

# THÈSE

présentée pour obtenir le diplôme de docteur

de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

Spécialité PHYSIQUE THÉORIQUE

par **Olivier Cépas**

---

## EFFETS DES ANISOTROPIES DE SPINS DANS LES OXYDES DE BASSE DIMENSION

---

Présentée le 19 Octobre 2000 devant le jury composé de :

M. Marc GABAY	Rapporteur
Mme. Claire LHUILLIER	Rapporteur
Mme. Fernande MOUSSA	Examinatrice
M. Jean-Paul BOUCHER	Examinateur
M. Louis-Pierre REGNAULT	Examinateur
M. Frank HEKING	Président
M. Timothy ZIMAN	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein de l'institut Laue Langevin



*Tout ce qui est simple est faux,  
tout ce qui est compliqué est inutilisable.*

Paul Valéry



# Remerciements

Si le premier rendez-vous fut raté, Tim Ziman et moi-même attendant chacun à un bout du CNRS de Grenoble, la suite fut incontestablement des meilleures. Toujours disponible pour me présenter, sur un tableau ardemment barbouillé<sup>1</sup>, une équation certes illisible elle aussi (parce que réécrite sur une autre), mais toujours prétexte à d'infinies discussions et éclaircissements, Tim est un directeur de thèse exceptionnel. Tellement disponible même qu'il faut éviter à tout prix d'entrer dans son bureau lorsqu'on est pressé par un rendez-vous inavouable : nouveaux résultats, nouvelles questions scientifiques ne manqueront pas d'annuler tout projet futile, mais m'auront certainement montré le plus beau côté de la recherche scientifique. Celui du plaisir d'essayer de comprendre au mieux un sujet. Quel plaisir donc d'avoir travaillé avec un directeur de thèse ne jugeant jamais mes (in)capacités, bien au contraire étant toujours prêt à donner, à travailler avec mon état de connaissances du moment. Bien sûr, inutile de lui demander de retrouver un papier dans les strates de son bureau, mais quelle chance finalement, car combien d'articles introuvables (ayant probablement glissés derrière l'armoire) m'aura-t-il expliqué au tableau et combien de calculs m'aura-t-il présenté oralement ! Bref, tout cela pour tenter de dire le plaisir de travailler avec lui et pour recommander à ceux qui hésitent encore à faire une thèse (ou peut-être à ceux qui ont envie d'en faire une autre, qui sait ?) de venir la faire avec Tim.

Je voudrais aussi tout particulièrement remercier l'ensemble des membres du jury : Marc Gabay et Claire Lhuillier pour avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs ainsi qu'André-Marie Tremblay qui, ne pouvant assister à la soutenance, aura néanmoins écrit lui-aussi un rapport ; Fernande Moussa qui m'a posé de judicieuses questions (heureusement avant la soutenance), Frank Hekking qui me fait le plaisir d'être président, Jean-Paul Boucher et Louis-Pierre Regnault qui connaissaient certes mon travail via nos collaborations, mais qui n'auront pas manqué d'exprimer leurs critiques constructives.

L'environnement scientifique de l'institut Laue-Langevin avec son cortège de chercheurs permanents ou invités du monde entier aura lui aussi été très profitable. Mon penchant initial à vouloir travailler non loin des expériences aura trouvé satisfaction au delà de toute attente. De retour du Japon, Jean-Paul Boucher est venu régulièrement discuter des expériences en cours sur les oxydes : expériences de diffusion inélastique de neutrons faites à l'institut, expérience de résonance électronique de spins de H. Nojiri au Japon, notamment. Intéressé en particulier par des composés dont la formule chimique découragerait ici tout lecteur, il sera venu me poser une foule de questions dont certaines - entre autres - trouvent réponses dans ce qui constitue maintenant le chapitre 7 et je le remercie beaucoup pour cela. Il m'aura mis en relation avec Kazuhishi Kakurai, alors en train de faire des expériences, que je remercie également pour notre échange. C'est aussi notamment avec Louis-Pierre Regnault et Emilio Lorenzo que j'ai eu de bonnes discussions sur leurs expériences de neutrons qui auront motivés également de nombreux calculs. Difficiles à

---

<sup>1</sup>Le mot va probablement intriguer les étrangers de l'institut, pour la traduction, c'est sans ambiguïtés : voir le tableau de Tim.

convaincre, ils auront été sans nul doute de bons contradicteurs. Je voudrais remercier aussi Tapan Chatterji et Béatrice Grenier.

Je remercie particulièrement Tôru Sakai qui, intéressé par mes premiers résultats sur  $\text{CuGeO}_3$  lors de son séjour à l'institut, aura réalisé des calculs numériques de diagonalisation exacte et avec lequel je suis resté en contact par la suite pour travailler sur les règles de sélection des expériences de résonance électronique de spins.

J'aimerais remercier Markus Braden pour m'avoir donné les résultats de ses calculs sur les phonons dans  $\text{CuGeO}_3$ , lesquels m'auront permis de mener plus en détail l'étude des effets de polarisation dans ce composé.

J'ai pu avoir de bonnes discussions avec Georges Bouzerar et je le remercie aussi pour ses notes détaillées sur le travail qu'il a réalisé lorsqu'il était à l'institut. Sa passion pour ces sujets aura été contagieuse et j'espère qu'on aura l'occasion de retravailler ensemble.

Je voudrais remercier aussi les post-docs du groupe théorie qui mériteraient chacun des pages de remerciements, Fabio Pistolesi, Andres Jerez, Peter Krueger, Chitra, Théo Costi et l'unique autre "thésard" Sébastien Burdin qui ont toujours répondu avec brio à mes questions en tout genre. Merci à Laurent Devoile d'être venu discuter quelquefois. Merci aussi à Masaki Oshikawa pour sa sage patience à écouter mes résultats, à Claudine Lacroix et Efim Katz pour notre discussion et leurs encouragements. Merci à Philippe Nozières de m'avoir accueilli dans son groupe et pour la bonne ambiance de travail qu'il y règne.

D'autre part, si Maged Elhajal et Alice Nicolas ne m'avaient traîné quelquefois sur les parois trop verticales de la région, je serais probablement à ce jour interné fou, répétant à longueur de journée des phrases insensées sur les champs magnétiques et les interactions de Dzyaloshinski-Moriya (voir après).

Enfin, si ma philosophe et amie Karine Roustant ne m'avait répété durant ma thèse que de toute façon, tout cela était faux, j'aurais pu tomber dans la pente dangereuse de croire que cela fut vrai.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>i</b>
<b>1 Anisotropies de spins et basse dimension</b>	<b>1</b>
1.1 Effet des anisotropies sur les phases avec un ordre magnétique . . . . .	2
1.1.1 Règles de symétrie et interaction de Dzyaloshinski-Moriya . . . . .	4
1.1.2 Ordre hélicoïdal : l'exemple de $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ . . . . .	5
1.1.3 Ferromagnétisme faible : l'exemple de $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	7
1.2 Origine microscopique des anisotropies . . . . .	11
1.2.1 Anisotropies des interactions . . . . .	11
1.2.2 Anisotropies dans le couplage avec le champ magnétique . . . . .	20
1.3 Effet des anisotropies sur les phases quantiques de basse dimension . . . . .	22
1.3.1 Discussion du hamiltonien . . . . .	23
1.3.2 Chaînes de spins $XXZ$ . . . . .	25
1.3.3 Chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée : quasi-ferromagnétisme faible . . . . .	26
1.3.4 Chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme : quasi-ordre hélicoïdal . . . . .	31
1.3.5 Chaînes dimérisées et systèmes frustrés . . . . .	34
1.4 Conclusion . . . . .	37
<b>2 Expériences et anisotropies</b>	<b>39</b>
2.1 Théorie de la diffusion des neutrons . . . . .	40
2.1.1 Section efficace totale et polarisation finale . . . . .	41
2.1.2 Techniques de polarisation uniaxiale . . . . .	47
2.1.3 Effet de rotation . . . . .	49
2.1.4 Conclusion . . . . .	54
2.2 Théorie de l'absorption optique . . . . .	56
2.2.1 Transition résonnante à température nulle entre l'état fondamental et un état excité . . . . .	56
2.2.2 Transition dipolaire magnétique . . . . .	57
2.2.3 Exemple : transition dipolaire magnétique induite par l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya . . . . .	58
2.2.4 Transition dipolaire électrique . . . . .	65

<b>3</b>	<b>Anisotropie dans <math>\text{CuGeO}_3</math></b>	<b>69</b>
3.1	Histoire du hamiltonien isotrope . . . . .	69
3.1.1	Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	70
3.1.2	Modèle magnétique isotrope . . . . .	73
3.1.3	Limite de dimérisation forte . . . . .	79
3.1.4	Le hamiltonien est-il réellement isotrope ? . . . . .	92
3.2	Interaction de Dzyaloshinski-Moriya . . . . .	93
3.2.1	Règles de symétrie . . . . .	93
3.3	Effet sur le spectre des excitations de spins . . . . .	96
3.3.1	Résultat expérimental . . . . .	96
3.3.2	Calcul du spectre dans l'approximation de dimérisation forte . . . . .	97
3.3.3	Quelques résultats exacts . . . . .	101
3.3.4	Effet d'un champ magnétique . . . . .	104
3.4	Conclusion . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Super-échange : calcul microscopique des interactions dans <math>\text{CuGeO}_3</math></b>	<b>109</b>
4.1	Définition du hamiltonien électronique . . . . .	112
4.1.1	Energies des orbitales, interactions de Coulomb et de Hund . . . . .	112
4.1.2	Définition de la matrice d'énergie cinétique d'un lien $\text{Cu} - \text{O}$ . . . . .	113
4.1.3	Relations de symétries et matrices d'énergie cinétique des autres liens . . . . .	119
4.1.4	Définition de la matrice d'énergie cinétique d'un lien $\text{O} - \text{Ge}$ . . . . .	121
4.2	Influence de l'anisotropie sur le super-échange à $90^\circ$ . . . . .	123
4.3	Couplages spins-phonons . . . . .	128
4.4	Calcul numérique des échanges magnétiques dans la chaîne . . . . .	130
4.4.1	Influence du couplage de Hund sur le super-échange . . . . .	131
4.4.2	Influence des ligands sur le super-échange . . . . .	133
4.4.3	Influence de l'anisotropie sur le super-échange en présence du couplage de Hund . . . . .	134
4.4.4	Echange entre seconds voisins . . . . .	138
4.5	Calcul numérique des échanges magnétiques entre chaînes . . . . .	140
4.6	Effet d'une pression hydrostatique externe . . . . .	142
4.6.1	Résultats expérimentaux et analyse phénoménologique . . . . .	142
4.6.2	Comparaison avec les calculs théoriques des échanges magnétiques . . . . .	145
<b>5</b>	<b>Expériences exotiques de diffusion de neutrons : quelles informations ?</b>	<b>149</b>
5.1	Présentation des résultats expérimentaux sur $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	149
5.1.1	Effet de rotation de la polarisation . . . . .	150
5.1.2	Section efficace non-spin flip entre états magnétiques . . . . .	153
5.2	Arguments de symétrie et modèles possibles pour l'effet de rotation et la transition non-spin flip . . . . .	156
5.2.1	Anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya instantanée . . . . .	156
5.2.2	Anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya et couplage spin-phonon isotrope . . . . .	158
5.3	Théorie générale perturbative . . . . .	159



5.3.1	Calcul à température nulle . . . . .	159
5.3.2	Section efficace non-spin flip entre états magnétiques : résultat et règles de sélection . . . . .	162
5.3.3	Effet de rotation de la polarisation : résultat et règles de sélection .	165
5.4	Application à $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	168
5.4.1	Effet de rotation de la polarisation : comparaison avec l'expérience .	171
5.4.2	Section efficace non spin-flip : comparaison avec l'expérience . . . .	175
<b>6</b>	<b>Transitions optiques “interdites” entre états magnétiques</b>	<b>179</b>
6.1	Présentation des résultats expérimentaux sur $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	181
6.2	Transition dipolaire magnétique . . . . .	185
6.2.1	Différence de tenseurs $g$ . . . . .	185
6.2.2	Interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse . . . . .	187
6.2.3	Règle de sélection expérimentale et désaccords . . . . .	192
6.2.4	Conclusion . . . . .	194
6.2.5	Compléments . . . . .	195
6.3	Transition dipolaire électrique . . . . .	197
6.3.1	Théorie des transitions dipolaires électriques entre états magnétiques	198
6.3.2	Application à $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	201
6.4	Comparaison des intensités des transitions dipolaires magnétiques et dipolaires électriques . . . . .	205
<b>7</b>	<b>Anisotropie dans le composé frustré <math>\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2</math></b>	<b>207</b>
7.1	Frustration dans $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . . . . .	207
7.2	Résultats expérimentaux complémentaires . . . . .	212
7.3	Etats liés de deux triplets . . . . .	216
7.4	Interaction de Dzyaloshinski-Moriya . . . . .	219
7.4.1	Règles de symétrie . . . . .	219
7.4.2	Effet sur la susceptibilité . . . . .	222
7.4.3	Effet sur le spectre des excitations de spins . . . . .	224
7.4.4	Effet d'un champ magnétique . . . . .	228
7.5	Discussion des expériences . . . . .	231
7.5.1	Expérience d'ESR : états sous champ magnétique . . . . .	232
7.5.2	Expériences d'ESR : Intensités . . . . .	233
7.5.3	Expérience de diffusion inélastique de neutrons . . . . .	236
7.6	Analogie avec $\text{CuGeO}_3$ . . . . .	238
7.7	Effet de la différence des facteurs $g$ dans le plan . . . . .	240
7.7.1	Limite de champ magnétique fort (ordre 0) . . . . .	241
7.7.2	Réintroduction perturbative de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la limite de champ magnétique fort (ordre 1) . . . . .	243
7.8	Et la phase plaquette ? . . . . .	246

<b>8</b>	<b>Ordre de charge et excitations de spins dans <math>\text{NaV}_2\text{O}_5</math></b>	<b>251</b>
8.1	Transition Spin-Peierls ou ordre de charge ? . . . . .	251
8.2	Distorsions de la phase basse-température . . . . .	256
8.3	Modèle de spins et ordre de charge . . . . .	258
8.3.1	Facteur de forme d'un singulet avec un ordre de charge . . . . .	259
8.3.2	Contraintes expérimentales sur l'ordre de charge et modèle théorique	264
8.3.3	Calcul de la dispersion des excitations de spins . . . . .	266
8.3.4	Relation entre facteur de forme et ordre de charge . . . . .	271
8.4	Modèle $t - J$ et gap . . . . .	275
8.4.1	Définition du modèle et modèle effectif de spins . . . . .	275
8.4.2	Ordre de charge et influence sur les échanges magnétiques . . . . .	277
	<b>Conclusion</b>	<b>281</b>
	<b>Calcul perturbatif de l'hamiltonien anisotrope de spins</b>	<b>287</b>
	<b>Paramètres du modèle de Hubbard pour le calcul des échanges de <math>\text{CuGeO}_3</math></b>	<b>295</b>
	<b>Utilisation du formalisme des fonctions de Green</b>	<b>297</b>

# Introduction

Les oxydes magnétiques ont suscité un regain d'intérêt depuis la découverte de leur propriété de supraconductivité à haute température critique. La synthèse chimique de nouveaux oxydes et les études des propriétés physiques de ces composés constituent depuis cette découverte un vaste champ d'études de la matière condensée. D'un point de vue magnétique, les oxydes de cuivre qui donnent naissance aux supraconducteurs ne semblent guère différents en apparence de la plupart des composés magnétiques ; ce sont des composés antiferromagnétiques ordonnés à basse température. Néanmoins, la question de la frustration s'est rapidement avérée importante, dans le but de mettre en lumière un éventuel rapport entre antiferromagnétisme et supraconductivité. Une bonne connaissance de la phase isolante magnétique, et en particulier des interactions électroniques et des corrélations, est un point de départ important pour la compréhension de ces composés dans leur ensemble.

La famille des oxydes - pas seulement les oxydes supraconducteurs - présente des phases magnétiques extrêmement diversifiées. Les oxydes, après les composés organiques, sont des exemples de composés, qui, du fait des distances entre les ions magnétiques, différentes selon les directions cristallographiques, peuvent présenter des structures spatialement très anisotropes, quasi-unidimensionnelles ou quasi-bidimensionnelles.

