c n_d \quad (3.19)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = -(W_a + 2W_c)n_d + W_c n_c \quad (3.20)$$

Nous voyons que les équations sont découplées deux à deux. Nous pouvons nous intéresser par exemple au sous espace $a - b$ (eqs. 3.17 et 3.18). Nous avons :

$$\frac{d\tilde{\mathbf{n}}_{\mathbf{ab}}}{dt} = - \begin{pmatrix} 2W_a + W_c & -W_c \\ -W_c & 2W_a + W_c \end{pmatrix} \tilde{\mathbf{n}}_{\mathbf{ab}} \quad \text{avec} \quad \tilde{\mathbf{n}}_{\mathbf{ab}} = \begin{pmatrix} n_a \\ n_b \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

La solution de ce système différentiel est alors simple. Considérons les deux valeurs propres W_1^* et W_2^* et deux vecteurs propres $\tilde{\mathbf{n}}_1$ et $\tilde{\mathbf{n}}_2$ associés à la matrice. On calcule :

$$\left. \begin{aligned} W_1^* &= 2W_a = 2(\sin^2\alpha W_1 + \cos^2\alpha W_2) \quad \text{et} \quad \tilde{\mathbf{n}}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ W_2^* &= 2(W_a + W_c) = 2(W_1 + W_2) \quad \text{et} \quad \tilde{\mathbf{n}}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

La solution du système différentiel s'écrit alors :

$$\tilde{\mathbf{n}}_{\mathbf{ab}}(t) = \frac{n_a(0) + n_b(0)}{\sqrt{2}} e^{-W_1^* t} \tilde{\mathbf{n}}_1 + \frac{n_a(0) - n_b(0)}{\sqrt{2}} e^{-W_2^* t} \tilde{\mathbf{n}}_2 \quad (3.23)$$

où $n_a(0)$ et $n_b(0)$ sont les écarts initiaux de population correspondant aux transitions a et b . On peut dès à présent remarquer que la relaxation n'est pas monoexponentielle en général. Le poids de chaque exponentielle va dépendre de la préparation de l'échantillon.

L'hypothèse de température infinie fait que le système relaxe vers un état d'aimantation nulle. Pour retrouver la forme habituelle de relaxation nous avons vu dans l'appendice B que l'on pouvait remplacer les écarts n par des écarts par rapport à l'écart à l'équilibre $n - n_o$ (où n_o est l'écart d'équilibre).

$$\left. \begin{aligned} (n_a(t) - n_{a_o}) &= \frac{(n_a(0) - n_{a_o}) + (n_b(0) - n_{a_o})}{2} e^{-W_1^* t} + \frac{(n_a(0) - n_{a_o}) - (n_b(0) - n_{a_o})}{2} e^{-W_2^* t} \\ (n_b(t) - n_{b_o}) &= \frac{(n_a(0) - n_{a_o}) + (n_b(0) - n_{a_o})}{2} e^{-W_1^* t} - \frac{(n_a(0) - n_{a_o}) - (n_b(0) - n_{a_o})}{2} e^{-W_2^* t} \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

- **État d'équilibre** Nous avons un système de $2N$ spins. Sans la présence du champ, les quatre états sont peuplés de manière équivalente avec une population moyenne de $N/2$ par état. Le champ va polariser le système. Comme δ et J sont

petits devant ω_1 et ω_2 on peut considérer que les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ ne changent pas d'énergie sous l'effet du champ. On a alors :

$$N_{|--\rangle_o} = N/2 + n_o \quad , \quad N_{|+\rangle_o} = N_{|-\rangle_o} = N/2 \quad \text{et} \quad N_{|++\rangle_o} = N/2 - n_o$$

ce qui donne pour les écarts à l'équilibre :

$$n_{a_o} = n_{b_o} = n_{c_o} = n_{d_o} = n_o$$

- **Saturation** C'est l'une des deux techniques que nous avons utilisée pour mesurer le temps de relaxation. La préparation consiste à "tuer" l'aimantation c'est à dire à égaliser les populations initiales. Nous avons donc :

$$N_{|--\rangle}(0) = N_{|+\rangle}(0) = N_{|-\rangle}(0) = N_{|++\rangle}(0) = N/2$$

et

$$n_a(0) = n_b(0) = n_c(0) = n_d(0) = 0$$

En injectant ces valeurs dans l'équation 3.24 on retrouve la forme bien connue de la relaxation lors d'une saturation :

$$\left. \begin{aligned} n_a(t) &= n_b(t) = n_o \left(1 - e^{-2W_a t}\right) \\ n_c(t) &= n_d(t) = n_o \left(1 - e^{-2W_c t}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

- **Inversion** Dans cette méthode la préparation consiste à inverser la polarisation d'équilibre. On a donc :

$$N_{|--\rangle}(0) = N/2 - n_o \quad , \quad N_{|+\rangle}(0) = N_{|-\rangle}(0) = N/2 \quad \text{et} \quad N_{|++\rangle}(0) = N/2 + n_o$$

et

$$n_a(0) = n_b(0) = n_c(0) = n_d(0) = -n_o$$

on retrouve

$$\left. \begin{aligned} n_a(t) &= n_b(t) = n_o \left(1 - 2e^{-2W_a t}\right) \\ n_c(t) &= n_d(t) = n_o \left(1 - 2e^{-2W_c t}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

3.1.3.3 Conclusions

Dans les deux techniques envisagées, la préparation permet d'éviter la relaxation biexponentielle. En revanche, comme il était prévu, la relaxation mesurée n'est pas directement la relaxation des deux sites. Ainsi nous mesurerons :

$$\left({}^a T_1\right)^{-1} = \left({}^b T_1\right)^{-1} = \sin^2 \alpha \left({}^1 T_1\right)^{-1} + \cos^2 \alpha \left({}^2 T_1\right)^{-1} \quad (3.27)$$

$$\left({}^c T_1\right)^{-1} = \left({}^d T_1\right)^{-1} = \cos^2 \alpha \left({}^1 T_1\right)^{-1} + \sin^2 \alpha \left({}^2 T_1\right)^{-1} \quad (3.28)$$

Les équations 3.27 et 3.28 montrent que les temps mesurés vont dépendre du rapport J/δ et donc du champ de la température et de la pression. Pour éviter ce

problème on peut définir un temps de relaxation moyen T_1 qui ne dépendra que de 1T_1 et 2T_1 :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} \left(({}^aT_1)^{-1} + ({}^cT_1)^{-1} \right) = \frac{1}{2} \left(({}^1T_1)^{-1} + ({}^2T_1)^{-1} \right) \quad (3.29)$$

En fait on se rend compte que tant que $\delta > J$ le mélange sera très faible (pour $J = \delta \Rightarrow \sin^2\alpha = 0.15$) et ce problème ne nous concernera donc que dans les mesures à bas champ et basse température (cf. chapitre 5). En revanche l'intérêt de ce calcul est de montrer l'importance de la préparation de l'échantillon pour la mesure. En particulier, pour l'inversion, il convient que l'impulsion π soit extrêmement bien réglée pour que le terme relaxant avec un taux $2(W_1 + W_2)$ n'intervienne pas. On a d'ailleurs constaté un léger écart entre d'une part aT_1 et bT_1 et d'autre part cT_1 et dT_1 sans doute dû à ce problème.

3.2 Analyse du spectre d'un monocristal de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

3.2.1 Préviation du spectre

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br cristallise dans un système orthorhombique (groupe d'espace Pnma) (cf chapitre 1 et [8]). La maille comporte huit molécules ET physiquement équivalentes mais a priori non équivalentes du point de vue de la RMN étant données les différentes orientations qu'elles ont dans le champ magnétique. Dans un échantillon enrichi sur les atomes de carbone centraux de la molécule ET, on a donc huit paires de spins non équivalents couplés. En accord avec ce que nous avons vu au paragraphe 3.1.2 on s'attend à observer un spectre de $8 \times 4 = 32$ raies pour une orientation quelconque du cristal dans le champ.

En fait, en RMN, seront perçues comme équivalentes, deux molécules images l'une de l'autre par une opération de symétrie qui conserve ou inverse le champ magnétique (cf chapitre 2). Il s'agit donc d'étudier comment le champ est transformé par les opérations de symétrie du groupe ponctuel Pmmm (D_{2h}) associé à Pnma.

Tout d'abord on peut remarquer que quelle que soit l'orientation du cristal, le champ sera conservé par l'inversion. Autrement dit le nombre de molécules non équivalentes est dans tous les cas réduit de moitié, ce qui simplifie le spectre à 16 raies⁵. Ensuite on peut envisager trois orientations particulières du champ.

- Le champ est orienté de façon quelconque par rapport aux axes **a**, **b** et **c**. Dans ce cas aucune opération ne conserve le champ (exceptée l'inversion). On doit donc observer quatre molécules non équivalentes soit 16 raies (fig. 3.2 à gauche).

⁵On peut se convaincre en regardant la structure (fig. 1.3) qu'il existe un centre d'inversion au centre de chaque dimère rendant les deux molécules d'un même dimère équivalentes quelle que soit la direction du champ.

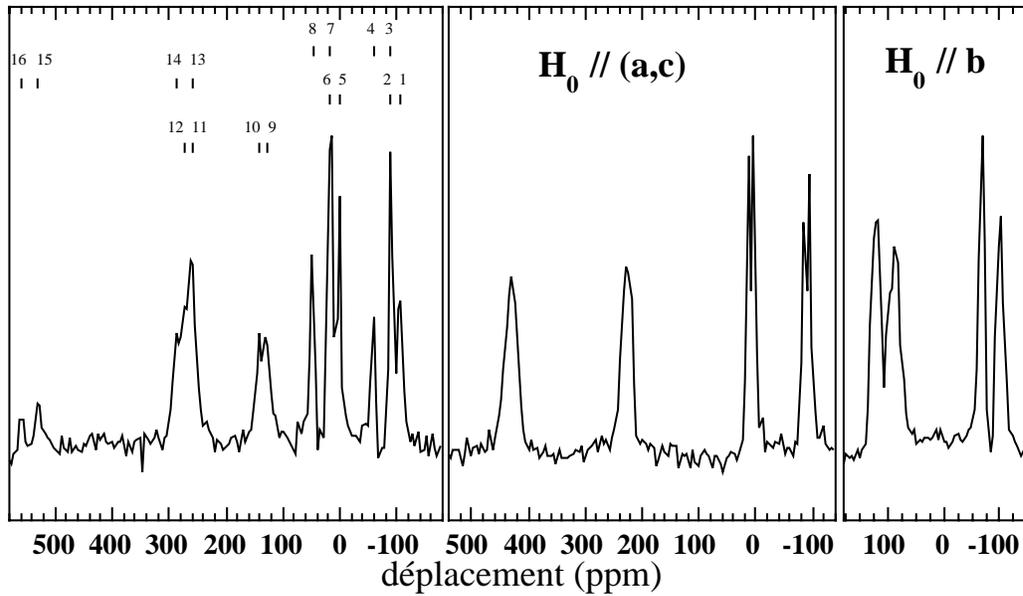


Figure 3.2: Spectres pour trois orientations du cristal dans le champ (9,3 T).

- Le champ est parallèle à un des plans (**a,b**), (**a,c**) ou (**c,b**) sans être parallèle à **a**, **b** ou **c**. A ce moment un des plans miroirs conserve le champ et le nombre de molécules non équivalentes est réduit de moitié. On s'attend à un spectre de 8 raies (fig. 3.2 au centre).
- Le champ est parallèle à un des axes **a**, **b** ou **c**. Dans ce cas toutes les molécules sont équivalentes puisque toutes les opérations de symétrie du groupe Pmmm conservent ou inversent le champ. Le spectre attendu est alors le spectre calculé au §3.1.2 avec quatre raies (fig. 3.2 à droite).

En anticipant un peu sur la présentation des résultats expérimentaux la fig. 3.2 présente les spectres obtenus dans les trois cas envisagés précédemment. On peut constater que l'accord avec les prévisions est sans faille. De plus nous tenons à souligner dès à présent que l'observation de spectres tels que celui obtenu en champ parallèle au plan (**a,c**) est une excellente garantie pour l'alignement du cristal dans le champ. En effet, comme nous le verrons plus tard (§3.3), la forte anisotropie des tenseurs de déplacement fait qu'un tel spectre est immédiatement brouillé si l'alignement n'est pas bon (0,25 degré).

3.2.2 Géométrie expérimentale

Pour décrire les expériences nous avons choisi de repérer le cristal dans le champ à l'aide d'un système de coordonnées sphériques (fig.3.3a). Ainsi nous appellerons θ l'angle que fait le champ avec l'axe **b** du cristal. ϕ sera l'angle que fait la projection du champ sur le plan (**a,c**) avec l'axe **a**. Le monocristal est typique d'un matériau

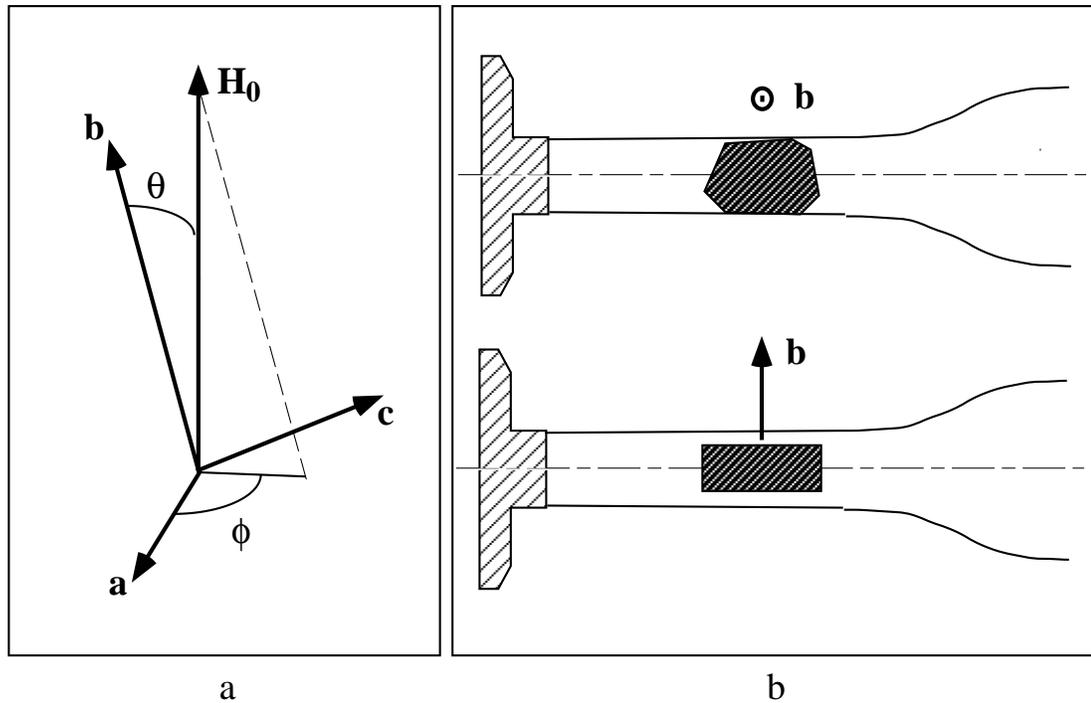


Figure 3.3:

- a) *Repérage de l'orientation de l'échantillon dans le champ*
- b) *Géométrie expérimentale. Le capillaire est fixé sur la tête goniométrique et tourne autour de son axe. L'échantillon est placé de manière à ce que **b** soit perpendiculaire à l'axe de rotation. Ainsi la rotation se fait avec un angle ϕ constant.*

bidimensionnel. Il présente deux faces parallèles, bien développées, perpendiculaires à l'axe **b**. En revanche dans les directions perpendiculaires à **b** la cristallisation donne lieu à beaucoup de facettes et rend la détermination des axes **a** et **c** impossible à l'œil nu.

La sonde, elle, est munie d'une tête goniométrique permettant un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire au champ.

L'échantillon est coincé dans un tube capillaire de diamètre interne $\Phi = 1$ mm. On le place de manière à ce que les deux faces soient parallèles à l'axe du tube ⁶ (fig.3.3b). Ainsi la rotation du cristal dans le champ se fait avec un angle ϕ constant. Pour $\theta = 0^\circ$ le champ est perpendiculaire aux plans conducteurs alors que pour $\theta = 90^\circ$ il leur est parallèle.

Le seul problème est que nous ne maîtrisons pas l'angle ϕ . Cet angle va être déterminé expérimentalement grâce à l'étude du couplage dipolaire.

⁶Cela se fait assez naturellement car l'échantillon est légèrement trapézoïdal et il se coince dans la partie conique du capillaire.

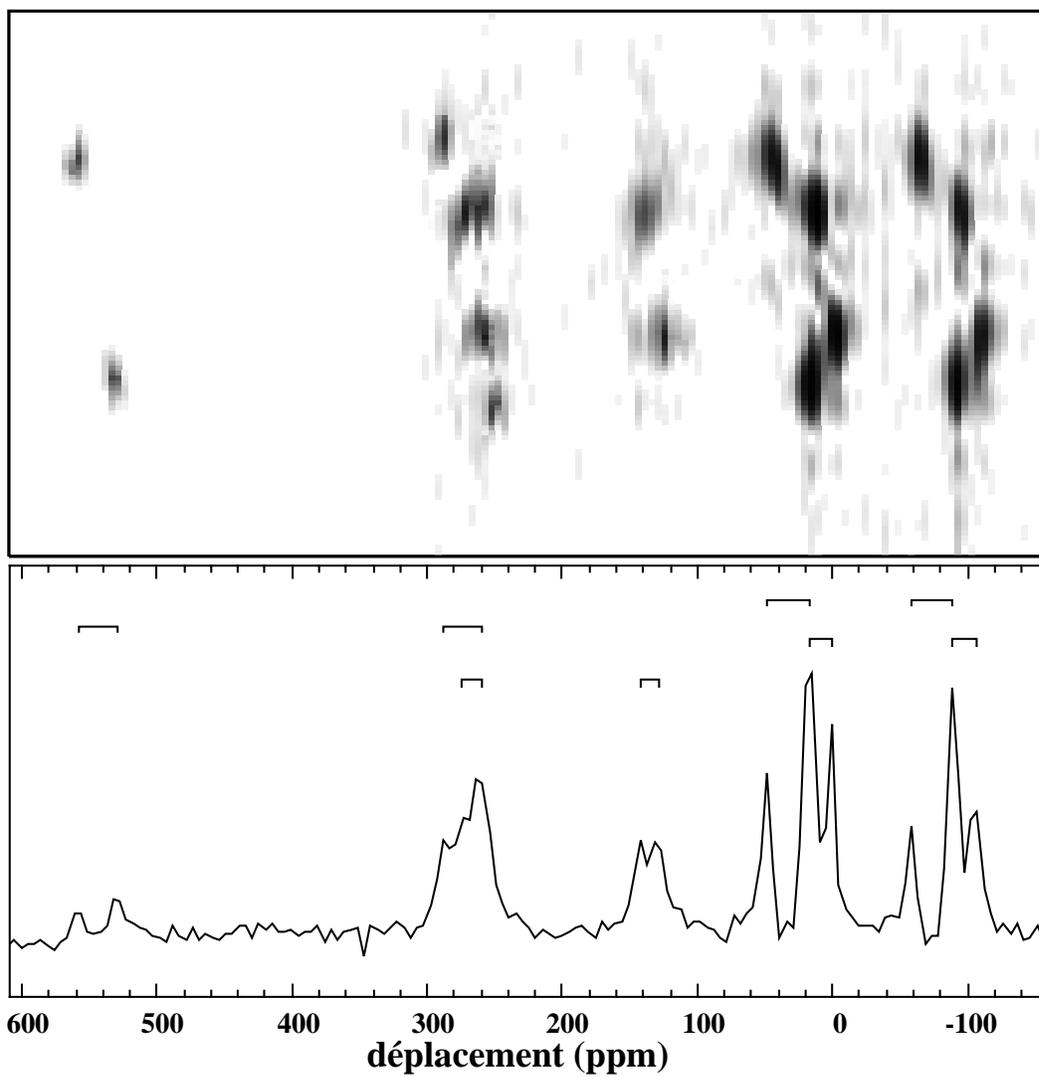


Figure 3.4: Spectres 2D-*J*-resolved et 1D pour un angle $\theta = 71,2^\circ$. Le spectre 2D nous permet d'identifier sur le spectre 1D les doublets dus au couplage dipolaire.

3.2.3 Étude du couplage dipolaire

Comme nous l'avons vu au §3.1.2 la constante de couplage J ne dépend que de l'angle β que fait le champ avec la liaison $C_1 - C_2$ (eq.3.2). En accord avec l'étude du §3.2.1 nous devrions avoir dans le cas général quatre constantes différentes. En fait si l'on regarde la structure de plus près [8], on se rend compte que les liaisons $C_1 - C_2$ sont pratiquement parallèles au plan (\mathbf{b}, \mathbf{c}) ⁷. La conséquence de cela est que les deux axes $C_1 - C_2$, images l'un de l'autre par le plan miroir parallèle au plan (\mathbf{b}, \mathbf{c}) , auront pratiquement la même direction dans le champ. Expérimentalement on peut donc considérer qu'il n'y aura que deux constantes de couplage J' et J'' . Plus concrètement on peut considérer que toutes les molécules d'un même feuillet de la maille ont la même orientation et donc la même constante de couplage J' quelle que soit l'orientation du champ. Les molécules du deuxième feuillet auront une constante J'' différente en général.

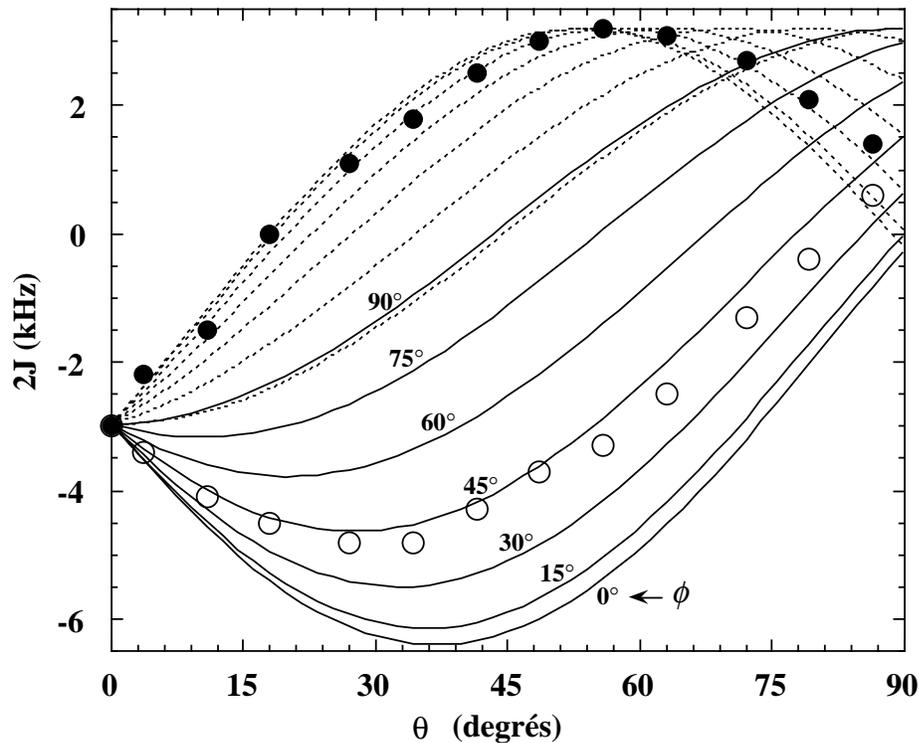


Figure 3.5: Couplage dipolaire $2J'$ et $2J''$. Le calcul pour diverses valeurs de ϕ permet d'évaluer ϕ à 40° environ.

En théorie le couplage dipolaire est directement mesurable sur le spectre (§3.1.2). En pratique, compte tenu de la superposition des spectres dus aux différentes molécules, l'attribution des raies est en général impossible sans une investigation supplémentaire.

⁷L'angle est inférieur à 5°

Pour mesurer le couplage dipolaire nous avons donc utilisé une technique de RMN bidimensionnelle surnommée “J-resolved”. Cette technique est basée sur le fait que l’amplitude d’un écho liquide est modulée à une fréquence J . Ainsi en utilisant comme seconde variable temporelle la durée de l’écho, on obtient, par transformée de Fourier 2D, un spectre qui donne le spectre habituel par projection sur une des fréquences et un doublet dipolaire sur la seconde⁸.

La figure 3.4 présente un tel spectre obtenu pour une orientation quelconque du cristal. Le spectre 2D est comparé au spectre habituel obtenu dans la même orientation. Sur le spectre 2D on peut remarquer qu’il y a effectivement deux valeurs du couplage dipolaire. On observe ainsi quatre doublets avec la constante J' correspondant aux deux molécules du premier feuillet et quatre autres doublets avec une constante J'' pour le deuxième feuillet.

Sur la figure 3.5 nous avons porté les mesures de J' et J'' en fonction de θ . Nous avons tracé leurs valeurs théoriques obtenues à partir de la structure pour différentes valeurs de ϕ . L’accord entre expérience et théorie est remarquable tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Nous pouvons estimer ϕ à 40° environ.

3.2.4 Détermination des paires $C_1 - C_2$

Pour pouvoir déterminer les fréquences propres des deux sites C_1 et C_2 il faut être capable de suivre une raie en fonction de l’angle θ et en particulier d’identifier les raies associées à une même molécule. Pour réaliser cela le couplage dipolaire, qui peut être une gêne dans certains cas⁹, va nous être très précieux. En effet pour identifier les noyaux de carbone appartenant à une même molécule nous pouvons utiliser le fait qu’il sont couplés via l’interaction dipolaire. Ceci est exploité par la méthode de RMN bidimensionnelle, “COSY”. Cette méthode profite de l’existence d’un transfert de polarisation entre les deux spins couplés lors d’un écho solide¹⁰. Le spectre 2D se lit de la manière suivante :

- Sur la diagonale on retrouve le spectre habituel avec ses deux doublets centrés autour des points (ω_1, ω_1) et (ω_2, ω_2) .
- Autour des points (ω_1, ω_2) et (ω_2, ω_1) il apparaît des pics de corrélation qui permettent de repérer immédiatement les sites couplés entre eux.

La figure 3.6 présente un spectre obtenu par cette méthode. Sur le spectre unidimensionnel correspondant nous avons reporté les conclusions tirées du spectre 2D. Nous avons pu attribuer toutes les raies aux quatre molécules différentes et nous savons en outre grâce au couplage dipolaire à quel feuillet appartient chaque molécule.

⁸Pour plus de détails le lecteur pourra consulter l’appendice A, §A.2.

⁹Nous verrons dans la suite que le couplage dipolaire pourra être un facteur limitant pour les mesures de déplacement de Knight et notamment à bas champ.

¹⁰Une étude détaillée de l’écho solide et de la méthode COSY est présentée dans l’appendice A, §A.3 et §A.4

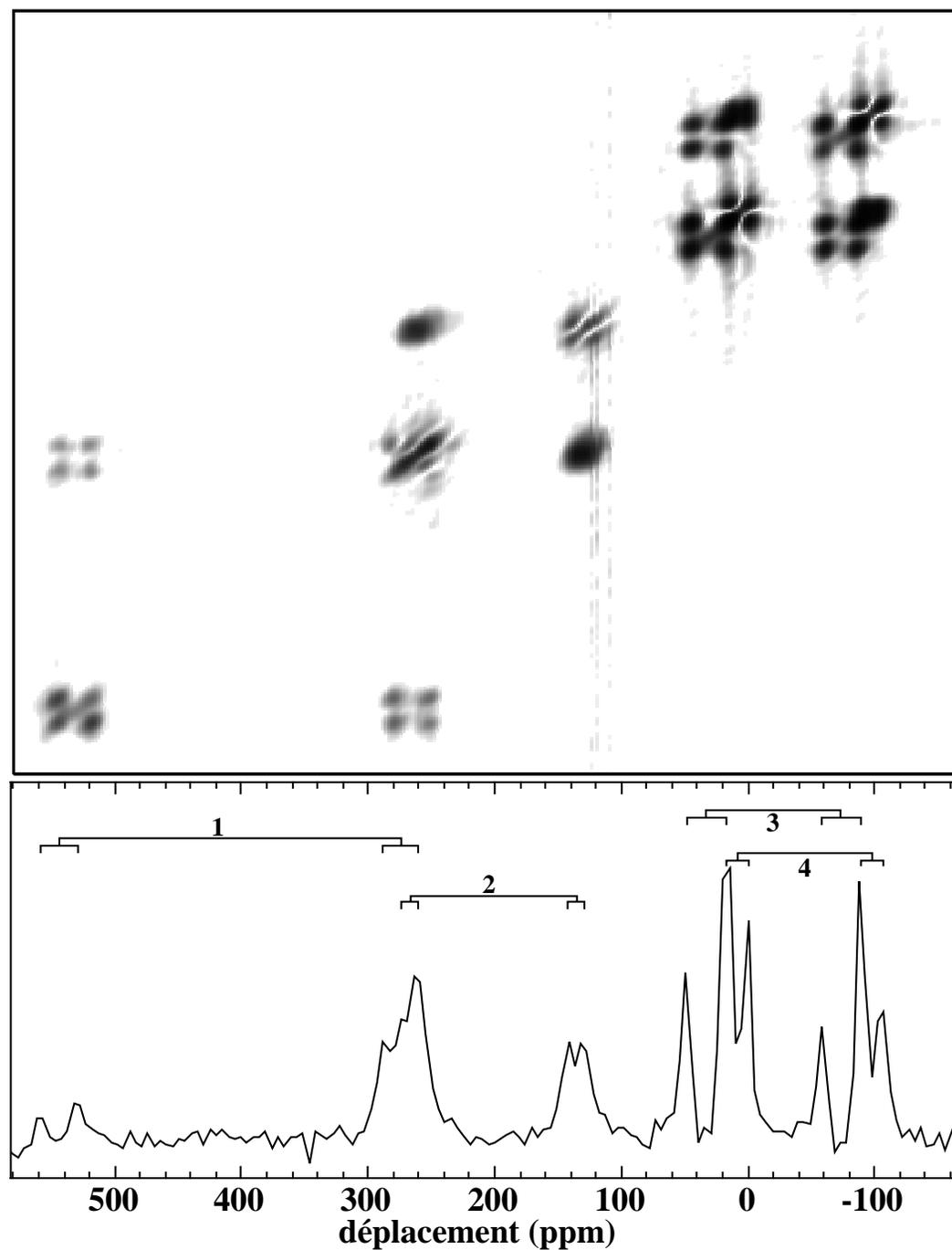


Figure 3.6: Spectres 2D-COSY et 1D pour un angle $\theta = 71,2^\circ$. Le spectre 2D nous permet d'identifier les quatre molécules de la structure. Grâce au couplage dipolaire on peut même dire que les molécules 1 et 3 appartiennent au même feuillet ainsi que 2 et 4.

3.3 Tenseurs de déplacement

Grâce à l'étude faite précédemment nous sommes maintenant capables de suivre chaque raie du spectre et de l'attribuer à un site particulier. Bien sur nous ne pouvons pas encore dire à quel atome C_1 ou C_2 de la molécule est associée une raie et ce sont des arguments physiques qui nous permettront de faire ce choix. Connaissant le couplage dipolaire pour chaque spectre en fonction de θ nous pouvons, à partir de la position de chaque raie, obtenir les fréquences propres ω_1 et ω_2 des deux sites.

3.3.1 Résultats expérimentaux

A partir des spectres présentés sur la figure 3.7 nous avons extrait les variations angulaires des fréquences associées aux deux sites. Ces variations sont présentées sur la figure 3.8 pour les quatre molécules. Nous avons pris comme origine des déplacements la position de la raie du carbone dans BEDT-TTF neutre¹¹. Cela représente un déplacement de 111 ppm à partir du TMS et nous verrons par la suite que cette position correspond à l'origine des déplacements de Knight. Pour ajuster les deux tenseurs nous avons dû faire une hypothèse quand à leur axes propres. L'hypothèse la plus naturelle est de choisir comme axes propres des axes respectant la symétrie à courte distance du site. Ainsi nous avons défini trois axes $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ comme suit :

\vec{X} est le long de la liaison $C_1 - C_2$

\vec{Z} est perpendiculaire au plan de la molécule

\vec{Y} complète le trièdre (il est dans le plan de la molécule et perpendiculaire à \vec{X})

Ce choix est naturellement discutable puisqu'il ne prend pas en compte la présence de l'autre molécule du dimère. Nous en discuterons dans la suite.

A partir de cela et des résultats présentés dans l'appendice D (eq.D.11), nous avons pu ajuster les tenseurs aux résultats expérimentaux. Les résultats sont présentés sur la figure 3.8 et dans le tableau 3.1.

	K_{XX}	K_{YY}	K_{ZZ}
site 1	-20 (± 5)	20 (± 5)	550 (± 5)
site 2	-180 (± 20)	-110 (± 20)	320 (± 10)

Tableau 3.1: Tenseurs de déplacement en ppm à partir du déplacement chimique de la molécule ET neutre.

¹¹Toutes les figures sont représentées avec cette origine.

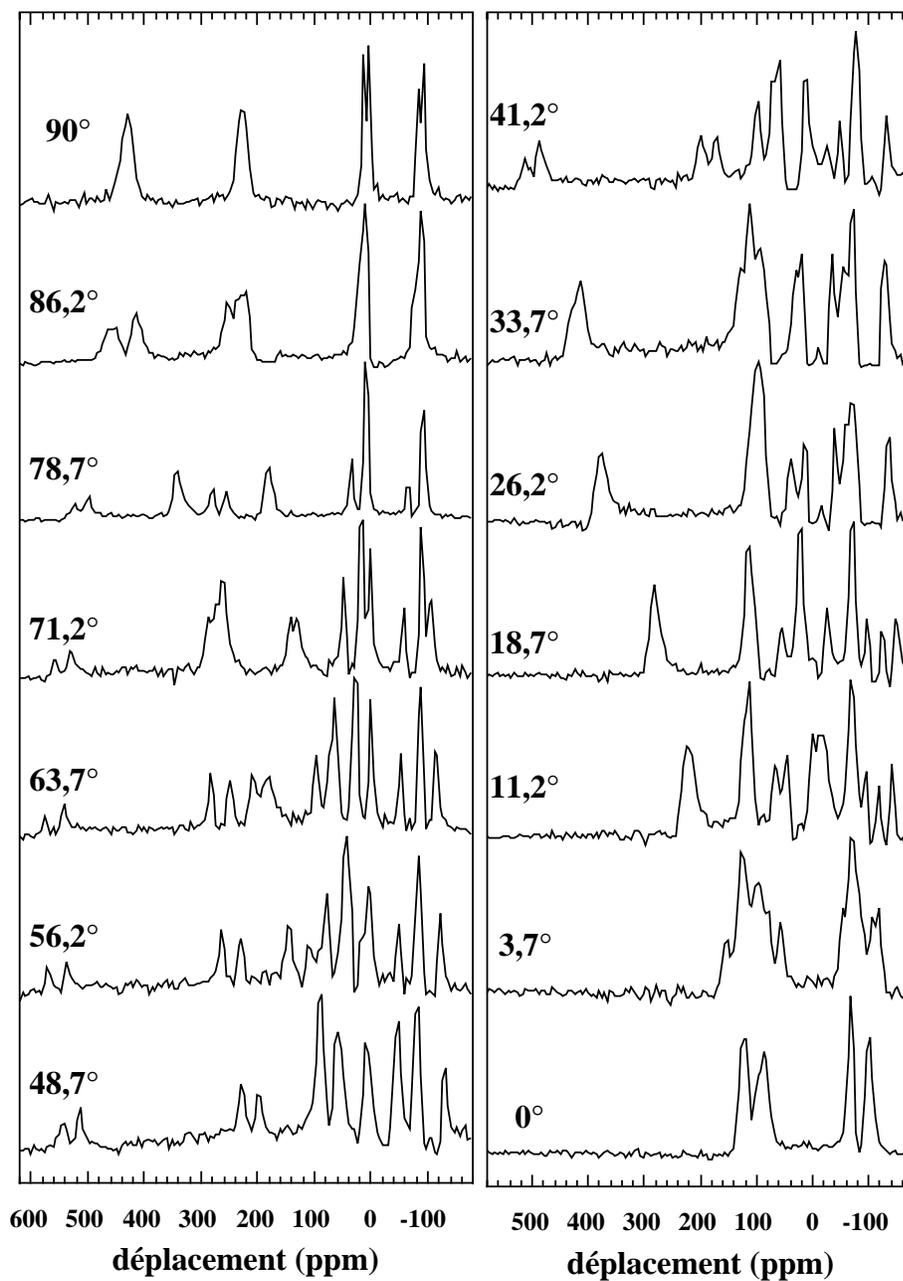


Figure 3.7: Spectres à 9.3 T en fonction de l'angle θ .