Nous savons que la question de l'antiferromagnétisme reste largement ouverte : l'état de Néel, courant dans les structures ordonnées, n'est pas un état propre de l'hamiltonien antiferromagnétique quantique. Dans les structures de basse dimension ou frustrées, ce fait se traduit par des effets quantiques remarquables : le système magnétique peut rester désordonné jusqu'à de très basses températures. Le système étant dans un état quantique bien déterminé à basse température, la question de la fonction d'onde et des corrélations dépend, dans ce cas, du système considéré, ce qui conduit à une diversité de propriétés magnétiques. Ainsi, du point de vue théorique, le magnétisme des composés de basse dimension est particulièrement intéressant parce qu'il nécessite l'utilisation de modèles quantiques, contrairement aux systèmes ordonnés pour lesquels une description classique peut être souvent appropriée. En ce sens, les oxydes constituent donc une source d'études théoriques pour l'antiferromagnétisme quantique.

De plus, les modèles magnétiques quantiques sont des modèles de spins en interaction forte, et il n'existe pas *a priori* de petits paramètres qui permettraient l'application de la théorie de perturbation. Hormis les rares modèles intégrables comme le modèle unidimensionnel de spins 1/2 (résolu par Bethe en 1931), la plupart des modèles n'ont pas de solution exacte, stimulant ainsi des approches théoriques variées. Cependant, l'objet de cette thèse

n'est pas d'apporter la solution précise d'un de ces modèles, mais d'étudier quelles peuvent être les éléments manquants dans la description d'oxydes actuellement très étudiés. Ainsi, les anisotropies de spins constituent un exemple d'interaction habituellement oubliée, souvent à juste titre, car elles restent faibles en ordre de grandeur. Or, nous allons voir que certains résultats expérimentaux ne peuvent se comprendre autrement.

Historiquement, les composés organiques ont constitué les premiers exemples de composés présentant des structures quasi-unidimensionnelles ou quasi-bidimensionnelles. Du fait de leur caractère inorganique, les oxydes permettent des études expérimentales plus précises que celles faites sur les composés organiques (pour lesquels le moment magnétique est étendu dans une orbitale délocalisée) et servent ainsi de meilleurs tests pour les théories existantes.

En ce sens, la découverte d'une transition de phase de type Spin-Peierls dans l'oxyde de cuivre  $\text{CuGeO}_3$  par Hase, Terasaki et Uchinokura en 1993 fournit un bel exemple d'un composé qui, du fait de son caractère inorganique, a motivé la réalisation d'expériences plus détaillées permettant de tester la théorie de la transition de Cross et Fisher. La prédiction d'un mode de phonon dont l'énergie s'annulerait à la transition n'a pas été observée expérimentalement dans ce composé. Ainsi, depuis cette date, il n'y a pas réellement de théorie parfaitement convaincante de la transition de phase pour ce composé. De même, une transition de phase présentant des analogies avec celle de  $\text{CuGeO}_3$  a été observée en 1996 par Isobe et Ueda dans le composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Dans ce dernier cas, cependant, des résultats expérimentaux récents mettent en doute cette interprétation. Dans la problématique des transitions de phase dans les systèmes de basse dimension, il est donc important d'étudier plus en détail ce composé.

Transition de phase Spin-Peierls dans  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , transition de phase supraconductrice sous l'effet du dopage dans les oxydes de cuivre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ou  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ... dans tous les cas, une bonne connaissance du magnétisme de la phase basse température est nécessaire pour comprendre pourquoi le système évolue vers cette phase énergétiquement favorable.

L'existence éventuelle d'un gap d'énergie séparant l'état fondamental du premier état excité à basse température est considéré depuis longtemps comme une information essentielle, justement parce qu'elle peut indiquer sous certaines conditions un comportement quantique. En effet, dans les systèmes classiques ordonnés possédant des symétries continues, il existe des modes de Goldstone - d'énergie nulle - qui correspondent à la dégénérescence résiduelle de l'état fondamental. Seules les anisotropies de spins peuvent alors conférer une énergie finie au premier état excité. Dans les systèmes quantiques, la situation peut être radicalement différente et il existe d'emblée, dans certains cas, un gap dans le spectre des excitations. C'est le cas du modèle quantique unidimensionnel de spins 1/2 couplé au champ de phonons, qui peut subir (du fait du caractère tridimensionnel de ce dernier champ) une transition de phase Spin-Peierls vers un état quantique dimérisé qui possède un gap. C'est le cas aussi du modèle quantique unidimensionnel de spins 1 ou de modèles quantiques frustrés dans lesquels le caractère quantique seul permet l'existence de telles phases. Inversement, expérimentalement, l'existence d'un gap n'est pas forcément la preuve d'une phase aux propriétés quantiques et la question des anisotropies de spins est

alors pertinente : pour un composé donné, les anisotropies peuvent-elles être à l'origine d'un gap observé expérimentalement (rappelons que c'est la seule explication possible de l'existence d'un gap dans les systèmes classiques ordonnés) ?

La solution de Bethe de la chaîne de spins 1/2 avec une anisotropie dans l'échange magnétique est l'exemple frappant d'un système quantique qui possède éventuellement un gap induit par l'anisotropie (si celle-ci est de caractère "axe-facile"). Dans les oxydes de spins 1/2 quasi-unidimensionnels, ce gap est-il observable ?

Selon la théorie de Moriya des anisotropies de spins, l'interaction anisotrope la plus forte n'est pas l'anisotropie dans l'échange considérée par Bethe, mais l'interaction qui porte désormais le nom d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya :  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ . Quel est l'effet d'une telle interaction sur une chaîne de spins 1/2 ? Récemment, Oshikawa et Affleck ont montré qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dont le vecteur alterne de lien en lien n'induit pas de gap dans le spectre des excitations. Qu'en est-il d'une interaction uniforme ? Cette question sera l'objet du chapitre 1.

La plupart des études se concentrent sur des modèles magnétiques isotropes. La question des anisotropies magnétiques dans ces composés semble être, en effet, *a priori* secondaire. Formés de métaux de transition, les ions de ces composés possèdent un couplage spin-orbite faible. De ce fait, les fonctions d'onde électroniques de spins sont faiblement couplées aux fonctions d'onde orbitales, qui, seules, dépendent de l'anisotropie de l'environnement cristallin. Par conséquent, les fonctions d'onde de spins doivent être faiblement anisotropes. Le problème des anisotropies pourrait donc sembler *a priori* une question sans grand intérêt.

La question des anisotropies a été néanmoins soulevée pour la phase isolante ordonnée des oxydes supraconducteurs par Coffey *et al.*, Aharony *et al.*, Koshibae *et al.*. Selon leur analyse, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est responsable d'un faible moment ferromagnétique. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a, dans ce cas, une signature expérimentale claire (nous rappellerons d'ailleurs son effet sur les phases ordonnées dans le chapitre 1). Ce n'est pas le cas en revanche des composés dans lesquels il n'y a pas d'ordre magnétique du fait de leur caractère quantique. Nous étudierons, dans le chapitre 1, l'effet d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur une chaîne de spins quantiques, en suivant la méthode utilisée par Oshikawa et Affleck.

## Phénoménologie

Motivés initialement par des résultats expérimentaux sur  $\text{CuGeO}_3$ , nous allons montrer que les anisotropies magnétiques, et notamment l'interaction anisotrope de Dzyaloshinski-Moriya (la première anisotropie en ordre de grandeur dans les systèmes de spins 1/2), peuvent avoir des effets parfaitement mesurables expérimentalement, même dans un système sans ordre magnétique. Si le magnétisme de  $\text{CuGeO}_3$  semblait désormais bien compris à l'aide d'un modèle quasi-bidimensionnel isotrope (dans l'espace des spins), plusieurs résultats expérimentaux restent cependant à comprendre. C'est le cas de l'observation récente dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons d'un *second mode d'excita-*

*tion magnétique* dont l'origine reste à éclaircir. L'explication initialement proposée pour ce mode n'est néanmoins pas compatible avec la structure cristallographique. Il était tentant de regarder l'effet des anisotropies sur les propriétés dynamiques du système. Nous montrerons dans le chapitre 3 que la prise en compte de l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya conduit à un deuxième mode d'excitation aux propriétés particulières. Ce résultat ne se limite pas à  $\text{CuGeO}_3$ . Dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , un autre oxyde bidimensionnel, nous montrerons (dans le chapitre 7) que le même mécanisme conduit aussi à un second mode d'excitation qui explique parfaitement, semble-t-il, les résultats de résonance électronique de spins et de diffusion inélastique de neutrons. C'est un exemple intéressant dans lequel la frustration magnétique autorise non seulement une phase désordonnée à basse température, mais conduit aussi à une sorte d'effet d'amplification pour l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, habituellement faible. Dans ces deux cas, nous pourrions extraire la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Il est en effet important de bien connaître les paramètres phénoménologiques des modèles susceptibles de décrire les propriétés magnétiques de tel ou tel oxyde. D'une part pour connaître l'énergie caractéristique de ces interactions et, d'autre part, pour savoir de quels effets physiques ces interactions peuvent être responsables. La bonne connaissance des paramètres permet d'affiner notre "image" du système.

## Description microscopique

Dès lors que les paramètres phénoménologiques pertinents pour la description d'un composé donné sont connus, il peut être intéressant de mettre en œuvre une approche plus microscopique. Le modèle magnétique étudié, qui semble bien expliquer les phénomènes observés, peut-il être justifié d'un point de vue microscopique? Peut-on expliquer, à partir d'interactions plus fondamentales, l'existence apparente de telle ou telle interaction magnétique? En particulier, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans  $\text{CuGeO}_3$  peut-elle être calculée à partir d'un modèle électronique microscopique?

Cette étude microscopique peut se faire sur la base de la théorie du superéchange d'Anderson, en présence de couplage spin-orbite (Moriya). Dans  $\text{CuGeO}_3$ , le super-échange entre les ions de cuivre se fait par des atomes d'oxygènes formant avec les atomes de cuivre des angles proches de 90 degrés. Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson stipule alors une interaction légèrement ferromagnétique dans cette géométrie (du fait du couplage de Hund). En réalité, Geerstma et Khomskii ont montré que la présence des ligands de germanium dans  $\text{CuGeO}_3$  modifiait cette règle et pouvait conduire à l'interaction antiferromagnétique observée. Nous allons calculer les anisotropies en présence de couplage spin-orbite et étudier les modifications à apporter aux règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

Le couplage spin-phonon est une interaction importante dans  $\text{CuGeO}_3$  dans la mesure où il est directement responsable de la transition Spin-Peierls, dans le cadre de la théorie de Cross et Fisher. Il est d'autant plus important que la transition observée dans  $\text{CuGeO}_3$  ne semble pas, expérimentalement, posséder un des ingrédients crucial de cette théorie : l'existence d'un mode de phonon dont l'énergie s'annule à la transition. Le calcul microscopique des interactions permet de donner une estimation de ce couplage. En outre, les

phonons créent instantanément une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Ce couplage, qui n'est pas considéré dans la théorie de Cross et Fisher, pourrait-il à lui seul induire une transition de type Spin-Peierls ?

De nombreuses expériences étudient l'influence d'une pression hydrostatique sur  $\text{CuGeO}_3$ . A partir des calculs de super-échange, nous estimerons l'évolution des échanges magnétiques en fonction d'un angle structural reconnu pour être crucial, et dont la dépendance en fonction de la pression a été mesurée par rayons-x. Cela permet de montrer comment, de façon théorique, le modèle de  $\text{CuGeO}_3$  évolue dans l'espace des paramètres sous l'effet de la pression.

## Expériences et règles de sélection

Une bonne compréhension théorique de ce qui est mesuré dans les expériences est importante pour extraire des informations précises. La multitude de résultats expérimentaux sur les oxydes permet de reconsidérer certaines des théories existantes. Ainsi, récemment, Oshikawa et Affleck ont proposé une théorie des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) pour un système unidimensionnel, théorie dont les prédictions contrastent avec les résultats classiques pour des systèmes tridimensionnels. Dans cette thèse, nous allons considérer deux autres techniques expérimentales et montrer quelles sont les informations accessibles.

Le couplage spin-phonon est une interaction fondamentale de la physique des solides. Les excitations magnétiques ou les phonons, habituellement considérés comme des excitations élémentaires, peuvent être mélangées en présence de couplage spin-phonon. Existe-t-il des signatures expérimentales claires de ces fonctions d'onde mixtes ?

Par ailleurs, dans  $\text{CuGeO}_3$ , une idée de l'ordre de grandeur de cette interaction est particulièrement souhaitable, afin d'étudier plus en détail son rôle dans la transition de phase. Or, il n'est pas facile expérimentalement d'avoir accès à une telle grandeur.

Nous présenterons une analyse de la nouvelle technique de *polarisation de neutrons diffusés* mise au point par J.Brown, F.Tasset et J.Forsyth, qui possède un lien direct avec l'effet du couplage spin-phonon. Par cette nouvelle technique, il est possible d'isoler une fonction de corrélation qui implique à la fois les degrés de liberté magnétiques et structuraux. Une telle fonction de corrélation intervient dans les équations de la diffusion des neutrons parce que le neutron interagit à la fois avec les moments magnétiques du solide et avec les noyaux des atomes ; des effets d'interférence peuvent donc avoir lieu. L'important est de les séparer des autres effets purement magnétiques ou purement nucléaires. C'est ce que permet de faire cette technique, contrairement à toutes les précédentes. Appliquée à  $\text{CuGeO}_3$  par L.P.Regnault *et al.*, un effet de rotation de la polarisation, analogue de l'effet de Faraday pour la lumière, a été observé. Nous verrons qu'il est imputable à cette fonction de corrélation, dont nous analyserons les symétries. Il est important aussi de la calculer pour avoir une idée de son ordre de grandeur. Ainsi, nous serons plus à même de saisir l'origine physique de cet effet. Du fait de la symétrie particulière de cette fonction de corrélation, il apparaît que ces expériences sont en réalité intimement liées à la présence d'anisotropie. C'est le second point qui, initialement, a motivé l'étude des anisotropies. Les

chapitres précédant celui-ci auront donc permis de mieux comprendre l'ordre de grandeur des anisotropies et seront utiles afin d'estimer l'ordre de grandeur de cet effet.

Dans le même esprit, nous avons étudié dans le chapitre 6 les expériences d'*absorption optique*. Dans de nombreux oxydes avec un gap de spins d'origine quantique (c'est le cas de  $\text{CuGeO}_3$ ), des transitions de l'état fondamental singulet ( $S=0$ ) au premier état excité triplet ( $S=1$ ) ont été observées dans des expériences d'absorption d'ondes électromagnétiques infrarouges. L'observation même de ces transitions pose problème : dans un système purement isotrope, de telles transitions sont interdites par la loi de conservation du spin total. Par conséquent, seules des anisotropies de spins, qui brisent cette loi de conservation, peuvent expliquer l'existence de ces transitions. Il semble donc important d'étudier plus en détail les anisotropies de spins pour expliquer pourquoi de telles transitions sont effectivement observables. L'information sur l'énergie des états est certes importante, mais l'étude des intensités de ces transitions apporte des informations non moins importantes sur les éléments de matrice, c'est-à-dire sur les symétries de la fonction d'onde des états magnétiques.

Afin d'étudier ces intensités, nous avons considéré l'hypothèse communément admise de transition dipolaire magnétique, induite par les anisotropies magnétiques, et étudié les cas particuliers de  $\text{CuGeO}_3$  et de  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  qui constituent des systèmes modèles. Or, d'après des arguments de symétrie, nous montrons que l'intensité reste exactement nulle avec les anisotropies de premier ordre.

Dans la théorie de Fleury-Loudon de l'absorption optique, des transitions dipolaires électriques peuvent avoir lieu entre états magnétiques. En présence de couplage spin-phonon isotrope, seules des transitions vers des états à  $\Delta S = 0$  sont en fait autorisées. Nous généralisons ces résultats en présence de couplage spin-orbite, afin d'expliquer les transitions observées. Nous calculons pour cela l'opérateur effectif de la transition entre états magnétiques en éliminant les degré de liberté de phonons. Nous établissons ensuite les règles de sélection des transitions dipolaires électriques (via un état de phonon virtuel) à  $\Delta S = 1$ . Enfin, les transitions observées dans  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  sont analysées au regard de ces résultats.

L'oxyde de vanadium  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , qui fait l'objet du chapitre 8, constitue un point un peu différent. S'agit-il du second exemple après  $\text{CuGeO}_3$  d'un oxyde de type Spin-Peierls? Cette question est importante car il n'existe, étrangement, qu'un seul oxyde de cette famille à ce jour. Or, des expériences récentes de résonance magnétique nucléaire ont sérieusement mis en doute cette hypothèse en montrant l'apparition d'un ordre de charge à la transition. Il est par conséquent important de trouver des expériences qui permettent d'étudier plus en détail cet ordre de charge pour comprendre si cela peut se traduire par des propriétés magnétiques similaires à celles des composés de type Spin-Peierls. Du fait de l'état d'avancement des connaissances, l'étude des anisotropies magnétiques semblerait précoce et il était nécessaire auparavant d'établir un modèle magnétique isotrope compatible avec les résultats expérimentaux connus.



# Plan de la thèse

- **Chapitre 1** : Nous rappelons l'origine microscopique des anisotropies magnétiques, leurs effets sur les composés qui présentent un ordre magnétique d'une part, et sur les composés de basse dimension d'autre part.
- **Chapitre 2** : Ce chapitre est consacré à deux techniques expérimentales directement reliées à la présence d'anisotropies. Il s'agit d'éclaircir quelles sont les informations que l'on peut obtenir des récentes expériences de polarisation de neutrons, et d'établir à partir des équations générales de la diffusion des neutrons quelle fonction de corrélation est responsable de l'effet de polarisation observé récemment. D'autre part, les expériences d'absorption optique entre états magnétiques sont introduites et des règles de sélection générales pour une interaction de Dzyaloshinski-Moriya sont démontrées.
- **Chapitre 3** : Nous présentons tout d'abord l'histoire du modèle isotrope de  $\text{CuGeO}_3$  et montrons quelques résultats expérimentaux qui motivent l'étude des anisotropies dans ce composé. Après avoir déduit le modèle des anisotropies de Dzyaloshinski-Moriya des règles de symétrie, nous calculons son effet sur le spectre des excitations et montrons que cela conduit à un second mode d'excitation aux propriétés particulières sous champ magnétique. En comparant avec les résultats expérimentaux de diffusion inélastique de neutrons, nous proposons la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans ce composé.
- **Chapitre 4** : Les interactions magnétiques de  $\text{CuGeO}_3$ , en particulier les interactions anisotropes, sont calculées à partir de la théorie du super-échange. Nous montrons que les paramètres phénoménologiques introduits dans le chapitre précédent sont cohérents avec ceux calculés de manière microscopique. Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson pour une géométrie du lien  $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$  à 90 degrés sont reconsidérées en présence d'anisotropies. Nous discutons l'effet du dopage du composé par le silicium et l'effet d'une pression hydrostatique externe en rapport avec les expériences.
- **Chapitre 5** : Nous considérons les nouvelles expériences de polarisation de neutrons et proposons différents modèles susceptibles d'expliquer les effets de rotation du vecteur de polarisation du faisceau de neutrons diffusés. Nous effectuons le calcul perturbatif de la fonction de corrélation responsable de l'effet de rotation, et établissons les règles de sélection ainsi que les ordres de grandeur. L'application à  $\text{CuGeO}_3$  est considérée.
- **Chapitre 6** : Dans le même esprit que le chapitre précédent, nous considérons les expériences d'absorption optique. Les transitions observées sont des transitions interdites en l'absence d'anisotropie. Nous considérons tout d'abord les transitions dipolaires induites par des anisotropies du premier ordre et montrons que cela ne peut expliquer l'effet observé dans  $\text{CuGeO}_3$ . Par conséquent, nous considérons l'hypothèse d'une transition dipolaire électrique en généralisant la théorie de Fleury-Loudon en présence de couplage spin-orbite.
- **Chapitre 7** : Nous montrons que l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya dans l'oxyde

de cuivre frustré  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  a plusieurs effets. A cause de la frustration, le composé possède une interaction de Dzyaloshinski-Moriya telle que  $D/J$  est infini, en un sens particulier. Celle-ci est responsable de la faible dispersion des excitations dans la phase Shastry-Sutherland, tandis que dans la phase “plaquette”, la dispersion est dominée par l’interaction isotrope. La comparaison avec les résultats expérimentaux d’absorption optique et de diffusion inélastique de neutrons semblent indiquer que le composé appartient bien à la phase de Shastry-Sutherland. Nous étudions de plus en détail les règles de sélection des transitions optiques.

- **Chapitre 8** : Nous montrons que les résultats de diffusion inélastique de neutrons obtenus sur l’oxyde de vanadium  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  permettent d’étudier l’ordre de charge controversé. Nous montrons de plus que l’ordre de charge obtenu semble expliquer à lui seul le gap observé dans le spectre des excitations de spins dans la phase de basse température.

# Chapitre 1

## Anisotropies de spins et basse dimension

Le hamiltonien de Heisenberg, introduit dans de nombreux contextes pour décrire les propriétés magnétiques des solides,

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.1)$$

est un modèle qui régit les interactions entre des spins  $\vec{S}_i$  localisés sur un réseau. Il est isotrope (dans l'espace des spins) car il possède la symétrie par rotation de tous les spins autour de n'importe quel axe :

$$[\sum_i \vec{S}_i, \mathcal{H}] = 0 \quad (1.2)$$

Les modèles anisotropes qui brisent cette dernière condition ont été considérés voilà fort longtemps puisque le fameux modèle d'Ising  $J \sum_i S_i^z S_{i+1}^z$  est l'exemple même d'un modèle très anisotrope qui ne possède pas la symétrie par rotation autour d'un axe autre que l'axe  $z$ . De nombreux exemples de couplages anisotropes ont été successivement introduits, comme celui des *anisotropies dans l'échange*,

$$J_{ij}^{xx} S_i^x S_j^x + J_{ij}^{yy} S_i^y S_j^y + J_{ij}^{zz} S_i^z S_j^z \quad (1.3)$$

ou celui des *interactions de Dzyaloshinski-Moriya*,

$$\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (1.4)$$

Ces modèles brisent la symétrie par rotation de tous les spins.

Les anisotropies de spins dans les systèmes classiques (non-quantiques) ont des effets importants : nous rappelons dans le premier paragraphe (1.1) qu'un ordre magnétique particulier peut apparaître comme la conséquence directe des anisotropies et que les modes de Goldstone de basse énergie peuvent être détruits. Or, dans les systèmes de basse dimension ou

frustrés, la description du magnétisme de l'état fondamental et des états excités ne peut se faire en termes de modèle classique, du fait de l'absence possible d'ordre magnétique à longue distance. Les modèles quantiques sont donc nécessaires pour décrire ces systèmes. Les effets des anisotropies dans les modèles quantiques unidimensionnels sont en réalité partiellement connus. Les conséquences d'une anisotropie dans l'échange magnétique pour un modèle de chaîne de spins sont rappelés dans le paragraphe (1.3). Cependant, l'effet d'une interaction anisotrope de Dzyaloshinski-Moriya semble moins bien connu et le paragraphe (1.3) y est aussi consacré.

Il est en outre important de connaître l'ordre de grandeur des différentes anisotropies : est-il raisonnable ou non d'introduire des anisotropies par exemple aussi grandes que les couplages isotropes ? Peut-on à dire *a priori* si les anisotropies sont des interactions pertinentes dans un composé donné ? Par exemple, est-il *a priori* nécessaire d'introduire des anisotropies de spins pour décrire le magnétisme des deux oxydes  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{CuGeO}_3$  que nous allons étudier par la suite ? Afin de proposer des modèles avec des anisotropies dont l'ordre de grandeur est raisonnable physiquement, il est important de connaître l'origine microscopique de ces interactions. Dans le paragraphe (1.2), nous rappelons que le couplage spin-orbite qui agit sur les électrons de l'atome et qui est la première correction d'origine relativiste à l'énergie d'un électron est à l'origine des anisotropies. L'orbite de l'électron est en effet directement sensible à l'environnement cristallin anisotrope et du fait de l'existence du couplage entre le spin et l'orbite, la fonction d'onde de spins est elle-même affectée par l'anisotropie de l'environnement.

## 1.1 Effet des anisotropies sur les phases avec un ordre magnétique

Dans les structures magnétiques à trois dimensions, dans lesquelles les moments magnétiques sont couplés à leurs voisins avec des interactions comparables dans les différentes directions, une transition vers un ordre magnétique semble dans la plupart des cas se produire à plus ou moins basse température. Quelques composés tridimensionnels semblent néanmoins échapper à cette règle. C'est le cas par exemple de composés frustrés dont la structure cristallographique est proche du réseau de Kagomé et qui sont l'objet actuellement d'études particulières. Néanmoins, les structures ordonnées ont représenté jusqu'à ce jour un vaste champ d'étude du magnétisme.

Ces structures ordonnées sont bien décrites par des modèles de spins de mécanique classique (non quantique) bien que les moments magnétiques soient des objets par essence quantiques. Les écarts du calcul classique, de type champ moyen, par rapport au traitement quantique exact sont en effet d'autant plus faibles que la dimension de l'espace est élevée. En particulier, le mouvement de point zéro (première correction quantique obtenue en quantifiant les excitations harmoniques du modèle classique) reste faible tant que le nombre de voisins est grand. Un modèle de mécanique classique est donc bien adapté à l'étude de ces structures.

Les anisotropies dans l'échange magnétique ont des conséquences très simples sur l'ordre magnétique. Pour les phases couramment rencontrées, ferromagnétique ou antiferromagnétique ordonnées, ces anisotropies déterminent la direction des spins. En effet, pour un modèle de spins classiques "axe facile",

$$\sum_{ij} J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J^{zz} S_i^z S_j^z \quad J^{zz} \geq J \quad (1.5)$$

l'énergie est plus basse lorsque les spins s'ordonnent selon la direction  $z$ . Par contre, pour un modèle "plan facile",  $J^{zz} \leq J$ , les spins s'ordonneront préférentiellement dans le plan  $xy$ .

L'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya introduite par Dzyaloshinski [1] sur la base d'arguments de symétrie a des conséquences plus exotiques sur les phases classiques. Elle a été remise au goût du jour après l'observation de phases hélicoïdales ou ferromagnétiques faibles dans la phase isolante des supraconducteurs à haute température critique. En considérant tout d'abord deux spins  $1/2$ ,  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , qui interagissent à travers un échange magnétique  $J$  et une interaction de Dzyaloshinski-Moriya caractérisée par le vecteur  $\vec{D}$ , il est facile de montrer que ces phases sont en effet plus favorables énergétiquement.

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (1.6)$$

Regardons en premier lieu l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya seule ( $J = 0$ ). Pour minimiser l'énergie dans ce cas, il est nécessaire d'avoir un produit vectoriel le plus grand possible et opposé au vecteur  $\vec{D}$ . Cela est réalisé en plaçant les spins dans un plan perpendiculaire au vecteur  $\vec{D}$  et en formant un angle de  $90^\circ$  entre eux. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya forme donc des états de spins non colinéaires. Lorsque l'échange magnétique  $J$  est non nul, il existe une compétition entre l'échange qui favorise des états colinéaires et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya qui favorise des états non-colinéaires. Pour gagner de l'énergie, les spins se placent dans le plan perpendiculaire au vecteur  $\vec{D}$ , dans ce cas l'énergie en fonction de l'angle entre les spins devient :

$$E(\theta) = \frac{1}{4} (J \cos \theta + D \sin \theta) \quad (1.7)$$

dont la minimisation donne l'angle d'équilibre  $\theta$  :

$$\tan \theta = \frac{D}{J} \quad (1.8)$$

L'état ordonné est donc non-colinéaire, les spins faisant un angle  $\theta$  entre eux (figure 1.1). L'énergie de cet état est alors donné par :

$$E = -\frac{1}{4} \sqrt{J^2 + D^2} \quad (1.9)$$

L'énergie de cet état est donc plus faible que celle de l'état antiferromagnétique pour lequel les spins sont ordonnés selon l'axe  $z$  et qui vaut  $-J/4$ .

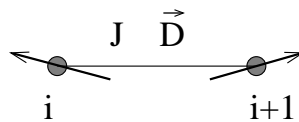


FIG. 1.1 – Arrangement classique des deux spins couplés par une interaction d'échange antiferromagnétique et une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dont le vecteur est perpendiculaire au plan. Il reste une dégénérescence planaire : le moment ferromagnétique faible peut être dans n'importe quelle direction du plan.

Dans un cristal, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, caractérisée par un vecteur  $\vec{D}_{ij}$ , dépend du lien considéré. Ceci dépend essentiellement des symétries du cristal. La forme  $\vec{D}_{ij}$  est déterminée en imposant que l'énergie soit invariante dans les transformations de symétrie du cristal. Il est donc important, pour proposer un modèle d'interactions de Dzyaloshinski-Moriya, de connaître la structure cristallographique et les règles de symétrie. Dans le paragraphe qui suit, nous exposons les règles de symétries de Moriya qui permettent de trouver le modèle incluant les interactions de Dzyaloshinski-Moriya à partir de la structure cristallographique. Nous donnons ensuite deux exemples de composés ordonnés magnétiquement, pour lesquels l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a des conséquences importantes.

### 1.1.1 Règles de symétrie et interaction de Dzyaloshinski-Moriya

Dans un cristal, le vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya peut prendre des directions différentes d'un lien à l'autre selon les symétries du cristal. Moriya a énoncé, en même temps que le mécanisme microscopique de cette interaction, les règles de symétrie régissant les vecteurs  $\vec{D}_{ij}$  dans l'expression  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  [2]. Ces règles ne s'appliquent pas uniquement aux structures magnétiques ordonnées et elles seront utilisées par la suite pour les composés de basse dimension  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

- *Centre d'inversion.* Le milieu du lien séparant les deux spins 1 et 2 est un centre d'inversion pour le cristal. Dans cette transformation  $\vec{S}_1 \rightarrow \vec{S}_2$  et  $\vec{S}_2 \rightarrow \vec{S}_1$ . Par conséquent,  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \rightarrow -\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$ . Dans la mesure où le hamiltonien doit être inchangé dans cette symétrie, cela implique que  $\vec{D} = 0$ .
- *Plan de symétrie.* Considérons le plan de symétrie  $yz$  perpendiculaire au lien  $x$  séparant les deux spins 1 et 2 et passant par le milieu de celui-ci. Dans cette transformation,  $S_1^x \rightarrow S_2^x$  et  $S_1^{y,z} \rightarrow -S_2^{y,z}$ . En effectuant le produit vectoriel de ces deux spins, il apparaît que la composante  $x$  du vecteur  $\vec{D}$  change de signe dans cette transformation. Par suite  $D^x = 0$  : le vecteur  $\vec{D}$  appartient au plan de symétrie.
- *Plan de symétrie contenant les spins.* Supposons qu'il existe un plan de symétrie  $xz$  contenant le lien  $x$ . Dans cette transformation,  $S_{1,2}^{x,z} \rightarrow -S_{1,2}^{x,z}$  et  $S_{1,2}^y \rightarrow S_{1,2}^y$ . En transformant le produit vectoriel, les composantes  $D^{x,z}$  se transforment en leur opposée. Par conséquent,  $D^{x,z} = 0$  : le vecteur  $\vec{D}$  est perpendiculaire à ce plan de symétrie.

- *Rotation autour du milieu du lien.* Considérons la rotation d'un angle  $\pi$  autour de l'axe perpendiculaire au lien défini par l'axe  $z$  et passant par le milieu de celui-ci. Les spins se transforment de la façon suivante :  $S_{1,2}^{x,y} \rightarrow -S_{2,1}^{x,y}$  et  $S_{1,2}^z \rightarrow S_{2,1}^z$ . La transformation du produit vectoriel conduit à  $D^z = 0$  : le vecteur  $\vec{D}$  appartient au plan perpendiculaire à l'axe de rotation.
- *Centre d'inversion sur un site.* Considérons trois spins 1, 2 et 3 et supposons que le site central 2 est un centre d'inversion pour la structure. Dans cette transformation,  $\vec{S}_1 \rightarrow \vec{S}_3$  et  $\vec{S}_2 \rightarrow \vec{S}_2$ . Par suite,  $\vec{D}_1 \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \vec{D}_2 \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_3)$  se transforme en  $\vec{D}_1 \cdot (\vec{S}_3 \times \vec{S}_2) + \vec{D}_2 \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_1)$ . Ceci entraîne que  $\vec{D}_2 = -\vec{D}_1$  : les vecteurs sont alternés d'un lien à l'autre.