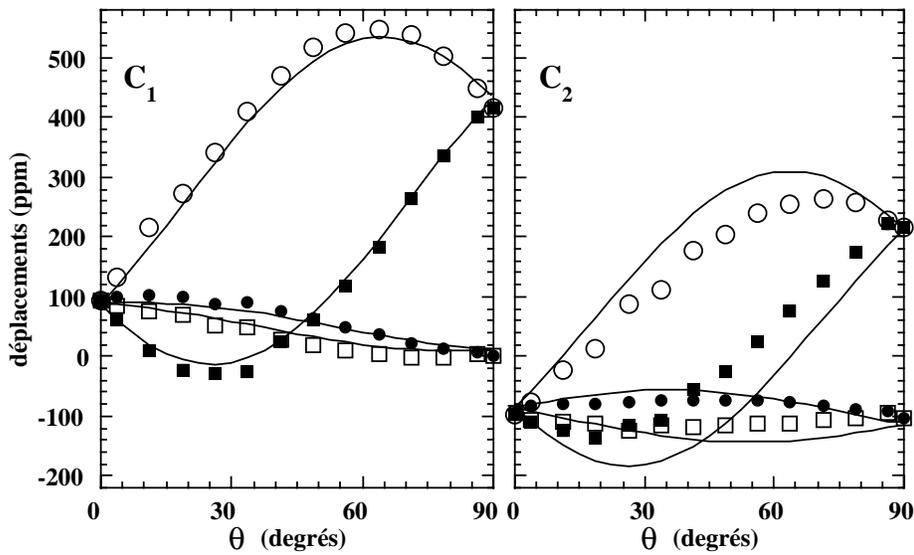


Figure 3.8: Variations angulaires des fréquences propres des deux sites. Les lignes continues représentent les ajustements des tenseurs.

Nous pouvons décomposer le tenseur en deux parties :

$$\bar{\mathbf{K}} = K_{iso} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \bar{\mathbf{K}}_{aniso} \quad (3.30)$$

Le premier terme est de trace non nulle : il représente la partie isotrope du tenseur. Le deuxième terme est de trace nulle et représente la partie anisotrope.

On obtient pour les deux sites dans la base $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$:

$${}^1\bar{\mathbf{K}} = 190 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -203 & 0 & 0 \\ 0 & -163 & 0 \\ 0 & 0 & +366 \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

$${}^2\bar{\mathbf{K}} = 10 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -190 & 0 & 0 \\ 0 & -120 & 0 \\ 0 & 0 & +310 \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

Nous pouvons faire quelques remarques sur ces résultats qui nous serviront de fil conducteur dans l'analyse du prochain paragraphe :

- Nous avons attribué le tenseur le plus grand au site C_1 . En effet, si l'on regarde le dimère dans une direction perpendiculaire à la molécule (fig 3.9) on remarque que C_1 est à l'aplomb de son homologue alors que C_2 est à l'aplomb du centre du cycle $C_1-S_1-C_3-C_4-S_2-C_1$. Ainsi nous pensons, et les calculs le confirment, que la densité de spins sera plus importante sur C_1 que sur C_2 .
- Les deux tenseurs sont extrêmement anisotropes

- Les deux sites ont des déplacements isotropes très différents mais des parties anisotropes comparables.
- Alors que l’ajustement est excellent pour le site 1 il est assez médiocre pour le site 2. En particulier, il semble que l’anisotropie est surestimée pour C_2 .

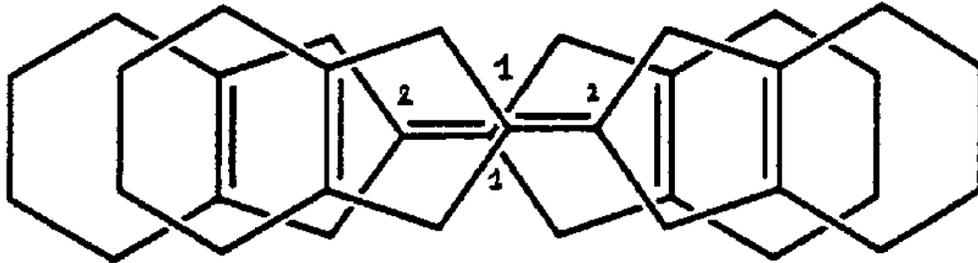


Figure 3.9: Vue du dessus du dimère. Le décalage entre les deux molécules rend les deux sites C_1 et C_2 différents. En particulier on peut penser que la densité de spins sera plus grande sur C_1 .

3.3.2 Analyse.

Pour faire une analyse physique de ces résultats nous allons supposer que les tenseurs que nous avons obtenus sont les tenseurs de déplacement de Knight. Ceci suppose deux choses :

- d’abord que le déplacement chimique des deux sites dans κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br est le même que dans BEDT-TTF neutre. Ceci n’est pas évident *a priori* puisque la molécule a donné un “demi-électron” et que le système est devenu métallique. Nous le justifierons par la suite (chapitre 4) avec les variations en température et en pression des raies.
- ensuite que l’anisotropie du tenseur de déplacement chimique est négligeable ainsi que la différence de déplacement chimique entre les deux sites. Cette dernière hypothèse est justifiée par la faible différence de déplacement chimique isotrope dans BEDT-TTF neutre [39, 40] qui n’excède pas 5 ppm. En ce qui concerne l’anisotropie, l’hypothèse est plus discutable puisque le spectre de poudre de BEDT-TTF neutre s’étend sur une centaine de ppm[41].

En théorie pour s’affranchir du problème du déplacement chimique il aurait fallu établir le tenseur pour deux températures et, connaissant la variation de la susceptibilité, extraire les parties dues au déplacement de Knight et au déplacement chimique. En pratique nous n’avons pas pu le faire pour deux raisons. Tout d’abord la susceptibilité varie très peu jusqu’à 50 K. Ensuite nous verrons que le spectre

s'élargit en dessous de 180 K ce qui rend difficile la détermination du tenseur à basse température.

3.3.2.1 Partie anisotrope

Intéressons nous tout d'abord à la forte anisotropie des tenseurs. Cela n'est pas à proprement parler une surprise. En effet les électrons de conduction sont situés dans une orbitale issue des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone et $3p_z$ des atomes de soufre. On s'attend donc à une forte composante dipolaire au déplacement de Knight qui sera très anisotrope. On peut d'ailleurs remarquer que l'axe de fort déplacement positif est l'axe \vec{Z} qui correspond à l'axe de l'orbitale $2p_z$ non hybridée du carbone. Quand le champ est le long de cet axe la contribution dipolaire de l'orbitale $2p_z$ est bien paramagnétique. De plus on peut remarquer que $\vec{\mathbf{K}}_{aniso}$ est pratiquement proportionnel au tenseur $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$ ce qui confirme que l'orbitale $2p_z$ est majoritairement responsable de l'anisotropie des tenseurs. Cette contribution peut être quantifiée, par exemple sur le site C_1 , de la manière suivante :

$${}^1K_{2p_z}^{dip} = f_{C_1} \chi_p A_{2p_z}^{dip} \quad \text{avec} \quad A_{2p_z}^{dip} = \frac{2}{5} \hbar \gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z} \quad (3.33)$$

où f_{C_1} est la densité de spins sur le site¹² C_1 , χ_p est la susceptibilité de Pauli (par spin), $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z}$ est la moyenne de $\frac{1}{r^3}$ sur l'orbitale $2p_z$ et où le facteur $2/5$ est une correction géométrique qu'il convient de rajouter pour une orbitale p [37]. Si nous prenons pour $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z}$ la valeur du carbone atomique¹³ [37], nous obtenons :

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z} = 2 \text{ u.a.} = 1,35 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \quad \text{soit} \quad \boxed{A_{2p_z}^{dip} = 100 \text{ kG}/\mu_B} \quad (3.34)$$

Si l'on veut raffiner l'estimation il faut envisager la contribution dipolaire lointaine des deux atomes de soufre et de l'atome de carbone voisins. Il y aura donc deux contributions supplémentaires :

$${}^1K_{C_1-C_2}^{dip-l} = f_{C_2} \chi_p A_{C_1-C_2}^{dip-l} \quad \text{avec} \quad A_{C_1-C_2}^{dip-l} = \hbar \gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z(C_2)} \simeq \hbar \gamma_e \frac{1}{r_{C_1-C_2}^3} \quad (3.35)$$

$${}^1K_{C_1-S}^{dip-l} = f_S \chi_p A_{C_1-S}^{dip-l} \quad \text{avec} \quad A_{C_1-S}^{dip-l} = \hbar \gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p_z(S)} \simeq \hbar \gamma_e \frac{1}{r_{C_1-S}^3} \quad (3.36)$$

Pour la contribution dipolaire hors-site (dipolaire lointain) il n'y a pas de correction géométrique et on approche $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ à l'inverse du cube de la distance inter-sites. On obtient ainsi à partir des données cristallographiques [8] :

$$\boxed{A_{C_1-C_2}^{dip-l} = 7,5 \text{ kG}/\mu_B} \quad \text{et} \quad \boxed{A_{C_1-S}^{dip-l} = 3,75 \text{ kG}/\mu_B} \quad (3.37)$$

¹²Il faut évidemment prendre la densité de spins sur l'orbitale $2p_z$ mais cette orbitale est largement majoritaire dans la constitution de l'HOMO si bien que $f_{2p_z}^{C_1} = f_{C_1}$

¹³Il conviendrait mieux sans doute de prendre une valeur légèrement plus grande puisque le dimère a perdu un électron et que donc l'extension spatiale de l'orbitale doit être plus petite

Finalement nous pouvons écrire la partie anisotrope du tenseur de la manière suivante :

$$\bar{\mathbf{K}}_{aniso} = K_{2p_z}^{dip} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +2 \end{bmatrix} + K_{C_1-C_2}^{dip-l} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} + 2K_{C_1-S}^{dip-l} \begin{bmatrix} \frac{1+3\cos\varphi}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-3\cos\varphi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

où φ est l'angle ($S_1\widehat{C_1}S_2$) et où nous avons supposé que les deux atomes de soufre ont la même densité de spins¹⁴.

Pour faire une estimation il nous reste donc à connaître les valeurs de χ_p , f_{C_1} , f_{C_2} , $f_{S_1} = f_{S_2}$ et $f_{S_3} = f_{S_4}$. Pour la susceptibilité nous pouvons prendre la valeur expérimentale [20] :

$$\boxed{\chi_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mole.dimère}} \quad \text{soit} \quad \chi_p = 8,3 \cdot 10^{-28} \text{ emu/spin} \quad (3.39)$$

En supposant sur la base des résultats obtenus pour le T_1 (§3.4) que $\boxed{f_{C_1} \simeq 1,5f_{C_2}}$ et en prenant une densité de spins sur le soufre trois fois supérieure à celle présente sur le carbone voisin¹⁵, soit $\boxed{f_{S_1} = f_{S_2} = 3f_{C_1}}$ et $\boxed{f_{S_3} = f_{S_4} = 3f_{C_2}}$ on peut ajuster la valeur de f_{C_1} . Le meilleur ajustement pour le site C_1 est obtenu pour $f_{C_1} = 0,023$. On obtient alors :

$$\bar{\mathbf{K}}_{aniso}(C_1) = \begin{bmatrix} -193 & 0 & 0 \\ 0 & -165 & 0 \\ 0 & 0 & +360 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \bar{\mathbf{K}}_{aniso}(C_2) = \begin{bmatrix} -112 & 0 & 0 \\ 0 & -118 & 0 \\ 0 & 0 & +231 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Le résultat pour le site C_1 est en excellent accord avec l'expérience (eq.3.31). En revanche, pour le site C_2 , ces résultats confirment que l'anisotropie a été surestimée dans l'ajustement des données expérimentales (fig 3.8 et eq.3.32)

3.3.2.2 Partie isotrope

Le fait que la partie isotrope ne soit pas nulle montre que la contribution dipolaire des orbitales p évoquée précédemment ne peut pas être la seule contribution. Nous pouvons envisager deux origines à ce déplacement. La première est bien évidemment l'interaction de contact des électrons des orbitales $1s$ et $2s$ de l'atome de carbone. La deuxième source est la polarisation du cœur des atomes de carbone. Les spins des orbitales participant à la bande de conduction et qui sont polarisés peuvent polariser les orbitales $1s$ et $2s$ pleines du carbone via un terme d'échange. La polarisation des orbitales $1s$ et $2s$ (cœur) donne lieu à un champ hyperfin de contact (isotrope)¹⁶. Evaluons plus quantitativement ces deux contributions.

¹⁴Ceci garantit que le tenseur reste diagonal dans cette base. C' est en outre assez raisonnable puisque le plan miroir qui coupe la molécule dans la longueur est conservé par la dimérisation

¹⁵Les calculs par la méthode de Hückel donnent une valeur plus faible pour la densité de spins sur le soufre mais la prise en compte des répulsions coulombiennes aura pour effet de la renforcer, les orbitales $3p_z$ du soufre étant moins localisées que les $2p_z$ du carbone

¹⁶En toute généralité le champ hyperfin dû à la polarisation peut être anisotrope si l'on considère que des orbitales non s sont aussi polarisées. Cependant le champ hyperfin en résultant est en général négligeable devant le champ hyperfin de contact.

Contact Nous ne considérerons ici que la contribution de l'orbitale $2s$ les orbitales $1s$ ne participant pas à l'HOMO car elles sont très profondes. D'après les calculs [11] par la méthode de Hückel le poids de l'orbitale $2s$ ne dépasse pas 1% de celui de l'orbitale $2p_z$ dans la constitution de l'HOMO. En revanche le champ hyperfin de contact dû à l'orbitale $2s$ est énorme comparé au champ dipolaire créé par l'orbitale $2p_z$. Il a été estimé [37] à :

$$A_{2s} = 3500 \text{ kG}/\mu_B \quad (3.41)$$

En prenant une densité de spins sur l'orbitale $2s$ du carbone, $f_{2s}^{C_1} = 0.01 f_{2p_z}^{C_1}$, on obtient :

$${}^1K_{2s}^{\text{contact}} = f_{2s}^{C_1} \chi_p A_{2s} = 70 \text{ ppm} \quad (3.42)$$

Ici on pourra introduire un écart à la proportionnalité entre les deux tenseurs. En effet si $f_{2s}^{C_1}/f_{2s}^{C_2} \neq f_{C_1}/f_{C_2}$ il y aura une différence dans le déplacement isotrope qui ne se répercutera pas dans la partie anisotrope.

Polarisation de cœur La polarisation de cœur est un effet assez subtil et difficile à quantifier. Le terme d'échange entre les électrons des orbitales polarisées et ceux des orbitales du cœur qui sont pleines va induire, dans ces dernières, une différence de répartition entre les spins polarisés vers le haut et ceux vers le bas. La conséquence de cela est l'existence d'une polarisation pour ces orbitales profondes. Le signe et l'amplitude du champ hyperfin vont dépendre fortement de la forme et de la répartition électronique dans les deux orbitales qui interagissent. Nous nous contenterons ici de donner une idée de l'ordre de grandeur de cet effet. Nous ne considérerons que la polarisation intra-atomique des orbitales $1s$ et $2s$ par l'orbitale $2p_z$. Dans ce cas dans un atome neutre le champ hyperfin par spin d'une orbitale $2p$ est estimé [42] à :

$$A_{2p_z}^{p.c} \simeq +30 \text{ kG}/\mu_B \quad (3.43)$$

ce qui nous donne une contribution isotrope au déplacement de Knight :

$${}^1K_{2p_z}^{p.c} = f_{C_1} \chi_p A_{2p_z}^{p.c} = 60 \text{ ppm} \quad (3.44)$$

Ces estimations nous permettent d'expliquer grossièrement l'existence d'un déplacement isotrope d'une centaine de ppm.

3.3.3 Quelques problèmes avec C_2

Comme nous l'avons vu précédemment il y a deux points que nous ne comprenons pas très bien.

1. l'ajustement des données ne marche pas très bien sur le site C_2 avec les hypothèses que nous avons faites sur les axes propres des tenseurs.

2. La partie isotrope du tenseur de C_2 semble très faible en comparaison de sa partie anisotrope et du tenseur de C_1

D'ores et déjà nous pouvons exclure un problème d'ajustement puisque les trois valeurs du tenseur sont en fait déterminées par la donnée des deux points à 90° et du point à 0° . Il faut donc chercher ailleurs. On peut d'abord penser à une erreur sur la détermination de l'angle ϕ . La valeur $\phi = 40^\circ$ déterminée expérimentalement est évidemment entachée d'erreur, cependant nous avons essayé de faire varier légèrement ϕ et les résultats n'ont pas été meilleurs.

Nous pouvons alors envisager un problème plus fondamental qui concerne le choix des axes propres du tenseur. Les bons résultats obtenus sur C_1 montrent que les axes propres que nous avons choisis décrivent assez bien le système. De plus comme on peut le voir dans l'étude de la partie anisotrope il faut pour modifier les axes du tenseur dissymétriser les deux soufres liés au carbone ou tenir compte de contributions dipolaires encore plus lointaines¹⁷. Ces deux effets qui sont très faibles ne pourront cependant pas modifier beaucoup les axes du tenseur.

En ce qui concerne la partie isotrope nous avons déjà vu que si la participation de l'orbitale $2s$ à l'HOMO est différente pour les deux noyaux on peut expliquer une différence entre le rapport des parties isotrope et anisotrope des deux sites. Cependant cela devrait avoir des effets sur la planéité de la molécule qui ne sont pas décelés dans les études structurales. Pour finir la faible valeur de la partie isotrope du site C_2 reste assez mystérieuse. On peut envisager des contributions négatives dues à la polarisation de cœur mais cela reste très hypothétique.

3.4 Temps de relaxation spin-réseau

3.4.1 Anisotropie

Nous avons fait le calcul de la variation du temps de relaxation en fonction de l'orientation de la molécule dans le champ. Nous avons montré (Appendice D) que si l'anisotropie est uniquement d'origine hyperfine on a :

$$\frac{1}{T_1} \propto K_{xx}^2 + K_{xy}^2 + K_{xz}^2 + K_{yy}^2 + K_{yx}^2 + K_{yz}^2 \quad (3.45)$$

En utilisant la transformation du tenseur en fonction de l'orientation (eq. D.11) et les tenseurs déterminés au §3.3 nous avons calculé la variation du T_1 pour les deux sites sur les quatre molécules. Les résultats sont présentés sur la figure 3.10 avec les résultats expérimentaux. La rareté des points expérimentaux s'explique par le fait que pour faire les mesures de T_1 il faut que la raie correspondant au site et la molécule

¹⁷Par exemple la contribution dipolaire de l'orbitale $2p_z$ du carbone C_1 de l'autre molécule brise la symétrie du champ hyperfin. Cependant compte tenu de la distance cet effet doit être marginal.

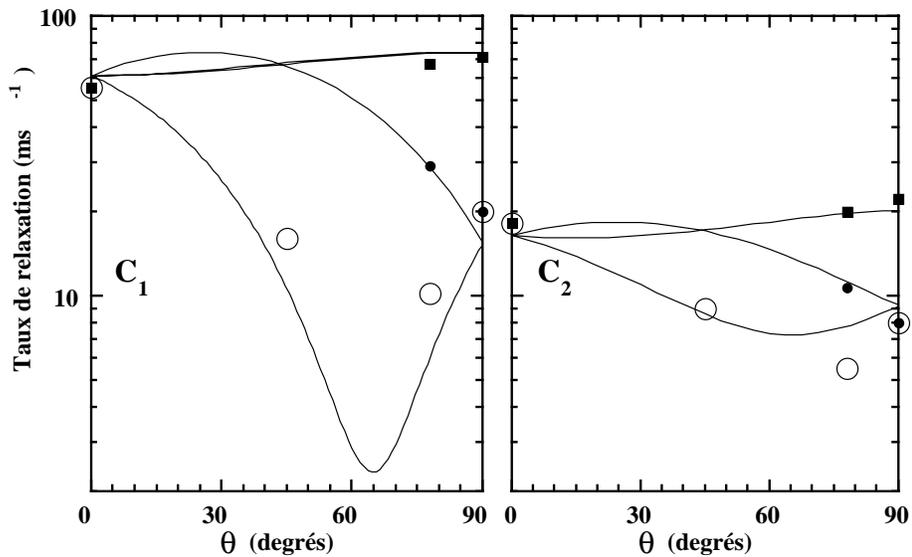


Figure 3.10: Variations angulaires du taux de relaxation des deux sites. Les lignes continues représentent les variations calculées à partir des tenseurs que nous avons déterminés.

étudiés soit bien isolée. Compte tenu du nombre de raies ceci n'arrive que de rares fois.

Encore une fois nous pouvons remarquer que l'accord est bon pour le site C_1 . Ceci conforte donc les résultats donnés au paragraphe précédent et confirme notre choix d'origine des déplacements de Knight. En ce qui concerne C_2 on remarque une fois de plus que l'accord n'est pas parfait et que l'anisotropie est surestimée.

3.4.2 Comparaison entre les deux sites

En supposant que les tenseurs des deux sites sont proportionnels et que la susceptibilité est isotrope, le rapport $^2T_1/{}^1T_1$ devrait rester constant quelle que soit l'orientation du champ. De plus si l'on considère que la différence entre les deux sites est due à la différence de densité de spins sur les carbones ce rapport doit nous donner le carré du rapport des densités de spins. Dans le tableau 3.2 sont récapitulées les valeurs que nous avons pu mesurer pour différentes orientations.

Même si le rapport $^2T_1/{}^1T_1$ ne reste pas constant on peut remarquer que les variations sont moins grandes que celles auxquelles on s'attendait compte tenu des différences entre les deux tenseurs. Ceci confirme que le gros écart à la proportionnalité entre les deux tenseurs est en réalité moindre. En particulier on peut à partir de ces résultats proposer une valeur expérimentale pour f_{C_1}/f_{C_2} de l'ordre de 1,5 à 1,6.

Molécule	1-2-3-4	1-2	3-4	1	1	2
θ	0°	90°	90°	45°	78°	78°
${}^2T_1/{}^1T_1$	2,54	2,6	3,25	2	2,2	2,25
f_{C_1}/f_{C_2}	1,6	1,61	1,8	1,4	1,5	1,5

Tableau 3.2: Rapport des taux de relaxation entre les deux sites pour diverses orientations.

3.5 Conclusions

Ce chapitre nous a permis de bien cerner les différents aspects qui interviendront lors des études en température et en pression. Nous avons vu en particulier les effets du couplage dipolaire et de l'anisotropie des tenseurs. Un aspect qui nous sera très précieux est l'observation de spectres caractéristiques (simplifiés) pour des orientations particulières (champ parallèle ou perpendiculaire aux plans conducteurs). Ce phénomène conjugué à la forte anisotropie des tenseurs de déplacement nous permettra d'orienter le cristal avec précision dans le champ magnétique.

Chapitre 4

La phase métallique

A l'instar de la phase métallique des supraconducteurs à haute température critique, celle des composés organiques est encore loin d'être comprise. Dans ce chapitre je présente les apports de la RMN à la compréhension de cette phase. Constamment, je comparerai nos mesures aux résultats obtenus par d'autres techniques expérimentales pour essayer de proposer des solutions cohérentes aux problèmes posés. Je commencerai par l'étude des groupements éthyles et notamment des conséquences de leur gel sur les propriétés à basses températures. Ensuite j'aborderai les propriétés électroniques. Nous verrons que nous avons affaire à un système avec de fortes corrélations électroniques et que la proximité d'une phase magnétique à basse température se traduit par de fortes fluctuations magnétiques révélées par la relaxation nucléaire. Pour finir je présenterai un diagramme de phases (Pression, Température) qu'il sera intéressant de comparer d'une part avec celui des conducteurs organiques unidimensionnels et d'autre part avec celui des supraconducteurs à haute température critique.

4.1 Groupements éthyles

Il est connu depuis longtemps que dans les conducteurs unidimensionnels tels que $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans lequel l'anion n'est pas centrosymétrique la mise en ordre des anions au moment du gel des mouvements joue un rôle essentiel pour les propriétés électroniques à basse température. Dans le cas des composés qui nous intéressent c'est la molécule BEDT-TTF qui peut jouer un tel rôle car elle peut être gelée sous plusieurs conformations.

4.1.1 Gel des groupements éthyles

La molécule BEDT-TTF comporte à ses extrémités deux groupements éthyles. Étant donné que les carbones éthyliques sont hybridés sp^3 les cycles externes de la molécule ne peuvent pas être plans. La conformation la plus stable est alors obtenue lorsque les deux atomes de carbone de la liaison se trouvent de part et d'autre du plan de la molécule. Lorsque l'on considère la molécule dans son ensemble on peut envisager deux conformations plus stables que les autres un peu à l'image des deux conformations "bateau" et "chaise" de la molécule de cyclohexane. La première consiste à avoir les deux liaisons éthyles parallèles entre elles, c'est à dire les atomes C_7 et C_9 d'un coté du plan et C_8 et C_{10} de l'autre (voir fig. 1.2a). C'est la conformation "éclipsée" (eclipsed). La deuxième consiste à partir de la conformation éclipsée et à faire basculer une des deux liaisons. On a alors C_8 et C_9 d'un coté du plan et C_7 et C_{10} de l'autre, pour une conformation dite "échelonnée" (staggered).

A haute température (300 K), le mouvement des groupements éthyles est incessant si bien qu'il n'y a pas lieu de parler d'ordre. En revanche quand la température est baissée ces groupements vont geler dans une conformation donnée.

Ce mouvement plus ou moins rapide des groupes éthyles à un effet très marqué sur la relaxation nucléaire des protons qui sont aux extrémités de ces groupements. En effet le champ dipolaire généré par les spins nucléaires des protons les uns sur les autres va fluctuer à une fréquence caractéristique du mouvement. Cet effet donne lieu à une relaxation bien connue (Bloembergen-Purcell-Pound [43]):

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2} \right] \quad (4.1)$$

où τ_c est le temps qui caractérise le mouvement et est bien décrit par une loi d'Arrhénius :

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

E_a caractérisant la barrière conformationnelle.

On voit que cette relaxation dépend du champ à travers la fréquence de Larmor ω_N et qu'elle sera maximale pour $\omega_N \tau_c = 1$ c'est à dire quand la fréquence caractéristique du mouvement est égale à la fréquence d'observation. Il faut noter qu'ici nous n'avons pas pris en compte le deuxième terme classique qui traduit les effets à $2\omega_N$ ni les effets dus aux mouvements par effet tunnel [44].

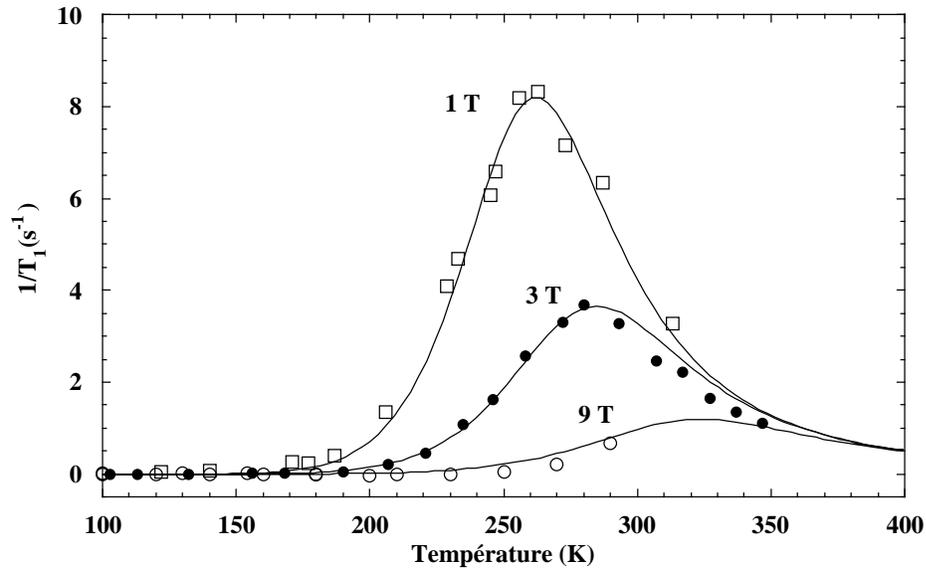


Figure 4.1: *Relaxation du proton dans κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br et pour trois valeurs du champ (1T, 3T et 9T). Pour ne conserver que la relaxation due aux mouvements des groupes CH $_2$ nous avons soustrait la relaxation mesurée sur le 13 C. Nous avons pu ajuster les données avec une loi de type BPP et avec des paramètres indépendants du champ.*

Sur la figure 4.1 nous avons porté le taux de relaxation du proton pour des champs de 1, 3 et 9 Teslas. Nous avons retranché la relaxation mesurée sur le 13 C et renormalisée pour supprimer la contribution d'origine hyperfine. L'ajustement des données avec la loi 4.1 se fait très bien avec les mêmes valeurs pour les trois champs:

$$C = 9,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2} \quad \tau_0 = 7 \cdot 10^{-13} \text{ s} \quad E_a = 2650 \text{ K}$$

La valeur élevée de E_a en comparaison de celles (~ 150 K) obtenues pour les groupements méthyles [45, 46] des sels (TMTTF) $_2$ X et (TMTSF) $_2$ X montre bien que le passage d'une conformation à l'autre demande beaucoup d'énergie car la molécule BEDT-TTF est fortement distordue. Ceci explique en particulier que le gel se fait à relativement haute température (~ 200 K).

4.1.2 Conséquences sur les propriétés électroniques

D'après les mesures de rayons X [8], le gel de groupements éthyles se fait de manière ordonnée en configuration éclipse dans les sels κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl et κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br. En revanche dans le composé κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]I les liaisons $C_7 - C_8$ sont désordonnées à basse température (2 éclipsees pour une échelonnée). Certains auteurs [9] voient en cela l'explication de l'absence de supraconductivité pour κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]I mais cela reste très discutable.

Dans κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br le gel des groupements éthyles n'est cependant pas sans conséquences sur les propriétés du matériau. En effet Nogami et co-auteurs [47]

ont montré l'existence d'une transition structurale vers 200 K. D'après eux la maille est doublée dans la direction **c** à cause d'un léger déplacement des chaînes d'anions selon **a**. Ce déplacement serait dû à l'apparition de contraintes lors du gel des groupements éthyloxy. Un fait assez étonnant est que ce phénomène n'a été observé dans aucuns des autres composés κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I, κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, κ -(ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂] et même κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl très semblable structuralement.

En RMN sur le ¹³C nous avons observé un élargissement brutal de la raie vers 180 K (fig 4.2 et 4.3). Cet élargissement, observé également par De Soto [48] mais à une température plus basse (150 K), dépend fortement de la position de la raie. Pour l'orientation présentée sur la figure 4.2 (champ dans les plans conducteurs) on peut voir que la raie *c* qui se trouve à l'origine des déplacements de Knight¹ n'est pratiquement pas élargie et que plus on s'éloigne de cette position plus la raie est large².

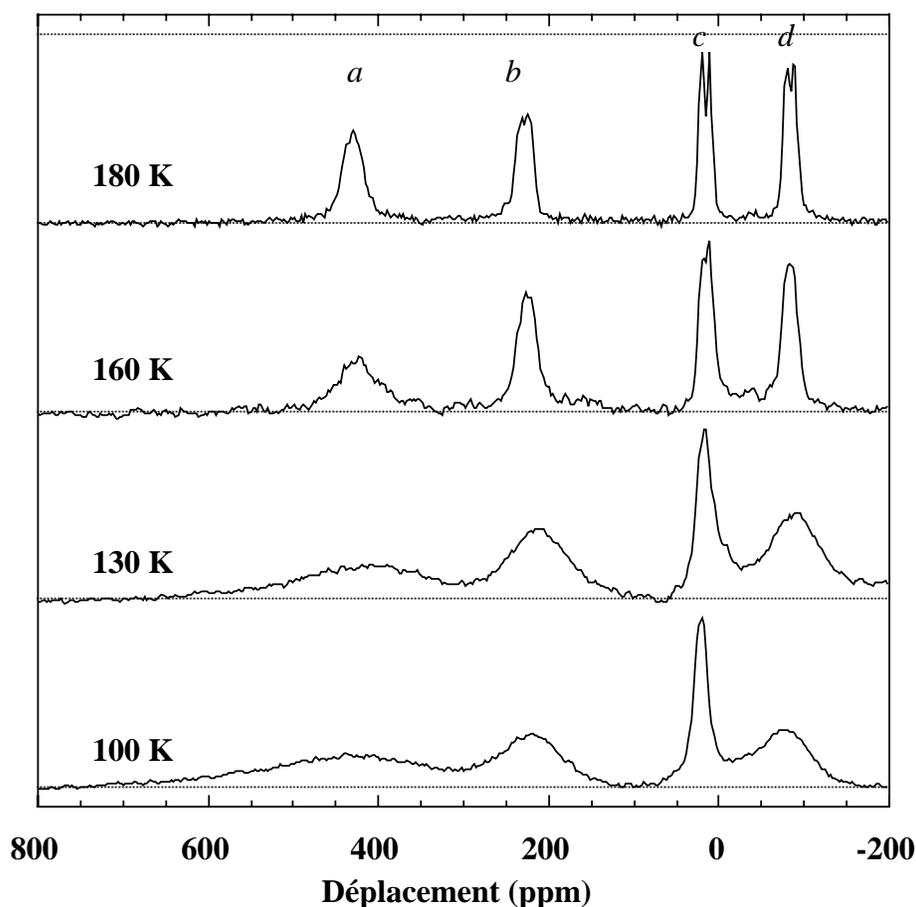


Figure 4.2: *Évolution en température des spectres (le champ est parallèle aux plans conducteurs).*

¹Nous l'avons choisi à la valeur du déplacement chimique isotrope de BEDT-TTF neutre.

²Cette remarque constitue en fait une des justifications de notre choix d'origine des déplacements de Knight.

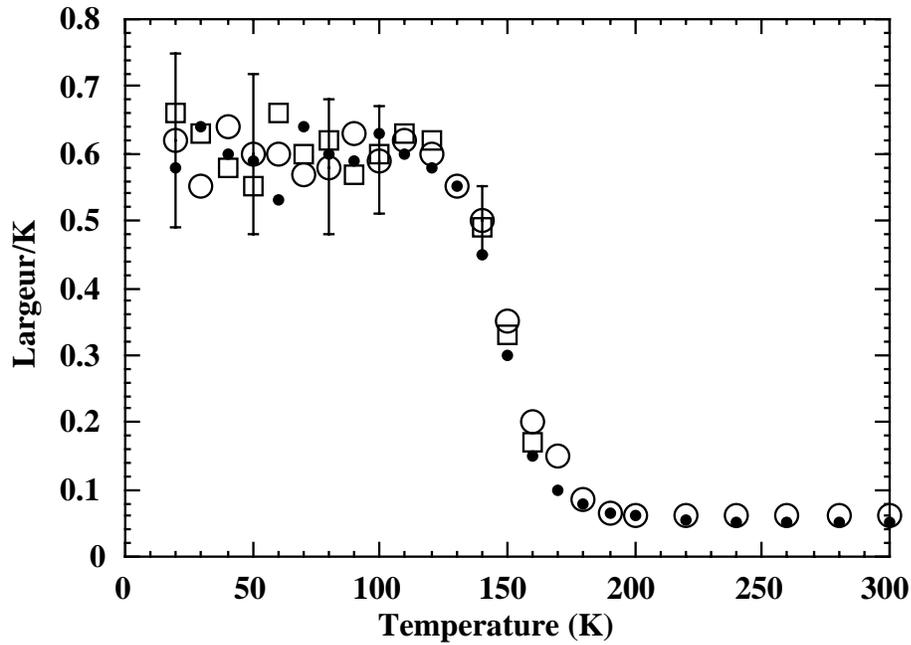


Figure 4.3: *Largueur de raie divisée par le déplacement de Knight pour les trois raies a, b, d des spectres de la figure précédente.*

Sur la figure 4.3 nous avons porté la variation en température de la largeur de raie divisée par le déplacement de Knight de la raie concernée et ce pour les trois raies *a*, *b* et *d* du spectre. On ne peut que constater la proportionnalité entre la largeur de raie et le Knight shift. Ceci constitue un argument pour dire qu'il apparaît une variation spatiale de densité de spins qui est incommensurable avec le réseau cristallin. Cette thèse est confirmée par les mesures de T_1 en différents points de la raie [48] qui montrent que le T_1 est plus court pour les grands déplacements. Ceci peut être interprété par le fait que l'élargissement est bien dû à une distribution de déplacements de Knight.