### 1.1.2 Ordre hélicoïdal : l'exemple de $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$

Une interaction de Dzyaloshinski-Moriya peut expliquer l'apparition de phases hélicoïdales dans lesquelles les spins tournent d'un angle constant lorsqu'on passe d'un site à l'autre du réseau. De telles phases ont été observées, par exemple, dans  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  [3].

Si la structure cristallographique autorise une interaction de Dzyaloshinski-Moriya *uniforme* dans une direction, alors le fondamental classique est hélicoïdal (figure (1.2)). En effet, considérons le hamiltonien bidimensionnel (les conclusions sont identiques pour 3D) défini sur le réseau (1.2) :

$$\mathcal{H} = \sum_{n,m} \left[ J \vec{S}_{n,m} \cdot \vec{S}_{n+1,m} + J \vec{S}_{n,m} \cdot \vec{S}_{n,m+1} + \vec{D} \cdot (\vec{S}_{n,m} \times \vec{S}_{n+1,m}) \right] \quad (1.10)$$

où  $J$  est une interaction antiferromagnétique entre plus proches voisins et  $\vec{D}$  est choisi dans une direction  $z$ , perpendiculaire au plan. En l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, le fondamental classique est antiferromagnétique.

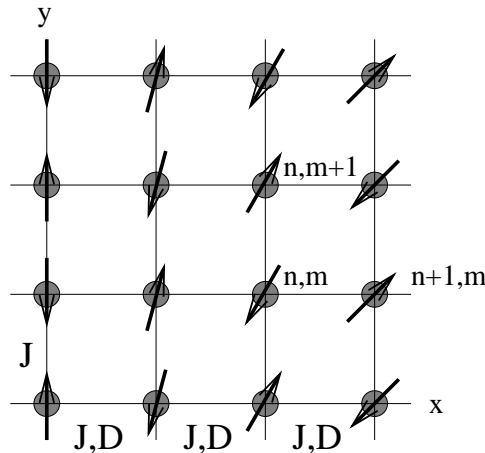


FIG. 1.2 – Structure hélicoïdale ordonnée. Le vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya *uniforme* est dans une direction perpendiculaire au plan.

Nous avons vu que l'énergie de deux spins est minimisée en choisissant un arrangement non-colinéaire des deux spins, le second spin formant un angle  $\theta$  avec le premier. Si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ne varie pas de lien en lien, il est alors favorable énergétiquement de tourner les spins d'un angle constant d'un site à l'autre et de former par conséquent une structure hélicoïdale. Le fondamental classique du système s'écrit alors :  $\langle S^x \rangle = (-1)^{n+m} \cos(\kappa_0 n)$ ,  $\langle S^y \rangle = (-1)^{n+m} \sin(\kappa_0 n)$  où  $\kappa_0$  est obtenue en minimisant l'énergie par rapport à  $\kappa_0$  :

$$E/N = -JS^2 \cos \kappa_0 + DS^2 \sin \kappa_0 \quad (1.11)$$

ce qui donne  $\tan \kappa_0 = D/J$  et une énergie de  $E/N = -S^2 \sqrt{J^2 + D^2}$ . L'ordre classique est représenté sur la figure (1.2).

Considérons l'exemple de  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ . Ce composé de spins 1/2, portés par les atomes de cuivre (dans une configuration  $3d^9$ ), est considéré comme un système modèle pour étudier les effets de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans les systèmes ordonnés [3]. Il s'agit d'un composé quasi-2D dont la structure cristallographique composée de plans bien séparés les uns des autres est donnée sur la figure (1.3). Il présente une transition de phase vers un ordre magnétique à  $T = 3K$ .

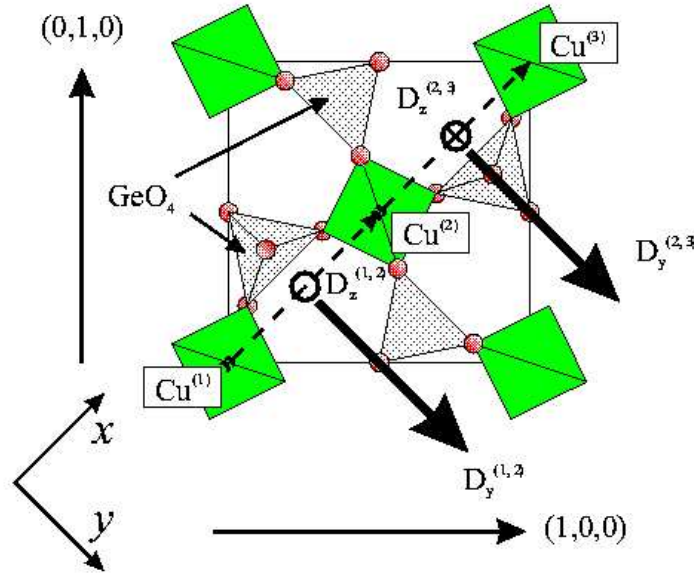


FIG. 1.3 – Structure cristallographique des plans de  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ . Les atomes de cuivre qui portent les spins 1/2 sont au centre des carrés gris.

Les interactions entre les spins proviennent du super-échange via les tétraèdres de  $\text{GeO}_4$ . Ils sont donc couplés à leurs voisins dans les deux directions du plan. Connaissant les symétries de la structure cristallographique, Zheludev *et al.* ont proposé, en plus de l'échange entre les spins, un modèle d'interactions de Dzyaloshinski-Moriya,  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  [3].

En effet, le plan perpendiculaire au lien et passant par le milieu de celui-ci est un plan miroir pour la structure. Par conséquent, d'après les règles de symétrie exposées ci-dessus,



le vecteur  $\vec{D}$  appartient à ce plan. Considérons de plus la rotation d'un angle  $\pi$  autour du site central. Dans cette transformation, les opérateurs de spins deviennent :  $S_{1,3}^z \rightarrow S_{3,1}^z$ ,  $S_{1,3}^{x,y} \rightarrow -S_{3,1}^{x,y}$  et  $S_2^z \rightarrow S_2^z$ ,  $S_2^{x,y} \rightarrow -S_2^{x,y}$ . En transformant alors le produit vectoriel, on trouve que les deux composantes non nulles se transforment selon :  $D_1^z = -D_2^z$  et  $D_1^y = D_2^y$ . Il existe par conséquent une composante alternée et une composante uniforme.

Les résultats de diffraction de neutrons montrent des pics de Bragg à des positions incommensurables (figure (1.4)). Pour expliquer ces résultats, Zheludev *et al.* ont supposé que la composante alternée du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya était plus faible que la composante uniforme. Dans ce cas effectivement, l'ordre magnétique est hélicoïdal et les spins tournent autour du vecteur  $\vec{D}$ . Contrairement au calcul effectué ci-dessus, le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya appartient au plan. L'état fondamental classique de ce hamiltonien est donc donné par l'état hélicoïdal :  $\langle S^x \rangle = (-1)^{n+m} \cos(\kappa_0 n)$ ,  $\langle S^z \rangle = (-1)^{n+m} \sin(\kappa_0 n)$ . La section efficace de la diffraction des neutrons s'écrit :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = (\gamma r_0)^2 | \hat{q} \times (\hat{q} \times \langle \vec{S}_q \rangle) |^2 \quad (1.12)$$

$(\gamma r_0)^2$  est une constante et  $\hat{q}$  est le vecteur *unitaire* de la diffraction. En calculant la transformée de Fourier de l'ordre spatial des spins  $\langle \vec{S}_q \rangle$ , on trouve effectivement des pics de Bragg à  $\pi \pm \kappa_0$ . Ceci explique les pics de Bragg observés, déplacés par rapport à  $\pi$  (figure (1.4)). La mesure de la position des pics de Bragg donne directement la valeur du couplage : avec  $\zeta = 0.027$ , il vient  $D/J = 0.085$ . L'existence d'une harmonique 3 dans les pics de Bragg a été interprétée à l'aide des anisotropies de second ordre qui, en impliquant un axe privilégié, tendent à distordre l'hélice.

### 1.1.3 Ferromagnétisme faible : l'exemple de $\text{La}_2\text{CuO}_4$

L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a été considérée originellement par Dzyaloshinski pour expliquer l'existence du ferromagnétisme faible dans des composés comme  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1]. Plus récemment, du ferromagnétisme faible a été observé dans les oxydes de cuivre, comme  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  qui devient supraconducteur sous dopage. Avant de voir cet exemple plus précisément, considérons un hamiltonien de spins bidimensionnel prenant en compte une interaction de Dzyaloshinski-Moriya *alternée* :

$$\mathcal{H} = \sum_{n,m} \left[ J \vec{S}_{n,m} \cdot \vec{S}_{n+1,m} + J \vec{S}_{n,m} \cdot \vec{S}_{n,m+1} + (-1)^n \vec{D} \cdot (\vec{S}_{n,m} \times \vec{S}_{n+1,m}) \right] \quad (1.13)$$

où  $J$  est une interaction antiferromagnétique et  $\vec{D}$  est le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, pris dans la direction  $z$  par l'exemple (figure (1.5)). L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre deux spins a tendance à induire un arrangement non-colinéaire pour lequel les deux spins forment un angle  $\theta$ . Dans le cas présent, à cause de l'alternance du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya de lien en lien, l'état de plus basse énergie est un état pour lequel chaque spin est alternativement tourné d'un angle  $\pm\theta$ . Le fondamental s'écrit :

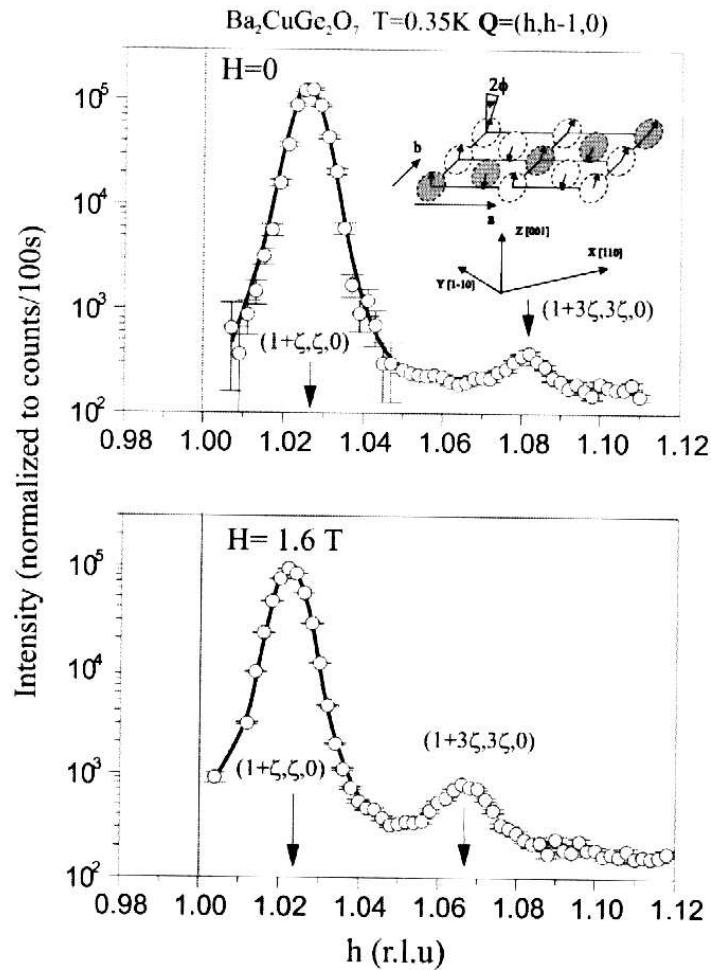


FIG. 1.4 – Résultats de diffraction de neutrons. Le pic de Bragg est déplacé par rapport à  $Q = 1$  ( $\pi$ ) d'une quantité  $\zeta = 0.027$ , démontrant un ordre incommensurable à longue distance. Notons qu'il existe un écart par rapport à l'ordre purement harmonique, puisque l'harmonique 3 apparaît aussi avec une intensité plus faible.

$\langle S^x \rangle = (-1)^{n+m} \cos(\frac{\theta}{2}(-1)^n)$ ,  $\langle S^y \rangle = (-1)^{n+m} \sin(\frac{\theta}{2}(-1)^n)$  où  $\theta$  est obtenu en minimisant l'énergie par rapport à  $\theta$  :

$$E/N = -JS^2 \cos \theta + DS^2 \sin \theta \quad (1.14)$$

ce qui donne  $\tan \theta = D/J$  et une énergie de  $E/N = -S^2 \sqrt{J^2 + D^2}$ . L'ordre classique est représenté sur la figure (1.5). Le moment ferromagnétique faible obtenu sur un type de chaîne  $S_{n,1}^y + S_{n+1,1}^y = 2 \sin(\frac{\theta}{2})$  est opposé sur la chaîne suivante et ce, à cause de l'interaction antiferromagnétique entre chaînes. Il y a par conséquent pour ce modèle du ferromagnétisme faible sur un sous-réseau.

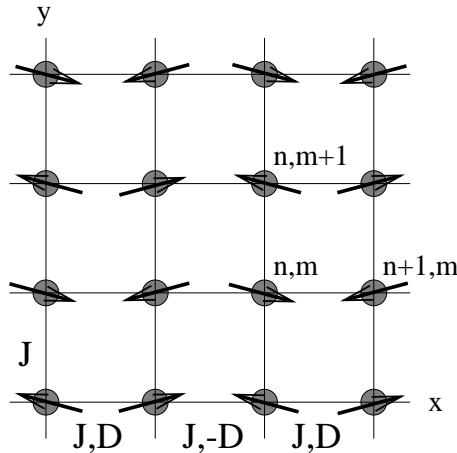


FIG. 1.5 – Structure présentant un moment ferromagnétique faible sur un sous-réseau : à cause du couplage antiferromagnétique dans la direction  $y$ , le moment ferromagnétique de la chaîne A est opposé à celui de la chaîne B.

Les interactions de Dzyaloshinski-Moriya dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ont été considérées initialement, d'un point de vue théorique, par D.Coffey, K.Bedell, et S.Trugman [4]. La distorsion orthorombique d'une des phases cristallographiques de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (voir figure (1.6)) conduit à un déplacement des atomes d'oxygènes en dehors du lien formé par les atomes de cuivre. Dans la mesure où il n'y a alors plus de centre d'inversion au milieu de ce lien, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya est autorisée.

En appliquant les règles de symétrie de Moriya (d'une façon analogue à ce qui a été exposé dans le paragraphe précédent), ils ont montré comment les interactions de Dzyaloshinski-Moriya varient d'un lien à l'autre. Dans la mesure où le modèle d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est très sensible à la structure cristallographique, ils ont aussi établi le modèle applicable à la phase présentant des distorsions tétragonales. Quelques temps après, D.Coffey, T.M.Rice, et F.C.Zhang ont dérivé cette interaction microscopiquement à partir d'un hamiltonien de Hubbard [5].

Le moment ferromagnétique faible révélé par les mesures de susceptibilité magnétique dans la phase orthorombique [7] semble alors bien expliqué par le schéma d'interactions

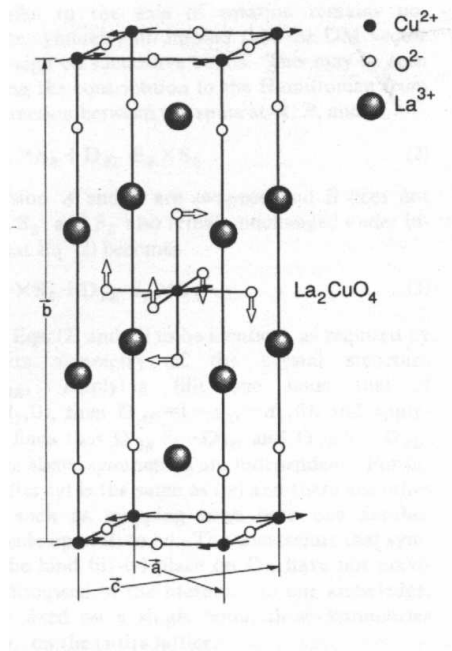


FIG. 1.6 – Structure cristallographique de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , d'après [6]. Dans la phase orthorombique, les distorsions de l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  impliquent que le lien entre atomes de cuivre ne possède plus de centre d'inversion. Par conséquent, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya est autorisée par les symétries de cette phase, expliquant le moment ferromagnétique faible observé [5].

de Dzyaloshinski-Moriya qu'ils ont proposé [5], de manière assez analogue au modèle très simple présenté ci-dessus (1.13).

## 1.2 Origine microscopique des anisotropies

### 1.2.1 Anisotropies des interactions

Si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a été introduite la première fois sur la base d'arguments de symétrie par Dzyaloshinski [1], l'origine microscopique de cette interaction dans les isolants a été expliquée quelques temps après par Moriya [2]. Moriya a appliqué la théorie du super-échange d'Anderson [8], dont le point de départ a été de considérer une situation dans laquelle l'interaction coulombienne entre les électrons qui portent le spin est plus forte que leur énergie cinétique. Moriya a pris en compte le couplage spin-orbite et montré que ce dernier induisait à la fois une interaction en produit vectoriel, appelée depuis interaction de Dzyaloshinski-Moriya, et des anisotropies dans l'échange.

Dans le langage de la seconde quantification, le hamiltonien considéré s'écrit comme un hamiltonien de Hubbard avec - conséquence du couplage spin-orbite qui brise la conservation de  $S^z$  - un terme de saut d'un site à l'autre qui dépend des états de spin de l'électron  $t_{\sigma\sigma'}$  :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij\sigma\sigma'} \left( t_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} + h.c. \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.15)$$

L'énergie cinétique telle qu'elle est écrite ci-dessus se calcule à partir du hamiltonien pour un électron. Dans le paragraphe suivant, nous effectuons cette dérivation afin de préciser la forme des paramètres de saut  $t_{\sigma\sigma'}$  et en particulier leur dépendance en spins.

#### Matrice de saut dépendant des états de spins

Dans un atome à plusieurs électrons, un électron soumis au potentiel coulombien du noyau possède des niveaux d'énergie dégénérés ne dépendant que des nombres quantiques  $n$  et  $l$ . Dans un cristal, un électron localisé sur un atome subit non seulement le potentiel de celui-ci, mais aussi le potentiel créé par tous les atomes environnants. Ce dernier n'a pas la symétrie sphérique, mais la symétrie du cristal. Pour obtenir la fonction d'ondes de l'électron dans cet environnement, il faut donc résoudre le problème d'un électron soumis à un potentiel d'une symétrie donnée (champ cristallin) :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1.16)$$

Un tel potentiel (qui brise la symétrie par rotation  $[\mathcal{H}, \vec{L}] \neq 0$ ) implique que ni  $l$  ni  $m$  ne sont désormais de bons nombres quantiques. Il lève ainsi la dégénérescence  $2l + 1$  du multiplet  $l$ . La solution complète de ce problème relève de la chimie quantique et est donnée dans chaque cas particulier. Dans son article original, Moriya a considéré une levée

de dégénérescence complète due au champ cristallin, conséquence d'une symétrie du cristal assez basse.

Dans ce qui suit, l'exemple de l'*environnement octaédrique* d'un ion métallique est considéré afin de fixer les idées. C'est un exemple de géométrie qui apparaît très souvent dans les oxydes, que ce soit les oxydes de cuivre ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2\dots$ ), les oxydes de manganèse ( $\text{LaMnO}_3\dots$ ) ou bien d'autres encore. Dans les oxydes de cuivre, l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  est entouré de ligands d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  placés au sommet d'un octaèdre, qui imposent donc un champ électrique de symétrie octaédrique sur les électrons du cuivre (voir figure (1.7)).

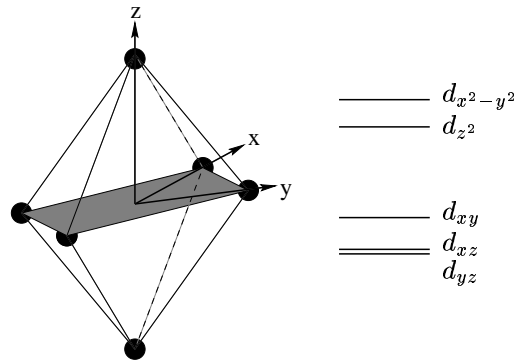


FIG. 1.7 – Octaèdre de  $\text{CuO}_6$  avec une distorsion tétragonale (la hauteur est plus grande que la base carrée), le cuivre est au centre de la figure. Les niveaux d'énergie  $3d$  dont la dégénérescence est levée par le champ cristallin sont indiqués à droite.

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , de configuration  $3d^9$ , a un seul trou sur le niveau supérieur qui est l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  pour cet environnement. On peut comprendre intuitivement pourquoi ce niveau a l'énergie la plus haute. La densité électronique de cette fonction d'ondes est en effet plus grande sur les liens  $\text{Cu}-\text{O}$ . Or, l'interaction coulombienne entre l'électron et l'ion  $\text{O}^{2-}$  est répulsive, ce qui augmente par conséquent l'énergie de cet état. La levée de dégénérescence dépend bien sûr beaucoup des distances entre les ions ; l'ordre de grandeur pour les cuprates est de 1eV.

Du fait de cette levée de dégénérescence, ces composés n'ont pas de moment orbital (pour chaque orbitale  $n$ ,  $\langle d_n | \vec{L} | d_n \rangle = 0$ ). En effet, pour minimiser l'interaction coulombienne entre l'électron et les ions environnants, l'électron a tendance à se tenir préférentiellement loin des liens : il n'y a donc pas de courant autour de l'atome et donc pas de moment orbital. Lorsque certaines dégénérescences orbitales survivent, une résonance entre deux états orthogonaux peut avoir lieu, le moment orbital n'est alors pas forcément nul et ces degrés de liberté doivent être pris en compte.

Jusqu'à présent la fonction d'ondes de l'électron, bien que compliquée par l'effet du champ électrique cristallin, s'écrit comme un produit des variables d'espace et des variables de spins. Les variables de spins, alors complètement découplées de l'environnement cristallin, sont absolument invariantes dans toute rotation ; et aucune anisotropie de spins, combien même le cristal puisse être anisotrope, ne peut exister.

Le couplage spin-orbite qui n'a pas été introduit jusqu'à présent est une correction d'origine relativiste au hamiltonien classique écrit ci-dessus (1.16), et peut s'obtenir dans la limite classique de l'équation de Dirac [9]. Le hamiltonien en présence de couplage spin-orbite s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \quad (1.17)$$

Du point de vue de la symétrie, les fonctions d'ondes de spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ) ne sont plus des fonctions propres puisque le spin  $\vec{S}$  apparaît explicitement dans le hamiltonien. En revanche, la symétrie par renversement du temps demeure une symétrie exacte du hamiltonien ( $\vec{S} \rightarrow -\vec{S}$  et  $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ ) et les états auront toujours une dégénérescence 2 liée à cette symétrie (dégénérescence de Kramers).

En restreignant le potentiel qui intervient dans la partie spin-orbite au potentiel sphérique du noyau  $Ze^2/r$  et en négligeant l'effet des autres électrons, le terme spin-orbite prend sa forme commune avec  $\vec{\nabla}V \times \vec{p} = \frac{Ze^2}{r^3}(\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{Ze^2}{r^3} \vec{L}$  :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) + \hat{\lambda}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.18)$$

où  $\hat{\lambda}(r)$  est l'opérateur  $\frac{\hbar}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3}$  qui agit sur les variables radiales de la fonction d'onde. L'ordre de grandeur de ce terme peut se calculer pour un atome isolé sans les interactions entre électrons : la valeur moyenne de l'opérateur  $1/r^3$  est proportionnelle à  $(Z/n)^3$  où  $n$  est le nombre quantique principal. Dans cette approximation :

$$\langle \hat{\lambda} \rangle \sim Z^4 \quad (1.19)$$

Pour avoir des résultats plus fiables sur le couplage spin-orbite dans un atome à plusieurs électrons, des calculs de fonctions d'onde de type Hartree-Fock sont effectués pour chaque ion particulier [10]. L'expression ci-dessus donne néanmoins une idée de l'ordre de grandeur : dans les ions légers, comme ceux de la série des métaux de transition, l'énergie du couplage spin-orbite est beaucoup plus faible que dans les ions lourds. En particulier, elle est plus faible que l'énergie du champ cristallin, et peut être ajoutée comme une perturbation des fonctions d'ondes obtenues. Au contraire, dans les ions lourds comme les terres rares ou les actinides, elle est en général beaucoup plus grande que l'énergie du champ cristallin ; elle a alors pour conséquence de lever la dégénérescence des états  $f$  ( $l = 3$ ) en multiplets  $j = 3/2$  et  $j = 5/2$ . Le champ électrique cristallin lève alors la dégénérescence de ces multiplets en maintenant la dégénérescence 2 due à la symétrie par rapport au renversement du temps. Ce dernier cas ne sera pas considéré ici puisque l'objectif principal est une description des anisotropies des oxydes formés à partir des métaux de transition.

La fonction d'onde orbitale est supposée connue et non dégénérée en l'absence de couplage spin-orbite (problème (1.16)) ; dans le cas de l'ion cuivre dans l'environnement octaédrique considéré ci-dessus, la fonction d'ondes du trou célibataire est celle notée  $d_{x^2-y^2}$ . Les autres orbitales ( $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) sont notées  $d_n$ . Dans la mesure où le couplage spin-orbite est plus faible que le champ cristallin et que la dégénérescence orbitale est levée par

le champ cristallin, la théorie de perturbation d'un niveau non-dégénéré est bien adaptée. Ainsi, le nouveau vecteur s'écrit :

$$|d'_{1,\sigma}\rangle = |d_{1,\sigma}\rangle + \sum_{n\alpha} \frac{\langle d_{1n,\alpha} | \hat{\lambda}(r) \vec{L} \cdot \vec{S} | d_{1\sigma} \rangle}{\epsilon - \epsilon_{1n}} |d_{1n,\alpha}\rangle \quad (1.20)$$

Dans cette expression, la somme s'effectue sur les orbitales autres que celle de l'état fondamental. La notation 1 désigne le numéro du site et  $\sigma$  l'état du spin. Les états s'écrivent comme des produits  $|d_{1,\sigma}\rangle = |d_1\rangle \otimes |\sigma\rangle$ . Par contre, l'indice  $\sigma$  dans la fonction d'ondes complète ne désigne pas le nombre quantique  $S^z$  puisque celui-ci n'est plus un bon nombre quantique. Le couplage spin-orbite ne lève pas la dégénérescence 2 des états car il préserve la symétrie par renversement du temps ( $\vec{L} \rightarrow -\vec{L}, \vec{S} \rightarrow -\vec{S}$ ) : les états peuvent donc toujours être labellés par un nombre quantique noté  $\sigma$ .

Pour définir le hamiltonien de Hubbard, on a besoin de calculer les éléments de sauts  $t_{ij}^{\sigma,\sigma'}$  entre plus proches voisins qui interviennent dans les coefficients de  $c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma'}$ . On doit donc calculer :

$$t^{\sigma\sigma'} = \langle d'_{1,\sigma} | \mathcal{H} | d'_{2,\sigma'} \rangle \quad (1.21)$$

où le prime indique que les fonctions d'ondes  $d$  sont le résultat du problème complet avec couplage spin-orbite. En développant les fonctions d'ondes au premier ordre en spin-orbite (expression (1.20)), on peut décomposer cet élément en deux parties :

$$t^{\sigma\sigma'} = t\delta_{\sigma\sigma'} + i\vec{t} \cdot \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} \quad (1.22)$$

où les intégrales de transfert s'écrivent :

$$t = \langle d_1 | \frac{P^2}{2m} + V(r) | d_2 \rangle = \int d^3\vec{r} \Psi^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \Psi(\vec{r} - \vec{R}_2) \quad (1.23)$$

$$\vec{t} = -i \langle d_1 | \hat{\lambda}(r) \vec{L} | d_2 \rangle - i \sum_n \frac{\langle d_1 | \hat{\lambda}(r) \vec{L} | d_{1n} \rangle}{\epsilon - \epsilon_n} t_n - i \sum_n \frac{\langle d_{2n} | \hat{\lambda}(r) \vec{L} | d_2 \rangle}{\epsilon - \epsilon_n} t_n \quad (1.24)$$

où  $t_n = \langle d_{1n} | \frac{P^2}{2m} + V(r) | d_2 \rangle$ . Cette expression fait intervenir essentiellement deux éléments de matrice :

$$\langle d_1 | \hat{\lambda}(r) \vec{L} | d_2 \rangle = \int d^3\vec{r} \Psi^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \hat{\lambda}(r) \vec{L} \Psi(\vec{r} - \vec{R}_2) \quad (1.25)$$

$$\langle d_1 | \hat{\lambda}(r) \vec{L} | d_{1n} \rangle = \int d^3\vec{r} \Psi^*(\vec{r}) \hat{\lambda}(r) \vec{L} \Psi_n(\vec{r}) = \langle \hat{\lambda} \rangle \vec{L}_{n1} \quad (1.26)$$

Dans cette expression,  $n$  représente les autres orbitales du cuivre plus hautes en énergie. On voit dans l'expression précédente que  $\vec{t}$  peut avoir *a priori* toutes les directions possibles. Dans le cas où il n'y a qu'un seul vecteur  $\vec{t}$  qui intervient (une seule orbitale), la direction



de ce vecteur peut être appelée  $z$ ; dans ce cas, le saut de l'électron d'un site à l'autre s'accompagne d'un signe différent selon l'état de spin  $S^z = \pm 1/2$  de l'électron.

La définition, d'un point de vue quantitatif, du modèle de Hubbard (1.15) en présence de couplage spin-orbite nécessite le calcul de toutes les intégrales de transfert écrites ci-dessus (1.23), (1.25) et (1.26).

### Traitement perturbatif de l'énergie cinétique

Dans de nombreux systèmes, l'interaction de Coulomb entre deux électrons sur le même site ( $U$  dans l'expression (1.15)) est en général plus forte que l'énergie cinétique, autorisant un traitement perturbatif du problème, où le petit paramètre est le rapport de l'énergie cinétique sur l'interaction répulsive [8]. Pour le composé  $\text{CuGeO}_3$  que nous allons considérer par la suite, ce rapport n'est en réalité pas très petit. Le calcul perturbatif ne peut être dans ce cas quantitativement correct, mais est un bon point de départ.