La correspondance en température avec la transition structurale observée par Nogami et l'élargissement de la raie RMN est assez troublante. Si les deux choses sont liées cela signifie que la transition structurale a des conséquences sur la répartition électronique et n'est pas totalement commensurable. Une étude de la largeur de raie RMN dans les composés κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl ou κ -(ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂] sera très intéressante pour confirmer le lien avec la transition structurale qui n'a pas lieu dans ces matériaux.

Concernant la modification des propriétés électroniques il faut rappeler qu'un tel élargissement a été observé par Vainrub [49] sur β_L -(ET)₂I₃ à partir de 200 K. Les auteurs proposent d'expliquer cela par l'existence d'une localisation faible d'Anderson due à l'apparition d'un potentiel électrostatique désordonné au moment du gel des groupes éthyles. Il faut noter que dans le cas de β_L -(ET)₂I₃ le désordre structural a été observé [50], ce qui n'est pas le cas dans κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. De plus ici nous n'avons aucuns effets décelables sur la relaxation ou sur le déplacement de Knight³.

³De Soto [48] prétend observer une légère cassure dans le déplacement de Knight à l'apparition

Pour finir on peut être tenté d'établir un lien entre cet élargissement et le comportement anormal de la résistivité. En effet la résistivité présente en général un minimum⁴ vers 200 K avant d'augmenter jusqu'à un maximum vers 90 K. Ce comportement étrange et encore mal compris est très sensible à l'application d'une pression hydrostatique [18]. En RMN l'élargissement est encore présent à 4 kbar ce qui nous permet de décorréler les deux effets.

4.2 Un système fortement corrélé

Les conducteurs organiques et particulièrement les conducteurs quasi-unidimensionnels sont connus pour être des systèmes de fermions fortement corrélés. Malgré une faible densité de porteurs (10^{20} cm^{-3}), la basse dimensionnalité de ces systèmes et l'étroitesse de la bande de conduction ($\simeq 0,5 \text{ eV}$) font que les interactions électroniques jouent un rôle non négligeable. Les composés bidimensionnels n'échappent pas à cette règle.

Par exemple, à partir des mesures d'oscillations de Shubnikov-DeHaas⁵ [51], on aboutit à une masse effective de l'électron trois à quatre fois supérieure à celle de l'électron libre, ce qui est en désaccord avec les calculs de structure de bande.

On peut prendre une deuxième exemple en estimant la susceptibilité de Pauli dans un modèle d'électrons libres :

$$\chi_0 = 2\mu_0\mu_B^2 \frac{\rho\mathcal{N}}{\mathcal{M}}n(E_F) \quad (4.2)$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro, \mathcal{M} la masse molaire, ρ la masse volumique, μ_B le magnéton de Bohr et $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. A partir des données structurales on peut donc calculer $n(E_F)$ et estimer cette susceptibilité. Les calculs de bande donnent :

$$n(E_F) = 1,9 \text{ e/eV/spin} \quad \text{soit} \quad \chi_0 = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ (SI)} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$$

Cette valeur faible par rapport à la valeur expérimentale [20], $\chi_{exp} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$, montre déjà que le modèle d'électrons libre n'est pas bon.

Pour s'affranchir de la détermination de la valeur absolue de la susceptibilité, qui est toujours assez délicate, il est intéressant de mesurer les variations de la susceptibilité par rapport à un paramètre et à les comparer aux variations de la densité d'états (ou de la largeur de bande). Dans notre cas nous avons pu mesurer le déplacement de Knight sur le ^{13}C en fonction de la pression et de la température.

Les mesures que je vais présenter ici ont été faites sur le spectre présenté sur la figure 4.4. L'orientation du cristal n'a pas été délibérément choisi ainsi mais dans la cellule de pression nous n'avions pas la possibilité de la modifier. Il s'est avéré que

de l'élargissement mais c'est dans la limite du bruit expérimental.

⁴L'existence et la position de ce minimum dépendent en fait de l'échantillon et des conditions expérimentales [17].

⁵Ces mesures sont faites sur $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ car de telles oscillations n'ont pas été observées dans $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$.

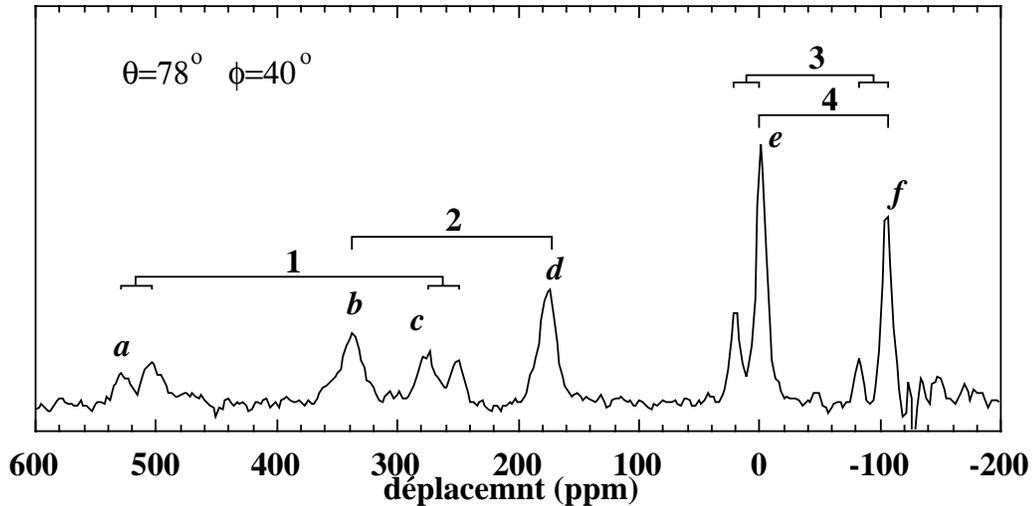


Figure 4.4: Spectre correspondant à l'orientation du cristal dans la cellule de pression.

dans cette orientation nous avons eu accès à beaucoup de raies correspondant aux carbones des différentes molécules. Nous avons mesuré la variation du déplacement de Knight en fonction de la pression et à température ambiante pour les six raies a , b , c , d , e et f . Les résultats sont présentés sur la figure 4.5.

La première remarque que nous pouvons faire est que la raie e ne bouge pas en pression et que les autres convergent vers elle. Ceci constitue une deuxième justification expérimentale du choix de l'origine du déplacement de Knight. Ensuite on peut voir que le déplacement diminue en valeur absolue quand la pression augmente. Ceci est normal puisque la pression augmente les intégrales de transfert en rapprochant les molécules et donc accroît la largeur de bande. La pression a donc pour effet de réduire la densité d'états et par conséquent le Knight shift. Ce qui est moins normal c'est l'amplitude de la variation. En effet à basse pression le déplacement de Knight diminue à un taux supérieur à 7%/kbar. Cette valeur ne correspond pas à la variation de la densité d'états dans de tels composés. En effet dans les conducteurs organiques unidimensionnels $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ou $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ la variation de $n(E_F)$ a été estimée à environ $-2\%/kbar$ [52]. Dans les composés bidimensionnels une étude structurale sous pression de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ conclue à un accroissement de la largeur de bande de 150 K/kbar ce qui correspond aussi à $\simeq 2\%/kbar$ [53].

Si l'on se place dans une simple théorie de Stoner pour prendre en compte l'effet des interactions électron-électron, on peut réécrire la susceptibilité :

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - Un(E_F)} = 2\mu_0\mu_B^2 \frac{\rho\mathcal{N}}{\mathcal{M}} \frac{n(E_F)}{1 - Un(E_F)} \quad (4.3)$$

où U quantifie l'interaction coulombienne sur le site. La susceptibilité est donc augmentée par les interactions et cette augmentation se répercute sur sa variation

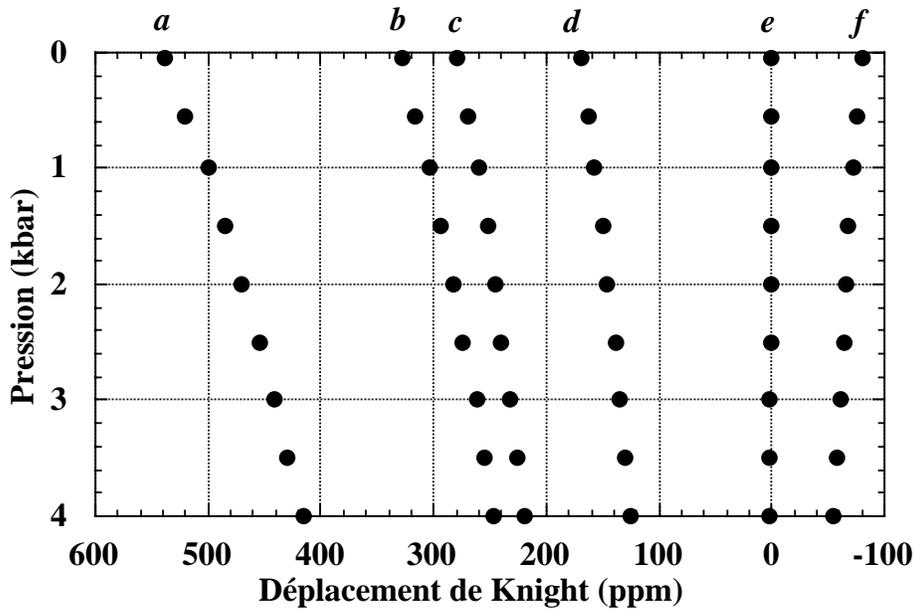


Figure 4.5: *Déplacement de Knight en fonction de la pression et à température ambiante.*

en pression puisque :

$$\frac{d(\ln \chi)}{dP} = \left(\frac{1}{1 - Un(E_F)} \right) \frac{d(\ln n(E_F))}{dP}$$

Pour expliquer nos résultats il nous faut prendre un facteur de Stoner de l'ordre de 3 :

$$\frac{1}{1 - Un(E_F)} \approx 3$$

En prenant $n(E_F) = 1,9 \text{ e}^-/\text{eV}$ on obtient $U \approx 0,35 \text{ eV}$. Cette valeur tout à fait comparable à la largeur de bande ($W \approx 0,6 \text{ eV}$) montre que les corrélations doivent jouer un rôle important dans ces composés. D'autre part cette valeur est cohérente avec celle obtenue pour les sels $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ [54] ($\frac{g_1}{\pi v_F} \sim 0,7$).

4.3 Proximité d'une phase magnétique

4.3.1 Y-a-t'il une loi de Korringa ?

C'est une des premières questions que l'on se pose lorsque l'on fait de la RMN sur un système métallique. Le calcul de la relaxation nucléaire induite par un électron libre via le champ hyperfin de contact (isotrope) donne la relation de Korringa bien

connue :

$$T_1 T K^2 = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} = 4,15 \cdot 10^{-6} \text{ s.K} \quad (4.4)$$

où T_1 est le temps de relaxation spin réseau, T est la température, K est le déplacement de Knight, et la valeur numérique est donnée pour un noyau de ^{13}C .

Évidemment dans notre cas le problème n'est pas aussi simple puisque le champ hyperfin n'est pas uniquement un champ de contact et qu'en particulier le tenseur de déplacement de Knight est très anisotrope. En notant $(K^2)_\perp = K_{xx}^2 + K_{xy}^2 + K_{xz}^2 + K_{yy}^2 + K_{yx}^2 + K_{yz}^2$ on peut estimer pour notre système (eq.D.8 et §3.4) :

$$T_1 T (K^2)_\perp \approx 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s.K}$$

Ceci donne un rapport de Korringa \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \frac{T_1 T (K^2)_\perp}{\left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B}} \approx 0,29$$

Cette valeur de \mathcal{K} inférieure à l'unité signifie que le système relaxe plus vite que prévu. De plus, la prise en compte des effets d'interactions électron-électron dans la formule 4.4 conduit à des temps de relaxation plus longs [36](p.157). Ceci suggère qu'il existe des contributions qui ne sont pas prises en compte dans ce modèle comme par exemple des corrélations de spins à un vecteur d'onde non nul. Nous verrons dans le prochain paragraphe que cet exemple n'est pas pris au hasard puisque il existe effectivement des fluctuations antiferromagnétiques qui vont dominer la relaxation vers 50 K.

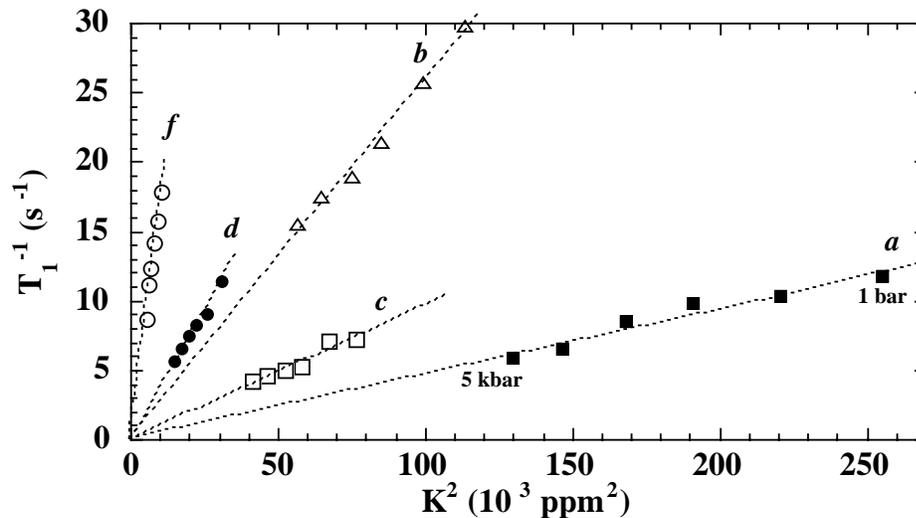


Figure 4.6: Taux de relaxation en fonction du carré de la position de chaque raie. On voit que la relation est linéaire (loi de Korringa) sur le domaine de pression (0-5 kbar)

A température ambiante, malgré la faible valeur de \mathcal{K} , la relation de Korringa $T_1 T K^2 = C^{te}$ semble toutefois décrire convenablement le comportement du système.

J'entends par là que le déplacement Knight et la relaxation nucléaire semblent être régis par les variations de la densité d'états. Sur la figure 4.6 nous avons porté le taux de relaxation des cinq raies a , b , c , d , f en fonction du carré de leur déplacement de Knight pour différentes valeurs de la pression. On peut y voir qu'il y a linéarité entre les deux grandeurs ce qui signifie que s'il existe une contribution à vecteur d'onde non nul elle varie sous pression de la même manière que la contribution uniforme. Il est clair que ceci n'est plus le cas vers 50 K (voir §4.3.2).

4.3.2 Fluctuations antiferromagnétiques.

La figure 4.7 présente les variations de $(T_1T)^{-1}$ pour le proton et le ^{13}C .

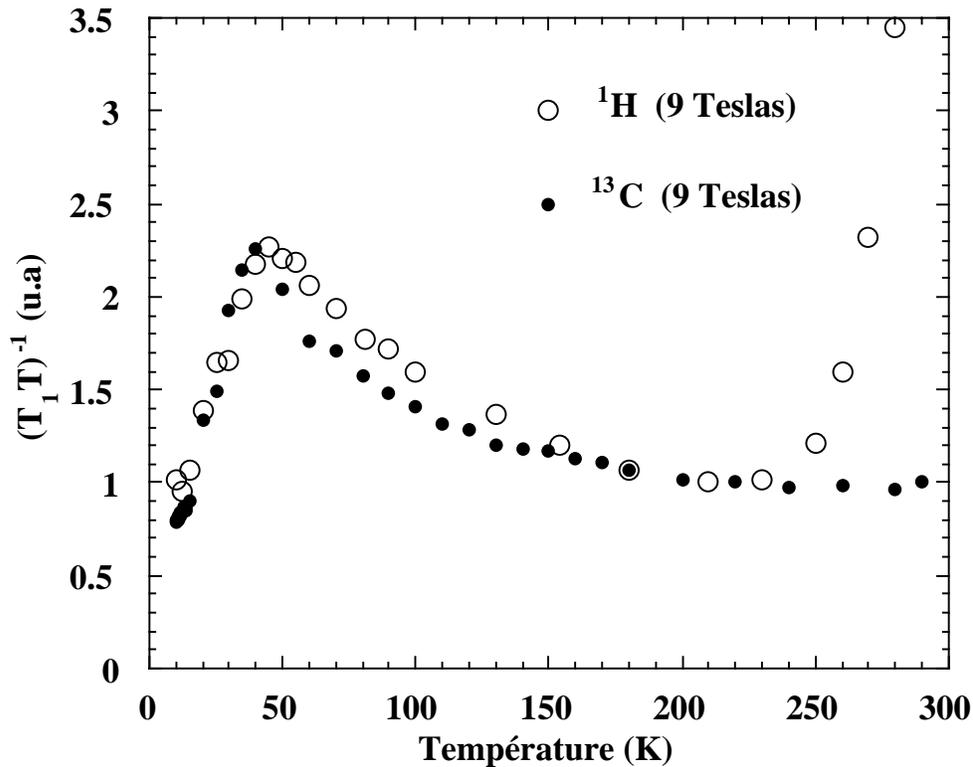


Figure 4.7: Taux de relaxation divisé par la température en fonction de la température pour le proton et le carbone. Le fait marquant est l'existence d'un pic vers 50 K.

On peut voir dans les deux cas que lorsque l'on baisse la température on quitte un régime que l'on peut qualifier de Korringa ($T_1T \propto K^2 \simeq C^{te}$) pour atteindre un maximum de relaxation vers 50 K. En dessous de 50 K $(T_1T)^{-1}$ décroît pour retrouver au moment de la transition supraconductrice des valeurs comparables à celle de 300 K. Ces résultats ont été confirmés par différents groupes [55, 20, 48] et un tel comportement est présent aussi dans le composé $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ [20].

Parallèlement nous avons mesuré le déplacement de Knight (fig. 4.8). Après une décroissance lente dont on peut rendre compte avec la contraction thermique, le

déplacement de Knight amorce une chute plus brutale en dessous de 50 K en accord avec les mesures de RPE [21]. De plus, il faut noter que cette température de 50 K qui est bien au dessus de la température critique correspond aussi à un changement de régime de la résistivité (pic de dR/dt [18] et fig. 1.6).

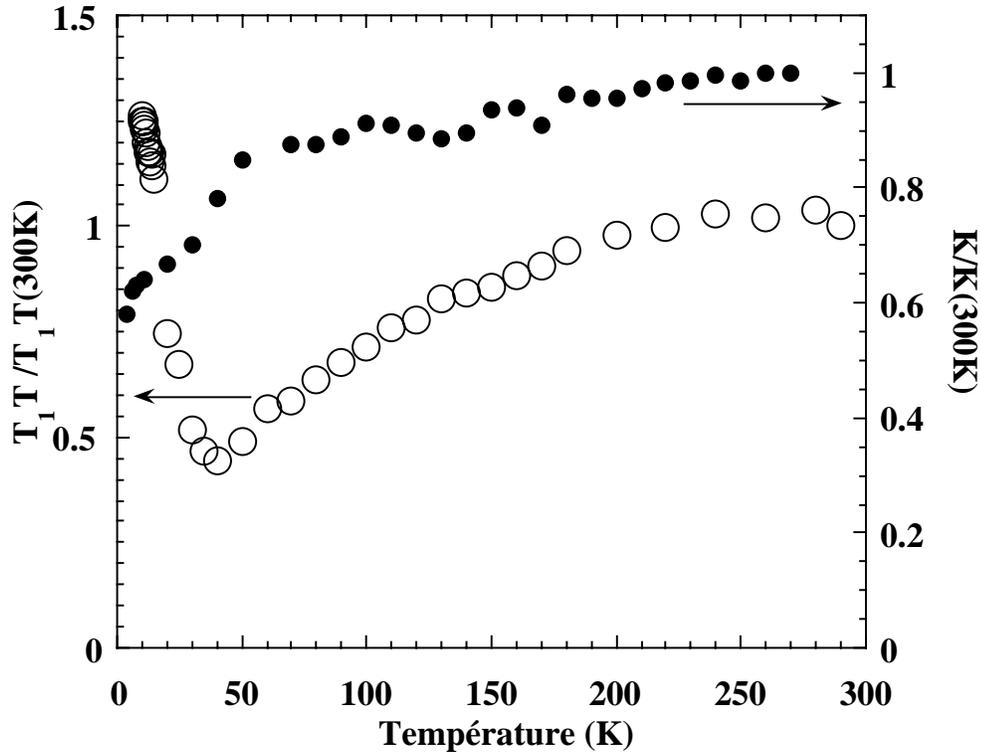


Figure 4.8: Temps de relaxation multiplié par la température (\circ) et déplacement de Knight (\bullet).

La comparaison avec les cuprates supraconducteurs sous-dopés tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ est intéressante (voir par exemple [56]). En effet dans ces composés la RMN du ^{63}Cu présente des caractéristiques similaires avec un maximum de $(T_1T)^{-1}$ et l'ouverture d'un pseudo-gap autour de 100 K. Ce qui est remarquable dans le cas des cuprates c'est l'absence de tels effets sur l'oxygène ou l'Yttrium. Pour expliquer ces résultats les physiciens sont arrivés à un consensus sur l'existence de fluctuations antiferromagnétiques à un vecteur d'onde $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. La différence de comportement observé en RMN du cuivre et de l'oxygène est expliquée par une différence importante dans le facteur de forme [57]. En effet on peut écrire le taux de relaxation :

$$\frac{1}{T_1T} \propto \frac{1}{\omega_N} \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \chi''(\vec{q}, \omega_N) \quad (4.5)$$

où $A(\vec{q})$ est le facteur de forme c'est à dire la transformée de Fourier du champ hyperfin. Il se trouve que, compte tenu de la symétrie des plans CuO_2 , le facteur de forme pour le cuivre est piqué sur le vecteur $\vec{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ alors qu'il est piqué sur le vecteur $\vec{q} = \vec{0}$ pour l'oxygène. Ceci explique que l'effet des fluctuations

antiferromagnétiques sur la relaxation soit coupé sur l'oxygène. Dans notre cas la situation est assez différente. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le champ hyperfin était dû à des interactions à l'échelle des premiers voisins du noyau considéré. Ces distances sont donc petites en comparaison de la maille cristalline ($\simeq 2\text{\AA}$ comparé à $\simeq 10\text{\AA}$). A partir de cela on peut raisonnablement penser que $A(\vec{q})$ variera peu sur la première zone Brillouin⁶. Ainsi nous n'avons pas de sélection en vecteur d'onde pour la contribution à la relaxation.

En se basant sur la forme de la surface de Fermi (fig. 1.5) il est tentant d'utiliser ses propriétés d'emboîtement (nesting) pour expliquer un tel phénomène. En effet il est connu dans les conducteurs unidimensionnels que le nesting de la surface de Fermi au vecteur d'onde $2k_F$ conduit à une transition du gaz d'électron vers un état onde de densité de spins caractérisée par la divergence de la fonction de réponse :

$$\chi_0(\vec{q}, \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\omega + i\eta}$$

Même dans le cas d'un nesting partiel à un vecteur d'onde \vec{Q} il a été montré que χ'_0 est amplifiée au vecteur \vec{Q} [58]. Ceci permet, toujours dans le cadre d'un modèle RPA, d'expliquer la forte contribution des fluctuations au vecteur \vec{Q} qui peut s'écrire :

$$\frac{\chi''(\vec{q}, \omega_N)}{\omega_N} = \frac{1}{(1 - U\chi'_0(\vec{q}, \omega_N))^2} \frac{\chi''_0(\vec{q}, \omega_N)}{\omega_N}$$

Dans le cadre de ce modèle Charfi-Kaddour et co-auteurs [59, 60] on montré que pour le vecteur d'onde de nesting $(T_1T)^{-1}$ présente bien un maximum en température. Ce maximum est en outre d'autant plus important que le nesting est bon et que les corrélations sont fortes. Cette étude développée dans le cadre des supraconducteurs à haute température ne prend en compte que les effets à $(\pi/a, \pi/a)$ mais a l'avantage de montrer clairement l'évolution du problème et notamment l'existence d'un pseudo-gap étroitement lié à la présence du maximum de relaxation.

D'autre part le calcul de la résistivité due à la diffusion des électrons par les fluctuations antiferromagnétiques montre l'existence d'un changement de régime lié au maximum de relaxation comme nous l'observons. Cet effet qui n'est pas observé dans les supraconducteurs à haute température critique est un argument en faveur des théories de couplage fort qui prédisent un découplage des degrés de liberté de charge et de spin avec l'ouverture d'un gap de spin au dessus de la transition supraconductrice. Dans notre cas, la corrélation entre la résistivité et la relaxation est nette et sera confirmée par l'évolution sous pression.

Pour finir il faut souligner que l'absence de résultats de diffraction de neutrons sur ces composés est cruelle puisque nous n'avons aucune information sur le spectre en énergie ainsi que sur le vecteur d'onde de ces fluctuations. En particulier il nous est impossible de savoir si le pseudo-gap observé sur la susceptibilité uniforme existe aussi pour le vecteur d'onde des fluctuations.

⁶Ceci semble confirmé par le fait que la relaxation du proton se comporte de la même manière alors que les champs hyperfins concernés n'ont à priori rien à voir.

4.3.3 Effet de la pression

L'évolution sous pression de ces effets est intéressante. Sur la figure 4.9 on peut voir que le pic de relaxation est fortement réduit lorsque l'on applique une pression hydrostatique. En outre le pic semble se déplacer vers les hautes températures avec la pression⁷. A 4 kbar il a disparu et l'on a un régime métallique traditionnel.

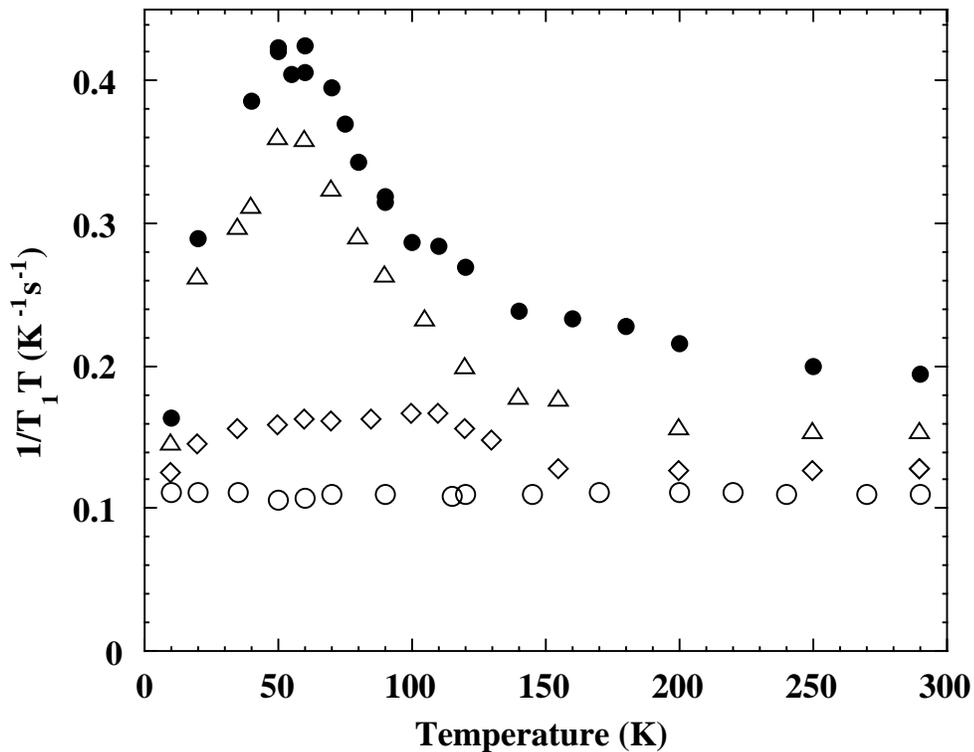


Figure 4.9: Évolution sous pression du taux de relaxation divisé par la température. 1 bar (●), 1,5 kbar (△), 3 kbar (◇) et 4 kbar (○).

Les variations du déplacement de Knight sont présentées sur la figure 4.10 pour 1 bar et 4 kbar. On peut remarquer que la tendance est la même que pour la relaxation puisque la cassure vers 50 K a disparu laissant place à une décroissance lente et uniforme du déplacement de Knight. Il est cependant à noter que la décroissance est plus importante à 4 kbar qu'à 1 bar ce qui est difficile à comprendre puisque l'importance des corrélations diminue sous pression. Il se peut que la pression ne reste pas constante où ne soit pas vraiment hydrostatique une fois que l'isopentane est gelé. Une autre possibilité serait que l'ouverture du pseudo-gap soit repoussée à plus haute température.

Quelle que soit l'origine des fluctuations (corrélations avec ou sans effets de nesting) cette évolution n'est pas choquante puisque la pression réduit le rôle des interactions électroniques. L'évolution des propriétés de nesting de la surface de Fermi n'est pas connue mais une dégradation de celles-ci irait dans le sens des observations. En outre

⁷Ceci reste à confirmer avec des mesures plus fines en pression gaz

ce comportement est en parfait accord avec celui de la résistivité qui montre que le système évolue vers un métal plus conventionnel [18].

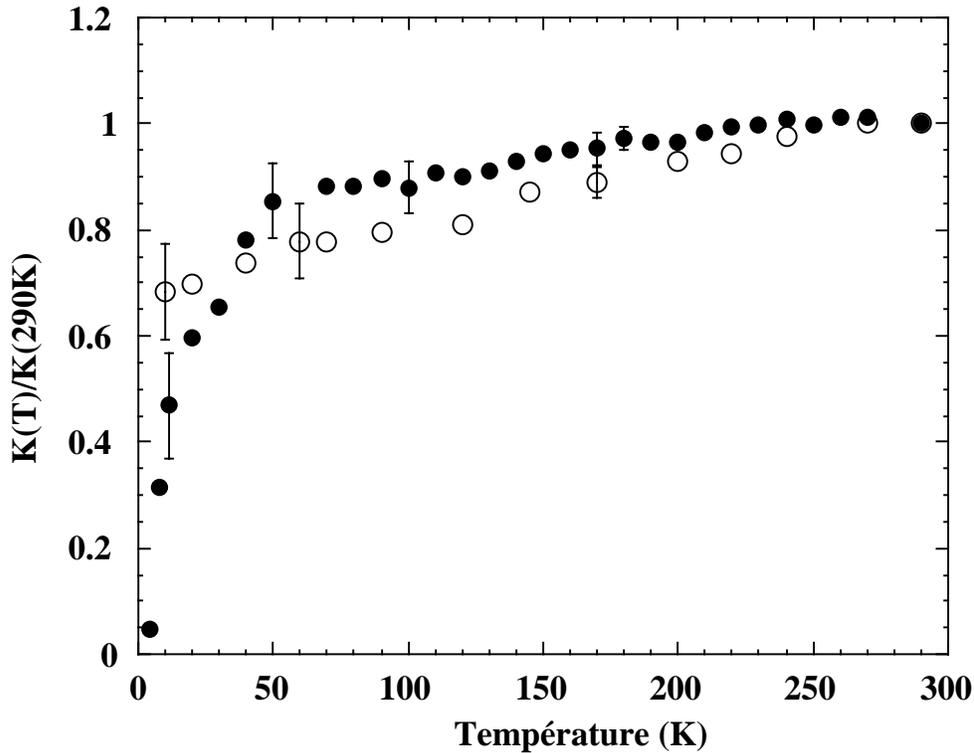


Figure 4.10: Déplacement de Knight en fonction de la température à 1 bar (●) et 4 kbar (○).

4.4 Diagramme de phases (Pression,Température)

4.4.1 Diagramme de phases

Dans cette partie je propose de rassembler les propriétés essentielles des sels κ -(ET)₂CuX pour constituer un diagramme de phases unifié à l'image de ce qui a été fait pour les sels de Bechgaard. Pour cela on peut classer les différents composés par ordre décroissant de l'importance des corrélations électroniques à pression ambiante : κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, κ -(ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂], κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I.

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl Ce composé n'est pas supraconducteur à pression ambiante.

En revanche il présente une transition magnétique vers un état antiferromagnétique. La température de transition à tout d'abord été évaluée à 40 K [61] mais

un pic de fluctuations critiques à été observé par RMN vers 27 K [62, 41]. De plus la RMN du proton a confirmé que l'état était antiferromagnétique. D'après les auteurs [62] le vecteur d'onde serait commensurable avec le réseau ce qui met en défaut les hypothèses de transition assistée par le nesting de la surface de fermi⁸. De plus le moment magnétique caractéristique de l'ordre est estimé⁹ être compris entre 0,4 et 1 μ_B /spin, ce qui est énorme comparé à ce qui est mesuré pour des ondes de densité de spins classiques (0,1 μ_B /spin).

Lorsque l'on applique une pression la phase magnétique cède très vite sa place à une phase supraconductrice ($T_c = 13,5$ K pour $P = 300$ bar). La température critique diminue alors avec la pression ($\sim 2 - 3$ K/kbar). Au voisinage de la pression critique il existe des effets de réentrance de la phase supraconductrice encore mal compris [63].

κ -(**ET**)₂Cu[N(CN)₂]Br Ce composé qui ne diffère du précédent que par la substitution du chlore par du brome possède des propriétés équivalentes avec un décalage de pression de l'ordre du kbar. Ainsi il est supraconducteur à pression ambiante avec une température critique de 11,6 K. Comme nous l'avons vu précédemment le souvenir de la phase magnétique se manifeste au dessus de la transition supraconductrice par des fluctuations affectant la relaxation nucléaire. Sous pression la température de transition décroît comme dans κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

κ -(**ET**)₂Cu(CN)[N(CN)₂] Bien que différent du point de vue structural (monoclinique) ce composé est très proche de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. Avec une température critique de 11,2 K à pression ambiante ce composé a la particularité de ne pas présenter d'anomalie (bosse) de résistivité à 100 K. En revanche comme dans le cas des autres composés il existe un changement de régime vers 50 K à pression ambiante qui s'atténue sous pression [19]. Il n'y a pas de raisons que ce composé ne présente pas les mêmes caractéristiques de relaxation nucléaire.

κ -(**ET**)₂Cu(NCS)₂ Avec une transition supraconductrice de l'ordre de 10 K à pression ambiante ce composé présente des propriétés très voisines de celles de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br tant du point de vue des mesures de transport que de celui des mesures de RMN. Une différence troublante est l'observation d'oscillations de Shubnikov-DeHaas qui confirment les calculs de surface de Fermi, ce qui n'est pas le cas dans κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br.

κ -(**ET**)₂Cu[N(CN)₂]I Ce composé n'est pas supraconducteur. On peut penser qu'étant donnée la grande taille de l'iode il est repoussé vers les hautes pressions du diagramme au delà de l'existence de la supraconductivité.

A partir de toutes ces données on peut établir un diagramme de phases. Ce diagramme est présenté sur la figure 4.11. Je n'ai volontairement sélectionné que

⁸On peut se rendre compte sur la figure 1.5 que les vecteurs de nesting envisageables ne sont pas commensurables.

⁹Une telle estimation est plutôt délicate car elle passe par l'évaluation du champ hyperfin sur le proton.