A l'ordre zéro, les états sont des états dégénérés à cause des variables de spins. Il faut donc appliquer la théorie des perturbations dégénérées, c'est-à-dire écrire et diagonaliser le hamiltonien dans le groupe d'états dégénérés. Le fondamental du problème à deux sites possède deux électrons localisés sur les deux sites voisins pour minimiser l'interaction répulsive. Les états excités de charge correspondent au transfert d'un électron sur le site voisin, d'énergie  $U$ . En se restreignant à l'état fondamental dégénéré, il est nécessaire d'écrire la restriction aux quatre états dégénérés  $|\Phi_i\rangle$  du hamiltonien au deuxième ordre :

$$\mathcal{H}_{ij} = \sum_n \frac{\langle \Phi_j | W | \Phi_n^c \rangle \langle \Phi_n^c | W | \Phi_i \rangle}{\epsilon - \epsilon_n^c} \quad (1.27)$$

Dans cette expression,  $W$  est l'énergie cinétique traitée en perturbation au deuxième ordre et  $|\Phi_i\rangle$  sont les états dégénérés d'énergie  $\epsilon$ . La somme est restreinte aux états excités de charge  $|\Phi_n^c\rangle$  (deux électrons sur le même site) d'énergie  $\epsilon_n^c = \epsilon + U$  parce que les autres états ont un recouvrement nul. Tous les états intermédiaires ont la même énergie et la relation de fermeture (en ajoutant les états  $|\Phi_i\rangle$  qui ne contribuent pas) entraîne que :

$$\mathcal{H}_{ij} = -\langle \Phi_i | \frac{W^2}{U} | \Phi_j \rangle \quad (1.28)$$

Le calcul utilise ici la méthode de Aharony *et al.* [11] qui consiste à écrire la représentation de l'opérateur  $W^2$ , plutôt que de considérer l'ensemble des états intermédiaires. On peut se restreindre aux processus où l'état intermédiaire est un état avec deux électrons sur le site 2, il suffit de multiplier par deux le résultat pour prendre compte le processus symétrique. En se restreignant à ce processus, l'opérateur  $W_1^2$  s'écrit simplement :

$$W_1^2 = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma'_1 \sigma'_2} [t^{\sigma'_1 \sigma'_2}] c_{1\sigma'_1}^\dagger c_{2\sigma'_2} [t^{\sigma_1 \sigma_2}]^* c_{2\sigma_2}^\dagger c_{1\sigma_1} \quad (1.29)$$

Or, l'opérateur agit sur des états  $|\Phi_i\rangle$  où il n'y a qu'un seul électron par site et peut être représenté dans ce sous-espace par l'opérateur de spin sur ce site :

$$c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma'} = \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right)_{\sigma'\sigma} \quad (1.30)$$

Il vient par conséquent, à des constantes près :

$$W_1^2 = - \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma'_1 \sigma'_2} [t^{\sigma_1 \sigma_2}]^* \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right)_{\sigma_1 \sigma'_1} [t^{\sigma'_1 \sigma'_2}] \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma} \right)_{\sigma'_2 \sigma_2} \quad (1.31)$$

En écrivant  $t$  la matrice de saut, d'éléments  $t^{\sigma\sigma'}$  donnés par l'équation (1.22), et  $t^\dagger$  l'hermitique conjuguée de cette dernière, il est possible de réexprimer ces sommes comme une trace :

$$W_1^2 = -\text{Tr} \left[ t^\dagger \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right) t \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma} \right) \right] \quad (1.32)$$

En tenant compte des deux processus symétriques, le hamiltonien effectif s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = \frac{2}{U} \text{Tr} \left[ t^\dagger \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right) t \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma} \right) \right] \quad (1.33)$$

La matrice  $t$  s'écrit à l'aide des matrices de Pauli  $t = t1 + i\vec{t} \cdot \vec{\sigma}$  (équation(1.22)). La trace sur les variables de spins se calcule alors facilement (voir formules p.292) et on trouve le hamiltonien effectif en termes des opérateurs de spins :

$$\mathcal{H} = C^{ste} + \left( J - \frac{\vec{D}^2}{4J} \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \quad (1.34)$$

Avec les deux paramètres :

$$J = \frac{4t^2}{U} \quad (1.35)$$

$$\vec{D} = \frac{8t\vec{t}}{U} \quad (1.36)$$

En l'absence de couplage spin-orbite  $\vec{t} = 0$ , le hamiltonien retrouve la symétrie par rotation et se réduit à l'interaction de Heisenberg. L'échange  $J = 4t^2/U$  antiferromagnétique est le résultat bien-connu du super-échange. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est caractérisée par le vecteur  $\vec{D}$ , proportionnel à  $\vec{t}$  et donc de premier ordre en couplage spin-orbite :  $\vec{D} \sim \lambda$ . Il apparaît aussi une interaction d'anisotropie dans l'échange  $\frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2)$  du deuxième ordre en spin-orbite. L'expression de Moriya  $D/J \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right)$  - où  $\Delta g$  est l'écart du facteur gyromagnétique par rapport à sa valeur 2 - relie directement l'ordre de grandeur de cette anisotropie à une grandeur mesurable par résonance électronique de spins (ESR) ou susceptibilité magnétique. L'écart du facteur gyromagnétique dans un cristal par rapport à sa valeur 2 est en effet lui aussi directement proportionnel au couplage spin-orbite (paragraphe (1.2.2)).

### Symétrie cachée

Shekhtmann, Entin-Wohlman et Aharony ont noté une symétrie particulière du hamiltonien ci-dessus [12]. En notant  $z$  la direction du vecteur  $\vec{D}$ , celui-ci peut se récrire :

$$\mathcal{H}[S] = \frac{1}{2} \left( J - \frac{\vec{D}^2}{4J} + iD \right) S_1^+ S_2^- + \frac{1}{2} \left( J - \frac{\vec{D}^2}{4J} - iD \right) S_1^- S_2^+ + \left( J + \frac{\vec{D}^2}{4J} \right) S_1^z S_2^z \quad (1.37)$$

$$\mathcal{H}[S] = \frac{1}{2} \sqrt{(J - D^2/4J)^2 + D^2} \left( e^{i\theta} S_1^+ S_2^- + e^{-i\theta} S_1^- S_2^+ \right) + (J + D^2/4J) S_1^z S_2^z \quad (1.38)$$

où  $\theta$  est donné par  $\tan \theta = \frac{D}{J - \frac{D^2}{4J}}$ . Il est alors possible d'introduire les deux nouveaux opérateurs de spins obtenus à partir de ces derniers en opérant une rotation autour de l'axe  $z$  :

$$S_1^{\pm'} = e^{\pm i\theta/2} S_1^{\pm} \quad (1.39)$$

$$S_1^{z'} = S_1^z \quad (1.40)$$

$$S_2^{\pm'} = e^{\mp i\theta/2} S_2^{\pm} \quad (1.41)$$

$$S_2^{z'} = S_2^z \quad (1.42)$$

Le hamiltonien en termes de ces nouveaux opérateurs s'écrit :

$$\mathcal{H}[S'] = \sqrt{(J - D^2/4J)^2 + D^2} \left( S_1^{x'} S_2^{x'} + S_1^{y'} S_2^{y'} \right) + (J + D^2/4J) S_1^{z'} S_2^{z'} \quad (1.43)$$

A l'ordre considéré (le calcul a été effectué au deuxième ordre en spin-orbite et les termes d'ordre supérieur n'ont pas été retenus) :

$$\mathcal{H}[S'] = \left( J + \frac{D^2}{4J} \right) \vec{S}'_1 \cdot \vec{S}'_2 \quad (1.44)$$

Le hamiltonien en termes des nouveaux spins est exactement isotrope. En résumé, il existe une rotation des spins qui transforme de façon exacte le hamiltonien anisotrope (1.34) en un hamiltonien isotrope :

$$\mathcal{H}[S] = \left( J - \frac{\vec{D}^2}{4J} \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \Rightarrow \mathcal{H}[S'] = \left( J + \frac{D^2}{4J} \right) \vec{S}'_1 \cdot \vec{S}'_2 \quad (1.45)$$

Les deux modèles ont donc exactement les mêmes valeurs propres. La conséquence sur les états ordonnés est importante. En termes des nouveaux opérateurs, il y a une dégénérescence complète de tous les états antiferromagnétiques qui pointent dans les différentes directions. En particulier, l'état antiferromagnétique aligné selon l'axe  $z$  a la même énergie que

l'état antiferromagnétique aligné selon l'axe  $x$ . En termes des vrais spins, l'état antiferromagnétique aligné selon  $z$ ,  $S_1^z = S_1^{z'} = S$ ,  $S_2^z = S_2^{z'} = -S$  a donc l'énergie  $-\frac{1}{4}(J + \frac{D^2}{4J})$ . Par ailleurs, l'état ordonné selon  $x$  en termes des nouveaux opérateurs est l'état où les deux spins forment un petit angle dans l'espace des vrais spins. En effet, à partir des relations (1.42) et de  $(S_1^{x'} = S, S_2^{x'} = -S)$  il vient :

$$S_1^x = S \cos(\theta/2) \quad S_2^x = -S \cos(\theta/2) \quad (1.46)$$

$$S_1^y = S \sin(\theta/2) \quad S_2^y = S \sin(\theta/2) \quad (1.47)$$

Cet état où les deux spins sont arrangés dans le plan perpendiculaire et forment entre eux un angle  $\theta$  a donc l'énergie  $-\frac{1}{4}(J + \frac{D^2}{4J})$ . Par conséquent les deux états -l'état antiferromagnétique axe  $z$  facile et l'état non-colinéaire- ont exactement la même énergie. Par extension, les états hélicoïdaux (ou ferromagnétiques faibles) obtenus lorsqu'on considère un cristal entier sont dégénérés avec l'état antiferromagnétique. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le problème d'un échange avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya seule avait pour fondamental l'état non-colinéaire, dont l'énergie, égale à  $-\frac{1}{4}\sqrt{J^2 + D^2}$ , était plus basse que celle de l'état antiferromagnétique  $E = -\frac{J}{4}$ . Or, comme on vient de le voir sur la base du calcul microscopique des échanges, l'anisotropie dans l'échange est de l'ordre de  $D^2/J$ , donc exactement du même ordre de grandeur que le gain d'énergie de l'état non-colinéaire par rapport à l'état antiferromagnétique. Par conséquent, il est nécessaire de prendre ce paramètre en compte dès lors qu'il s'agit de fixer l'énergie des états. Le fait qu'ils soient exactement dégénérés est tout à fait surprenant. Cela provient du rapport caractéristique entre l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et l'anisotropie dans l'échange du hamiltonien de deux spins (1.34). On peut voire effectivement directement sur ce hamiltonien que l'état antiferromagnétique n'a pas l'énergie  $-\frac{J}{4}$ , mais  $-\frac{J}{4} - \frac{D^2}{16J}$ . Quant à l'état non-colinéaire, il a l'énergie, à l'ordre considéré,  $-\frac{(J-D^2/4J)}{4}\sqrt{J^2 + D^2} \approx -\frac{J}{4} - \frac{D^2}{16J}$ .

Par conséquent, et c'est la conclusion de Shekhtmann *et al.*, de tels états hélicoïdaux ou ferromagnétiques faibles ne pourraient être expliqués uniquement par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya du fait de leur dégénérescence exacte avec l'état antiferromagnétique : un autre effet serait nécessaire pour lever cette dégénérescence. Ils ont montré par ailleurs que le hamiltonien complet, et non seulement la partie à deux spins, ne pouvait pas toujours se transformer en un hamiltonien isotrope du fait des contraintes sur les rotations des opérateurs d'un lien à l'autre et ont conclu que l'impossibilité d'effectuer cette transformation était la condition *sine qua non* pour lever la dégénérescence de ces deux familles d'états.

Ils ont de plus montré que cet argument n'était pas limité au calcul perturbatif, en appliquant la même transformation directement sur le hamiltonien électronique. Considérons à cet effet l'énergie cinétique du hamiltonien de Hubbard à deux sites :

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma\sigma'} (t\delta_{\sigma\sigma'} + i\vec{t}\cdot\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'})c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma'} + (t\delta_{\sigma\sigma'} - i\vec{t}\cdot\vec{\sigma}_{\sigma\sigma'})c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma'} \quad (1.48)$$

Sans restriction de généralité, appelons de même  $z$  la direction du vecteur  $\vec{t}$  :  $\vec{t} = t^z \vec{e}_z$ . Il vient dans ce cas :

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma\sigma'} (t\delta_{\sigma\sigma'} + it^z \sigma_{\sigma\sigma'}^z) c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma'} + (t\delta_{\sigma\sigma'} - it^z \sigma_{\sigma\sigma'}^z) c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma'} \quad (1.49)$$

En introduisant les nouveaux opérateurs :

$$c'_{1\sigma} = \sum_{\sigma'} \left[ e^{-i(\theta/2)\sigma^z} \right]_{\sigma\sigma'} c_{1\sigma'} \quad (1.50)$$

$$c'_{2\sigma} = \sum_{\sigma'} \left[ e^{i(\theta/2)\sigma^z} \right]_{\sigma\sigma'} c_{2\sigma'} \quad (1.51)$$

Récrivant alors le hamiltonien à deux sites en fonction de ces nouveaux opérateurs, on trouve :

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} t' \left( c_{1\sigma}^{\dagger'} c'_{2\sigma} + c_{2\sigma}^{\dagger'} c'_{1\sigma} \right) \quad (1.52)$$

La partie de l'énergie cinétique qui dépendait du spin a été éliminée en termes de ces nouveaux opérateurs, et le hamiltonien est exactement celui qui conduit à un échange isotrope de Heisenberg par super-échange. La symétrie telle qu'elle se traduit dans l'expression (1.45) n'est donc pas un artifice lié au traitement perturbatif mais provient bien d'une symétrie du hamiltonien électronique.

### Brisure de cette symétrie ?

Cette symétrie cachée énoncée par Shekthman *et al.* peut-elle être brisée par des interactions microscopiques qui n'auraient pas été prises en compte dans le hamiltonien utilisé ? Koshibae, Ohta et Maekawa ont montré que cette dégénérescence était en fait limitée à un modèle à une bande [13]. En effet, dans un modèle à plusieurs bandes, la matrice de saut d'une orbitale de départ à une autre orbitale  $n$ ,  $t_n \delta_{\sigma\sigma'} + it_n^z \sigma_{\sigma\sigma'}^z$ , dépend forcément de  $n$ . Par conséquent, il n'est génériquement pas possible d'effectuer la transformation définie par les équations (1.50) et (1.51). Le modèle possède donc, finalement, une anisotropie de spins. Il en résulte une différence d'énergie entre, par exemple, l'état fondamental ferromagnétique faible et l'état fondamental antiferromagnétique (qui est nulle pour un modèle à une bande). La dégénérescence de Shekthman *et al.* est donc levée par l'aspect multi-orbital.

Par ailleurs, dans le hamiltonien ci-dessus, certaines interactions microscopiques ont été négligées : c'est le cas du couplage de Hund entre les orbitales de sites différents  $J_H \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ . En effet, si on opère une telle transformation sur ce terme, on génère précisément des interactions en produit vectoriel entre les deux spins : il existe donc, de même, une anisotropie.

Nous verrons dans le chapitre 4 qu'un gap d'anisotropie, signature d'une interaction anisotrope, existe dans le modèle de Hubbard appliqué à  $\text{CuGeO}_3$ . Ce gap augmente avec  $J_H$ .

La dégénérescence de Shekthman *et al.* ne semble donc pas complètement générale. Elle est donc soumise à deux hypothèses importantes : physique décrite par un modèle à une seule bande, couplage de Hund nul.

## 1.2.2 Anisotropies dans le couplage avec le champ magnétique

Dans ce paragraphe, l'énergie d'un électron d'une orbitale atomique dans un champ magnétique est calculé (voir par exemple [14]). L'anisotropie de l'environnement cristallographique implique une anisotropie dans les fonctions d'ondes orbitales (levée de dégénérescence des orbitales et respect de la symétrie cristalline) qui se répercute sur les degrés de liberté de spins via le couplage spin-orbite. La correction des fonctions d'ondes en présence de couplage spin-orbite s'écrit au premier ordre :

$$|d'_{1\sigma}\rangle = |d_{1,\sigma}\rangle + \sum_{n\alpha} \frac{\langle d_{1n\alpha} | \hat{\lambda}(r)\vec{L}\cdot\vec{S} | d_{1\sigma}\rangle}{\epsilon - \epsilon_{1n}} |d_{1n\alpha}\rangle \quad (1.53)$$

L'énergie Zeeman d'un électron plongé dans un champ magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z^{\sigma\sigma'} = -\langle d'_{1\sigma} | \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{H} | d'_{1\sigma'}\rangle \quad (1.54)$$

L'énergie Zeeman est donc la somme de deux termes : une interaction entre le spin et le champ magnétique et une interaction entre le moment orbital et le champ magnétique. Or, en l'absence de couplage spin-orbite, l'état fondamental ne possède pas de moment orbital  $\langle d_{1\sigma} | \vec{L} | d_{1\sigma}\rangle = 0$  et le couplage Zeeman s'écrit exactement  $-g\mu_B\vec{S}\cdot\vec{H}$ . En présence de couplage spin-orbite, et dans l'approximation perturbative au premier ordre, il vient :

$$\mathcal{H}_Z^{\sigma\sigma'} = -g\mu_B\vec{S}_{\sigma\sigma'}\cdot\vec{H} - \lambda\mu_B \sum_n \frac{\langle d_{1n} | L^\alpha | d_1\rangle \langle d_1 | L^\beta | d_{1n}\rangle}{\epsilon - \epsilon_n} S_{\sigma\sigma'}^\alpha H^\beta \quad (1.55)$$

$$= -(g\delta_{\alpha\beta} + \Delta g_{\alpha\beta}) S_{\sigma\sigma'}^\alpha H^\beta \quad (1.56)$$

$$= -g_{\alpha\beta}\mu_B S_{\sigma\sigma'}^\alpha H^\beta \quad (1.57)$$

Le couplage Zeeman et le tenseur  $g$  s'écrivent donc :

$$\mathcal{H}_Z = -g_{\alpha\beta}\mu_B S^\alpha H^\beta \quad (1.58)$$

$$g_{\alpha\beta} = g\delta_{\alpha\beta} + \lambda \sum_n \frac{L_{1n}^\alpha L_{n1}^\beta}{\epsilon - \epsilon_n} \quad (1.59)$$

L'interprétation physique est simple : le champ magnétique polarise le spin, qui polarise à son tour le moment orbital pour minimiser le couplage spin-orbite  $\lambda\vec{L}\cdot\vec{S}$ . Dans l'état  $\sigma$ ,

il existe donc un moment orbital  $L \sim \lambda$ , par contre, dans l'état  $-\sigma$ , le moment orbital est opposé  $L \sim -\lambda$ , de telle sorte que l'état fondamental doublement dégénéré n'ait pas de moment orbital. Lorsqu'on souhaite utiliser un modèle effectif de spins et éliminer les degrés de liberté orbitaux, il est donc nécessaire de corriger les valeurs des facteurs gyromagnétiques pour prendre en compte l'existence d'un faible moment orbital induit par le champ magnétique et le couplage spin-orbite.