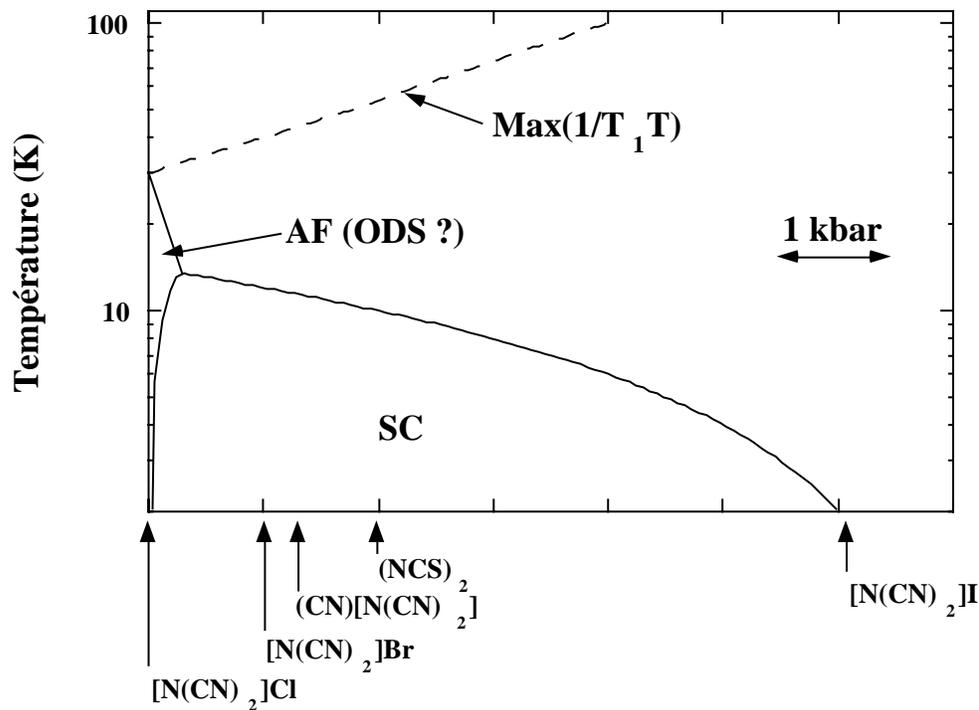


Figure 4.11: Diagramme de phases (pression, température) unifié pour les composés de la famille κ -(ET)₂CuX.

les propriétés qui semblent être communes à tous les composés. On peut résumer ce diagramme en une phase antiferromagnétique dans la partie basse pression (Onde de densité de spins où non ?). Cette phase antiferromagnétique laisse la place à une phase supraconductrice dont la température critique décroît immédiatement avec la pression. De plus pour mémoire j'ai porté la ligne correspondant aux maxima de $(T_1 T)^{-1}$ et dR/dT .

4.4.2 Comparaison avec les 1D et les SHT_c

Il est intéressant de faire quelques comparaisons avec d'une part les supraconducteurs organiques unidimensionnels qui présentent beaucoup de similitudes avec ces composés et d'autre part avec les cuprates supraconducteurs qui bien que très différents du point de vue microscopique sont aussi bidimensionnels et dans lesquels les liens entre magnétisme et supraconductivité semblent être importants.

Supraconducteurs 1D. Un diagramme de phases (Pression, Température) unifié pour les conducteurs organiques unidimensionnels a été établi (voir par exemple [45]). Ce diagramme montre que moyennant un décalage de pression les sels (TMTTF)₂X et (TMTSF)₂X se comportent de la même manière. La partie du diagramme qui nous intéresse est la partie haute pression où il existe un passage d'une phase onde de densité de spins vers une phase supraconductrice.

Dans cette région¹⁰, la relaxation nucléaire présente des caractéristiques tout à fait semblables à celles que nous venons de voir pour κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. Dans ces composés la température correspondant au maximum de $(T_1T)^{-1}$ est interprétée par un changement de dimensionnalité du problème. A haute température le problème est uni-dimensionnel car la température “efface” les écarts à la planéité de la surface de Fermi dus au couplage inter-chaîne. En dessous d’une température T_x , le problème devient bi ou tri-dimensionnel car les détails de la surface de Fermi ne sont plus négligeables devant la température. L’analogie directe à notre cas est tout de même délicate. En effet même si la surface de Fermi présente des aspects unidimensionnels le système est avant tout bidimensionnel. Ainsi le terme de crossover dimensionnel n’est pas adapté puisque on ne peut pas parler de comportement unidimensionnel à haute température. Enfin, et c’est peut-être le point le plus ennuyeux, la phase antiferromagnétique observée sur κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl à 1 bar semble être commensurable ce qui n’est pas le cas du vecteur de nesting des parties ouvertes de la surface de Fermi.

Cuprates supraconducteurs. Nous l’avons déjà vu, le comportement de la phase métallique de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br est assez similaire à celui de cuprates supraconducteurs sous-dopés tels que YBa₂Cu₃O_{6.6}. La comparaison des diagrammes de phases est cependant délicate puisque dans le cas des cuprates il est construit en fonction du taux de porteurs injectés dans les plans CuO₂ ce qui n’a pas directement le même effet que la pression. On peut pourtant dégager quelques tendances générales. Dans les deux cas le magnétisme et la supraconductivité semblent être intimement liés. Que l’on augmente le dopage pour les SHT_C où la pression pour les organiques, une phase antiferromagnétique cède la place à une phase supraconductrice. Dans la région sous-dopés ou basse pression, le magnétisme reste très présent avec des fluctuations de spin révélées par la relaxation nucléaire et l’ouverture d’un pseudo-gap de spin bien au dessus de la transition supraconductrice. Lorsque l’on augmente la pression ou que l’on passe dans la région sur-dopée les effets du magnétisme diminuent et le système se comporte de manière beaucoup plus classique. Pour finir il faut souligner une différence importante entre les deux systèmes. Dans les organiques, dès que la supraconductivité apparaît, sa température critique diminue avec la pression. Dans les cuprates la température critique augmente d’abord jusqu’à un dopage optimal révélant une certaine compétition entre magnétisme et supraconductivité.

4.5 Conclusions

Nous avons vu tout au long de ce chapitre que nous avons affaire à un système de fermions corrélés. Ces corrélations sont révélées tout d’abord par la forte variation du déplacement de Knight sous pression. Enfin la relaxation nucléaire ne

¹⁰(TMTSF)₂PF₆ autour de 8 kbar où (TMTSF)₂ClO₄ à 1 bar avec mise en ordre des anions

peut se comprendre que par l'émergence de fortes fluctuations antiferromagnétiques conduisant à un pic de $(T_1T)^{-1}$ vers 50 K. La nature de ces fluctuations est encore inconnue. La forme de la surface de Fermi permet d'envisager un effet d'emboîtement de ses parties ouvertes conduisant à une forte susceptibilité pour le vecteur d'emboîtement. Ce scénario est séduisant compte tenu de la similarité du diagramme de phases (Pression,Température) des composés κ -(ET)₂CuX et (TMTSF)₂X. En revanche l'observation d'une modulation commensurable dans la phase antiferromagnétique de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (ce qui n'est pas compatible avec le vecteur d'onde de nesting incommensurable) plaide en faveur d'un magnétisme localisé. Une étude approfondie du magnétisme dans κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl serait donc particulièrement intéressante.

Sous pression la disparition de l'antiferromagnétisme en faveur de la supraconductivité est une constante dans les systèmes organiques qu'ils soient unidimensionnels ou bidimensionnels. Le mécanisme de la supraconductivité est donc sans doute de même nature dans tous ces systèmes et le rôle de la dimensionnalité est important à comprendre. Enfin la comparaison avec les supraconducteurs à haute température critique est très instructive. En effet nous retrouvons des comportements très comparables dans des systèmes pourtant très différents d'un point de vue chimique. Ceci suggère une certaine universalité de la physique des systèmes d'électrons corrélés de basse dimensionnalité.

Chapitre 5

La phase supraconductrice : propriétés de la phase mixte

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br est un supraconducteur de type II. Ceci signifie que, comme la longueur de pénétration du champ, λ , est très supérieure à la longueur de cohérence supraconductrice, ξ , il existe une large gamme de champ au dessus du champ critique de Meissner, H_{c1} , dans laquelle le champ peut pénétrer dans le supraconducteur sans détruire complètement la supraconductivité. Le champ pénètre sous forme de lignes de flux détruisant localement la supraconductivité sur une distance ξ . Le champ est alors écranté par des tourbillons de courants supraconducteurs sur une distance λ . D'autre part κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br est un composé très anisotrope à caractère bidimensionnel. Ceci confère donc des propriétés tout à fait particulières à la phase mixte de ce supraconducteur.

L'objet de ce chapitre est de présenter ce que la RMN a pu apporter à la compréhension de cette phase. Avec les deux noyaux dont nous disposons, nous sommes capables de sonder cette phase à travers des phénomènes très différents. Le carbone qui se trouve au cœur des plans conducteurs sera très sensible aux phénomènes électroniques. En revanche les protons qui sont à la périphérie de la molécule BEDT-TTF pourront sonder les fluctuations de champ dues aux mouvements des vortex.

Je commencerai par présenter brièvement les différents modèles développés pour décrire les vortex dans un milieu anisotrope. Ensuite j'exposerai quelques aspects du diagramme de phase (Champ, Température) et notamment dans le cas très anisotrope. Les troisième et quatrième paragraphes seront consacrés à la RMN. J'aborderai d'abord les propriétés statiques et nous verrons que la relaxation du carbone nous permet d'évaluer la longueur de cohérence dans le plan et de mettre en évidence une transition de blocage des lignes de flux en champ parallèle. Au quatrième paragraphe nous verrons que la relaxation des protons permet de sonder la dynamique des vortex. J'envisagerai différents processus de relaxation pour expliquer les résultats expérimentaux.

5.1 La phase mixte en milieu anisotrope

5.1.1 Modèle de Ginzburg-Landau (GL)

Pour décrire la phase mixte d'un supraconducteur de type II, Ginzburg et Landau ont postulé l'existence d'un paramètre d'ordre supraconducteur complexe :

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi|(\vec{r}) \exp(i\phi(\vec{r}))$$

où en particulier $|\Psi|^2(\vec{r})$ représente la densité d'électrons supraconducteurs au point \vec{r} . On peut alors écrire l'énergie libre du système $\mathcal{F} = \mathcal{F}_s - \mathcal{F}_n$ sous champ :

$$\mathcal{F} = \int d^3\vec{r} \left[a(T) |\Psi|^2(\vec{r}) + \frac{b(T)}{2} |\Psi|^4(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \left| \left(i\vec{\nabla} + \frac{2e}{\hbar c} \vec{A} \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{\vec{b}^2}{8\pi} \right] \quad (5.1)$$

où $\vec{b} = (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})$ est le champ magnétique, e la charge de l'électron, m la masse effective et c la vitesse de la lumière.

La recherche de solutions uniformes pour ψ nous conduit à deux solutions. La première est nulle et caractérise l'état normal alors que la seconde, définie par $|\Psi_0|^2 = |a(T)|/b$, caractérise l'état supraconducteur. En définissant les deux longueurs

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2 b(T)}{8\pi e^2 |a(T)|}} \quad \xi = \hbar \sqrt{\frac{1}{2m |a(T)|}} \quad (5.2)$$

et en minimisant la fonctionnelle par rapport au deux variables Ψ^* et \vec{A} on aboutit aux deux équations :

$$\Psi(\vec{r}) - \frac{|\Psi|^2}{|\Psi_0|^2}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) + \xi^2 \left(\vec{\nabla} + \frac{2\pi i}{\Phi_0} \vec{A} \right)^2 \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (5.3)$$

$$\frac{|\Psi|^2}{|\Psi_0|^2}(\vec{r}) \vec{A} + \lambda^2 \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) + \frac{\phi_0}{2\pi} \frac{|\Psi|^2}{|\Psi_0|^2}(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi(\vec{r}) = 0 \quad (5.4)$$

λ caractérise la longueur sur laquelle le champ est écranté par des courants supraconducteurs. ξ est la longueur caractéristique de variation du paramètre d'ordre, c'est à dire la distance sur laquelle la supraconductivité va être détruite par la présence du champ. Le rapport $\kappa = \lambda/\xi$ entre ces deux valeurs va permettre de distinguer deux types de supraconducteurs. Pour $\kappa < 1$ la pénétration du champ dans le matériau implique la destruction complète de la supraconductivité. Nous avons alors un supraconducteur de type I. En revanche dans le cas $\kappa > 1$ (et c'est même le cas $\kappa \gg 1$ qui nous intéressera dorénavant) le champ peut pénétrer au dessus d'un premier champ critique H_{c1} sous forme de vortex. Un vortex est alors constitué d'un cœur de diamètre typique ξ dans lequel la supraconductivité est détruite. Au delà de ce cœur il existe des courants supraconducteurs qui écrantent le champ sur une

distance λ^1 . Chaque vortex est porteur d'un quantum de flux Φ_0 . Ceci permet de lier les deux champs critiques au deux longueurs caractéristiques. H_{c1} peut être défini comme le champ de création du premier vortex c'est à dire que le flux de H_{c1} canalisé par un vortex est égal à un quantum de flux. Le champ H_{c2} peut être vu comme le champ pour lequel les cœurs de vortex occupent tout le matériau. On obtient alors :

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa \quad H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (5.5)$$

5.1.2 Modèle 3D anisotrope

Ce modèle est directement adapté du modèle GL dans lequel on introduit l'anisotropie au niveau de la masse effective des particules. Ainsi on définit un tenseur de masse diagonal dans la base cristalline de composantes $(m_{ab}, m_{ab}, m_c)^2$ dans lequel on a négligé l'anisotropie dans le plan. On réécrit alors l'énergie libre du système sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = \int d^3\vec{r} & \left[a(T) |\Psi|^2(\vec{r}) + \frac{b(T)}{2} |\Psi|^4(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \left| \left(i\vec{\nabla}_{//} + \frac{2e}{\hbar c} \vec{A}_{//} \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 \right. \\ & \left. + \frac{\hbar^2}{2m_c} \left| \left(i\vec{\nabla}_z + \frac{2e}{\hbar c} \vec{A}_z \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{\vec{b}^2}{8\pi} \right] \end{aligned} \quad (5.6)$$

où $\vec{\nabla}_{//}$ et $\vec{A}_{//}$ représentent respectivement les composantes dans le plan du gradient et du potentiel vecteur. L'introduction de cette anisotropie va amener le système à réagir différemment pour les composantes du champ perpendiculaire et parallèle aux plans de meilleure conductivité. Suivant si le champ est perpendiculaire ou parallèle à l'axe \mathbf{c} on va donc distinguer les longueurs caractéristiques et donc les champs critiques. On peut définir :

$$\lambda_{ab} = \sqrt{\frac{m_{ab} c^2 b(T)}{8\pi e^2 |a(T)|}} \quad , \quad \xi_{ab} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_{ab} |a(T)|}} \quad , \quad \lambda_c = \Gamma \lambda_{ab} \quad , \quad \xi_c = \frac{1}{\Gamma} \xi_{ab} \quad (5.7)$$

$$\text{où } \Gamma = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \text{ est le paramètre d'anisotropie.}$$

On a aussi :

$$H_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad H_{c2//} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_c\xi_{ab}} = \Gamma H_{c2\perp} \quad (5.8)$$

¹Cette géométrie impose naturellement que λ soit supérieure à ξ .

²Comme cette physique a été développée essentiellement avec l'apparition des supraconducteurs à haute température critique je conserverai les notations utilisées dans la littérature. Ainsi l'axe \mathbf{c} sera l'axe perpendiculaire aux plans conducteurs. Nous essayerons de garder à l'esprit que c'est l'axe \mathbf{b} dans les composés orthorhombiques tel que κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br et l'axe \mathbf{a}^* dans les composés monocliniques tels que κ -(ET)₂Cu(NCS)₂.

En champ perpendiculaire, tout se passe comme si l'on avait un matériau isotrope avec des longueurs caractéristiques ξ_{ab} et λ_{ab} . En champ parallèle la situation est différente. Le cœur des vortex a une section elliptique d'axes, ξ_{ab} le long des plans, et ξ_c en traversant les plans. Le long des plans le champ est atténué sur longueur λ_c car les courants d'écrantage sont plus faibles puisque il doivent traverser les plans.

Dans le cas d'un champ faisant un angle θ avec l'axe \mathbf{c} du cristal les cœurs de vortex restent elliptiques avec un grand axe ξ_{ab} mais avec un petit axe $\xi(\theta)$:

$$\xi(\theta) = \xi_{ab} \sqrt{\cos^2 \theta + \Gamma^{-2} \sin^2 \theta} = \varepsilon(\theta) \xi_{ab} \quad (5.9)$$

On en déduit aussi :

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2\perp}}{\varepsilon(\theta)} \quad (5.10)$$

Ce modèle a évidemment des limitations. En particulier dans cette description tridimensionnelle il convient que le paramètre d'ordre ne varie pas beaucoup à l'échelle de la maille. Dans le cas qui nous intéresse il faudra donc que ξ_c reste supérieure à la distance inter-plans, d . Dans le cas contraire on est obligé de prendre en compte le caractère bidimensionnel du paramètre d'ordre. C'est la raison d'être du modèle de Lawrence et Doniach.

5.1.3 Modèle de Lawrence-Doniach

Le principe du modèle est de considérer une succession de plans supraconducteurs constituant un empilement de jonctions Josephson. Dans un plan n on définit un paramètre d'ordre $\Psi_n(\vec{\rho})$ bidimensionnel. Lawrence et Doniach ont alors proposé [66, 67] de décrire le système par la fonctionnelle :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & d \sum_n \int d^2 \vec{\rho} \left[a(T) |\Psi_n|^2(\vec{\rho}) + \frac{b(T)}{2} |\Psi_n|^4(\vec{\rho}) + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \left| \left(i \vec{\nabla}_{//} + \frac{2e}{\hbar c} \vec{A}_{//} \right) \Psi_n(\vec{\rho}) \right|^2 \right. \\ & \left. + \frac{\hbar^2}{2m_c d^2} \left| \Psi_{n+1}(\vec{\rho}) - \Psi_n(\vec{\rho}) \exp \left(\frac{2\pi i}{\Phi_0} \int_{nd}^{(n+1)d} \vec{A}_z d\vec{z} \right) \right|^2 \right] + \int d^3 \vec{r} \frac{\vec{b}^2}{8\pi} \quad (5.11) \end{aligned}$$

où $\vec{r} = (\vec{\rho}, z)$, d est la distance inter-plans. On retrouve sur la première ligne la fonctionnelle de GL à deux dimensions alors que le premier terme de la deuxième ligne décrit un empilement de jonctions de type supra-isolant-supra. Il est important de remarquer que si l'on annule le terme de couplage Josephson le problème ne se réduit pas à un cas purement 2D puisque le couplage électromagnétique reste par nature tridimensionnel. On retrouve par contre un modèle 3D anisotrope avec une anisotropie infinie. Outre les vortex bidimensionnels dont les cœurs (galettes ou pancakes) ont un diamètre caractéristique ξ_{ab} il apparaît dans ce modèle un nouvel objet appelé vortex Josephson. Un tel objet a été complètement décrit en champ parallèle en minimisant la fonctionnelle par rapport à la phase du paramètre d'ordre et en gardant son module uniforme. L'équation à laquelle on aboutit [68] est non linéaire et discrète. Il en découle une nouvelle longueur caractéristique $\lambda_J = \Gamma d$. Le cœur du vortex Josephson

(ou noyau Josephson, ou cœur de phase) s'étend sur une distance λ_J le long des plans et d perpendiculairement. Au delà de ce cœur la différence des phases entre deux plans successifs varie peu et on peut décrire la décroissance du champ par un modèle classique. Ainsi les longueurs de pénétration λ_c et λ_{ab} restent d'actualité (si toutefois λ_J leur est inférieure). Par ailleurs, il a été montré que la présence d'un tel vortex entre deux plans ne perturbe pratiquement pas le module du paramètre d'ordre dans les plans [69]. Autrement dit malgré la présence d'un champ parallèle aux plans la densité de particules supraconductrices reste uniforme.

Lorsque l'on fait varier l'angle θ que fait le champ par rapport à la direction perpendiculaire aux plans la structure des lignes de flux va évoluer. Lorsque $\tan\theta < \xi_{ab}/d$ les cœurs normaux des vortex bidimensionnels de deux plans successifs se recouvrent. Les courants d'écrantage sont principalement des courants supraconducteurs dans les plans et la distinction avec un modèle 3D anisotrope est inutile (au moins dans une description statique). Lorsque $\xi_{ab}/d < \tan\theta < \lambda_J/d = \Gamma$ les courants intra-plan ne sont plus suffisants pour écranter complètement le champ et il apparaît des courants Josephson. Cependant la distance entre deux vortex 2D est insuffisante pour qu'un vortex Josephson puisse se développer complètement. Enfin si $\tan\theta > \lambda_J/d = \Gamma$ deux vortex 2D sont liés par des vortex Josephson entre les plans donnant à la ligne de flux une forme d'escalier.

Pour terminer ce paragraphe je voudrais souligner une différence fondamentale entre ce modèle et le modèle 3D anisotrope qui va nous intéresser tout particulièrement et qui est l'existence d'une transition de verrouillage ("lock-in") des lignes de flux en champ pratiquement parallèle. En effet il a été montré [70] que le système pouvait gagner de l'énergie à maintenir l'aimantation parallèle aux plans malgré l'inclinaison du champ. Le système compense alors l'énergie magnétique qu'il perd à cause de l'angle entre l'aimantation et le champ (fort couple) par celle qu'il gagne en ne perturbant pas la supraconductivité dans les plans. La conséquence de cela est l'existence d'une plage angulaire, certes très faible mais finie, dans laquelle la supraconductivité n'est pas perturbée malgré la présence d'un champ.

5.2 Les vortex en société

Cette section est destinée à donner quelques éléments sur le diagramme de phase en champ perpendiculaire d'un supraconducteur de type II fortement anisotrope.

A température nulle on peut décrire le système de façon idéale avec des cœurs de vortex alignés le long du champ ce qui donne un sens au terme de ligne de flux. Dans les directions perpendiculaires les lignes sont arrangées en réseau et finalement le système peut être décrit par un modèle tridimensionnel.

On peut alors imaginer deux effets conduisant à la modification de ce système. Le premier est la perte de l'ordre de translation dans les plans que l'on peut qualifier de fusion du réseau de vortex. Le deuxième est la destruction de l'ordre supraconducteur le long du champ conduisant à un découplage des plans avec la disparition de la notion de ligne de flux.

5.2.1 Découplage 3D-2D

La transition de découplage n'apparaîtra en premier que si les fluctuations thermiques ont tendance à détruire en priorité l'ordre supraconducteur dans la direction du champ. Pour cela il faut que les interactions entre les "galettes" soient beaucoup plus faibles dans la direction du champ que dans les plans. En comparant les coefficients élastiques de torsion c_{44} et de cisaillement c_{66} qui mesurent respectivement ces interactions on définit un champ de "crossover" B_{2D} :

$$B_{2D} \simeq \pi \frac{\Phi_0}{\lambda_J^2} \ln \frac{\lambda_J}{\xi}$$

Ce champ qui correspond au moment où la distance moyenne entre deux vortex est de l'ordre de λ_J marque un changement de régime d'une région bas champs dans laquelle le caractère bidimensionnel (discret) des lignes de flux peut être ignoré vers une région hauts champs où les plans sont faiblement couplés entre eux.

Lorsque le champ appliqué est supérieur à B_{2D} la température aura donc pour effet de découpler les différents plans avant de détruire l'ordre de translation. Il n'est pas encore très clair aujourd'hui si ce découplage est une véritable transition de phase mais toujours est-il que lorsque la température augmente on passe d'un cristal tridimensionnel de lignes vers une phase constituée de plans indépendants dans lesquels les "galettes" sont arrangées en réseau.

Pour un champ inférieur à B_{2D} la notion de découplage existe aussi mais elle intervient alors que le réseau à déjà fondu. Elle correspond alors à une évaporation des lignes de flux (annulation de c_{44}).

5.2.2 Transition liquide-solide

Considérons maintenant la transition de fusion du réseau c'est à dire la perte de l'ordre de translation dans le plan perpendiculaire au champ. Comme nous venons de le voir nous devons envisager deux cas suivant la position du champ par rapport à B_{2D} .

Pour un champ inférieur à B_{2D} nous avons un système tridimensionnel et nous pouvons estimer la température de fusion par un simple critère de Lindemann. Celui-ci consiste à dire que le réseau fond lorsque le déplacement moyen d'un vortex dû aux fluctuations thermiques atteint une certaine fraction du paramètre de maille du réseau. Sachant que

$$\langle u^2 \rangle \propto k_B T \sqrt{B} \quad \text{et que} \quad a \propto \frac{1}{\sqrt{B}}$$

on obtient en première approximation une ligne de fusion $B_m(T)$:

$$B_m(T) \propto T^{-2}$$

Dans le cas où le champ est supérieur à B_{2D} la situation est très différente car le découplage s'est déjà produit et on s'intéresse à un système à caractère bidimensionnel.

Il existe alors une transition de type Kosterlitz-Thouless dont la température est indépendante du champ si l'on néglige le couplage Josephson :

$$T_m^{2D} = \frac{d}{8\sqrt{3}\pi} \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2$$

La prise en compte du couplage Josephson aura pour effet de stabiliser la phase solide par restauration du caractère tridimensionnel du système ce qui conduit à une augmentation de la température de transition d'autant plus importante que l'on se rapproche de B_{2D} .

5.2.3 Diagramme de phases

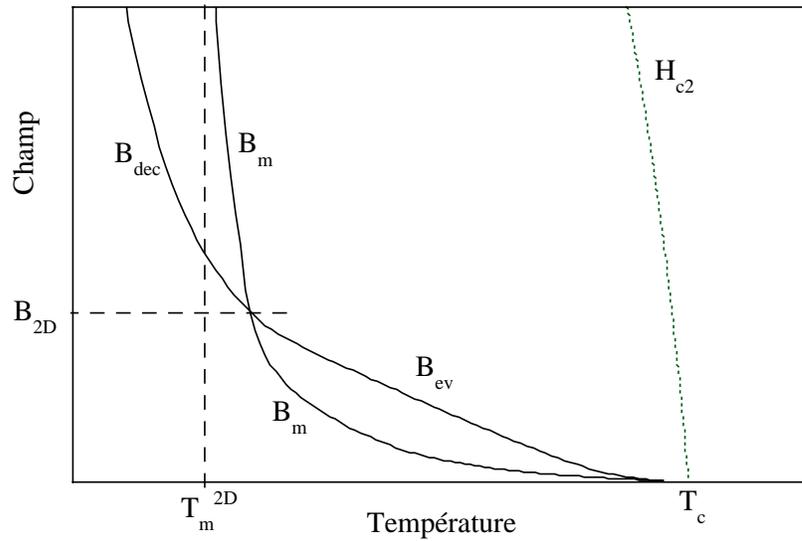


Figure 5.1: *Diagramme de phases de la phase mixte d'un supraconducteur fortement anisotrope.*

Ces différents aspects sont regroupés dans un diagramme de phases présenté sur la figure 5.1. A basses températures nous avons une phase solide tridimensionnelle alors qu'à hautes températures le comportement est celui d'un liquide de points (vortex 2D). Il y a deux scénarios différents pour passer d'une phase à l'autre. A bas champ le système commence par fondre ($c_{66} = 0$) en un liquide de lignes à $B_m(T)$. Ensuite ces lignes s'évaporent à B_{ev} ($c_{44} = 0$). A fort champ le découplage apparaît d'abord (B_{dec}) et la fusion du réseau dans les plans n'intervient qu'après ($B_m(T)$).

Dans notre cas on peut estimer les deux grandeurs caractéristiques :

$$B_{2D} \simeq 5 T \quad \text{et} \quad T_m^{2D} \simeq 2 K$$

Il faut noter que B_{2D} dépend dramatiquement de la valeur du coefficient d'anisotropie que nous avons pris à 30. L'estimation avec une valeur de 100 conduit à un champ de "crossover" dix fois plus faible.

5.3 Propriétés statiques : RMN du ^{13}C

5.3.1 Élargissement du spectre RMN

A priori, l'observation du spectre RMN nous renseigne directement sur la distribution spatiale du champ dans le matériau. En particulier l'inhomogénéité du champ dans la phase mixte doit donner lieu à un élargissement du spectre. En théorie il est même possible de caractériser le réseau d'Abrikosov par la forme particulière que prend le spectre³. En pratique la situation est loin d'être idéale et je propose de passer en revue les différents problèmes spécifiques à notre système.

- Tout d'abord il faut rappeler que l'amplitude maximale des variations du champ est limitée à la valeur de H_{c1} qui est très faible dans notre cas ($H_{c1\perp} < 30 \text{ Gauss}$).
- Deuxièmement pour observer un élargissement se rapprochant de H_{c1} il faut que le paramètre de maille, a , du réseau de vortex soit supérieur à la longueur de pénétration du champ. Compte tenu de la grande valeur de λ , cette condition n'est obtenue que pour de très bas champs ce qui ne facilite pas la RMN⁴.
- Sur le proton le spectre a une largeur naturelle d'origine dipolaire d'environ 70 kHz ce qui correspond à une inhomogénéité de champ de l'ordre de 20 Gauss. Un élargissement supplémentaire sera donc difficile à observer avant qu'il atteigne une telle valeur.
- Sur le carbone la largeur dipolaire est beaucoup plus faible ($\sim 500 \text{ Hz}$ soit $\sim 0,5 \text{ Gauss}$). En revanche le spectre est un peu plus complexe du fait de l'enrichissement à 100 % (cf §3.1.2). De plus il y a l'élargissement qui apparaît en dessous de 180 K. Certes cet élargissement est proportionnel au champ et sera donc de moins en moins gênant vers les bas champs mais il risque de repousser l'observation de l'élargissement supraconducteur.

En gardant à l'esprit ces différents problèmes, nous avons fait des mesures sur le carbone en champ perpendiculaire. Le plus bas champ dans lequel nous pouvions faire des mesures était un champ de 0,84 T (la limitation vient du spectromètre qui ne peut descendre en dessous de 9 MHz). Les spectres que nous avons obtenus⁵ sont présentés sur la figure 5.2. Ils sont comparés aux spectres théoriques calculés à partir de l'étude du §3.1.2 c'est à dire sans prendre en compte un éventuel élargissement supraconducteur. Nous avons pris comme élargissement une gaussienne de largeur 500 Hz correspondant à la largeur naturelle à haute température. A 12 K le spectre

³voir par exemple [71] p.35.

⁴Pour donner un ordre de grandeur nous avons estimé a à 450 Å pour un champ de 1 Tesla alors que $\lambda_{ac} = 8000 \text{ Å}$. Nous avons estimé que dans ce cas l'élargissement sera d'environ 50 ppm (0,5 Gauss)

⁵non sans mal car le système n'était pas très optimisé pour fonctionner à si basse fréquence

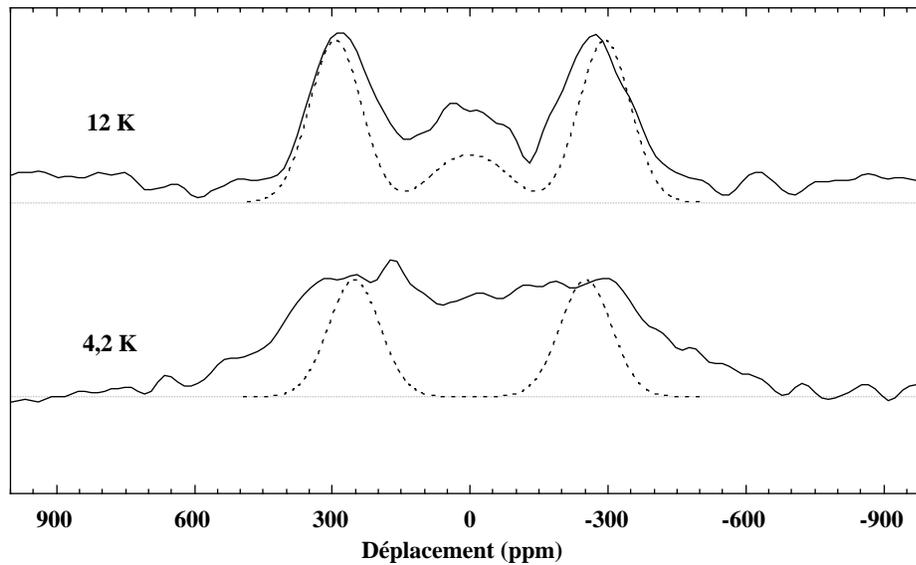


Figure 5.2: Spectres du ^{13}C à 0,84 Tesla en champ perpendiculaire.

théorique est calculé avec $\delta = 130 \text{ ppm}$ et $J = 1,5 \text{ kHz}$. On peut voir qu'il décrit assez bien le spectre expérimental qui est à peine élargi. Le spectre à 4,2 K est calculé en prenant $\delta = 0 \text{ ppm}$ correspondant au déplacement dans la phase supraconductrice (§6.2)⁶. Il est clair dans ce cas que le spectre s'est élargi. L'élargissement peut être estimé à une centaine de ppm ce qui correspond à peu près à 1 Gauss. Cette valeur est en bon accord avec les estimations faites à partir de la valeur de λ .

Compte tenu de la complexité et de la qualité des spectres obtenus il serait illusoire de vouloir tirer plus de renseignements. En revanche il n'est pas exclu de pouvoir le faire en utilisant un échantillon faiblement enrichi pour éliminer le couplage dipolaire et en optimisant le système de détection à basse fréquence.

5.3.2 Mesures en champ perpendiculaire

5.3.2.1 Modèle simple

En caricaturant un peu on peut considérer qu'un atome de carbone du centre de la molécule peut se trouver dans deux environnements différents. Soit il se trouve dans un cœur de vortex et il est entouré d'électrons normaux, soit il se trouve dans une zone supraconductrice. Nous pouvons quantifier les fractions que représentent ces deux populations. Par exemple en champ perpendiculaire on a :

$$x_n = \frac{H_0}{H_{c2\perp}} = \frac{2\pi\xi_{ab}^2}{\Phi_0} H_0 \quad \text{et} \quad x_s = 1 - x_n = 1 - \frac{H_0}{H_{c2\perp}} = 1 - \frac{2\pi\xi_{ab}^2}{\Phi_0} H_0 \quad (5.12)$$

⁶Pour bien faire il aurait fallu superposer une contribution électronique avec $\delta \sim 110 \text{ ppm}$ mais celle-ci représente moins de 10 % du spectre à ce champ.

où x_n représente la fraction des noyaux de ^{13}C dans les cœurs et x_s la fraction des noyaux dans la phase supraconductrice. En attribuant à chacune des deux populations un temps de relaxation nT_1 et sT_1 et en supposant un couplage rapide entre les deux populations on peut montrer⁷ que la relaxation restera mono-exponentielle avec un temps de relaxation défini par :

$$\frac{1}{T_1} = x_n \frac{1}{{}^nT_1} + x_s \frac{1}{{}^sT_1} \quad (5.13)$$

En supposant que la relaxation est d'origine hyperfine⁸ on peut prévoir que le temps de relaxation dû aux excitations supraconductrices va devenir très long à basse température en comparaison de celui dû aux excitations électroniques (voir chapitre 6). Sur cette base et en utilisant les formules 5.12 et 5.13 on peut prévoir que la relaxation à basse température sera proportionnelle au champ appliqué et que la constante de proportionnalité nous donnera directement accès au champ critique supérieur et à la longueur de cohérence. On a, à basse température :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{H_0}{H_{c2\perp}} \frac{1}{{}^nT_1} = \frac{2\pi\xi_{ab}^2}{\Phi_0} H_0 \frac{1}{{}^nT_1} \quad (5.14)$$

Nous avons fait des mesures de relaxation en champ perpendiculaire à différents champs (2, 3,7, 5,6 et 7,8 Tesla). En ce qui concerne les détails techniques du spectre j'ai amplement développé la question au chapitre 3. Je rappellerai juste ici que pour s'affranchir des effets du couplage dipolaire sur la relaxation nous avons fait la moyenne des taux de relaxation des deux raies du spectre. Les résultats présentés dans la figure 5.3 montrent qu'il n'y a pas de dépendance en champ au dessus de la température critique. En revanche, en dessous de T_c , on observe une cassure de $(T_1T)^{-1}$ qui décroît plus rapidement et tend à saturer à basse température vers une valeur qui augmente fortement avec le champ.

Ce comportement est en excellent accord avec les prévisions théoriques de la formule 5.14. En effet, en supposant que la relaxation de la phase normale suit une loi de Korringa⁹, $({}^nT_1T)^{-1} = AK^2$, on s'attend à ce qu'à basse température on ait :

$$\frac{1}{T_1T} = AK^2(T) \frac{H_0}{H_{c2}} = AK^2(T) \frac{2\pi\xi_{ab}^2}{\Phi_0} H_0 \quad (5.15)$$

Sur la figure 5.4 sont présentées les variations en champ et à basse température de la relaxation. Tout d'abord nous avons porté les valeurs mesurées à 4,2 K (carrés noirs). On observe une loi linéaire que l'on peut extrapoler jusqu'à la valeur $(T_1T)^{-1}(T_c)$ (pointillés). Ceci nous donne une première estimation de $H_{c2\perp}$. Avec cette valeur on

⁷Voir appendice C eq.C.10.

⁸Ceci est tout à fait justifié dans le cas présent. En effet nous verrons plus tard que le mouvement des vortex induit une relaxation nucléaire qui domine sur le proton. Les temps de relaxation en jeu sont alors de 10 s pour les plus courts. La prise en compte du facteur gyromagnétique nous conduit à des temps de 160 s pour le carbone qui sont beaucoup plus longs que ceux effectivement observés.

⁹Ceci peut paraître discutable compte tenu de ce que j'ai présenté dans le chapitre sur la phase métallique. Toutefois on peut voir sur la figure 5.3 que si l'on prend en compte la variation du déplacement de Knight la relation de Korringa décrit assez bien le comportement du système au dessus de T_c et que l'extrapolation de cette loi à basse température ne semble pas totalement farfelue.

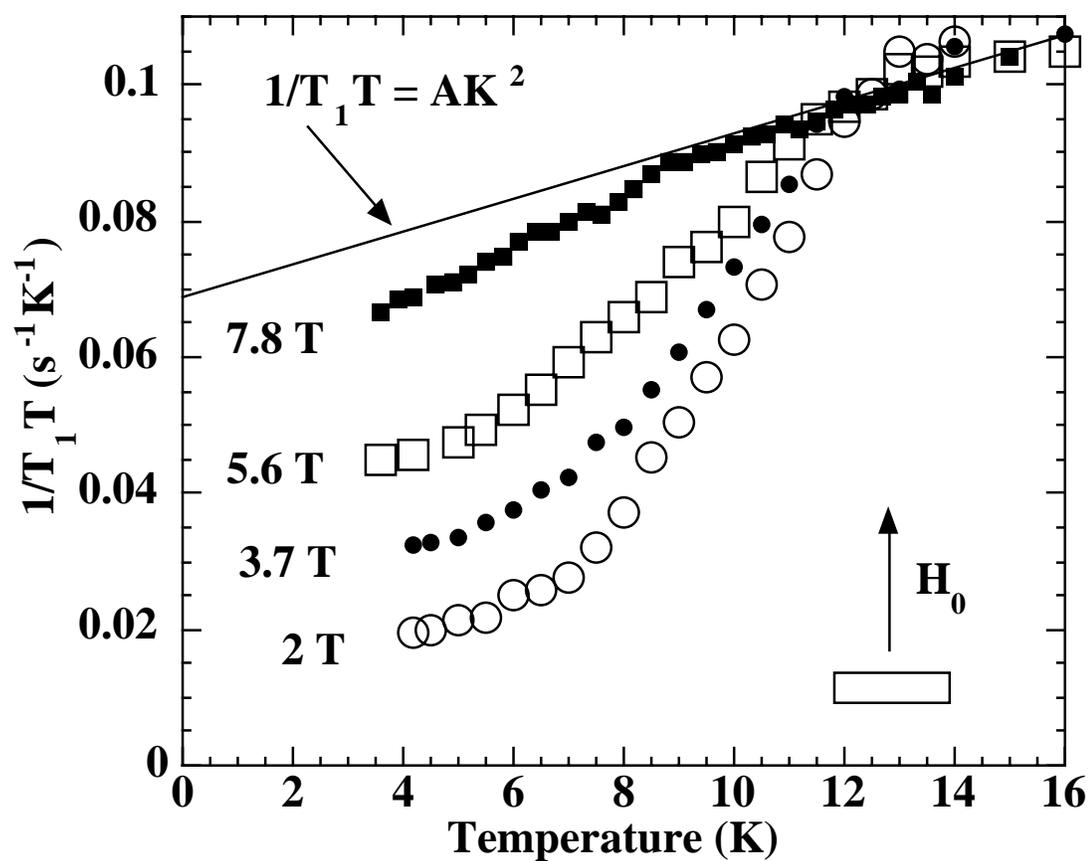


Figure 5.3: Taux de relaxation du carbone divisé par la température en fonction de la température. Les mesures sont faites en champ perpendiculaire et sous différents champs magnétiques.

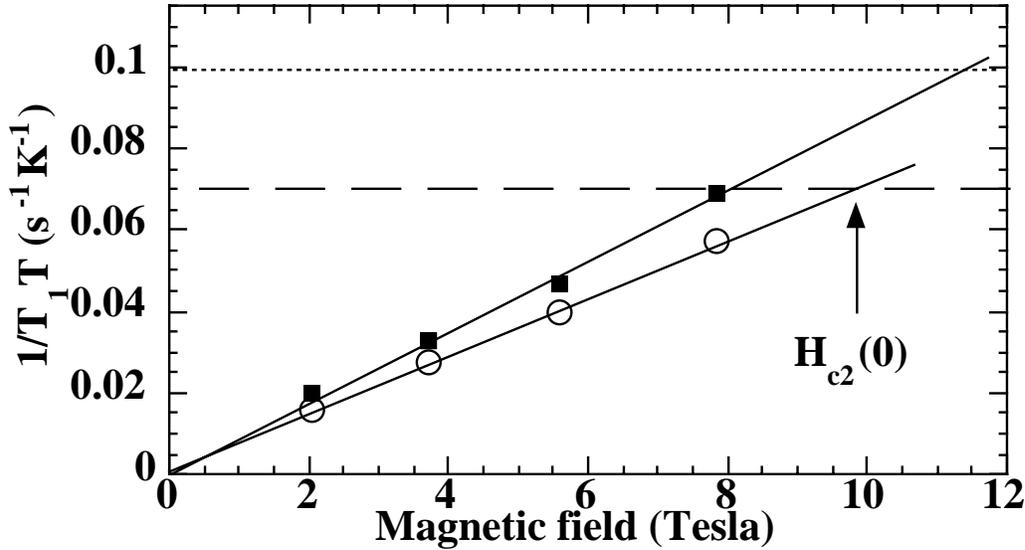


Figure 5.4: Taux de relaxation divisé par la température en fonction du champ magnétique. Les carrés noirs représentent les mesures à 4,2 K et les pointillés la valeur à T_c . Les ronds blancs représentent l'extrapolation à température nulle avec une loi de Korringa. Les tirets correspondent à l'extrapolation de la phase normale à température nulle.

peut raffiner un peu le modèle en utilisant la variation de K^2 avec la température. Sur la figure 5.3 nous avons porté cette variation (ligne continue) que nous avons déterminée à partir des mesures de la contribution électronique au déplacement de Knight (voir chapitre 6, §6.2). Connaissant $AK^2(T)$ et $H_{c2\perp}$ nous avons extrapolé les mesures à température nulle (ronds blancs et tirets). Ceci nous permet de redéfinir la valeur de $H_{c2\perp}$. On mesure :

$$H_{c2\perp}(T = 0) = 10 \text{ T} \quad \text{soit} \quad \xi_{ac}(T = 0) = 57 \text{ \AA}$$

Si l'on compare cette valeur de $H_{c2\perp}$ aux valeurs de la littérature, elle est relativement petite. En effet la plupart des mesures [72, 73, 74] qui consistent à extrapoler la variation de H_{c2} près de T_c pour déterminer sa valeur à température nulle donne des valeurs entre 20 et 30 Teslas¹⁰. Notre mesure a l'avantage d'utiliser des données à basse température et de mesurer directement la densité moyenne de cœurs de vortex. Récemment Vulcanescu et co-auteurs [25] ont mesuré un $H_{c2\perp}$ de 18 T à 300 mK. En particulier ils soulignent l'existence de fortes fluctuations même à basse température. Ceci peut peut-être expliquer la grande différence entre H_{c2} et le champ d'irréversibilité qui n'est alors que de 9 T, ce qui correspond plutôt à notre estimation de H_{c2} .

¹⁰Ces valeurs élevées ne sont d'ailleurs pas sans contradictions avec les champs critiques faibles observés sur κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ($< 8T$) qui a une température critique à peine inférieure et une structure très voisine.

5.3.2.2 Discussion des hypothèses

Revenons maintenant sur les hypothèses faites dans ce modèle simple. La première concerne l'homogénéisation rapide de la température de spin qui nous autorise à utiliser les résultats de l'appendice C. La deuxième concerne le modèle grossier qui consiste à distinguer ces deux populations de noyaux.

Couplage rapide.

Pour discuter cette hypothèse faisons un petit rappel historique. En 1966, Silbernagel et co-auteurs ont observé ce type de relaxation sur le supraconducteur de type II, V_3Si [75]. L'effet du champ était de moindre ampleur car le champ appliqué était beaucoup plus petit que H_{c2} . Néanmoins les auteurs proposèrent ce type de modèle pour expliquer les résultats en supposant une forte diffusion de spin. Cette hypothèse fût ensuite mise en doute par Genack et Redfield qui montrèrent que la diffusion de spin devait être bloquée par les gradients de champ dans la phase mixte [76]. Dans notre système cet argument ne tient pas car, comme nous l'avons vu au § 5.3.1, les inhomogénéités de champ sont très faibles, la meilleure preuve étant l'absence d'élargissement du spectre.

Dans les cuprates une variation linéaire en champ a été observée à plusieurs reprises [77, 78, 79, 80]. Martindale et co-auteurs proposèrent une autre possibilité de couplage rapide qui est la diffusion des cœurs de vortex eux même. Ainsi un noyau donné participe aux deux populations pendant la durée de la mesure. Cette hypothèse qui a été écartée dans les cuprates car les mesures sont faites en général en dessous de la ligne d'irréversibilité ce qui interdit des mouvements rapides est sans doute la meilleure dans notre cas. En effet la grande majorité des mesures sont faites dans la phase liquide.

Concernant la diffusion de spin on peut estimer grossièrement le temps de diffusion d'un vortex à l'autre :

$$\tau_D \simeq \frac{a^2}{d^2 \Delta\omega}$$

où $a \simeq 450 \text{ \AA}$ à 1 T est la distance entre deux vortex, $d \simeq 4 \text{ \AA}$ est la distance moyenne séparant deux spins et $\Delta\omega \simeq 1 \text{ kHz}$ est la largeur de raie dipolaire. On obtient une valeur de τ_D d'une dizaine de secondes ce qui est tout à fait comparable aux temps de relaxation mesurés et ne nous permet donc pas de conclure quant à l'efficacité du processus.

Effet d'éventuelles lignes de zéros dans le gap supraconducteur.

La linéarité de la relaxation avec le champ vient directement du fait que l'on a considéré que la seule source de relaxation était localisée dans les cœurs dont la surface est proportionnelle au champ. Ainsi, si l'on calcule la moyenne spatiale du carré de la densité d'états qui donne le taux de relaxation, on retrouve la linéarité en champ.

En 1993 Volovik [81] montra que, dans le cas d'un supraconducteur dont le gap comporte des lignes de nœuds au niveau de Fermi, la majeure partie de la densité d'états provient des électrons délocalisés à l'extérieur du cœur. Cet effet est dû au courant supraconducteur circulant autour du cœur qui décale le spectre d'excitations des quasiparticules d'un terme $\vec{k} \cdot \vec{v}$ (effet Doppler). Ceci n'affecte pas la densité d'états dans le cas d'un gap isotrope tant que ce décalage reste inférieur au gap. En revanche si le gap présente des zéros une densité d'états non nulle va apparaître. Volovik prévoit que la densité d'états moyenne varie en \sqrt{H} .

Pour la relaxation nucléaire on ne peut pas utiliser ce résultat sous cette forme puisque la moyenne spatiale a déjà été faite. Il nous faudrait reprendre le calcul au départ pour calculer la moyenne du carré de la densité d'états. Néanmoins il est clair que la relaxation va dépendre du champ à travers ce processus. D'autre part cette variation en champ sera différente de celle que nous avons étudiée puisque ici c'est la distance a entre deux vortex qui impose les limites au lieu ξ . Comme a varie comme $H^{-\frac{1}{2}}$ il est raisonnable de penser que cette variation sera d'un ordre inférieur à celui de la linéarité.

Dans le cas présent nous verrons dans le prochain chapitre qu'il n'est pas impossible que le gap présente des zéros au niveau de Fermi. Il est pourtant assez clair que la relaxation varie linéairement avec le champ. Somme toute restons prudents car dans le domaine de champ que nous avons exploré a est à peine plus grand que ξ et il est probable que l'effet prévu par Volovik ne domine plus la contribution des cœurs. Ceci reste donc à confirmer par des mesures entre 0 et 2 teslas.

5.3.2.3 Comportement près de T_c

Toute l'analyse précédente a été faite à basse température, là où la contribution des excitations supraconductrices à la relaxation nucléaire pouvait être négligée. Il est clair que cette description n'est pas acceptable au voisinage de la température critique. Pourtant la manifestation de l'entrée dans la phase supraconductrice est claire dans nos mesures (fig. 5.3). Tout d'abord il existe une cassure nette à la transition et enfin cette cassure est d'autant plus prononcée que le champ est faible. Par ailleurs on peut noter l'absence de pic d'Hebel-Slichter.

Sur ces constatations je voudrais signaler un calcul de J.B. Biéri et P. Lederer [82] qui donne une description intéressante du système près de T_c . Ces auteurs se mettent dans l'hypothèse de la limite propre (le libre parcours moyen est grand devant la longueur de cohérence) et dans le cas d'un supraconducteur de type II extrême. D'autre part, ils se placent dans le cadre de la théorie BCS classique (couplage électron-phonon faible et symétrie s du paramètre d'ordre) et ne prennent en compte pour la relaxation que les fluctuations du paramètre d'ordre (les fluctuations du réseau de vortex sont négligées). En prenant un libre parcours moyen d'environ 20 nanomètres (que l'on peut estimer grossièrement à partir de la résistivité) les calculs rendent compte des résultats expérimentaux de manière remarquable. Ce bon accord justifie

a posteriori le fait d'avoir négligé les fluctuations de vortex (ce que nous avons de notre côté justifié d'un point de vue expérimental). De plus la présence d'un fort champ a pour effet de supprimer le pic d'Hebel-Slichter ce qui est en accord avec nos mesures. Néanmoins cette disparition n'est que l'effet du champ et le pic devrait être présent à bas champ ou en champ parallèle. Ceci est en désaccord avec les mesures qui seront présentées dans la suite. Il est cependant intéressant de noter que le pic d'Hebel-Slichter est très sensible à tout ce qui peut atténuer la divergence de la densité d'états comme par exemple une symétrie d du paramètre d'ordre¹¹.

5.3.3 Anisotropie et blocage des lignes de flux

Lorsque l'on incline le champ d'un angle θ par rapport à l'orientation perpendiculaire il est tout d'abord impossible de faire la distinction entre le modèle 3D anisotrope et le modèle de Lawrence et Doniach. En effet, malgré le fait que la nature intime des lignes de flux soit différente leur comportement physique sera le même. En revanche quand on se rapproche de l'orientation parallèle il est prédit dans le cas du modèle LD qu'il y a une faible région angulaire dans laquelle les lignes de flux ne s'alignent pas avec le champ appliqué mais restent bloquées entre les plans de la structure. Cette région cependant est extrêmement étroite dans notre composé (il suffit que la composante perpendiculaire du champ soit de l'ordre de $H_{c1\perp}$ pour permettre la nucléation de vortex bidimensionnels).

L'observation de cet état par la relaxation du carbone passe par deux effets. Le premier est la chute brutale de la relaxation à l'angle de verrouillage puisque à cet angle tous les cœurs de vortex vont disparaître. Deuxièmement cette disparition doit s'accompagner de la suppression de la dépendance en champ de la relaxation. Par contraste, si l'on applique le modèle 3D anisotrope, la variation de la relaxation en fonction de l'angle à basse température peut s'écrire :

$$\frac{1}{T_1(\theta)} = \frac{H_0}{H_{c2}(\theta)} \frac{1}{{}^nT_1(\theta)} = \varepsilon(\theta) \frac{H_0}{H_{c2\perp}} \frac{1}{{}^nT_1(\theta)}$$

En supposant que l'anisotropie de nT_1 ne change pas dans la phase supraconductrice on peut prendre pour ${}^nT_1(\theta)$ la valeur $T_1(\theta, T_c)$. De plus si l'on normalise tout à la valeur en champ perpendiculaire, on obtient :

$$\frac{T_1(\theta, T_c) T_1(\theta = 0)}{T_1(\theta) T_1(\theta = 0, T_c)} = \varepsilon(\theta) = \sqrt{\cos^2 \theta + \Gamma^{-2} \sin^2 \theta} \quad (5.16)$$

Cette relation n'est valable que si d'une part le modèle 3D anisotrope est applicable et d'autre part si c'est la relaxation par les cœurs de vortex qui domine.

Pour tester les modèles nous avons entrepris de mesurer la relaxation du carbone en champ parallèle. Pour orienter le cristal, nous avons profité de la simplification du spectre dans cette orientation (il n'y a plus que deux molécules non équivalentes) et de la forte anisotropie des tenseurs de déplacement. Cette méthode s'est avérée

¹¹Nous y reviendrons dans le chapitre 6.

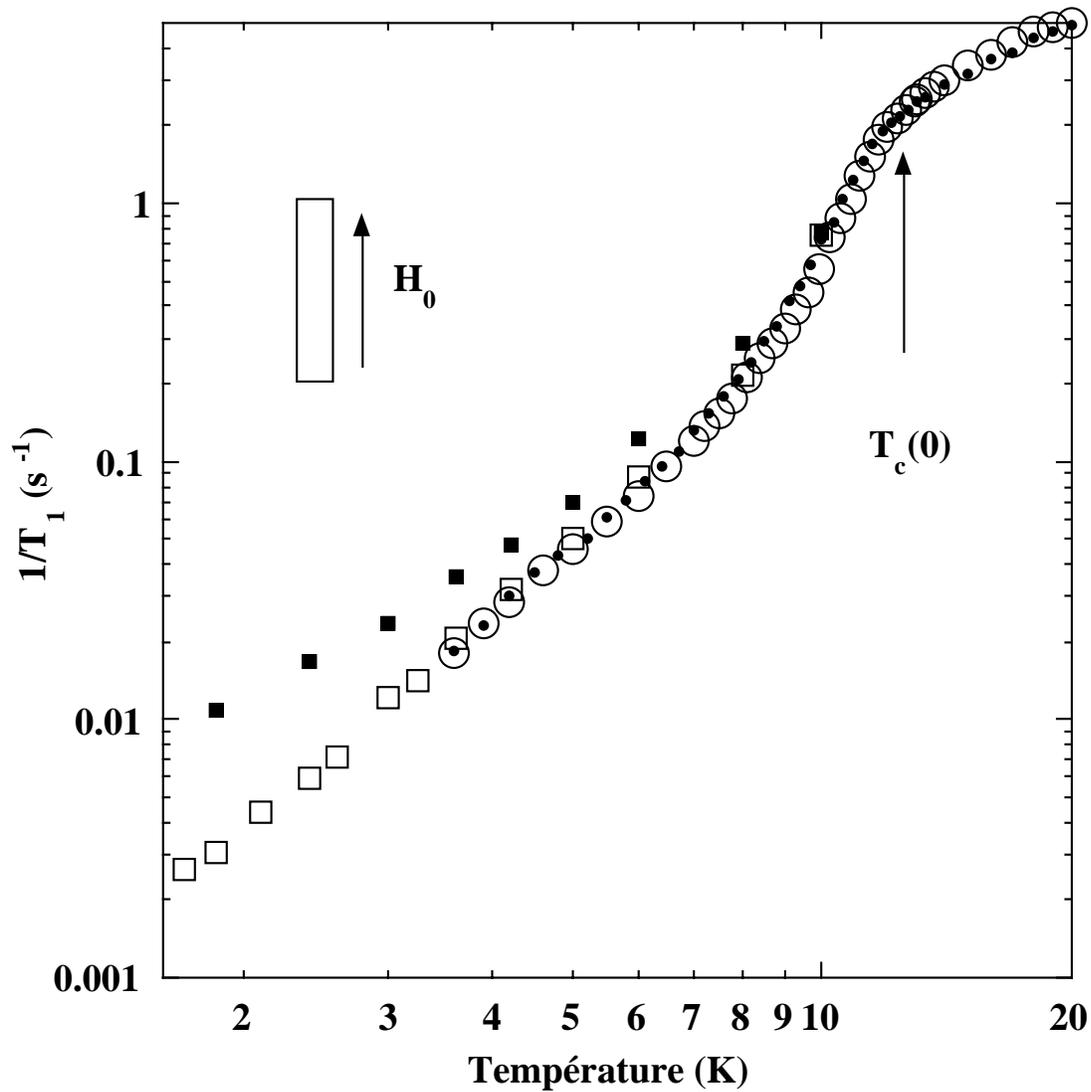


Figure 5.5: Taux de relaxation du carbone en champ parallèle. 5,6 T (\circ), 7,8 T (\bullet), 7 T (carrés blancs). Les carrés noirs correspondent à un champ de 7 T légèrement incliné ($\sim 2^\circ$)

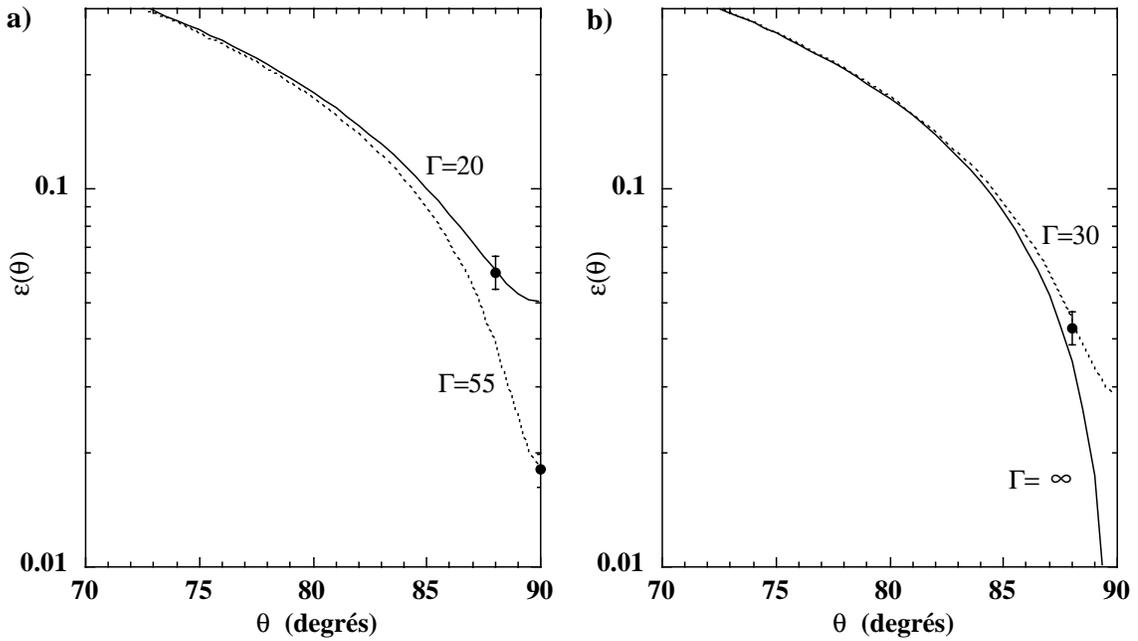


Figure 5.6: Anisotropie de la relaxation.

- a) Nous avons supposé que la relaxation observée en champ perpendiculaire était toujours due à la présence de cœurs (Hypothèse 3D anisotrope). On voit que les deux points $\theta = 88^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ne peuvent être expliqués avec la même anisotropie.
- b) Nous avons soustrait la relaxation observée en champ parallèle (hypothèse du “lock-in”). Le point pour $\theta = 90^\circ$ n’est donc pas représenté. On peut remarquer que l’on peut expliquer le point $\theta = 88^\circ$ avec une anisotropie de 30. Pour des angles supérieurs le modèle 3D anisotrope n’est plus valable. De plus on peut raisonnablement ajuster les points avec une anisotropie infinie ce qui correspond à un modèle LD sans couplage Josephson.

extrêmement précise. Pour tester les deux aspects évoqués plus haut nous avons d'abord effectué des mesures à différents champs puis des mesures pour une légère inclinaison du cristal ($\sim 2^\circ$). Les résultats sont présentés sur la figure 5.5.

La première remarque qui s'impose est la non dépendance en champ quand l'échantillon est bien orienté. Ceci exprime le fait que la relaxation due aux électrons dans les cœurs est supprimée ou négligeable. Cet argument est déjà important pour dire qu'il y a effectivement blocage des lignes de flux et il va être renforcé par la variation angulaire de la relaxation. Sur la figure 5.5 on peut déjà se rendre compte de la forte anisotropie du système puisque la mesure avec un champ incliné d'environ deux degrés montre que la relaxation est fortement augmentée.

Sur la figure 5.6 nous avons porté la variation angulaire du taux de relaxation normalisé comme dans la formule 5.16. Nous avons envisagé deux cas. Le premier (fig 5.6a) consiste à considérer que la relaxation observée en champ parallèle est toujours due aux vortex. Cette hypothèse est en flagrant désaccord avec la non dépendance en champ mais elle permet de fixer les idées pour le deuxième cas que nous envisagerons. Nous pouvons constater que l'ajustement des points $\theta = 88^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ne peut pas se faire avec le même facteur d'anisotropie ce qui souligne bien que la variation très rapide de la relaxation entre $\theta = 88^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ne peut pas être expliquée par un tel modèle. Dans le deuxième cas (fig 5.6b) nous avons supposé que la relaxation due aux cœurs de vortex était nulle en champ parallèle. Nous avons donc retranché la contribution observée pour $\theta = 90^\circ$. Pour expliquer le point $\theta = 88^\circ$ on peut utiliser le modèle 3D anisotrope avec une anisotropie de 30. Le point à $\theta = 90^\circ$ ne peut être alors expliqué que par une transition de verrouillage des ligne de flux avec disparition complète des cœurs de vortex. Finalement on peut remarquer que même dans le cas où l'anisotropie serait infinie¹² il est difficile de rendre compte d'une telle variation angulaire sans faire appel à un "lock-in". Pour finir il est intéressant de remarquer que la valeur d'anisotropie de 30 est en accord avec beaucoup de résultats de la littérature. Connaissant la valeur de ξ_{ac} ($\xi_{ac} = 60 \text{ \AA}$) on obtient pour la longueur de cohérence hors des plans $\xi_b = 2 \text{ \AA}$ ce qui justifie pleinement l'utilisation d'un modèle de Lawrence et Doniach puisque la distance inter-plans est de l'ordre de 15 \AA .

5.4 Propriétés dynamiques : relaxation du proton

Dans la fin de ce chapitre nous nous concentrerons sur la relaxation du proton. De par sa position aux extrémités de la molécule BEDT-TTF, le proton est beaucoup moins sensible aux effets hyperfins que le carbone. En conséquence d'autres sources de relaxation seront plus facilement observables sur ce noyau. Nous avons déjà vu l'exemple de la relaxation due aux mouvements des groupements éthyles sur lesquels sont les protons (§.4.1). A basse température ces mouvements sont gelés et l'on peut observer d'autres sources de fluctuations du champ. En particulier dans la phase supraconductrice des fluctuations de champ peuvent apparaître avec le mouvement des lignes de flux et donner une nouvelle source de relaxation.

¹²Un modèle 3D anisotrope avec une anisotropie infinie est équivalent au modèle LD avec un couplage Josephson nul. Le champ critique $H_{c2//}$ est alors infini.

Le pic du taux de relaxation observé dans la phase supraconductrice de ce type de matériaux [29, 30] est maintenant attribué à de tels effets. L'objet de ce paragraphe est l'étude de ce pic sur monocristal, en fonction du champ perpendiculaire aux plans conducteurs.

5.4.1 Relaxation non exponentielle

Avant d'en venir aux résultats proprement dits nous ne pouvons pas passer sous silence le problème de la non exponentialité de la relaxation. En effet, alors que la relaxation du carbone a toujours été exponentielle sur les plages de champ et de température explorées, ce n'est pas le cas pour le proton. Ce problème apparaît lorsque le temps de relaxation devient long (~ 10 s) c'est à dire à basse température.

Ce caractère non exponentiel revêt différents aspects.

- Il apparaît bien au dessus de la transition supraconductrice à des températures de l'ordre de 30-40 K.
- L'écart à l'exponentialité dépend du temps de relaxation mesuré. En particulier si l'on ajuste la récupération de l'aimantation par une exponentielle étirée du type $I = I_0 (1 - \exp(-(t/T_1)^p))$ on se rend compte que non seulement p ne reste pas constant mais aussi qu'il est d'autant plus faible que T_1 est grand. La figure 5.7a montre en effet que pour un champ de 1 tesla les variations de p sont directement liées aux variations de T_1 .

L'hypothèse la plus répandue pour expliquer cela est l'effet de peau dont serait victime le champ radio-fréquence. Au moment de la saturation le champ radiofréquence ne pénètre que sur une distance δ et les spins du cœur de l'échantillon restent polarisés. Les spins observés vont alors pouvoir relaxer à travers deux mécanismes. Le premier est le processus de relaxation intrinsèque au système. Le deuxième est dû à la diffusion de la polarisation de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon. Lorsque la relaxation du système est rapide le processus de diffusion n'a pas le temps d'être efficace et on mesure une seule constante de temps. Lorsque le temps caractéristique de diffusion devient comparable au temps de relaxation intrinsèque la relaxation n'est plus exponentielle. Dans la limite où le temps de relaxation devient très long le système ne relaxera que par l'intermédiaire de la diffusion et la mesure ne permettra plus d'accéder aux propriétés du système.

Ce modèle a plusieurs avantages. Tout d'abord il permet d'expliquer que la non exponentialité apparaît bien au dessus de T_c . En effet la résistivité chute très fortement vers 40 K ce qui conduit à une épaisseur de peau plus faible et donc à un temps de diffusion court. Ensuite il explique que la non exponentialité varie avec le temps de relaxation mesuré. Dans le cas particulier de la figure 5.7a on peut comprendre par exemple en supposant un temps de diffusion d'environ 10 secondes que la relaxation soit pratiquement exponentielle sur le pic ($p = 0.85$) et pas du tout quand le T_1 est long ($p = 0.55$). Malgré ça cette hypothèse pose quelques problèmes. Le premier est

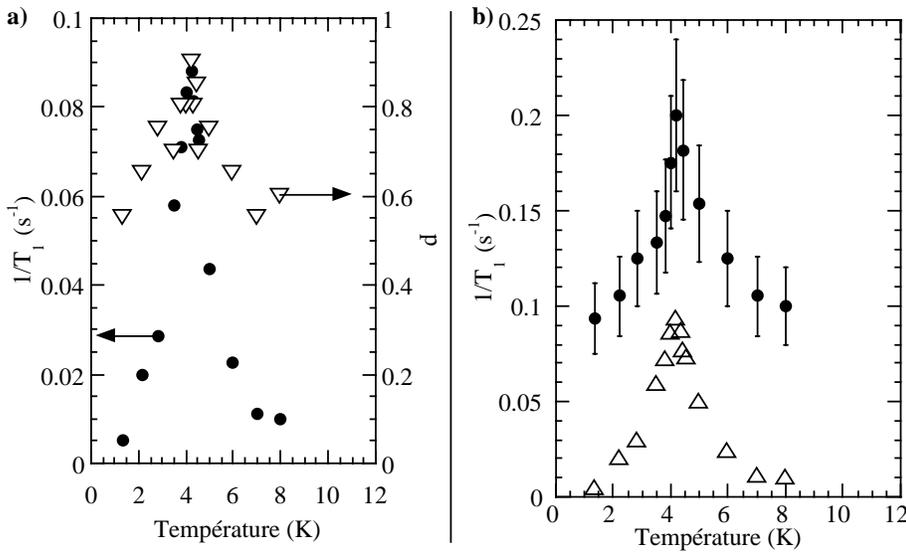


Figure 5.7: Relaxation non exponentielle à 1 T.

- a) Un ajustement avec une “exponentielle étirée” montre que le coefficient p (∇) suit le taux de relaxation (\bullet).
- b) Un ajustement en bi-exponentielle montre que les deux T_1 se suivent.

dans l’ordre de grandeur du temps de diffusion que l’on peut estimer. En effet on a :

$$\tau_D \simeq \frac{\delta^2}{d^2 \Delta\omega} \simeq 500 \text{ s}$$

où $\delta \simeq 4 \mu\text{m}$ (à 9 GHz d’après Dressel [83]) est l’épaisseur de peau, $d \simeq 4 \text{ \AA}$ est la distance moyenne séparant deux spins et $\Delta\omega \simeq 50 \text{ kHz}$ est la largeur de raie. Cette valeur est beaucoup plus longue que celle des T_1 mesurés et la diffusion ne devrait donc pas affecter la relaxation. La deuxième chose est qu’en supposant une épaisseur de peau de l’ordre du micron on devrait voir une réduction du signal RMN très significative au moment de la décroissance de l’épaisseur de peau. Cette réduction n’est pas clairement établie.

Sur cette base certains auteurs [32] ont cependant pris le parti d’ajuster leurs données par une fonction biexponentielle.

$$I(t) = I_0 \left(1 - a_c \exp \left[-\frac{t}{T_1^c} \right] - a_l \exp \left[-\frac{t}{T_1^l} \right] \right)$$

Cet ajustement donne deux valeurs de T_1 , une courte, T_1^c et une longue, T_1^l . L’hypothèse consiste alors à considérer que T_1^l représente la relaxation intrinsèque alors que T_1^c traduit les effets de la diffusion. Ce processus est intéressant mais il pose tout de même quelques problèmes. Tout d’abord l’ajustement comporte cinq paramètres ce qui le rend assez instable. Deuxièmement on peut voir sur la figure 5.7b que les deux temps mesurés ne sont absolument pas indépendants et notamment que le pic de relaxation est présent dans les deux cas. Ceci n’est donc pas en bon accord avec

l'hypothèse de l'origine diffusive de T_1^c . Nous avons donc reconsidéré cette méthode de manière à, d'une part réduire le nombre de paramètres d'ajustement et d'autre part découpler les deux temps T_1^c et T_1^l . Nous avons donc supposé que le temps d'origine diffusive était pratiquement indépendant de la température et nous l'avons fixé à la valeur mesurée lorsque T_1^l est maximum¹³. Cette méthode est tout à fait discutable mais elle nous a permis d'obtenir un ensemble cohérent de mesures. On peut noter quelques différences par rapport aux deux autres méthodes. Par rapport à l'ajustement en exponentielle étirée les temps longs obtenus sont beaucoup plus longs¹⁴. Au contraire dans le cas de l'ajustement avec deux T_1 libres ce sont les temps courts qui sont légèrement plus longs.

5.4.2 Résultats expérimentaux

Venons en maintenant aux résultats expérimentaux. Nous avons mesuré le temps de relaxation pour différents champs perpendiculaires aux plans conducteurs. Pour toutes les mesures l'échantillon était refroidi sous champ. Les résultats sont présentés sur la figure 5.8.

Nous pouvons remarquer différentes caractéristiques.

1. En contraste avec le ^{13}C , rien ne se passe à la transition supraconductrice.
2. Le taux de relaxation décrit un important pic en fonction de la température dont la position suit la ligne d'irréversibilité (fig. 5.9).
3. L'intensité de ce pic est très importante et est à peu près inversement proportionnelle au champ (fig. 5.10a).
4. A basse température toutes les courbes tendent vers une courbe unique qui ne dépend pas du champ (fig. 5.10b).