Pour donner un exemple précis d'anisotropie du tenseur  $g$ , il est intéressant de considérer l'environnement octaédrique d'un ion métallique, déjà introduit ci-dessus. Cet exemple permettra d'introduire le couplage Zeeman dans le composé  $\text{CuGeO}_3$  dont l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est précisément le centre d'un octaèdre d'ions  $\text{O}^{2-}$ . La levée de dégénérescence des orbitales atomiques  $d$  sous l'effet du champ électrique cristallin des ions environnants a été indiquée sur la figure (1.7). En considérant les éléments de matrice écrits ci-dessus (1.53), il vient pour les fonctions d'ondes corrigées au premier ordre par le couplage spin-orbite [15] :

$$\begin{aligned} |d_{xy} \uparrow\rangle' &= |d_{xy} \uparrow\rangle + \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{zx}} \frac{1}{2} i |d_{zx} \downarrow\rangle + \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{zy}} \frac{1}{2} |d_{zy} \downarrow\rangle - \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{x^2-y^2}} i |d_{x^2-y^2} \uparrow\rangle \\ |d_{xy} \downarrow\rangle' &= |d_{xy} \downarrow\rangle + \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{zx}} \frac{1}{2} i |d_{zx} \uparrow\rangle - \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{zy}} \frac{1}{2} |d_{zy} \uparrow\rangle + \frac{\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{x^2-y^2}} i |d_{x^2-y^2} \downarrow\rangle \end{aligned}$$

Le tenseur  $g_{\alpha\beta}$  dans cet environnement se calcule aisément à partir des expressions des éléments de matrice du moment orbital; il prend une forme diagonale dans la base des axes principaux de l'octaèdre [15] :

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

Dans cet exemple  $g_{xx} = g_{yy}$  car la base de l'octaèdre est carré, il n'y a donc pas de différence entre les directions  $x$  et  $y$ . En revanche, ces coefficients sont différents de la valeur 2 en l'absence de couplage spin-orbite et s'écrivent :

$$g_{zz} = g + \frac{4\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{x^2-y^2}} \quad (1.61)$$

$$g_{xx} = g + \frac{4\lambda}{\epsilon_d - \epsilon_{xz}} \quad (1.62)$$

Des valeurs typiques de facteur  $g$  mesurées par exemple par résonance électronique de spins sont  $g_{zz} = 2.28$ ,  $g_{xx} = 2.05$  (exemple pris de  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [124] dont l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est précisément dans un environnement de ce type). Ces valeurs donnent une idée de l'ordre de grandeur de l'anisotropie des tenseurs  $g$  dans les cuprates.

L'écart des facteurs gyromagnétiques par rapport à la valeur 2 est donc proportionnel au couplage spin-orbite et inversement proportionnel à la différence d'énergie entre les orbitales du champ cristallin. Dans le paragraphe précédent, nous avons calculé les deux

paramètre d'échange  $J$  et  $\vec{D}$  pour un modèle à une bande et montré que le rapport de ces deux paramètres est donné par :

$$\frac{D}{J} = \frac{2 |\vec{t}|}{t} \quad (1.63)$$

où  $t$  est l'intégrale de transfert (équation (1.23)) et  $\vec{t}$  l'intégrale de transfert dépendant des variables de spin (équation (1.24)). Cette dernière est proportionnelle au couplage spin-orbite et à l'intégrale de transfert  $t_n$  entre l'orbitale de champ cristallin  $n$  du site 1 et l'orbitale du fondamental du site 2. Celle-ci est du même ordre de grandeur que l'intégrale de transfert  $t$  entre les deux orbitales de l'état fondamental. De plus, si on oublie la partie "directe" (premier terme de (1.24)),  $\vec{t}$  est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les orbitales du champ cristallin :

$$\frac{D}{J} \sim \frac{t_n}{t} \frac{2\lambda}{\epsilon - \epsilon_n} \quad (1.64)$$

Pour les ordres de grandeur, il vient que  $\frac{2\lambda}{\epsilon - \epsilon_n} \sim \frac{\Delta g}{g}$  et  $t_n \sim t$ , de telle sorte qu'on arrive à l'expression bien connue de Moriya :

$$\frac{D}{J} \sim \frac{\Delta g}{g} \quad (1.65)$$

Cette expression commode permet de relier l'ordre de grandeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya à un paramètre directement mesurable : l'écart du facteur gyromagnétique.

### 1.3 Effet des anisotropies sur les phases quantiques de basse dimension

Dans ce paragraphe, quelques conséquences des anisotropies de spins 1/2 sur les systèmes de basse dimension (chaînes de spins et systèmes bidimensionnels frustrés) sont introduites ; repoussant la discussion de composés particuliers ( $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ) à des chapitres ultérieurs. Dans la première partie, le problème de deux spins avec des interactions anisotropes est résolu. Il peut être en effet le point de départ d'une étude portant sur des systèmes ayant un gap d'origine quantique, aussi est-il important de bien connaître les résultats de ce calcul. Dans la seconde partie, le cas d'une chaîne de Heisenberg de spins 1/2 est considéré. Le diagramme de phases en fonction de l'anisotropie dans l'échange est connu. Mais quel est l'effet d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya ? Une réponse partielle expliquant certaines propriétés de Cuivre-Benzoate, et dont nous reverrons l'importance par la suite, a été apportée par Oshikawa et Affleck [16]. Une chaîne de Heisenberg isotrope n'a pas de gap dans le spectre des excitations. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya peut-elle en particulier induire un gap ? En effectuant la transformation introduite au paragraphe précédent, il est possible de trouver l'énergie exacte du fondamental d'une chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme ou alternée.



### 1.3.1 Discussion du hamiltonien

Dans la partie précédente, le calcul microscopique des interactions anisotropes a été effectué en partant d'un modèle à une bande. Deux termes en plus de l'échange isotrope sont apparus :

$$\mathcal{H} = \left(J - \frac{D^2}{4J}\right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \quad (1.66)$$

L'ordre de grandeur des différents termes est donné par  $D \sim \frac{\Delta g}{g} J$  et  $\delta J^{zz} \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J$ . Or, nous avons vu que l'ordre de grandeur de l'écart du facteur gyromagnétique est typiquement de l'ordre de 0.1 dans les cuprates, ce qui entraîne que l'ordre de grandeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et de l'anisotropie dans l'échange sont donnés par :

$$D \approx 0.1J \quad (1.67)$$

$$J^{zz} \approx 0.01J \quad (1.68)$$

Par conséquent, des systèmes très anisotropes ne sont pas attendus dans la famille des cuprates. Nous verrons néanmoins qu'il est possible dans un cas très particulier d'obtenir des rapports beaucoup plus grands. Remarquons de même que dans les oxydes de vanadium formés à partir de l'ion  $V^{4+}$  (spin 1/2), les ordres de grandeur sont encore plus faibles : dans  $NaV_2O_5$ ,  $\Delta g \approx 0.03$ . Ceci provient simplement du fait que le vanadium est un atome plus léger que l'atome de cuivre. Dans ces composés, par conséquent, les effets des anisotropies de spins doivent *a priori* être encore plus faibles.

#### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya seule

Considérons dans un premier temps les deux premiers termes et diagonalisons le hamiltonien à deux spins. Celui-ci peut se récrire en appelant  $z$  la direction de  $\vec{D}$  :

$$\mathcal{H} = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) = \frac{J + iD}{2} S_1^+ S_2^- + \frac{J - iD}{2} S_1^- S_2^+ + JS_1^z S_2^z \quad (1.69)$$

Pour ce hamiltonien, la symétrie par rotation autour de l'axe  $z$  est préservée, ce qui entraîne que  $S^z$  est toujours un bon nombre quantique. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya brise par contre la symétrie par rotation totale et  $S_{tot}^2$  n'est plus un bon nombre quantique : le singulet et le triplet ne sont plus des états propres. Les vecteurs propres et les énergies associées sont :

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad E = -\frac{3J}{4} - \left( \frac{\sqrt{J^2 + D^2} - J}{2} \right) \quad (1.70)$$

$$\Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad E = \frac{J}{4} + \left( \frac{\sqrt{J^2 + D^2} - J}{2} \right) \quad (1.71)$$

$$\Psi^{+1} = |\uparrow\uparrow\rangle \quad E = \frac{J}{4} \quad (1.72)$$

$$\Psi^{-1} = |\downarrow\downarrow\rangle \quad E = \frac{J}{4} \quad (1.73)$$

où  $\tan\theta = \frac{D}{J}$ . Dans le cas où  $D = 0$ , on retrouve bien sûr le singulet et le triplet. Dans le cas où  $D \neq 0$ , la symétrie par rotation totale est brisée et la dégénérescence du triplet est levée. L'état  $\Psi^0$  ( $S^z = 0$ ) a une énergie légèrement supérieure à celle des états  $\Psi^{\pm 1}$  ( $S^z = \pm 1$ ). La différence d'énergie vaut  $\frac{1}{2}(\sqrt{J^2 + D^2} - J)$ .

Dans ce modèle, l'aspect de non-colinéarité qui apparaît dans les structures ordonnées classiques (existence de phases spirales et ferromagnétiques faibles) est retrouvé dans les corrélations de spins, puisque :

$$\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle = -\frac{\vec{D}}{2\sqrt{J^2 + D^2}} \quad (1.74)$$

$$\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = -\frac{1}{4} - \frac{J}{2\sqrt{J^2 + D^2}} \quad (1.75)$$

Dans le cas où  $D = 0$ , on retrouve la corrélation anti-colinéaire des deux spins  $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = -\frac{3}{4}$ . Dans le cas où  $J = 0$  ce qui correspond classiquement à un état où les deux spins sont perpendiculaires et dans le plan perpendiculaire à  $\vec{D}$ , la corrélation  $\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle = \langle S_1^z S_2^z \rangle = -\frac{1}{4}$  marque les fluctuations quantiques hors du plan, tandis que  $\langle S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y \rangle = 0$  indique que les spins sont essentiellement perpendiculaires. La fonction de corrélation en produit vectoriel vaut alors  $\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle = -\vec{e}_z/2$ .

### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya combinée avec l'anisotropie dans l'échange

Comme il a été noté dans le paragraphe précédent, pour un système de spins classiques en interaction via un hamiltonien de ce type, l'état spiral que nous avons vu être l'état fondamental classique en l'absence d'anisotropie dans l'échange, est en réalité dégénéré avec l'état antiferromagnétique où les spins sont alignés selon la direction du vecteur  $\vec{D}$  [12]. Ce résultat est obtenu en effectuant une rotation des spins qui permet de transformer le hamiltonien ci-dessus en un hamiltonien isotrope :

$$\mathcal{H} = \left(J - \frac{D^2}{4J}\right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H} = J \vec{S}'_1 \cdot \vec{S}'_2 \quad (1.76)$$

Les deux modèles ont donc exactement les mêmes valeurs propres. Pour un système de deux spins en interaction antiferromagnétique, le fondamental est l'état singulet et l'état excité est l'état triplet.

Or l'existence d'un état triplement dégénéré est particulièrement étonnante puisque le problème de départ est anisotrope. Autant cette dégénérescence est attendue pour un modèle isotrope puisque dans ce cas,  $[\mathcal{H}, \vec{S}_1 + \vec{S}_2] = 0$  implique que les trois états triplets

ont effectivement la même énergie, autant le modèle anisotrope n'a pas *a priori* cette symétrie. En particulier, nous avons vu que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya seule levait effectivement cette dégénérescence :  $\Delta E = \frac{1}{2}(\sqrt{J^2 + D^2} - J)$ .

Cette estimation est le point de départ de la remarque de Aharony *et al.* [12] : si l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur l'énergie apparaît au second ordre en couplage spin-orbite, il faut effectuer un calcul complet au second ordre. Celui-ci nécessite de considérer aussi les anisotropies dans l'échange, afin de calculer correctement l'effet sur le spectre. Quand on prend en compte ce dernier terme, la dégénérescence est accidentellement rétablie.

Ainsi le calcul des anisotropies à partir d'un hamiltonien de Hubbard à une bande conduit à une balance en réalité très symétrique entre les termes de Dzyaloshinski-Moriya et les termes d'anisotropie dans l'échange. Pour un modèle *classique* de spins, cette balance entre les deux termes a une conséquence importante puisque les états spiral et antiferromagnétique sont dégénérés. Résultat qui n'était pas obtenu en considérant uniquement l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Pour un modèle *quantique* à deux spins, le gap entre l'état excité  $S^z = 0$  et les états excités dégénérés  $S^z = \pm 1$  est rigoureusement nul. Ainsi malgré la présence d'anisotropies, le triplet d'excitation qui devrait en toute généralité se séparer en plusieurs composantes, demeure un triplet exact.

Ce résultat est-il général? Peut-on alors oublier les anisotropies dans les systèmes de spins 1/2? Dans un paragraphe précédent, nous avons rappelé que ce point était en réalité tributaire du hamiltonien à une bande utilisée par Shekthman *et al.*. Dans un système réel, il est souvent important de prendre en compte plusieurs orbitales. Dans ce cas, la symétrie  $SO(3)$  n'est pas restaurée, et il existe effectivement un gap entre les différentes composantes du triplet d'excitations. Nous reviendrons sur ce point important par la suite.

Par ailleurs, quand bien même cette symétrie particulière existerait, l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya aurait tout de même un effet important. Nous avons vu en effet que pour transformer le hamiltonien anisotrope en hamiltonien isotrope, une rotation des opérateurs de spins était nécessaire. Ainsi, même si les valeurs propres des deux modèles sont identiques, les fonctions de corrélation diffèrent. En cela, les anisotropies peuvent jouer un rôle important. La fonction de corrélation formée à partir du produit vectoriel des deux spins reflétant la non-colinéarité des corrélations vaut en effet :

$$\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle = -\frac{\vec{D}}{2\sqrt{(J - \frac{D^2}{4J})^2 + D^2}} \quad (1.77)$$

Notons alors que l'anisotropie dans l'échange ne modifie en rien cette fonction de corrélation (comparer avec (1.74)) sinon que l'échange principal est légèrement abaissé par le couplage spin-orbite.

### 1.3.2 Chaînes de spins $XXZ$

En l'absence d'anisotropie, une chaîne de spins 1/2 de Heisenberg ne possède pas de gap dans le spectre des excitations et les corrélations spins-spins décroissent en loi de puissance.