Les deux premiers points sont les arguments principaux pour dire que la source principale de relaxation sont les fluctuations de champ induites par les mouvements des vortex. En effet nous avons vu précédemment quels étaient les effets hyperfins dans la phase mixte et nous savons que sur le proton ces effets seront faibles de par sa position dans la structure. D'autre part la coïncidence du pic avec la ligne d'irréversibilité est un argument fort pour attribuer ce phénomène aux mouvements puisque cette ligne a bien un statut particulier en ce qui concerne la dynamique des vortex. Enfin les expériences de De Soto en fonction de l'angle [32] montrent une anisotropie très importante compatible avec le fait que la dynamique sera sans doute très affectée dans l'état "lock-in".

A partir de là rappelons que le taux de relaxation est donné par la fonction de corrélation des champs fluctuants perpendiculaires au champ appliqué. Ainsi seules les distorsions du réseau faisant naître de telles composantes seront efficaces.

¹³C'est lorsque le temps de relaxation intrinsèque est très grand que l'effet de diffusion se fait le plus ressentir et est donc plus facilement mesurable.

¹⁴L'exponentielle étirée compense la grande valeur du T_1 en réduisant p .

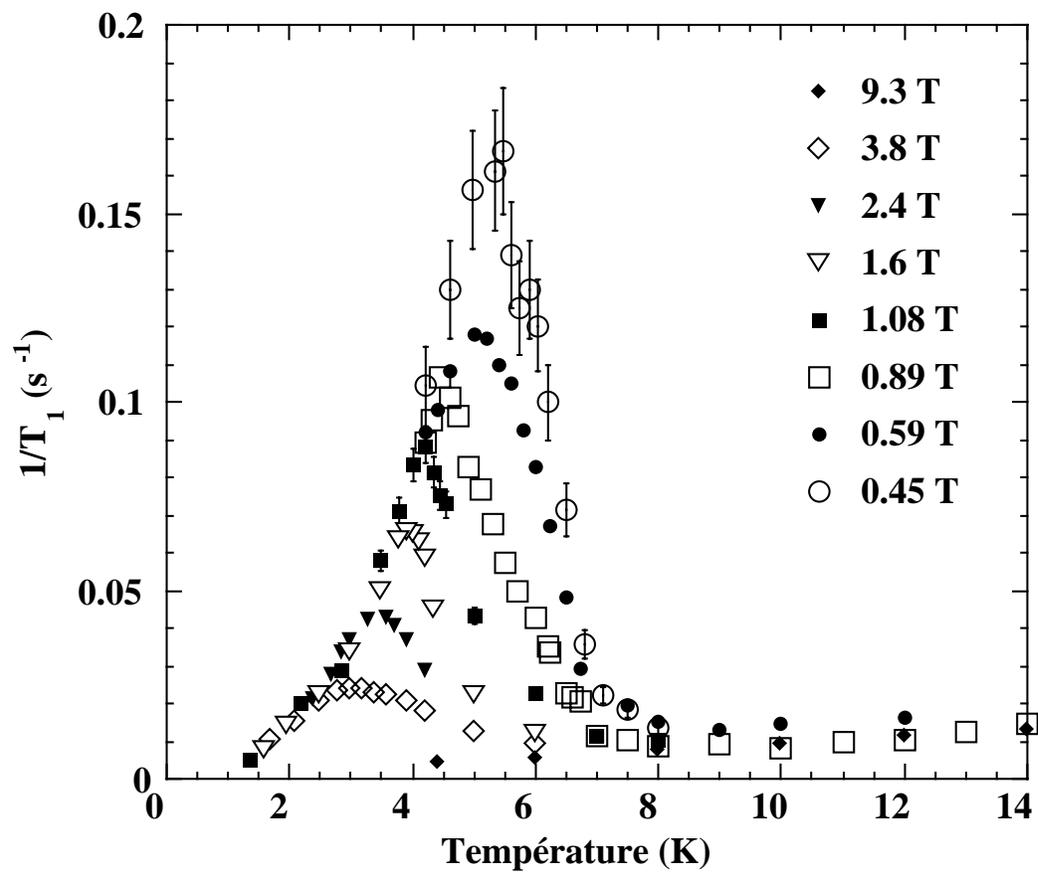


Figure 5.8: Relaxation du proton en champs perpendiculaires. Les mesures à 0,59 T sont de DeSoto(93).

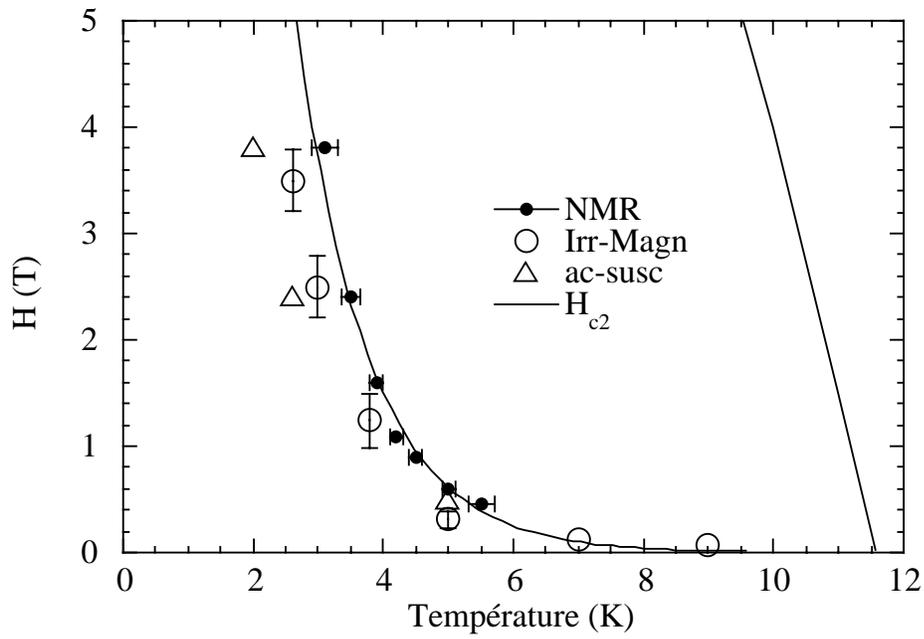


Figure 5.9: Diagramme de phases. Les points obtenus par RMN sont comparés à ceux obtenus par l'irréversibilité de l'aimantation et par le pic de susceptibilité alternative.

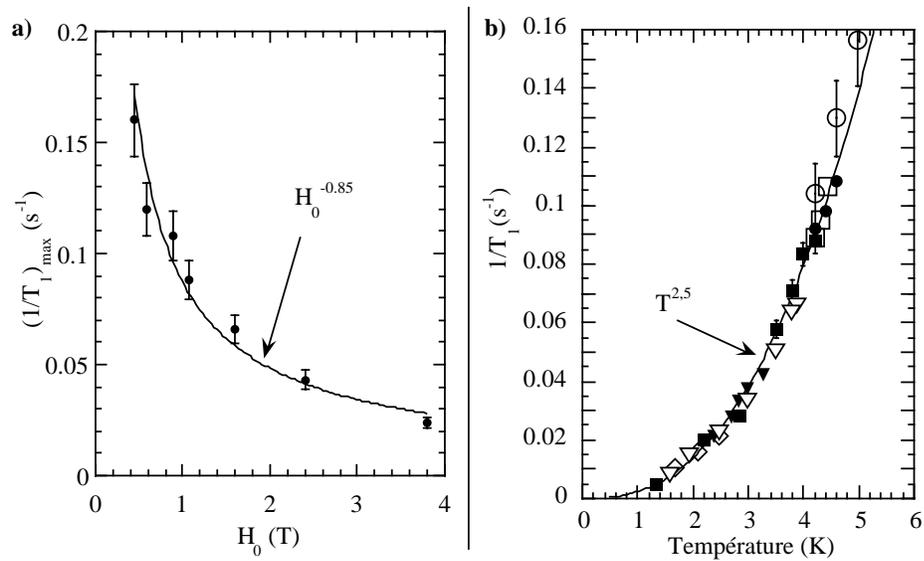


Figure 5.10:

- Valeur maximale du taux de relaxation en fonction du champ.
- Partie basse température des différents pics. La relaxation ne dépend pas du champ et croît plus vite qu'une loi linéaire.

En particulier il est clair que le découplage des plans aura un effet important sur la relaxation. En effet alors qu'une ligne continue ne génère pas de composante perpendiculaire au champ, ce n'est pas le cas d'un vortex 2D. Ainsi dans le cas de plans découplés la moindre fluctuation de densité de vortex d'un plan à l'autre sera une source de fluctuations de champ perpendiculaire

5.4.3 Relaxation par les vibrations du réseau de lignes de flux

Le processus de relaxation le plus naturel à envisager est celui des fluctuations de champ induites par les vibrations harmoniques du réseau. En effet on peut penser que le pic peut résulter d'un amollissement du réseau à la transition (annulation des coefficients élastiques) donnant lieu à de fortes fluctuations de champ de basse énergie..

Le calcul de la relaxation nucléaire dans un tel cas a été fait par Bulaevskii et co-auteurs [84]. Les conclusions sont les suivantes.

1. La variation en température est linéaire. Ceci vient de la linéarité en température de $\langle u^2 \rangle$ qui traduit le théorème d'équipartition de l'énergie.
2. La dépendance en champ dépend de la dimensionnalité du problème. A deux dimensions la relaxation est inversement proportionnelle au champ. A trois dimensions cette dépendance est logarithmique.

Ces conclusions sont en désaccord total avec nos observations. Tout d'abord nous n'observons pas de linéarité en température (ou peut être faudrait-il descendre à plus basse température). Ensuite un des faits marquants de nos mesures est la non dépendance en champ à basse température là où justement le modèle de distorsions harmoniques devrait être le plus applicable.

Sur ces constatations on est obligé de considérer que le mécanisme dominant la relaxation dans la gamme de température explorée est autre.

5.4.4 Relaxation par des défauts (lacunes ou interstitiels)

A partir de là, il faut songer à un mécanisme qui puisse répondre à trois contraintes.

1. Les fluctuations de champ doivent être importantes et en particulier dominer celles dues aux distorsions harmoniques du réseau.
2. Le mécanisme doit aboutir à une faible dépendance en champ de la relaxation.
3. Il doit aussi conduire à une variation importante en température.

Sur ces bases, S. Brazovskii a proposé un modèle de relaxation liée à la présence de défauts ponctuels (lacunes ou interstitiels) dans le réseau de vortex supposé bidimensionnel.

L'hypothèse de bidimensionnalité est fondamentale car c'est elle qui permet l'existence de fortes fluctuations de champs perpendiculaires. En effet les plans étant

découplés une variation locale de densité de vortex dans un plan devient une source de champ perpendiculaire.

Deuxièmement la présence d'un défaut ponctuel constitue localement une formidable variation de densité de vortex. La diffusion de tels défaut va donc générer de fortes fluctuations de champ.

Il est alors supposé que ces défauts dont la population dépend de la température par une loi activée ($\propto \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right]$) diffusent dans le réseau avec une constante de diffusion D .

On obtient alors un taux de relaxation W :

$$W \propto \frac{1}{\sqrt{\omega_N t_\lambda + 1}} \exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right] \quad \text{avec} \quad t_\lambda = \frac{\lambda^2}{D}$$

Les conclusions auxquelles on aboutit sont alors les suivantes.

1. La dépendance en température provient essentiellement de la densité de défauts. La loi est donc activée avec une énergie caractéristique E de création d'un défaut.
2. Dans un régime fort champ ou faible diffusion le taux de relaxation varie avec le champ.
3. Dans un régime bas champ ou forte diffusion la relaxation devient indépendante du champ

Ce modèle a donc le mérite de remplir à peu près le cahier des charges que l'on s'était fixé tout au moins dans l'hypothèse d'une diffusion rapide des défauts. Cette contrainte peut être traduite par le fait que la distance typique de diffusion pendant la période caractéristique de RMN doit être supérieure à λ . A partir des caractéristiques du composé on en déduit que D doit être d'au moins $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur est d'un ordre de grandeur supérieure à celle que l'on peut estimer à partir de la théorie de Bardeen et Stephen.

Finalement ce modèle peut être adapté pour décrire la partie basse température de la relaxation mais l'explication du pic de relaxation reste encore à étudier.

5.4.5 Discussion

Pour clore ce chapitre je voudrais souligner quelques questions qui restent encore ouvertes.

S'il y a actuellement un consensus général sur l'origine du pic de relaxation il n'en reste pas moins que son interprétation pose encore des difficultés.

Nous avons vu d'une part que la contribution due aux vibrations harmoniques du réseau est sans doute masquée par un mécanisme plus efficace. D'autre part une relaxation induite par la diffusion de défauts du réseau peut décrire convenablement les résultats mais dans un cas assez restrictif, à savoir un régime hautement diffusif des défauts et surtout l'hypothèse d'être au dessus du champ de découplage. La validité de cette dernière supposition dépend de façon cruciale de la valeur du facteur

d'anisotropie Γ qui fixe la valeur théorique du champ de découplage. Nous avons vu au cours de ce chapitre que la valeur de Γ était d'au moins 30. Dans ce cas limite le champ de découplage peut être estimé à environ 5 teslas. Cette valeur est trop grande pour nos résultats. Certains auteurs avancent cependant des anisotropies de 150 pour κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [24]. De leur côté, Friemel et co-auteurs [85] ont estimé le champ de découplage dans ce composé à 1 tesla environ. Des mesures récentes sur κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br semblent par ailleurs indiquer une anisotropie moindre pour ce composé et confirmer une valeur élevée du champ de découplage (~ 5 T) [86].

Pour finir j'ajouterai une remarque sur le régime haute température. Les descriptions proposées ci-dessus ne conviennent évidemment plus pour ce régime. D'autre part le fait que l'intensité du pic soit inversement proportionnel au champ suggère clairement que l'on est en présence d'un effet d'accord entre la fréquence d'observation et de la fréquence caractéristique des fluctuations. Il est tout a fait raisonnable de penser qu'à l'approche de la transition liquide-solide, les fluctuations dues aux mouvements des lignes de flux soit ralenties et s'accordent à la fréquence RMN. Le mécanisme de ce ralentissement reste cependant à comprendre.

Chapitre 6

La phase supraconductrice : propriétés électroniques

Le chapitre précédent nous a permis de comprendre quels étaient les différents mécanismes qui entrent en ligne de compte dans les mesures de RMN effectuées dans la phase supraconductrice de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br. En particulier nous savons que sur le ¹³C les effets hyperfins dominent et que nous avons donc accès aux propriétés électroniques du matériau. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à ces propriétés qui peuvent nous renseigner sur la nature de la supraconductivité.

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'en fort champ (~ 8 T) perpendiculaire la majorité des noyaux de ¹³C se trouve dans les cœurs de vortex au contact d'électrons "normaux". Cette configuration nous permet donc d'étudier le comportement de ces électrons. En revanche en champ parallèle, l'obtention de l'état "lock-in" permet d'éliminer la contribution des électrons "normaux" même en fort champ et donc d'avoir accès aux informations concernant la supraconductivité.

Avant d'analyser les résultats expérimentaux, je présenterai les prévisions de la théorie BCS pour le déplacement de Knight et la relaxation nucléaire. Nous verrons que ces prévisions ne sont pas compatibles avec nos résultats dans le cadre d'un gap isotrope.

6.1 RMN dans l'état supraconducteur

Il n'est pas question ici de présenter la théorie BCS de la supraconductivité mais de rappeler les principales conséquences qui en découlent pour les propriétés RMN.

6.1.1 Déplacement de Knight

L'extension de la théorie BCS au calcul de la susceptibilité de spin dans la phase supraconductrice a été proposée par Yosida [87].

$$\frac{\chi_s}{\chi_n}(T) = 2 \int_{\Delta}^{\infty} N(E) \frac{df}{dE} dE \quad (6.1)$$

où f est la distribution de Fermi-Dirac et $N(E)$ est la densité d'états BCS (fig.6.1) qui s'écrit dans le cas d'un gap Δ isotrope :

$$N(E) = N(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

La première remarque est que le déplacement de Knight s'annule quand la température tend vers zéro. Ceci traduit le fait que l'état fondamental BCS est constitué de paires (occupées ou non) dont la fonction d'onde de spin est un singulet. En conséquence il n'y a pas de contribution du fondamental à la susceptibilité qui n'est due qu'à l'existence d'états excités. A température nulle, ces excitations disparaissant, le déplacement de Knight va s'annuler. Le cas d'un appariement avec état de spin triplet a été envisagé par Leggett [88] qui montre que dans ce cas la susceptibilité n'est pratiquement pas affectée par la condensation supraconductrice.

Le deuxième point important est la variation à basse température ($k_B T \ll \Delta$). Comme $N(E) = 0$ tant que $E < \Delta$ la distribution de Fermi-Dirac peut être approchée par une loi de Boltzmann en $\exp(-\frac{E}{k_B T})$. Le déplacement de Knight tend alors vers zéro en $\exp(-\frac{\Delta}{k_B T})$.

6.1.2 Relaxation

Le calcul du taux de relaxation a été effectué par Hebel et Slichter dans le cadre d'une interaction hyperfine de contact [89].

$$\frac{nT_1}{sT_1} = \frac{2}{k_B T} \int_{\Delta}^{\infty} N(E)N(E') \left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'}\right) f(E)(1 - f(E')) dE \quad (6.2)$$

$$\text{avec } E' = E \pm \hbar\omega_N$$

La caractéristique essentielle de cette relation est la présence du terme $\left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'}\right)$ appelé facteur de cohérence. Ce terme qui est absent dans le calcul pour la phase normale est la signature de la cohérence de l'état BCS. Le fait que ce facteur prend sa valeur maximale lorsque E et E' sont proches de Δ conjugué avec la divergence

de $N(E)$ près de Δ fait que juste en dessous de T_c la relaxation est plus rapide que dans l'état normal (pic d'Hebel-Slichter). En revanche pour l'absorption ultrasonore la chute intervient immédiatement car le facteur de cohérence est alors $(1 - \frac{\Delta^2}{EE'})$. L'observation expérimentale de ces deux effets fût une des plus belle confirmation de la théorie BCS.

Si l'on regarde la formule 6.2 de plus près on peut remarquer que l'intégrale diverge si l'on néglige la différence entre E et E' . Comme l'ont montré Hebel et Slichter la prise en compte de la différence $E' - E = \hbar\omega_N$ permet de supprimer la divergence mais la relaxation en dessous de T_c demeure beaucoup trop importante pour expliquer les résultats expérimentaux. Pour remédier à cela il est nécessaire de prendre en compte des effets susceptibles d'atténuer la divergence de la densité d'états. On peut citer par exemple la prise en compte du temps de vie fini des quasiparticules à cause de leur diffusion par des impuretés ou des fluctuations antiferromagnétiques. Un autre exemple est l'anisotropie du gap supraconducteur comme nous le verrons prochainement.

Pour finir examinons le régime à basse température ($k_B T \ll \Delta$). Comme dans le cas du déplacement de Knight c'est un terme en $\exp(-\frac{\Delta}{k_B T})$ qui va dominer la relaxation.

6.1.3 Effets de l'anisotropie du gap

Une des solutions proposées pour supprimer la divergence de l'intégrale donnant le taux de relaxation est de prendre en compte l'anisotropie du gap supraconducteur [71]. Cette anisotropie, qui pouvait être due à une anisotropie du spectre de phonons ou de la surface de Fermi, s'est avérée très faible dans les supraconducteurs classiques comme l'aluminium.

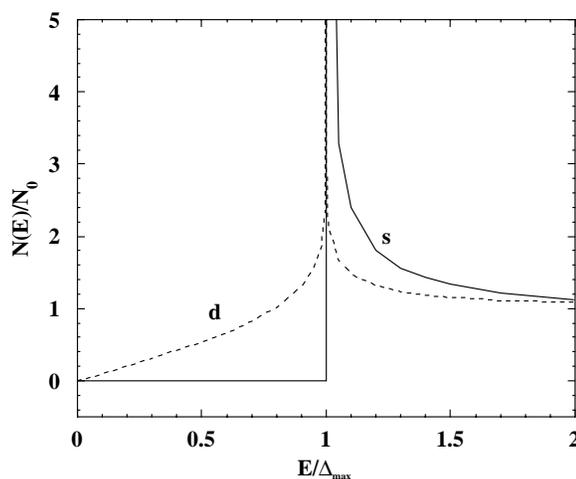


Figure 6.1: Densité d'états pour des gaps de symétries s (—) et d (- -)

Depuis de nouveaux mécanismes d'appariement ont été proposés (par ex. [90, 91]), conduisant à une symétrie du gap très différente. En particulier un nouvel aspect

important est l'existence possible de lignes de nœuds c'est à dire de directions de l'espace dans lesquelles le gap supraconducteur est nul.

La présence de lignes de nœuds dans le gap a des conséquences importantes sur la densité d'états. Dans la figure 6.1 sont comparées les densités d'états pour des gaps de symétries s et d . on peut remarquer deux choses essentielles.

- La divergence pour $E = \Delta_{max}$ existe toujours pour le gap d mais est beaucoup moins prononcée.
- Pour le gap d , la densité d'états n'est plus nulle quand $E < \Delta_{max}$. A basses énergies ($E \ll \Delta_{max}$) elle est linéaire en énergie.

Tout ceci va affecter les propriétés RMN de la façon suivante.

Déplacement de Knight La linéarité de la densité d'états à basse température conduit à un déplacement de Knight linéaire en température à basse température.

Relaxation Le fait que la densité d'états diverge moins vite que $1/\sqrt{E}$ pour $E = \Delta$ supprime la divergence de l'intégrale (eq. 6.2). Toutes choses égales par ailleurs le pic d'Hebel-Slichter sera donc beaucoup moins prononcé pour un gap d que pour un gap s . A basses températures c'est la linéarité de la densité d'états qui va gouverner la relaxation. Sans entrer dans les détails du calcul¹ on peut se convaincre que la linéarité en température de la susceptibilité conduit via la relation de Korringa ($T_1TK^2 = C^{ste}$) à un taux de relaxation proportionnel au cube de la température ($(T_1)^{-1} \propto T^3$).

La conclusion de ceci est que la RMN est une technique de volume qui permet de sonder l'anisotropie du gap supraconducteur.

6.2 Déplacement de Knight

Pour mesurer le déplacement de Knight dans la phase supraconductrice nous avons choisi d'utiliser le paramètre δ qui est l'écart de fréquence de résonance des deux sites (voir chapitre 3, §3.1.2). Ceci suppose tout d'abord que la différence de déplacement chimique des deux sites est petite ce qui est le cas dans BEDT-TTF neutre (~ 5 ppm) [39]. Deuxièmement il faut que la physique des deux sites soit la même. Par ailleurs ce choix nous apporte quelques avantages. Premièrement il nous affranchi du problème de la valeur du déplacement chimique et notamment de son anisotropie. Deuxièmement il permet d'éliminer l'effet d'un éventuel champ démagnétisant dans la phase supraconductrice.

La détermination de δ passe alors par l'ajustement du spectre avec sa forme théorique étudiée au §3.1.2. On est alors confronté à deux problèmes. Le premier est que comme nous l'avons vu dans le chapitre 5 nous avons affaire dans la phase supra

¹La forme de l'équation 6.2 doit être revue car non seulement le gap dépend du vecteur d'onde mais aussi le facteur de cohérence. On peut voir par exemple la référence [92].

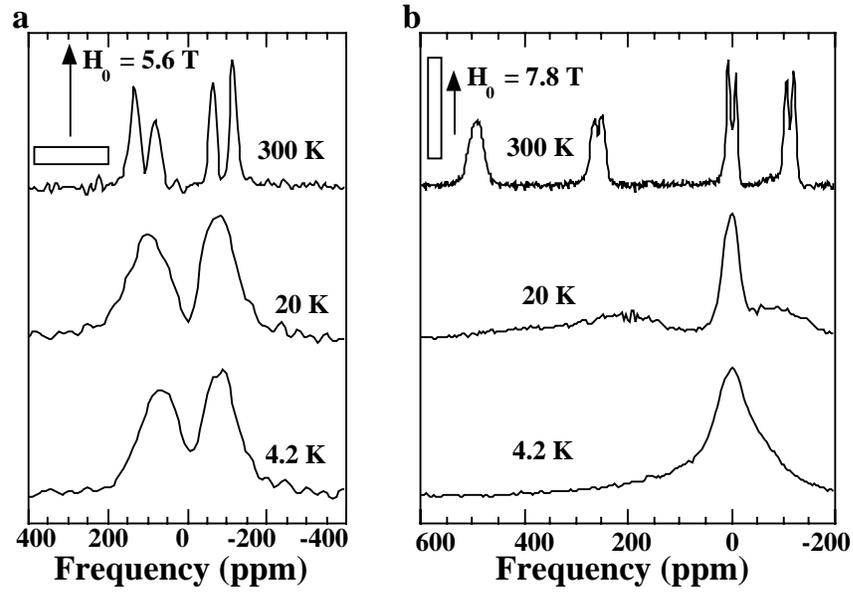


Figure 6.2: Évolution des spectres en température en champs perpendiculaire (a) et parallèle (b).

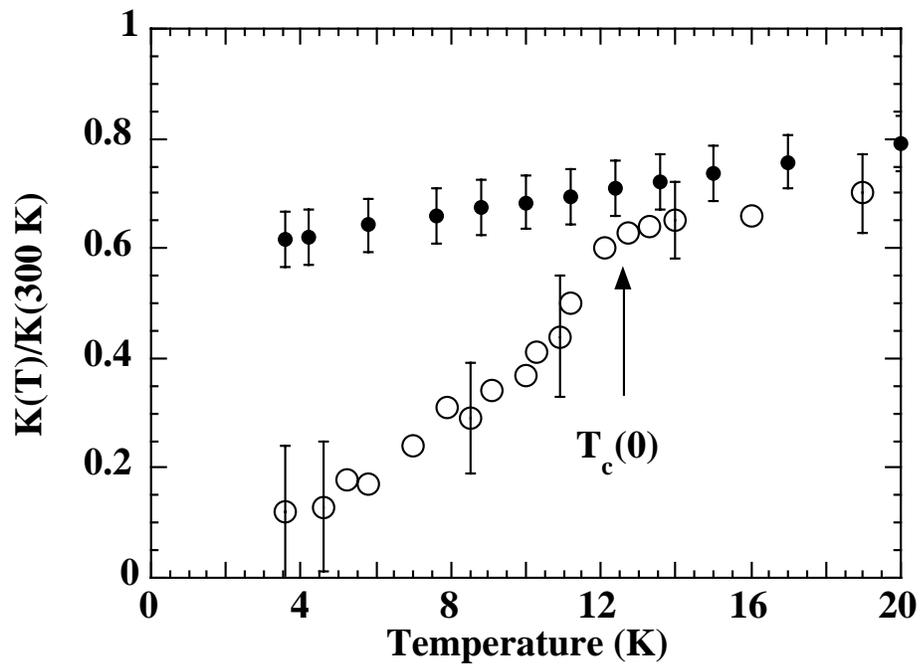


Figure 6.3: Déplacement de Knight à 8 Teslas. (●) mesure en champ perpendiculaire (contribution des électrons normaux). (○) mesure en champ parallèle (contribution supraconductrice).

deux populations de noyaux ayant *a priori* des valeurs δ_n et δ_s différentes. Même si l'on connaît pour un champ donné le rapport de ces populations le nombre de paramètres de l'ajustement est plus important ce qui nuit à la précision. Le deuxième problème est l'existence de l'élargissement du spectre évoquée au chapitre 4. En particulier les doublets dus au couplage dipolaire ne sont plus résolus à basse température comme le montre la figure 6.2. Une des conséquences fâcheuses de cela est qu'il est illusoire de vouloir mesurer δ quand il devient inférieur à J .

Pour limiter ces effets nous avons donc utilisé les mesures à haut champ (8 T). Ainsi nous avons la valeur maximale du rapport δ/J ce qui donne la meilleure précision pour δ . De plus en champ perpendiculaire on sait qu'à 8 Tesla plus de 80 % des noyaux sont dans les cœurs de vortex. Nous avons donc ajusté les spectres avec une valeur unique de δ qui donne le déplacement de Knight dû aux électrons normaux. En revanche en champ parallèle nous avons vu que les cœurs ont disparu et on mesure directement le déplacement de Knight supraconducteur.

Les résultats obtenus dans les deux configurations sont présentés sur la figure 6.3. En champ perpendiculaire $J = 1,5$ kHz et l'élargissement est symétrique ce qui donne une bonne précision pour la mesure. En champ parallèle les mesures sont faites sur la paire formant les deux raies de droite dans les spectres de la figure 6.2. Malgré une valeur de J de 500 Hz la précision de la mesure est moins bonne à cause d'une valeur plus faible de δ et surtout de l'élargissement non symétrique qui rend l'ajustement assez délicat.

6.2.1 Contribution électronique

La contribution électronique mesurée en champ perpendiculaire n'est pas affectée par la transition supraconductrice. En effet la décroissance du déplacement de Knight amorcée vers 50 K continue de manière linéaire en dessous de la transition. Le déplacement de Knight atteint à basse température environ la moitié de sa valeur à température ambiante mais ne tend pas vers zéro. Par ailleurs si l'on compare la variation de K^2 à celle de $(T_1T)^{-1}$ (fig. 6.4) on voit qu'en dessous de la forte augmentation de $(T_1T)^{-1}$ vers 50 K on retrouve, à basse température, la proportionnalité prévue par la loi de Korringa. La constante \mathcal{K} de Korringa qui est déjà très faible à 300 K est encore réduite de moitié à basse température exprimant le rôle accentué des excitations à des vecteurs d'onde non nuls.

6.2.2 Contribution supraconductrice

En champ parallèle le comportement du déplacement de Knight, qui cette fois relate les propriétés de la susceptibilité de spin des quasiparticules supraconductrices, est très différent. En dessous de la température de transition il marque une chute brutale. Même si la précision des mesures n'est pas extraordinaire on peut penser raisonnablement que le déplacement de Knight tend vers zéro pour une température nulle. Ceci nous permet d'affirmer sans trop de risques que l'appariement

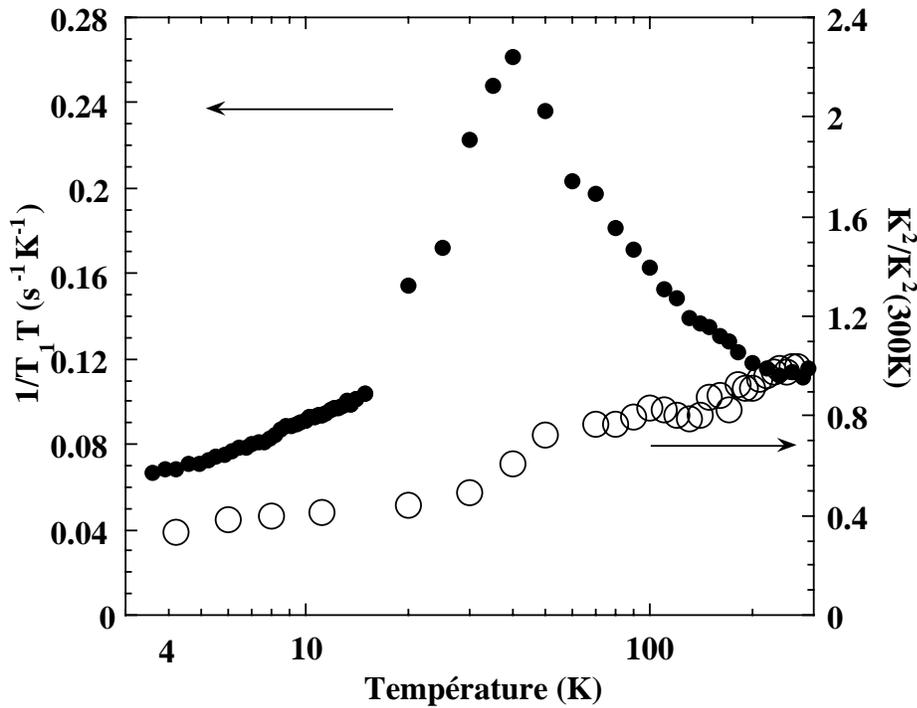


Figure 6.4: $(T_1T)^{-1}$ (●) comparé au carré du déplacement de Knight (○). Dans les deux cas il s'agit de mesures à haut champ effectuées en champ perpendiculaire ce qui garantit que la contribution dominante est d'origine électronique.

supraconducteur est singulet.

Sur la figure 6.5 nous avons porté la valeur du déplacement de Knight rapporté à sa valeur de l'état normal en fonction de la température réduite T/T_c . Pour comparaison nous avons reporté les mesures de De Soto et co-auteurs [48] (o). Ces auteurs ont effectué une mesure directe de la position de la raie. En conséquence il existe une incertitude sur l'origine des déplacements. Si l'on prend pour origine des déplacements le déplacement chimique de BEDT-TTF neutre (85 ppm d'après les auteurs) on obtient un bon accord avec nos résultats.

Il est tentant de pousser l'analyse un peu plus loin en regardant de plus près la variation en température. Pour cela nous avons tracé sur la figure 6.5 la variation de susceptibilité de spin pour un gap s ($2\Delta_0 = 3,5k_B T_c$) d'après Yosida [87] et celle pour un gap d d'après Bulut et Scalapino (fig. 9 dans la référence [92]). On peut voir que même si les mesures semblent en faveur de la variation linéaire à basse température il est difficile de trancher en faveur du gap d compte tenu de la précision expérimentale.

6.3 Temps de relaxation spin-réseau

La mesure du temps de relaxation dans les supraconducteurs a toujours été assez problématique. Tout d'abord lors de premières mesures sur des supraconducteurs de

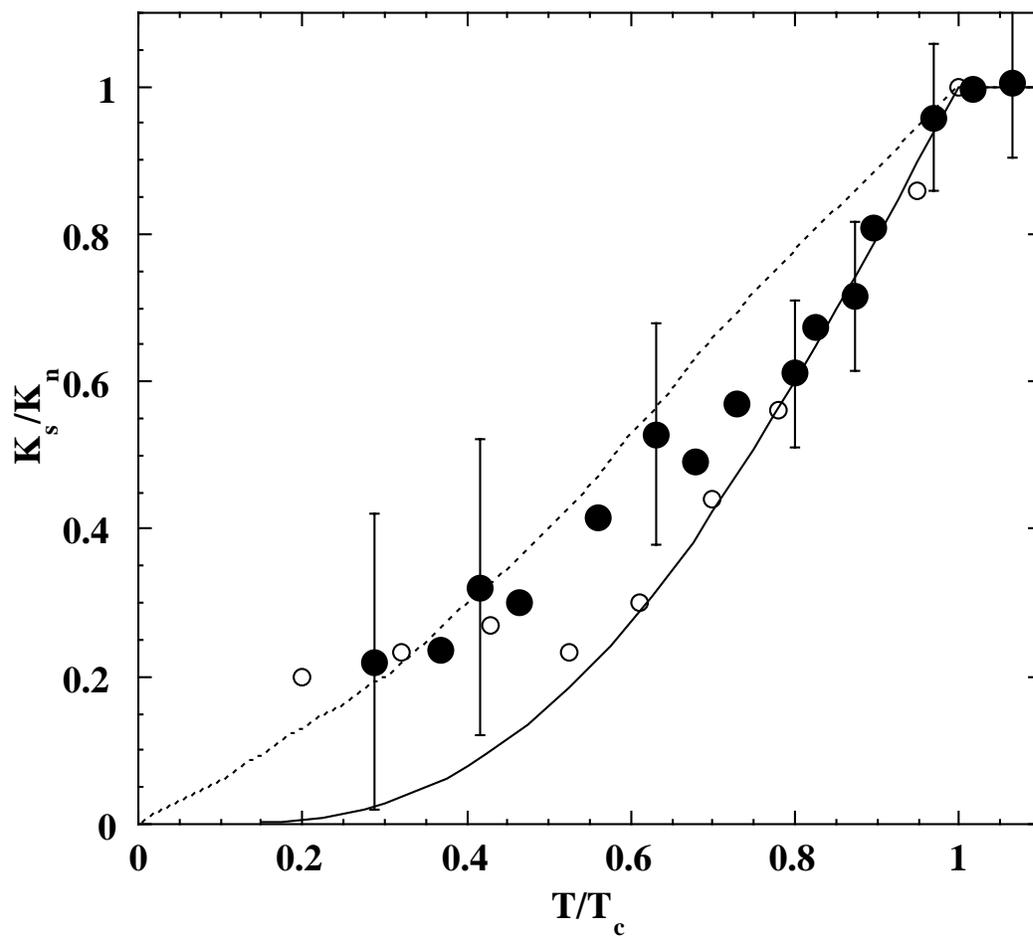


Figure 6.5: K_s/K_n (●) comparé aux mesures de De Soto et co-auteurs (○) (voir le texte. Plusieurs courbes théoriques sont proposées : (—) gap s d'après Yosida. (.....) gap d d'après Bulut.

type I se posait le problème de la pénétration du champ statique. Ensuite il s'agit de savoir si le temps de relaxation mesuré relate bien des excitations supraconductrices et non d'autres effets (comme par exemple l'effet des électrons normaux dans les cœurs de vortex que nous avons étudié dans le chapitre 5).

L'idéal est donc de faire de la RMN en champ nul !!!

Cette idée saugrenue présentée comme ceci a été utilisée pour les premières mesures dans les supraconducteurs de type I comme l'aluminium [89, 93]. La technique utilisée est une technique de cyclage du champ qui consiste à polariser le système en appliquant un champ supérieur au champ critique. Le champ est alors brutalement supprimé et le système de spins relaxe alors en champ nul. Pour observer le signal il faut bien évidemment appliquer à nouveau un champ. Ainsi on est capable de mesurer le temps de relaxation en champ nul tout en faisant une observation dans l'état normal.

Cette technique appliquée aux supraconducteurs de type II pose quelques problèmes. En effet en général le champ critique H_{c2} n'est pas accessible à l'expérience et le champ de polarisation se trouve donc en dessous. Lors de la coupure du champ on a alors affaire à tous les phénomènes de relaxation de l'état mixte avec des phénomènes irréversibles assez mal contrôlés.

Dans les cuprates supraconducteurs le problème du champ a été écarté en mesurant la relaxation en champ nul par RQN que l'on peut pratiquer sur le cuivre (^{63}Cu) qui a un spin supérieur à $\frac{1}{2}$.

Dans $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ les noyaux comportant un moment quadripolaire se trouvent dans les plans d'anions et ne sont pas de bons candidats pour sonder les propriétés électroniques du système. Nous sommes donc obligés d'utiliser le ^{13}C et donc d'appliquer un champ.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent nous avons pu jouer sur la très forte anisotropie du système pour supprimer les sources de relaxation indésirables. Rappelons en les grandes lignes.

- Nous avons montré que lorsque l'échantillon est très bien orienté, les plans de meilleure conduction parallèles au champ, le système de lignes de flux prend une forme tout à fait particulière appelée état "lock-in". L'existence de cet état est fondamentale pour l'observation de la relaxation d'origine supraconductrice puisque il est caractérisé par la disparition des cœurs de vortex traditionnels, sources d'une importante relaxation. Cet état a été mis en évidence notamment par la suppression de la dépendance en champ de la relaxation (§5.3.3).
- Une deuxième source de relaxation due à la présence du champ dans le matériau est celle des fluctuations du champ dues aux mouvements des lignes de flux. Cette relaxation s'est même avérée dominante sur le proton. Dans le cas du ^{13}C deux effets jouent en sa défaveur. Tout d'abord la relaxation d'origine hyperfine est beaucoup plus importante sur le carbone de par sa position. Enfin le couplage avec les fluctuations du champ est beaucoup moins efficace sur le carbone puisque il passe par le facteur gyromagnétique quatre fois inférieur. Ainsi ces fluctuations donneront lieu à un temps de relaxation seize fois plus long sur le carbone que sur le proton. Sachant que dans le pire² des cas le temps de relaxation du proton

²J'entends par "pire des cas" le cas où le T_1 est le plus court, c'est à dire au sommet du pic à

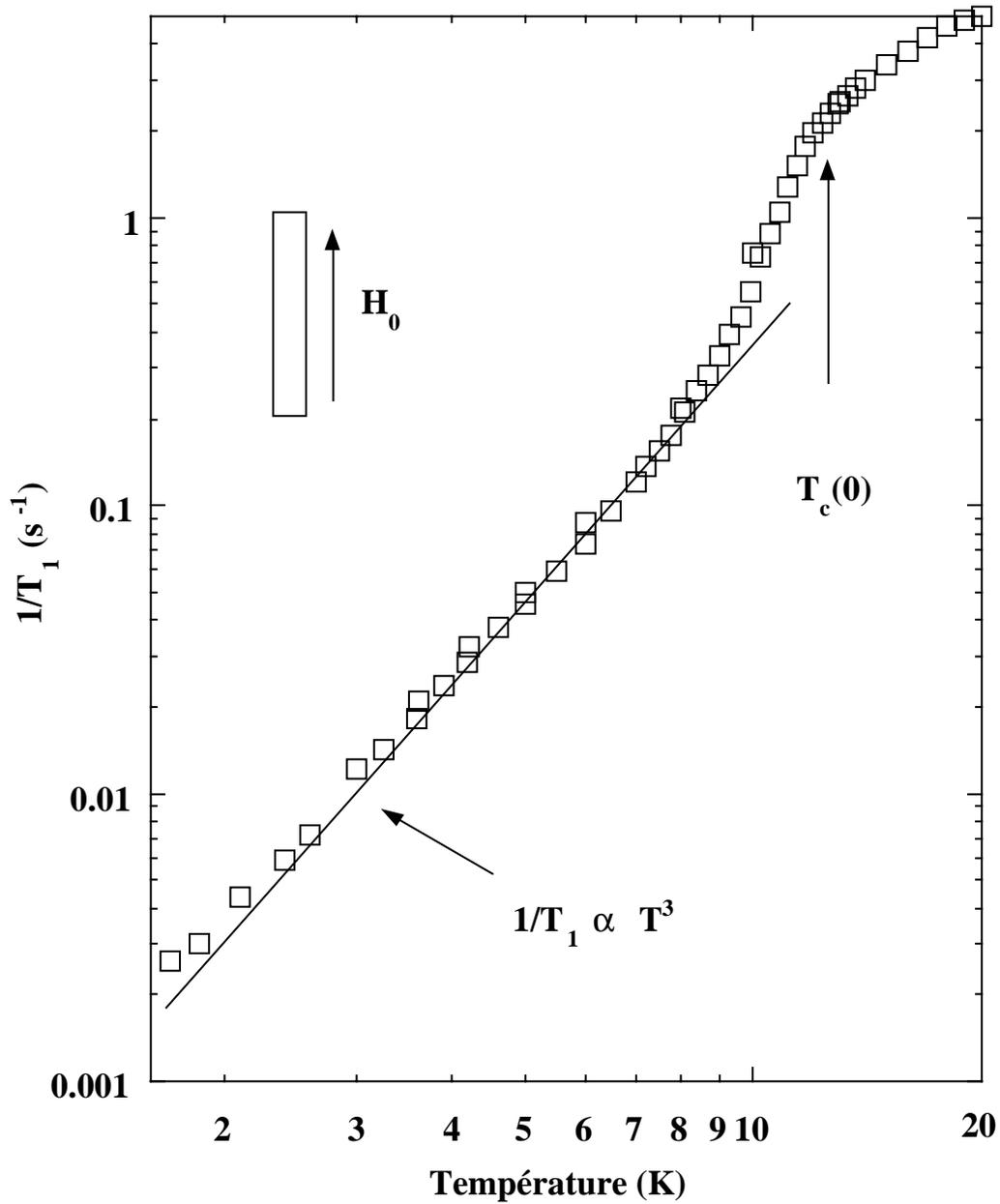


Figure 6.6: Taux de relaxation en champ parallèle. D'après notre étude on peut l'attribuer aux excitations supraconductrices. Le comportement en T^3 à basse température et l'absence du pic d'Hebel-Slichter sont un signe de supraconductivité non conventionnelle.

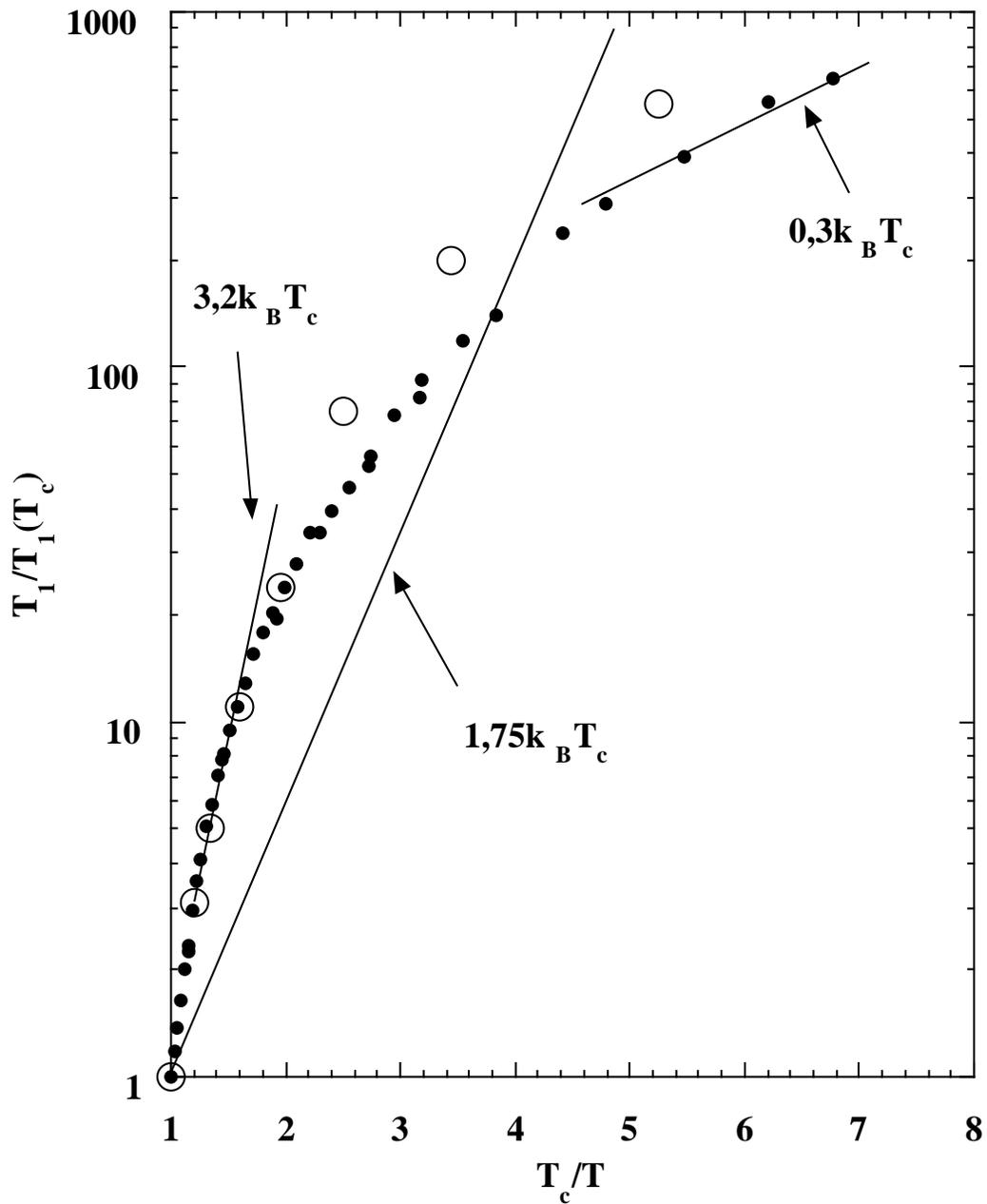


Figure 6.7: $\log T_1$ en fonction de T_c/T . (●) nos mesures. (○) mesures de Martindale sur $YBa_2Cu_3O_7$. Dans ce diagramme la théorie BCS prévoit un comportement linéaire à basse température.

est de 10 s, ce qui correspond à 160 s pour le carbone, on peut écarter cette contribution excepté peut-être pour les plus basses températures..

Toute cette analyse nous permet donc de dire que le temps de relaxation mesuré en champ parallèle a bien pour origine les excitations de la phase supraconductrice.

Les figures 6.6 et 6.7 présentent les résultats. A la lumière des prévisions théoriques on peut remarquer deux choses. Tout d'abord il n'y a pas de pic d'Hebel-Slichter à la transition mais au contraire une chute importante du taux de relaxation juste en dessous de la transition. Enfin, à basses températures, $(T_1)^{-1}$ se comporte en T^3 et non en $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ et ce sur une assez large gamme de température ($T < 8 K$).

Un comportement similaire a été observé pour la première fois sur des supraconducteurs à base de terres rares (fermions lourds) [94, 95]. Ensuite ce fût sur le composé organique unidimensionnel $(TMTSF)_2ClO_4$ [96]. Mais la comparaison la plus frappante est celle avec les cuprates supraconducteurs [97, 98]. Sur la figure 6.7 nous avons reporté les données de Martindale [80] obtenues par RQN du cuivre sur $YBa_2Cu_3O_7$. Le comportement est typiquement le même si ce n'est que dans le cas de $YBa_2Cu_3O_7$ la chute du taux de relaxation est encore plus marquée à la transition et que la loi en T^3 ne s'établit qu'à plus basse température.

La comparaison avec la théorie présentée ci-dessus nous permet d'ores et déjà de souligner que ces résultats ne sont pas du tout compatibles avec un appariement conventionnel (électron-phonon isotrope). La loi en T^3 suggère fortement la présence de nœuds dans le gap supraconducteur. Évidemment comme l'ont très justement souligné Martindale et co-auteurs [80] on peut toujours remettre en question l'observation de la loi en T^3 comme une preuve indiscutable de l'annulation du gap supraconducteur puisque il serait très difficile de la distinguer de la superposition de variations en $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ avec différentes valeurs de Δ . C'est dans cette optique que la figure 6.7 représente le temps de relaxation en échelle log et en fonction de T/T_c . Ainsi une variation en $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ y est une droite. On y voit très clairement que dans le cas d'un gap anisotrope sans lignes de zéros au niveau de Fermi la valeur minimale du gap serait au maximum de $\Delta_{min} < 0,3 k_B T_c$ alors que dans la partie proche de la transition on obtient une valeur deux fois plus importante que celle que prévoit la théorie BCS ($\Delta_{max} \simeq 3,2 k_B T_c$). Ainsi on peut donner une limite inférieure de l'anisotropie du gap :

$$\frac{\Delta_{max}}{\Delta_{min}} > 10$$

En ce qui concerne l'absence du pic d'Hebel-Slichter nous avons vu qu'elle pouvait être due à de multiples facteurs. L'anisotropie du gap a pour effet de réduire la divergence de la densité d'états et donc le pic mais elle n'est pas suffisante à elle seule pour le supprimer complètement. Dans les SHT_c la présence de fortes fluctuations de spins a été suggérée comme une explication possible de la chute de la relaxation juste en dessous de T_c . Que ce soit dans un cadre de couplage fort [99] ou dans une approximation RPA [100, 101], il a été montré que la prise en compte de corrélations antiferromagnétiques conjuguées à un gap anisotrope pouvait expliquer un

bas champ et en champ perpendiculaire. A haut champ et en champ parallèle T_1 doit plutôt être de l'ordre de la centaine de secondes car le lock-in a aussi un effet sur ce type de relaxation[32].

tel comportement de la relaxation. Dans notre cas ces arguments restent d'actualité puisque les fluctuations de spin et le gap anisotrope ont été mis en évidence.

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons montré que l'appariement supraconducteur est singulet de spin. En outre nous avons vu grâce à la relaxation dans l'état "lock-in" que le gap supraconducteur n'était certainement pas isotrope. Nous envisageons en effet qu'il puisse présenter des lignes de zéros au niveau de Fermi. Dans le cas contraire nous donnons une limite inférieure à son anisotropie (~ 10).

Ces conclusions permettent d'envisager de nouveaux mécanismes d'appariement et notamment la forte promiscuité dans laquelle vivent la supraconductivité et le magnétisme dans ces composés souligne l'implication probable des fluctuations antiferromagnétiques dans le mécanisme d'appariement.

Conclusion

Ici je soulignerai les conclusions essentielles de ce travail.

- Nous montrons que le comportement de la phase métallique est loin d'être celui d'un métal classique. En particulier il existe de fortes fluctuations antiferromagnétiques qui traduisent la proximité d'une phase magnétique. L'application d'une pression hydrostatique supprime ces fluctuations et ramène le système vers un comportement plus normal. En particulier il apparaît que le diagramme de phase est très proche de celui des composés unidimensionnels $(\text{TMTSF})_2\text{X}$.
- Dans la phase mixte, en champ perpendiculaire, la dépendance linéaire en champ de la relaxation est interprétée par la contribution des électrons normaux dans les cœurs de vortex. Nous en tirons une mesure de ξ_{ac} . En champ parallèle, cette dépendance disparaît et nous l'interprétons comme l'effet d'un blocage des lignes de flux (lock-in). Par ailleurs si le pic de relaxation du proton est bien attribué aux mouvements de vortex la compréhension microscopique du phénomène est encore à l'étude.
- L'état lock-in constaté auparavant nous permet d'exclure toutes les sources de relaxation exceptée celle due aux excitations supraconductrices. Celles-ci nous permettent de conclure que l'appariement est de type singulet et que le gap présente des lignes de zéros au niveau de Fermi ou est tout au moins fortement anisotrope.

L'ensemble de ces résultats est intéressant car il met en évidence des phénomènes généraux présents dans tous les systèmes de basse dimensionnalité et à électrons corrélés.

Pour clore ce travail on peut envisager quelques perspectives de travaux futurs.

Concernant la phase normale il est très intéressant de poursuivre des travaux pour comprendre le passage du magnétisme à la supraconductivité. Je pense en particulier

au composé κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl qui est antiferromagnétique à pression ambiante et pour lequel on pourra suivre ce passage sous pression. Le magnétisme de ces composés est-il localisé ou itinérant ? La RMN peut fournir de précieuses informations pour répondre à une telle question.

Concernant la phase supraconductrice c'est sans doute la compréhension de la dynamique de la phase mixte qui pose encore le plus de problème. Une étude du pic de relaxation sur des échantillons irradiés (irradiation aux rayons X ou au ions lourds) permettra d'étudier l'effet des défauts sur la dynamique et peut-être de mieux comprendre le système sans défauts. D'autre part l'étude de l'anisotropie du système en tournant l'échantillon dans le champ sera très instructive.



Appendice A

Échos et R.M.N. 2D

Cet appendice est destiné au lecteur qui souhaite entrer dans les détails de différentes techniques de RMN par impulsions qui sont abordées dans le corps de cet ouvrage et notamment dans le chapitre 3. J'y donne les calculs détaillés de l'évolution d'un système de deux spins \vec{I}_1 et \vec{I}_2 couplés dipolairement pour deux séquences d'écho différentes : l'écho liquide et l'écho solide. Pour chaque écho je présente une technique dérivée de RMN bidimensionnelle : les techniques communément appelées "J-Resolved" et "COSY" (CORrelation SpectroscopY).

Dans le §3.1.2 nous avons donné la forme que prend le hamiltonien du système dans un tel cas. Comme nous l'avons vu, la présence du terme $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ rend la base habituelle ($|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$) de l'espace $E_{\vec{I}_1} \otimes E_{\vec{I}_2}$ inadaptée pour décrire le système. Dans cet appendice nous serons amenés à calculer l'action de l'opérateur évolution sur le système. Cette action est singulièrement compliquée par la présence d'opérateurs du type $I_{1+}I_{2-}$ dans le hamiltonien. De ce fait nous nous contenterons de remplacer le terme $\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$ par sa partie séculaire $I_{1z}I_{2z}$. Si l'on examine la solution exacte donnée au §3.1.2 on se rend compte que ceci est justifié si J est petit devant δ^1 . Cette condition sera vérifiée la plupart du temps dans un champ de 9,3 Tesla dans lequel nous avons fait les expériences de RMN 2D.

On part donc du hamiltonien total du système (eq.3.3) simplifié de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_1 I_{1z} - \hbar\omega_2 I_{2z} + 2J\hbar I_{1z} I_{2z} \quad (\text{A.1})$$

L'opérateur d'évolution s'écrit alors :

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t} = e^{\omega_1 I_{1z}t} e^{\omega_2 I_{2z}t} e^{-2JI_{1z}I_{2z}t} = U_1(t)U_2(t)U_{12}(t) \quad (\text{A.2})$$

Tout au long de cet appendice nous serons intéressés par l'évolution du système après l'action de diverses impulsions. En général l'opérateur d'évolution total, U_{tot} ,

¹Cette approximation est justifiée aussi dans le cas où les deux spins sont équivalents (Slichter [36] appendice K)

sera donc un produit d'opérateurs U (eq.A.2) et d'opérateurs du type $X_I(\theta) = e^{i\theta I_x}$ représentant une impulsion faisant tourner le spin \vec{I} d'un angle θ autour de la direction \vec{X} .

Nous partons du système au repos, représenté par l'opérateur densité $(I_{1z} + I_{2z})$. L'état du système à l'instant t est déterminé par l'action de l'opérateur $U_{tot}(t)$. Ainsi le signal mesuré à l'instant t sera donné par l'équation suivante :

$$\Sigma_\alpha = Tr \left[(I_{1\alpha} + I_{2\alpha}) U_{tot}(t) (I_{1z} + I_{2z}) U_{tot}^{-1}(t) \right] \quad (\text{A.3})$$

où $\alpha = (x, y)$ représente les directions du plan de mesure.

La symétrie du hamiltonien nous permettra de nous limiter au calcul de Σ (eq.A.3) pour une seule valeur de α et pour un seul spin et de compléter par permutation. De plus on peut remarquer que le problème consistera à calculer des termes du type² $e^{i\theta I_{1i}} I_{1j} e^{-i\theta I_{1i}}$ et $e^{-i\theta I_{1z} I_{2z}} I_{1j} e^{i\theta I_{1z} I_{2z}}$ où $i, j \in (x, y, z)$, tabulés en bas de page.

A.1 L'écho liquide

On s'intéresse ici à l'évolution du système sous l'effet de la séquence d'impulsions $X(\pi/2)...t...X(\pi)...t'$.

L'opérateur d'évolution total s'écrit alors :

$$U_{tot}(t, t') = X_1(\pi/2) X_2(\pi/2) U_1(t) U_2(t) U_{12}(t) X_1(\pi) X_2(\pi) U_1(t') U_2(t') U_{12}(t') \quad (\text{A.4})$$

L'obtention du signal RMN (eq.A.3) n'est maintenant plus qu'un problème calculatoire. Nous donnons ci-dessous les étapes du calcul sur le terme I_{1z} .

$$A = X_2\left(\frac{\pi}{2}\right) X_1\left(\frac{\pi}{2}\right) I_{1z} X_1^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) X_2^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) = I_{1y} \quad (\text{A.5})$$

$$B = U_2(t) U_1(t) A U_1^{-1}(t) U_2^{-1}(t) = \begin{aligned} &+ \sin\omega_1 t I_{1x} \\ &+ \cos\omega_1 t I_{1y} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$C = U_{12}(t) B U_{12}^{-1}(t) = \begin{aligned} &+ \sin\omega_1 t \cos Jt I_{1x} \\ &+ \cos\omega_1 t \cos Jt I_{1y} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

²Les résultats des opérations $R I_{1i} R^{-1}$ sont reportés ci-dessous (Slichter [36] p.347).

	I_{1x}	I_{1y}	I_{1z}
$e^{i\theta I_{1x}}$	I_{1x}	$I_{1y} \cos\theta - I_{1z} \sin\theta$	$I_{1z} \cos\theta + I_{1y} \sin\theta$
$e^{i\theta I_{1y}}$	$I_{1x} \cos\theta + I_{1z} \sin\theta$	I_{1y}	$I_{1z} \cos\theta - I_{1x} \sin\theta$
$e^{i\theta I_{1z}}$	$I_{1x} \cos\theta - I_{1y} \sin\theta$	$I_{1y} \cos\theta + I_{1x} \sin\theta$	I_{1z}
$e^{-i\theta I_{1z} I_{2z}}$	$I_{1x} \cos(\theta/2) + 2I_{1y} I_{2z} \sin(\theta/2)$	$I_{1y} \cos(\theta/2) - 2I_{1x} I_{2z} \sin(\theta/2)$	I_{1z}

Sans la simplification du Hamiltonien on aurait eu des opérateurs du type $R = e^{-i\theta I_{1x} I_{2x}}$ ce qui rend le calcul beaucoup plus compliqué.

$$\begin{aligned}
& -2 \cos \omega_1 t \sin Jt I_{1x} I_{2z} \\
& -2 \sin \omega_1 t \sin Jt I_{1y} I_{2z}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D = X_2(\pi)X_1(\pi)CX_1^{-1}(\pi)X_2^{-1}(\pi) &= + \sin \omega_1 t \cos Jt I_{1x} & (A.8) \\
& - \cos \omega_1 t \cos Jt I_{1y} \\
& + 2 \cos \omega_1 t \sin Jt I_{1x} I_{2z} \\
& - 2 \sin \omega_1 t \sin Jt I_{1y} I_{2z}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E = U_2(t')U_1(t')DU_1^{-1}(t')U_2^{-1}(t') &= + \cos Jt \sin \omega_1(t' - t) I_{1x} & (A.9) \\
& - \cos Jt \cos \omega_1(t' - t) I_{1y} \\
& + 2 \sin Jt \cos \omega_1(t' - t) I_{1x} I_{2z} \\
& + 2 \sin Jt \sin \omega_1(t' - t) I_{1y} I_{2z}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F = U_{12}(t')EU_{12}^{-1}(t') &= + \cos J(t + t') \sin \omega_1(t' - t) I_{1x} & (A.10) \\
& - \cos J(t + t') \cos \omega_1(t' - t) I_{1y} \\
& + 2 \sin J(t + t') \cos \omega_1(t' - t) I_{1x} I_{2z} \\
& + 2 \sin J(t + t') \sin \omega_1(t' - t) I_{1y} I_{2z}
\end{aligned}$$

En permutant ω_1 et ω_2 on obtient la contribution pour I_{2z} . Expérimentalement le signal est recueilli dans le plan (x,y), sur deux voies en quadrature de phase. A un terme de phase près les deux signaux seront donc donnés par:

$$\Sigma_x(t, t') = Tr [(I_{1x} + I_{2x})(F_1 + F_2)] \quad (A.11)$$

$$\Sigma_y(t, t') = Tr [(I_{1y} + I_{2y})(F_1 + F_2)] \quad (A.12)$$

On voit alors que seuls les termes de F proportionnels à I_α vont donner une contribution non nulle à Σ_α . On obtient :

$$\Sigma_x(t, t') = + \cos J(t + t') [\sin \omega_1(t' - t) + \sin \omega_2(t' - t)] \quad (A.13)$$

$$\Sigma_y(t, t') = - \cos J(t + t') [\cos \omega_1(t' - t) + \cos \omega_2(t' - t)] \quad (A.14)$$

Nous pouvons alors faire trois remarques :

- Dans le calcul de F_1 la fréquence ω_2 n'intervient pas. Ceci signifie que l'on ne pourra tirer aucun renseignements sur les corrélations entre spins avec cette technique.
- Si l'on pose $t' = t + t^*$ on s'aperçoit que le signal en fonction de t^* est celui que l'on aurait obtenu juste après la première impulsion (mis à part le préfacteur³). Il y a donc eu refocalisation au temps $2t$ (d'où le terme d'écho).

³Pour ne pas perdre trop de signal il faut en fait que $2t$ soit "petit" devant $1/J$. Ceci est tout a fait réaliste du point de vue expérimental puisque J est de l'ordre du kHz alors que $2t$ reste inférieur à $50 \mu s$)

- L'amplitude de cet écho est modulée par le couplage dipolaire. Cet effet est à la base de la méthode “J-resolved” qui va nous permettre de mesurer le couplage dipolaire (§A.2).

A.2 La méthode “J-resolved”

La méthode “J-resolved” est une méthode de RMN bidimensionnelle basée sur le fait que l'amplitude de l'écho liquide est modulée par un facteur sinusoïdal dépendant de la constante de couplage J . Cette technique permet donc de mesurer J^4 . Le principe en est le suivant. Pour une valeur fixée de $2t$ nous accumulons le signal en fonction de t^* . Ceci est répété pour un échantillonnage de $2t$ partant d'une valeur minimale (typiquement quelques μs) jusqu'à une valeur grande devant $1/J$. Ainsi nous avons accumulé la valeur du signal en fonction de deux variables temporelles. Nous pouvons faire une transformée de fourrier sur ces deux variables. Voyons ce que nous obtenons dans le détail :

$$\Sigma(\omega, \omega^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Sigma_y(t, t^*) + i\Sigma_x(t, t^*)) e^{-i\omega t} e^{-i\omega^* t^*} dt dt^* \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega, \omega^*) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i2Jt} e^{-i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_1+J)t^*} e^{-i\omega^* t^*} dt^* \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i2Jt} e^{-i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_2+J)t^*} e^{-i\omega^* t^*} dt^* \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i2Jt} e^{-i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_1-J)t^*} e^{-i\omega^* t^*} dt^* \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i2Jt} e^{-i\omega t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_2-J)t^*} e^{-i\omega^* t^*} dt^* \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega, \omega^*) &= \delta(\omega - 2J) \delta(\omega^* - (\omega_1 + J)) + \delta(\omega - 2J) \delta(\omega^* - (\omega_2 + J)) \\ &+ \delta(\omega + 2J) \delta(\omega^* - (\omega_1 - J)) + \delta(\omega + 2J) \delta(\omega^* - (\omega_2 - J)) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

La formule A.17 donne le spectre bidimensionnel dans l'espace (ω^*, ω) . Il est représenté sur la figure A.1. On peut remarquer que pour la variable ω^* on retrouve le spectre unidimensionnel étudié au §3.1.2 (deux doublets centrés respectivement en ω_1 et ω_2 avec un écart de $2J$ entre les raies de chaque doublet). En revanche selon la variable ω les raies de chaque doublet sont écartées de $4J^5$. Quand le spectre est compliqué cela permet de repérer facilement les doublets. La projection de ce spectre sur la variable ω permet une mesure directe de J .

⁴D'après l'étude du spectre faite au §3.1.2 la détermination de J à partir d'un simple spectre semble être un jeu d'enfant. Néanmoins dès que le nombre de paires de spins augmente le spectre se complexifie et il est souvent délicat d'identifier les doublets dus au couplage. Cette méthode prend alors tout son intérêt

⁵Si l'on avait fait la TF sur la variable $2t$ à la place de t on aurait obtenu $2J$. C'est un détail mais il est important de savoir quelle variable utilise le spectromètre pour faire sa TF.

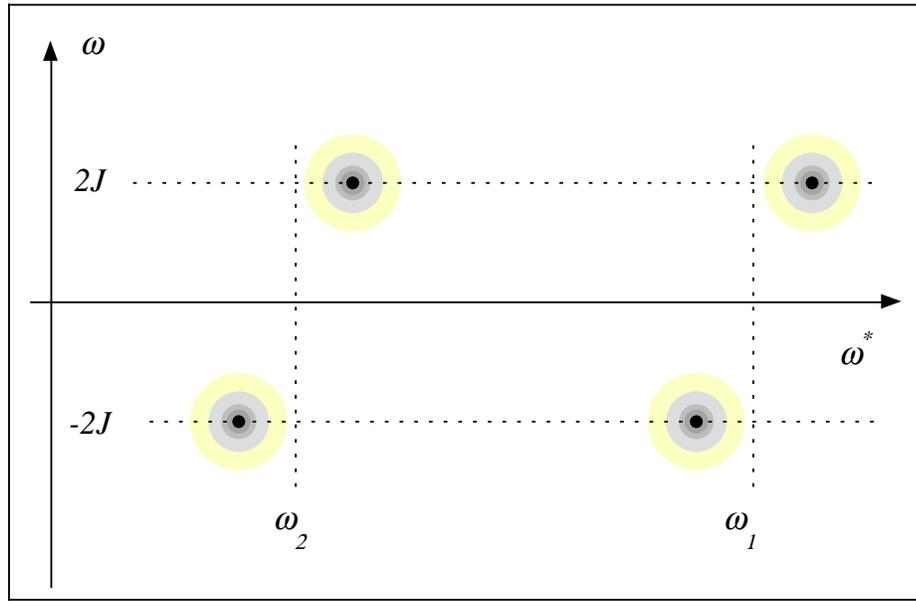


Figure A.1: Spectre 2D théorique pour la méthode “J-resolved” dans le cas d’une paire de spins non équivalents couplés.

A.3 L'écho solide

L'écho solide est décrit par la séquence $X(\pi/2)\dots t\dots Y(\pi/2)\dots t'$. L'opérateur d'évolution total s'écrit alors :

$$U_{tot}(t, t') = X_1\left(\frac{\pi}{2}\right)X_2\left(\frac{\pi}{2}\right)U_1(t)U_2(t)U_{12}(t)Y_1\left(\frac{\pi}{2}\right)Y_2\left(\frac{\pi}{2}\right)U_1(t')U_2(t')U_{12}(t') \quad (\text{A.18})$$

On peut reprendre le calcul fait pour l'écho liquide (§A.1) au calcul de l'opérateur D .

$$\begin{aligned} D = Y_2\left(\frac{\pi}{2}\right)Y_1\left(\frac{\pi}{2}\right)CY_1^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right)Y_2^{-1}\left(\frac{\pi}{2}\right) &= +\sin\omega_1 t \cos Jt I_{1z} \\ &- \cos\omega_1 t \cos Jt I_{1y} \\ &+ 2\cos\omega_1 t \sin Jt I_{1z}I_{2x} \\ &- 2\sin\omega_1 t \sin Jt I_{1y}I_{2x} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} E = U_2(t')U_1(t')DU_1^{-1}(t')U_2^{-1}(t') &= +\cos Jt \cos\omega_1 t \sin\omega_1 t' I_{1x} \\ &+ \cos Jt \cos\omega_1 t \cos\omega_1 t' I_{1y} \\ &+ \cos Jt \sin\omega_1 t I_{1z} \\ &- 2\sin Jt \sin\omega_1 t \sin\omega_1 t' \cos\omega_2 t' I_{1x}I_{2x} \\ &+ 2\sin Jt \sin\omega_1 t \sin\omega_1 t' \sin\omega_2 t' I_{1x}I_{2y} \\ &- 2\sin Jt \sin\omega_1 t \cos\omega_1 t' \cos\omega_2 t' I_{1y}I_{2x} \\ &+ 2\sin Jt \sin\omega_1 t \cos\omega_1 t' \sin\omega_2 t' I_{1y}I_{2y} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned}
& +2 \sin Jt \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t' I_{1z} I_{2x} \\
& -2 \sin Jt \cos \omega_1 t \sin \omega_2 t' I_{1z} I_{2y} \\
F = U_{12}(t') E U_{12}^{-1}(t) = & + \cos Jt \cos Jt' \cos \omega_1 t \sin \omega_1 t' I_{1x} \quad (\text{A.21}) \\
& + \cos Jt \cos Jt' \cos \omega_1 t \cos \omega_1 t' I_{1y} \\
& + \sin Jt \sin Jt' \cos \omega_1 t \sin \omega_2 t' I_{2x} \\
& + \sin Jt \sin Jt' \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t' I_{2y} \\
& \dots \\
& \dots
\end{aligned}$$

Pour F nous nous sommes contentés de calculer les coefficients de I_{1x} , I_{1y} , I_{2x} et I_{2y} car eux seuls contribueront au signal. Nous obtenons donc en utilisant les formules A.11 et A.12 les signaux sur les deux voies :

$$\begin{aligned}
\Sigma_x(t, t') = & \cos Jt \cos Jt' (\cos \omega_1 t \sin \omega_1 t' + \cos \omega_2 t \sin \omega_2 t') \quad (\text{A.22}) \\
& + \sin Jt \sin Jt' (\cos \omega_1 t \sin \omega_2 t' + \cos \omega_2 t \sin \omega_1 t')
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_y(t, t') = & \cos Jt \cos Jt' (\cos \omega_1 t \cos \omega_1 t' + \cos \omega_2 t \cos \omega_2 t') \quad (\text{A.23}) \\
& + \sin Jt \sin Jt' (\cos \omega_1 t \cos \omega_2 t' + \cos \omega_2 t \cos \omega_1 t')
\end{aligned}$$

A ce stade là il est difficile de dire quelque chose sur le résultat d'une telle séquence. Pour simplifier la forme de la réponse, supposons que nous avons irradié exactement à la fréquence $\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$. Ceci revient à prendre $\omega_1 = \omega$ et $\omega_2 = -\omega$. Nous obtenons alors :

$$\Sigma_x(t, t') = 0 \quad (\text{A.24})$$

$$\Sigma_y(t, t') = \cos \omega t \cos \omega t' \cos J(t' - t) \quad (\text{A.25})$$

A partir de cette forme nous pouvons faire quelques commentaires.

- Tout d'abord nous pouvons constater que le terme d'écho n'est pas usurpé puisque le troisième terme montre qu'il y a refocalisation pour $t' = t$. Contrairement au cas de l'écho liquide cette refocalisation n'est due qu'à l'existence du couplage dipolaire.
- Cet écho est perturbé par la présence des premiers termes. En fait cette séquence n'est parfaite que si on la pratique exactement à la résonance ($\omega = 0$) ce qui est impossible dans notre cas puisque les deux spins ne sont pas équivalents. Cependant on pourra l'utiliser expérimentalement tant que ωt reste petit devant $\pi/2$. Ceci reste le cas dans nos expériences puisque à 9 tesla nos spectres s'étendent sur un maximum de 50 kHz et t reste inférieur à $20 \mu s$.
- Contrairement au cas de l'écho liquide il y a eu transfert de polarisation entre les deux spins. En effet on peut voir sur l'opérateur D que la seconde impulsion a pour effet de faire apparaître le terme I_{2x} dans l'évolution du terme I_{1z} .

Ce terme donnera une contribution au signal. Ce phénomène est à la base de la technique de RMN 2D “COSY” (COrrrelation SpectroscopY) qui permet d’étudier les corrélations entre les spins. La description de cette technique est l’objet du prochain paragraphe.

A.4 La méthode “COSY”

Le principe de la mesure est d’accumuler le signal en fonction de t' pour différentes valeurs de t . Pour calculer le spectre 2D écrivons d’abord le terme :

$$\begin{aligned} \Sigma_y(t, t') + i\Sigma_x(t, t') &= \cos Jt \cos Jt' \left(\cos\omega_1 t e^{i\omega_1 t'} + \cos\omega_2 t e^{i\omega_2 t'} \right) \\ &+ \sin Jt \sin Jt' \left(\cos\omega_1 t e^{i\omega_2 t'} + \cos\omega_2 t e^{i\omega_1 t'} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

A ce stade du calcul on peut déjà remarquer que selon la variable ω associée à t tous les pics centrés autour de ω_1 et ω_2 vont avoir un symétrique⁶ centré autour de $-\omega_1$ et $-\omega_2$. Cet effet provient du fait qu’il n’y a pas de détection de phase (détection en quadrature) pour la variable t . On est donc obligé de faire une TF réelle sur la variable t . Pour remédier à cela on peut alterner deux séquences d’impulsions tout en accumulant le signal sur les mêmes canaux⁷.

a $+X(\pi/2)\dots t\dots Y(\pi/2)\dots t'$

b $-X(\pi/2)\dots t\dots X(\pi/2)\dots t'$

On obtient alors pour les différents signaux :

$$\begin{aligned} {}^{\mathbf{a}}\Sigma_x(t, t') &= \cos Jt \cos Jt' (\cos\omega_1 t \sin\omega_1 t' + \cos\omega_2 t \sin\omega_2 t') \\ &+ \sin Jt \sin Jt' (\cos\omega_1 t \sin\omega_2 t' + \cos\omega_2 t \sin\omega_1 t') \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} {}^{\mathbf{a}}\Sigma_y(t, t') &= \cos Jt \cos Jt' (\cos\omega_1 t \cos\omega_1 t' + \cos\omega_2 t \cos\omega_2 t') \\ &+ \sin Jt \sin Jt' (\cos\omega_1 t \cos\omega_2 t' + \cos\omega_2 t \cos\omega_1 t') \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} {}^{\mathbf{b}}\Sigma_x(t, t') &= \cos Jt \cos Jt' (\sin\omega_1 t \cos\omega_1 t' + \sin\omega_2 t \cos\omega_2 t') \\ &+ \sin Jt \sin Jt' (\sin\omega_1 t \cos\omega_2 t' + \sin\omega_2 t \cos\omega_1 t') \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} {}^{\mathbf{b}}\Sigma_y(t, t') &= -\cos Jt \cos Jt' (\sin\omega_1 t \sin\omega_1 t' + \sin\omega_2 t \sin\omega_2 t') \\ &- \sin Jt \sin Jt' (\sin\omega_1 t \sin\omega_2 t' + \sin\omega_2 t \sin\omega_1 t') \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

On voit que dans le signal de la séquence **b** les termes $\cos\omega_i t$ sont remplacés par des termes $\sin\omega_i t$. Cette deuxième séquence mesure donc la partie imaginaire du signal.

⁶Ceci est dû à la transformée de Fourier des termes en cosinus

⁷Cette méthode est dénommée “phase sensitive COSY” dans le jargon de Brüker.

On obtient ainsi une détection en quadrature pour la variable t . Le signal total devient alors :

$$\Sigma_y(t, t') + i\Sigma_x(t, t') = \left(\mathbf{a}_{\Sigma_y}(t, t') + \mathbf{b}_{\Sigma_y}(t, t') \right) + i \left(\mathbf{a}_{\Sigma_x}(t, t') + \mathbf{b}_{\Sigma_x}(t, t') \right) \quad (\text{A.31})$$

$$\begin{aligned} \Sigma_y(t, t') + i\Sigma_x(t, t') &= \cos Jt \cos Jt' \left(e^{i\omega_1 t} e^{i\omega_1 t'} + e^{i\omega_2 t} e^{i\omega_2 t'} \right) \\ &+ \sin Jt \sin Jt' \left(e^{i\omega_1 t} e^{i\omega_2 t'} + e^{i\omega_2 t} e^{i\omega_1 t'} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Le problème du aux termes en cosinus a été résolu.

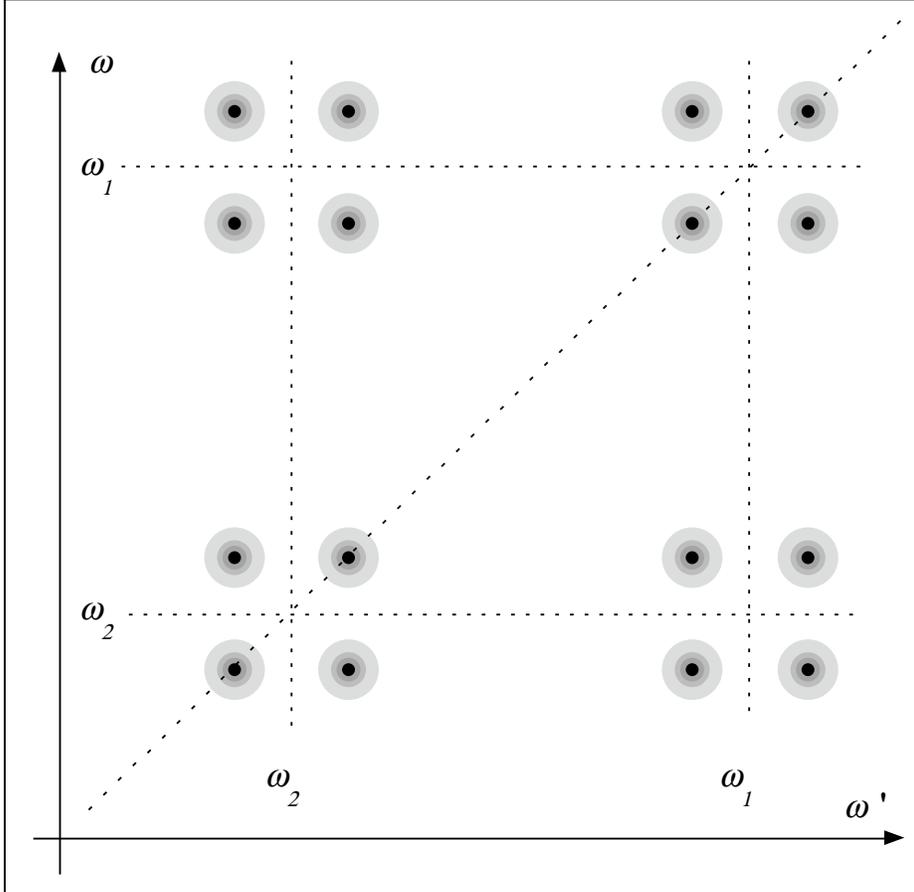


Figure A.2: Spectre 2D théorique pour la méthode "COSY" dans le cas d'une paire de spins non équivalents couplés.

On peut maintenant calculer en détail la forme du spectre bidimensionnel à l'aide de la formule A.15. On obtient :

$$\begin{aligned} \Sigma(\omega, \omega') &= \delta(\omega - (\omega_1 - J)) \delta(\omega' - (\omega_1 - J)) + \delta(\omega - (\omega_2 - J)) \delta(\omega' - (\omega_2 - J)) \\ &+ \delta(\omega - (\omega_1 - J)) \delta(\omega' - (\omega_1 + J)) + \delta(\omega - (\omega_2 - J)) \delta(\omega' - (\omega_2 + J)) \\ &+ \delta(\omega - (\omega_1 + J)) \delta(\omega' - (\omega_1 - J)) + \delta(\omega - (\omega_2 + J)) \delta(\omega' - (\omega_2 - J)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta(\omega - (\omega_1 + J)) \delta(\omega' - (\omega_1 + J)) + \delta(\omega - (\omega_2 + J)) \delta(\omega' - (\omega_2 + J)) \\
& - \delta(\omega - (\omega_1 - J)) \delta(\omega' - (\omega_2 - J)) - \delta(\omega - (\omega_2 - J)) \delta(\omega' - (\omega_1 - J)) \\
& + \delta(\omega - (\omega_1 - J)) \delta(\omega' - (\omega_2 + J)) + \delta(\omega - (\omega_2 - J)) \delta(\omega' - (\omega_1 + J)) \\
& + \delta(\omega - (\omega_1 + J)) \delta(\omega' - (\omega_2 - J)) + \delta(\omega - (\omega_2 + J)) \delta(\omega' - (\omega_1 - J)) \\
& - \delta(\omega - (\omega_1 + J)) \delta(\omega' - (\omega_2 + J)) - \delta(\omega - (\omega_2 + J)) \delta(\omega' - (\omega_1 + J))
\end{aligned}$$

La figure A.2 montre le spectre bidimensionnel correspondant à ces calculs. On retrouve le spectre habituel sur la diagonale. Le point essentiel est l'existence de pics de corrélation (groupes de quatre pics hors diagonale) qui nous permettront d'identifier les paires de spins dans un spectre plus complexe.



Appendice B

Relaxation d'un système à deux niveaux

On considère dans cet appendice un système de deux niveaux séparés d'une énergie $\hbar\omega_N$. On suppose qu'à tout moment on peut décrire le système des N spins par les populations N^+ et N^- de ces niveaux. On considère alors les probabilités de transitions W^+ ($+ \rightarrow -$) et W^- ($- \rightarrow +$).

L'évolution des populations est alors régie par le système :

$$\begin{aligned}\frac{dN^+}{dt} &= -W^+N^+ + W^-N^- \\ \frac{dN^-}{dt} &= -W^-N^- + W^+N^+\end{aligned}$$

Dans l'hypothèse où la différence des probabilités de transition n'est due qu'à l'écart énergétique et dans l'hypothèse haute température on peut écrire :

$$W^+ - W^- \simeq \frac{\hbar\omega_N}{k_B T} W \quad n_o = N_o^+ - N_o^- \simeq \frac{\hbar\omega_N}{k_B T} \frac{N}{2}$$

Le système d'équations différentielles devient alors si l'on considère la différence des populations n :

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_o) \quad \text{soit} \quad (n - n_o) = (n(0) - n_o) \exp(-2Wt)$$

Sachant que pour une saturation $n(0) = 0$ et pour une inversion $n(0) = -n_o$ on retrouve les formes bien connues de la relaxation dans ces deux cas.

En général il est plus simple de faire l'étude dans l'hypothèse de température infinie. Celle-ci revient à prendre $W^+ = W^- = W$ et $n_o = 0$. L'équation différentielle

se réduit alors à la forme simple :

$$\frac{dn}{dt} = -2W n$$

On voit alors que le système relaxe vers un état d'aimantation nulle. On peut remarquer alors que l'on retrouve le cas de température finie en appliquant directement l'équation différentielle à l'écart par rapport à l'équilibre ($n - n_o$).

Appendice C

Relaxation d'un système de deux populations fortement couplées

On considère un système constitué de N_s noyaux de carbone en présence d'électrons supraconducteurs et relaxant avec une constante de temps ${}^sT_1 = (2W_s)^{-1}$ et de N_n noyaux de carbone en présence d'électrons normaux et relaxant avec une constante de temps ${}^nT_1 = (2W_n)^{-1}$. De plus nous supposons que ces deux types de noyaux sont couplés soit par diffusion de spin soit par diffusion des cœurs de vortex eux même. Nous pouvons alors écrire l'évolution des différentes populations N_n^+ , N_n^- , N_s^+ et N_s^- .

$$\frac{dN_n^-}{dt} = -W_n (N_n^- - N_n^+) + \alpha (N_n^+ N_s^- - N_n^- N_s^+) \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{dN_n^+}{dt} = -W_n (N_n^+ - N_n^-) + \alpha (N_n^- N_s^+ - N_n^+ N_s^-) \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{dN_s^-}{dt} = -W_s (N_s^- - N_s^+) + \alpha (N_s^+ N_n^- - N_s^- N_n^+) \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{dN_s^+}{dt} = -W_s (N_s^+ - N_s^-) + \alpha (N_s^- N_n^+ - N_s^+ N_n^-) \quad (\text{C.4})$$

Dans chaque équation le premier terme représente la relaxation intrinsèque à chaque population tandis que le second quantifie le couplage entre les deux populations par un échange de polarisation. On peut réécrire ces équations en termes de différence de population n_n et n_s . Pour cela on écrit :

$$N_n^+ = \frac{N_n + n_n}{2}, \quad N_n^- = \frac{N_n - n_n}{2}, \quad N_s^+ = \frac{N_s + n_s}{2} \quad \text{et} \quad N_s^- = \frac{N_s - n_s}{2}$$

Compte tenu du fait que n_s et n_n sont très petits devant N_s et N_n on obtient :

$$\frac{dn_n}{dt} = -2W_n n_n - \alpha (n_s N_n - n_n N_s) \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{dn_s}{dt} = -2W_s n_s - \alpha (n_n N_s - n_s N_n) \quad (\text{C.6})$$

La grandeur que l'on mesure est l'aimantation totale du système qui est proportionnelle à $n_n + n_s$. A partir des équations C.5 et C.6 on obtient :

$$\frac{d(n_n + n_s)}{dt} = -2W_s n_s - 2W_n n_n \quad (\text{C.7})$$

Si à ce stade là on fait l'hypothèse que le couplage entre les deux populations est rapide (α est grand) on a une deuxième équation :

$$n_s N_n = n_n N_s \quad (\text{C.8})$$

A partir de C.7 et C.8 on obtient finalement :

$$\frac{d(n_n + n_s)}{dt} = -2 \left(\frac{N_s}{N_s + N_n} W_s + \frac{N_n}{N_s + N_n} W_n \right) (n_n + n_s) \quad (\text{C.9})$$

Cette dernière équation montre que le signal mesuré va relaxer avec une seule constante de temps T_1 définie par :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N_s}{N_s + N_n} \left(\frac{1}{sT_1} \right) + \frac{N_n}{N_s + N_n} \left(\frac{1}{nT_1} \right) \quad (\text{C.10})$$

Appendice D

RMN dans un milieu anisotrope

Dans cet appendice je donne quelques éléments permettant de mieux comprendre les effets de l'anisotropie du champ hyperfin sur le déplacement et le temps de relaxation des raies du spectre d'un monocristal.

Pour ce faire je part d'un hamiltonien :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\gamma_N\vec{I}\cdot\vec{H}_0 - \hbar\gamma_N H_0 \vec{I}\cdot\vec{\mathbf{K}}\cdot\vec{S}(t) \quad (\text{D.1})$$

où vient en premier le terme Zeeman-nucléaire et en second la contribution électronique, $\vec{\mathbf{K}}$ étant le tenseur de déplacement de Knight [102]. Nous pouvons réécrire ce hamiltonien :

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\gamma_N\vec{I}\cdot\left(\vec{H}_0 + \delta\vec{H}(t)\right) \quad (\text{D.2})$$

avec

$$\delta\vec{H}(t) = H_0 \vec{\mathbf{K}}\cdot\vec{S}(t) = H_0 \begin{pmatrix} K_{xx}S_x + K_{xy}S_y + K_{xz}S_z \\ K_{yx}S_x + K_{yy}S_y + K_{yz}S_z \\ K_{zx}S_x + K_{zy}S_y + K_{zz}S_z \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

D.1 Déplacement de la raie

Pour connaître le déplacement de la raie on s'intéresse à la moyenne dans le temps du hamiltonien :

$$\mathcal{H}_0 = \overline{\mathcal{H}(t)} = -\hbar\gamma_N I_z H_0 - \hbar\gamma_N \overline{S_z(t)} (K_{xz}I_x + K_{yz}I_y + K_{zz}I_z) \quad (\text{D.4})$$

en effet comme c'est le champ qui polarise les spins électroniques seul $\overline{S_z(t)}$ est non nul. La matrice qui représente \mathcal{H}_0 dans la base $(|-\rangle, |+\rangle)$ est donc :

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar\gamma_N}{2} H_0 \begin{pmatrix} -\left(1 + K_{zz}\overline{S_z(t)}\right) & (K_{xz} + iK_{yz})\overline{S_z(t)} \\ (K_{xz} - iK_{yz})\overline{S_z(t)} & \left(1 + K_{zz}\overline{S_z(t)}\right) \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

En fait, au premier ordre en K , les termes non diagonaux ne perturbent pas les niveaux d'énergie. On obtient donc pour l'énergie de la transition :

$$\Delta E = \hbar \gamma_N H_0 \left(1 + K_{zz} \overline{S_z(t)} \right) \quad (\text{D.6})$$

La mesure du déplacement de la raie donne donc le coefficient K_{zz} du tenseur $\bar{\mathbf{K}}$.

D.2 Temps de relaxation

Nous avons vu que le taux de relaxation est relié aux fluctuations du champ dans le plan perpendiculaire au champ. On peut écrire cela de la manière suivante :

$$\frac{1}{T_1} \propto \overline{\delta H^+ \delta H^-} \quad (\text{D.7})$$

En utilisant le fait que $\overline{S_i S_j} = 0$ si $i \neq j$ et que $\overline{S_x S_x} = \overline{S_y S_y} = \overline{S_z S_z} = 1$ on obtient, à partir de la formule D.3, la relation :

$$\frac{1}{T_1} \propto \left(K_{xx}^2 + K_{xy}^2 + K_{xz}^2 + K_{yx}^2 + K_{yy}^2 + K_{yz}^2 \right) \quad (\text{D.8})$$

D.3 Transformation du tenseur

La connaissance du tenseur $\{K_{ij}\}_{i,j \in (x,y,z)}$ nous permet donc de prévoir la position et le temps de relaxation d'une raie du spectre. Le problème est que ce tenseur est décrit dans un repère attaché au champ appliqué. Évidemment il est beaucoup plus parlant d'exprimer ce tenseur dans sa base propre, $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$, qui est attachée au matériau. Pour cela nous serons constamment amené à faire le changement de repère. Pour simplifier les choses nous pouvons repérer le champ dans le repère $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$ par les deux angles des coordonnées sphériques $(\zeta, \psi)^2$. Nous pouvons alors définir, $U(\zeta, \psi)$, la matrice de passage d'un repère à l'autre par :

$$U(\zeta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \zeta & 0 & \sin \zeta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \zeta & 0 & \cos \zeta \end{pmatrix} \quad (\text{D.9})$$

Nous avons alors :

$$\bar{\mathbf{K}}_{(x,y,z)} = U^{-1}(\zeta, \psi) \bar{\mathbf{K}}_{(X,Y,Z)} U(\zeta, \psi) \quad (\text{D.10})$$

soit :

¹Isotropie de l'espace des spins

²Théoriquement pour faire un changement complet de repère on devrait utiliser les trois angles d'Euler [102]. La symétrie des propriétés RMN par rotation autour du champ fait que l'on peut se contenter de repérer uniquement le champ.

$$\begin{aligned}
K_{xx} &= \cos^2\zeta \left(\cos^2\psi K_{XX} + \sin^2\psi K_{YY} \right) + \sin^2\zeta K_{ZZ} \\
K_{xy} = K_{yx} &= \cos\zeta \cos\psi \sin\psi (K_{YY} - K_{XX}) \\
K_{xz} = K_{zx} &= \cos\zeta \sin\zeta \left(\cos^2\psi K_{XX} + \sin^2\psi K_{YY} - K_{ZZ} \right) \\
K_{yy} &= \sin^2\psi K_{XX} + \cos^2\psi K_{YY} \\
K_{yz} = K_{zy} &= \sin\zeta \cos\psi \sin\psi (K_{YY} - K_{XX}) \\
K_{zz} &= \sin^2\zeta \left(\cos^2\psi K_{XX} + \sin^2\psi K_{YY} \right) + \cos^2\zeta K_{ZZ}
\end{aligned}
\tag{D.11}$$

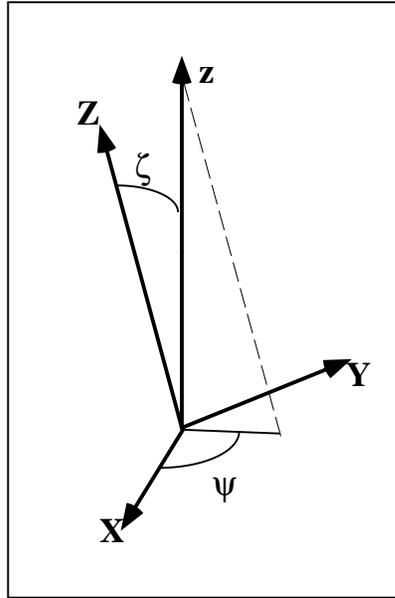


Figure D.1: Repérage de la base propre du tenseur par rapport au champ.

Appendice E

Quelques caractéristiques de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$

Grandeur	Valeur	Technique	Réf.
λ_{ac}	0,8 μm	μSR	[34]
	0,78 μm	Aimantation	[26]
	1,5 μm	Micro-ondes	[83]
λ_b	38 μm	Micro-ondes	[83]
	220 μm	Aimantation	[30]
$\sigma_{ac}(T_c)$	$4 \cdot 10^3 (\Omega cm)^{-1}$	Micro-ondes	[83]
$\sigma_b(T_c)$	$6,4 (\Omega cm)^{-1}$	Micro-ondes	[83]
ξ_{ac}	37 \AA	dH_{c2}/dT	[72]
	48 \AA	Aimantation	[25]
	57 \AA	RMN	Cette thèse
ξ_b	4 \AA	dH_{c2}/dt	[72]
	6 \AA	Aimantation	[103]
	< 2 \AA	RMN	Cette thèse

Tableau E.1: Grandeurs caractéristiques de $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$.

Bibliographie

- [1] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard. *J. Phys. Lett.*, **41**, p.L95 (1980).
- [2] S.S.P. Parkin et al. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, p.270 (1983).
- [3] F. Creuzet, G. Creuzet, D. Jérôme, D. Schweitzer et H.J. Keller. *J. Phys. Lett.*, **46**, p.L1079 (1985).
- [4] H. Urayama *et al.* *Chem. Lett.*, **1988**, p.55 (1988).
- [5] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung et M.H. Whangbo. *Inorg Chem*, **29**, p.2555 (1990).
- [6] J.M. Williams *et al.* *Inorg. Chem.*, **29**, p.3272 (1990).
- [7] T. Komatsu *et al.* *Sol. Stat. Comm.*, **80**, p.843 (1991).
- [8] U. Geiser, A.M. Kini, H.H. Wang, M.A. Beno et J.M. Williams. *Acta. Cryst.*, **C47**, p.190 (1991).
- [9] U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schriber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa et M.H. Whangbo. *Physica C*, **174**, p.475 (1991).
- [10] V.Z. Krezin et W.A. Little. *Organic Superconductivity* p. 243. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [11] E. Canadell. *Communication privée*.
- [12] H. Urayama *et al.* *Chem. Lett.*, **1988**, p.1057 (1988).
- [13] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi et G. Saito. *Phys. Rev. B*, **38**, p.938 (1988).
- [14] T. Sasaki, H. Saito et N. Toyota. *Physica C*, **185-189**, p.2687 (1991).

- [15] M.V. Kartsovnik, G.Y. Logvenov, H. Ito, T. Ishiguro et G. Saito. *Phys. Rev. B*, **52**, p.15715 (1995).
- [16] Y.C. Jean, Y. Lou, H.L. Yen, K.M. O'Brien, R.N. West, H.H. Wang, K.D. Carlson, et J.M. Williams. *Physica C*, **221**, p.399 (1994).
- [17] I.D. Parker, R.H. Friend, M. Kurmoo, P. Day, C. Lenoir et P. Batail. *J. Phys. Cond. Matt.*, **1**, p.4479 (1989).
- [18] Yu.V. Sushko, V.A. Bondarenko, R.A. Petrosov, N.D. Kushch et E.B. Yagubskii. *J. Phys. I*, **1**, p.1375 (1991).
- [19] T. Nakamura, T. Komatsu, G. Saito, K. Kato, Y. Maruyama, T. Mori, K. Oshima, T. Osada, S. Kagoshima, N. Miura et T. Takahashi. *Synt. Met.*, **55-57**, p.2905 (1993).
- [20] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p.3455 (1995).
- [21] V. Kataev, G. Winkel, D. Khomskii, D. Wohlleben, W. Crump, K.F. Tebbe et J. Hahn. *Sol. State Com.*, **83**(6), p.435 (1992).
- [22] R.L. Liu, J.C. Campuzano, H.H. Wang, J.M. Williams et K.D. Carlson. *Phys. Rev. B*, **51**, p.6155 (1995).
- [23] Yu.V. Sushko, V.A. Bondarenko, R.A. Petrosov, N.D. Kushch et E.B. Yagubskii. *Physica C*, **185-189**, p.2683 (1991).
- [24] P. A. Mansky, P.M. Chaikin et R.C. Haddon. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.1323 (1993).
- [25] V. Vulanescu, B. Janossy, P. Batail et L. Fruchter. à paraître. *Phys. Rev. B*.
- [26] M. Lang, N. Toyota et T. Sasaki. *Synth. Met.*, **55-57**, p.2401 (1993).
- [27] T. Ishiguro *et al.* Preprint non publié. (1993).
- [28] G. Mihaly *et al.* Communication non publiée. (1994).
- [29] F. Creuzet *et al.* *Europhysics Lett.*, **1**, p.467 (1986).
- [30] T. Takahashi, K. Kanoda et G. Saito. *Physica C*, **185-189**, p.366 (1991).
- [31] T. Takahashi, K. Kanoda et G. Saito. *JJAP Series 7, Mechanisms of superconductivity*, page 414 (1992).
- [32] S.M. De Soto, C.P. Slichter, H.H. Wang, U. Geiser et J.M. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.2956 (1993).
- [33] D. R. Harshman, R. N. Kleiman, R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks, M. L. Kaplan, L. W. Rupp, T. Pfiz, D. Ll. Williams et D. B. Miltzi. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, p.1293 (1990).

- [34] J. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. E. Stronach, G. Saito, H. Yamochi, H. H. Wang, A. M. Kini, K. D. Carlson et J. M. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.1923 (1992).
- [35] K. Kanoda, K. Akiba, K. Suzuki et T. Takahashi. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.1271 (1990).
- [36] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Spinger-Verlag, Berlin, 1989.
- [37] J. R. Morton et K. F. Preston. *J. Magn. Res.*, **30**, p.577 (1978).
- [38] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University press, London, 1973.
- [39] I. Hennig, U. Haeberlen, I. Heinen, D. Schweitzer et H. J. Keller. *Physica C*, **153-155**, p.493 (1988).
- [40] T. Klutz, I. Hennig, U. Haeberlen et D. Schweitzer. *App. Mag. Res.*, **2**, p.441 (1991).
- [41] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa et K. Kanoda. à paraître. *Phys. Rev. B*. (1995).
- [42] G. C. Carter, L. H. Bennett et D. J. Kahan. *Metallic shifts in NMR*. Pergamon Press, Prog. in Mat. Science vol.20, 1977.
- [43] N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound. *Phys. Rev.*, **73**, p.679 (1948).
- [44] S. Clough. *J. Phys.*, **C 4**, p.2180 (1971).
- [45] F. Creuzet. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1987.
- [46] P.C. Stein. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 1987.
- [47] Y. Nogami, J.P. Pouget, H. Ito, T. Ishiguro et G. Saito. *Sol. State Com.*, **89(2)**, p.113 (1994).
- [48] S.M. De Soto, C.P Slichter, A.M. Kini, H.H. Wang, U. Geiser et J.M. Williams. *Phys. Rev. B.*, **52**, p.10364 (1995).
- [49] A. Vainrub, S. Vija, E. Lippma, V. Prigodin, R. Beha et M. Mehring. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.3116 (1992).
- [50] P.C.W. Leung, T.J. Emge, M.A. Beno, H.H. Wang, J.M. Williams, V. Petricek et P. Coppens. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, p.6184 (1985).
- [51] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi et G. Saito. *Synthetic Metals*, **27**, p.A165 (1988).
- [52] P. Wzietek. Thèse de doctorat, Université Paris VII, 1989.

- [53] D. Chasseau, J. Gaultier, M. Rahal, L. Ducasse, M. Kurmoo et P. Day. *Synt. Met.*, **41-43**, p.2039 (1991).
- [54] P. Wzietek, F. Creuzet, C. Bourbonnais, D. Jérôme, K. Bechgaard et P. Batail. *J. Phys. I*, **3**, p.171 (1993).
- [55] H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir et P. Batail. *Europhysics Lett.*, **28**, p.205 (1994).
- [56] M. Takigawa, A.P. Reyes, P.C. Hammel, J.D Thompson, R.H. Heffner, Z. Fisk et K.C. Ott. *Phys. Rev. B*, **43**, p.247 (1991).
- [57] F. Mila et T.M. Rice. *Physica C*, **157**, p.561 (1988).
- [58] P. Benard, L. Chen et A.-M.S. Tremblay. *Phys. Rev. B*, **7**, p.15217 (1993).
- [59] S. Charfi-Kaddour, R.J. Tarento et M. Heritier. *J. Phys. I*, **2**, p.1853 (1992).
- [60] S. Charfi-Kadour. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1992.
- [61] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M. Williams, et V.M. Hitsman. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.840 (1992).
- [62] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.1174 (1995).
- [63] Yu.V. Sushko, H. Ito, T. Ishiguro, S. Horiuschi et G. Saito. *Sol. State Comm.*, **87**, p.997 (1993).
- [64] G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin et V.M. Vinokur. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, p.1125–1388 (1994).
- [65] D. Feinberg. *J. de Physique III*, **4**, p.169 (1994).
- [66] W.E. Lawrence et S. Doniach. Proc. of the 12th conf. of low temperature physics. *edited by E. Kanda*, page 361 (1970).
- [67] L.N. Bulaevskii. *Sov. Phys. JETP*, **37**, p.1133 (1973).
- [68] J. R. Clem et M. W. Coffey. *Phys. Rev. B*, **42**, p.6209 (1990).
- [69] G. Blatter, V.B. Geshkenbeim et A.I. Larkin. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.875 (1992).
- [70] D. Feinberg et C. Villard. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.919 (1990).
- [71] D.E. MacLaughlin. Magnetic resonance in the superconducting state. *Solid State Physics*, **31**, p.1–69 (1976).
- [72] W. K. Kwok, U. Welp, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, H. H. Wang, A. M. Kini, J. M. Williams, D. L. Stupka, L. K. Montgomery et J. E. Thompson. *Phys. Rev. B*, **42**, p.8686 (1990).

- [73] H. Ito, M. Watanabe, Y. Nogami, T. Ishiguro, T. Komatsu, G. Saito et N. Hosoi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, p.3230 (1991).
- [74] M. Lang, F. Steglich, N. Toyota et T. Sasaki. *Phys. Rev. B*, **49**, p.15227 (1994).
- [75] B. G. Silbernagel, M. Weger et J. E. Wernick. *Phys. Rev. Lett.*, **17**, p.384 (1966).
- [76] A. Z. Genack et A. G. Redfield. *Phys. Rev. Lett.*, **31**, p.120 (1973).
- [77] F. Borsa, A. Rigamonti, M. Corti, J. Ziolo, O-B. Hyun et D. R. Torgeson. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.698 (1992).
- [78] K. Ishida, Y. Kitaoka et K. Asayama. *Sol. State Com.*, **90**, p.563 (1994).
- [79] G. Zheng, Y. Kitaoka, K. Asayama et Y. Kodama. *Physica C*, **227**, p.169 (1994).
- [80] J. A. Martindale, S. E. Barrett, D. J. Durand, K. E. O'Hara, C. P. Slichter, W. C. Lee et D. M. Ginsberg. *Phys. Rev. B*, **50**, p.13645 (1994).
- [81] G.E. Volovik. *JETP Lett.*, **58**, p.469 (1993).
- [82] J.B. Biéri et P. Lederer. *J. Phys. Cond. Matt.*, **8**, p.2615 (1996).
- [83] M. Dressel, O. Klein, G. Grüner, K.D. Carlson, H.H. Wang et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **50**, p.13603 (1994).
- [84] L.N. Bulaevskii, N.N. Kolesnikov, I.F. Schegolev et O.M. Vyaselev. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, p.1891 (1993).
- [85] S. Friemel, C. Pasquier, Y. Loirat et D. Jérôme. *Physica C*, **259**, p.181 (1996).
- [86] C. Pham-Phu et C. Pasquier. *Communication privée*.
- [87] K. Yosida. *Phys. Rev.*, **110**, p.769 (1958).
- [88] A. J. Leggett. *Rev. Mod. Phys.*, **47**, p.331 (1975).
- [89] L.C. Hebel et C.P. Slichter. *Phys. Rev.*, **113**, p.1504 (1959).
- [90] C. Bourbonnais et L.G. Caron. *Europhysics Lett.*, **5**, p.209 (1988).
- [91] P. Monthoux et D. Pines. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.961 (1992).
- [92] N. Bulut et D. J. Scalapino. *Phys. Rev. B.*, **45**, p.2371 (1992).
- [93] Y. Masuda et A.G. Redfield. *Phys. Rev.*, **125**, p.159 (1962).
- [94] Y. Kitaoka, K. Ueda, T. Kohara et K. Asayama. *Solid State Comm.*, **51**, p.461 (1984).
- [95] D.E. MacLaughlin, C. Tien, W.G. Clark, M.D. Lan, Z. Fisk, J.L. Smith et H.R. Ott. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, p.1833 (1984).

- [96] M. Takigawa, H. Yasuoka et G. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, p.873 (1987).
- [97] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda et K. Kosuge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, p.2280 (1988).
- [98] Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, Y. Kohori, K. Ishida, T. Kondo, H. Shibai, K. Asayama, H. Takagi, S. Uchida, H. Iwabuchi et S. Tanaka. *Physica C*, **153-155**, p.83 (1988).
- [99] H. Monien et D. Pines. *Phys. Rev. B.*, **41**, p.6297 (1990).
- [100] N. Bulut et D. J. Scalapino. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.706 (1992).
- [101] D. Thelen, D. Pines et J. P. Lu. *Phys. Rev. B.*, **47**, p.9151 (1993).
- [102] M. Mehring. *High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [103] G. Saito *et al.* *Physica C*, **162-164**, p.577 (1989).