En revanche, le modèle  $XXZ$  avec une anisotropie dans l'échange de type axe facile,

$$\mathcal{H} = \sum_i J (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) + J^{zz} S_i^z S_{i+1}^z \quad J^{zz} \geq J \quad (1.78)$$

possède un gap. Ce modèle est exactement soluble à l'aide de l'ansatz de Bethe et le gap a été calculé en fonction de l'anisotropie  $J^{zz}/J$  (voir par exemple [17]) :

$$\Delta = \pi J \frac{\sinh \lambda}{\lambda} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \operatorname{sech} \left( \frac{\pi^2}{2\lambda} (1 + 2n) \right) = 2J \sinh \lambda \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{2 \cosh n\lambda} \quad (1.79)$$

où  $\lambda$  est relié à l'anisotropie par  $\cosh \lambda = J^{zz}/J$ . Dans la limite où  $J^{zz}/J$  est proche de 1, on ne garde que les deux termes  $n = 0$  et  $n = -1$  et le gap s'écrit plus simplement :

$$\Delta = 4\pi J \exp \left( -\frac{\pi^2}{2\sqrt{2(J^{zz}/J - 1)}} \right) \quad (1.80)$$

Si on prend l'exemple d'une faible anisotropie dans l'échange  $J^{zz} = 1.1J$ , le gap vaut  $2 \times 10^{-4}J$ , ce qui est très faible. Le gap et son approximation sont représentés sur la figure (1.8) ; l'accord est en fait très bon jusqu'à des valeurs de grande anisotropie  $\delta J^{zz} \approx 1$  (soit  $J^{zz} \approx 2$ ). Dans la limite opposée, le système est quasiment un système d'Ising et le gap qui sépare le fondamental d'une excitation spinon (paroi de domaine dans la limite d'Ising) est donné par  $\Delta = J^{zz}$ .

Or pour les composés formés à partir des métaux de transition, le couplage spin-orbite est faible. Si on utilise de plus l'estimation de Moriya, l'anisotropie dans l'échange est donnée par  $\delta J^{zz} \approx \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J \approx J/100$ . Le gap induit par cette anisotropie vaut  $4 \cdot 10^{-14}J$  !

Si l'anisotropie dans l'échange peut jouer un rôle sur l'état quantique du système, en est-il de même de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ? Modifie-t-elle le fondamental du système, les états excités, le comportement sous champ magnétique ?

### 1.3.3 Chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée : quasi-ferromagnétisme faible

Le problème d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée a été réintroduit récemment pour expliquer certaines propriétés sous champ magnétique du composé quasi-1D benzoate de cuivre [16]. On voit sur la figure de droite (1.9) que le milieu du lien qui sépare les spins de la chaîne ne possède pas de centre d'inversion, autorisant de ce fait l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. La direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya peut, selon les symétries du problème, être complètement déterminée par des arguments de symétrie. L'existence d'un centre d'inversion sur un des ions qui porte le spin entraîne l'alternance de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur les liens situés de part et d'autre de cet ion. L'étude des symétries du cristal permet ainsi, parfois (lorsqu'il reste suffisamment de symétries), de fixer complètement le modèle. Notons que cela n'est pas le cas du

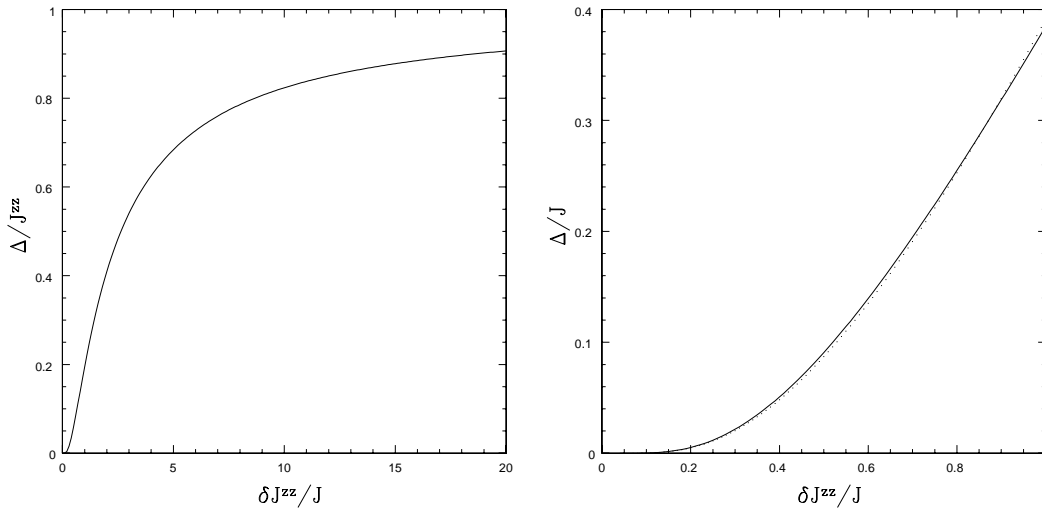


FIG. 1.8 – Gap d’une chaîne  $XXZ$  en fonction de l’anisotropie axe-facile  $\delta J^{zz} = J^{zz} - J$ . Résultat exact à gauche, le gap tend vers le gap d’Ising pour forte anisotropie  $\Delta = J^{zz}$ . À droite, faible anisotropie (points : résultat exact ; ligne : approximant (1.80)), la normalisation des ordonnées est différente dans les deux figures.

benzoate de cuivre pour lequel le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya qui alterne d’un lien à l’autre, peut être *a priori* dans n’importe quelle direction du plan  $bc$ .

Nous reproduisons ici certains résultats obtenus. Le hamiltonien pour une chaîne de spins  $1/2$  avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée s’écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + (-1)^i \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (1.81)$$

### Rotation des spins

La rotation des spins introduite par Shekhtmann *et al.* [12] et expliquée dans un paragraphe précédent a été utilisée par Oshikawa et Affleck [16] pour éliminer l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya au profit d’un hamiltonien isotrope en termes des nouveaux opérateurs. On retrouve facilement l’expression des nouveaux opérateurs *tournés* par rapport aux anciens en récrivant le hamiltonien sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{J + i(-1)^i D}{2} S_i^+ S_{i+1}^- + \frac{J - i(-1)^i D}{2} S_i^- S_{i+1}^+ + JS_i^z S_{i+1}^z \quad (1.82)$$

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2} \sqrt{J^2 + D^2} \left( e^{i(-1)^i \theta} S_i^+ S_{i+1}^- + e^{-i(-1)^i \theta} S_i^- S_{i+1}^+ \right) + JS_i^z S_{i+1}^z \quad (1.83)$$

Dans cette écriture, l’angle  $\theta$  est défini par  $\tan \theta = D/J$ . La définition des opérateurs *tournés* en découle naturellement :

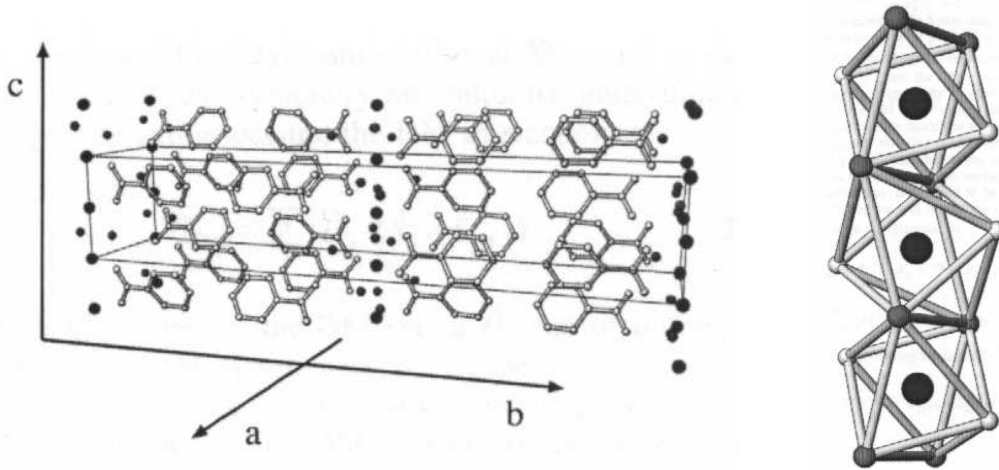


FIG. 1.9 – Structure cristallographique du benzoate de cuivre. Les chaînes de cuivre apparaissent en noir. A droite, détail de la structure des chaînes. Il n’y a pas de centre d’inversion au milieu du lien qui sépare les atomes de cuivre, et, par conséquent, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya est autorisée.

$$S_i^{t+} = e^{i(-1)^i \theta/2} S_i^+ \quad (1.84)$$

$$S_i^{t-} = e^{-i(-1)^i \theta/2} S_i^- \quad (1.85)$$

$$S_i^{tz} = S_i^z \quad (1.86)$$

Ces opérateurs sont effectivement obtenus par rotation des anciens, comme on peut le vérifier en calculant :

$$\vec{S}_i^t = e^{i\theta_i S_i^z} \vec{S}_i e^{-i\theta_i S_i^z} \quad (1.87)$$

avec le choix  $\theta_i = (-1)^i \theta/2$ ,  $\tan \theta = \frac{D}{J}$ .

Le hamiltonien transformé s’écrit donc en termes d’un modèle  $XXZ$  plan-facile :

$$\mathcal{H}(S^t) = \sum_i \sqrt{J^2 + D^2} (S_i^{tx} S_{i+1}^{tx} + S_i^{ty} S_{i+1}^{ty}) + J S_i^{tz} S_{i+1}^{tz} \quad (1.88)$$

Le caractère plan-facile de ce hamiltonien transformé reflète le caractère plan-facile de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Néanmoins, dans le paragraphe précédent, en prenant en compte aussi l’anisotropie dans l’échange en plus de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya et en effectuant cette même transformation, nous avons vu que les deux anisotropies dans l’échange - celle induite par la transformation et celle qui préexistait et que nous n’avons pas introduite dans le hamiltonien (1.81) - s’annulaient mutuellement. Comme nous l’avons vu, l’annulation est dépendante du nombre d’orbitales mises en jeu dans les processus de super-échange. Dans cette optique, une anisotropie plan facile ou axe facile peut survivre à la transformation utilisée ci-dessus.

Dépendant donc du rapport de ces deux interactions, le gap induit par une interaction axe-facile peut ou non être détruit par le caractère plan-facile de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

### Energie de l'état fondamental

D'un point de vue mathématique, on peut donner l'énergie du fondamental d'une chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée et uniforme (on verra dans le paragraphe suivant qu'une transformation semblable conduit exactement au même hamiltonien  $XXZ$  écrit ci-dessus), car le modèle  $XXZ$  est exactement soluble par l'ansatz de Bethe. Yang et Yang ont donné l'énergie du fondamental du modèle  $XXZ$  [17] :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \left( S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \Delta S_i^z S_{i+1}^z \right) \quad (1.89)$$

Pour  $\Delta < 1$  (plan facile), et avec la définition  $\cos \mu = \Delta$ , l'énergie du fondamental est donnée par :

$$E = NJ \left( \frac{\Delta}{4} - \frac{\sin \mu}{\mu} Y(\mu) \right) \quad (1.90)$$

où  $Y(\mu)$  est l'intégrale :

$$Y(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu \sin \mu dx}{2[\cosh(\pi x)][\cosh(2\mu x) - \cos \mu]} \quad (1.91)$$

Le développement pour  $\mu \ll 1$  est aussi donné, rappelons ici seulement les deux premiers termes :

$$Y(\mu) = \ln 2 - \frac{1}{2} B_1 \mu^2 + \dots \quad (1.92)$$

où  $B_1$  est le premier nombre de Bernoulli  $B_1 = 4 \int_0^{+\infty} \frac{x dx}{e^{2\pi x} - 1} = 1/6$ . Pour le modèle de Dzyaloshinski-Moriya transformé en modèle  $XXZ$ , il suffit d'écrire la correspondance  $J \rightarrow \sqrt{J^2 + D^2}$  et  $\Delta = \frac{J}{\sqrt{J^2 + D^2}}$ . L'énergie devient :

$$E(J, D) = N\sqrt{J^2 + D^2} \left( \frac{J}{4\sqrt{J^2 + D^2}} - \frac{\sin \mu}{\mu} Y(\mu) \right) \quad (1.93)$$

où  $\cos \mu = \frac{J}{\sqrt{J^2 + D^2}}$ . Dans la limite où  $D/J \ll 1$  :

$$E(J, D) = NJ \left( \frac{1}{4} - \ln 2 \right) - N \frac{D^2}{J} \left( \frac{2}{3} \ln 2 + \frac{1}{12} \right) \quad (1.94)$$

Cela donne numériquement  $E(J, D) = -0.44NJ - 0.54ND^2/J$ .

### Corrélations de spins dans l'état fondamental

Les corrélations entre spins du fondamental s'écrivent à partir de celles du modèle isotrope ( $S'S'$ ) :

$$\begin{aligned}\langle S_i^+ S_j^- \rangle &= \exp[i((-1)^i - (-1)^j)\theta/2] \langle S_i^{+'} S_j^{-'} \rangle \\ \langle S_i^- S_j^+ \rangle &= \exp[-i((-1)^i - (-1)^j)\theta/2] \langle S_i^{-'} S_j^{+'} \rangle \\ \langle S_i^z S_j^z \rangle &= \langle S_i^{z'} S_j^{z'} \rangle\end{aligned}\quad (1.95)$$

En distinguant les corrélations dans le plan perpendiculaire à la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya des corrélations dans cette direction, il vient, pour les spins séparés par un nombre impair de sites  $(-1)^i - (-1)^j = 2(-1)^i$  :

$$\begin{aligned}\langle \vec{S}_i^\perp \cdot \vec{S}_{i+(2n+1)}^\perp \rangle &= \cos((-1)^i \theta) \langle \vec{S}_i^{\perp'} \cdot \vec{S}_{i+(2n+1)}^{\perp'} \rangle \\ \langle \vec{S}_i \times \vec{S}_{i+(2n+1)} \rangle &= \sin((-1)^i \theta) \langle \vec{S}_i^{\perp'} \cdot \vec{S}_{i+(2n+1)}^{\perp'} \rangle \\ \langle S_i^z S_{i+(2n+1)}^z \rangle &= \langle S_i^{z'} S_{i+(2n+1)}^{z'} \rangle\end{aligned}\quad (1.96)$$

Pour les spins séparés par un nombre pair de sites  $(-1)^i - (-1)^j = 0$  et il n'y a pas de changement dans les corrélations par rapport à une chaîne de Heisenberg (équation (1.95)). Ce résultat s'interprète sur la base des résultats classiques. Pour une structure 3D classique avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée, le fondamental présente du ferromagnétisme faible. Les spins séparés par un nombre pair de sites (en particulier pour les plus proches voisins) forment un angle qui diffère légèrement de  $\pi$ . Par contre, les spins séparés par un nombre impair de site sont exactement antiparallèles. Cette tendance se retrouve dans les corrélations de la chaîne de spins 1/2 puisque les équations (1.96) indiquent des corrélations non-colinéaires entre les spins séparés par un nombre pair de sites. Il n'y a par contre pas de ferromagnétisme faible puisqu'il n'y a pas d'ordre à longue distance.

### Diffusion inélastique de neutrons

Les fonctions de corrélation spin-spin, telles qu'elles apparaissent dans la diffusion inélastique des neutrons, sont inconnues pour le modèle de Heisenberg avec interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Par le biais de cette transformation, elles peuvent s'exprimer simplement à l'aide des fonctions de corrélation du modèle de Heisenberg :

$$S_{an}^{+-}(q, \omega) = \sum_{ij} e^{iq \cdot (R_i - R_j)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_i^+(t) S_j^-(0) \rangle = \quad (1.97)$$

$$\sum_{ij} e^{iq \cdot (R_i - R_j)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} e^{i(-1)^j \theta/2} e^{-i(-1)^i \theta/2} \langle S_i^{+'}(t) S_j^{-'}(0) \rangle \quad (1.98)$$



en développant chaque exponentielle, il vient :

$$\begin{aligned}
S_{an}^{xx}(q, \omega) &= \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{xx}(q, \omega) + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{yy}(q - \pi, \omega) \\
S_{an}^{yy}(q, \omega) &= \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{yy}(q, \omega) + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{xx}(q - \pi, \omega) \\
S_{an}^{zz}(q, \omega) &= S^{zz}(q, \omega)
\end{aligned} \tag{1.99}$$

Or les valeurs propres du modèle de Heisenberg purement unidimensionnel sont symétriques dans une translation d'un vecteur  $\pi$ . Il n'y a donc pas de modification du spectre des excitations tel qu'il apparaît dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons. En revanche, la fonction  $S^{\alpha\alpha}(q, \omega)$  est maximale pour  $q = \pi$  et nulle pour  $q = 0$  du fait de l'isotropie du modèle de Heisenberg. En présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, l'intensité ne s'annule plus :

$$S_{an}^{xx}(0, \omega) = \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{yy}(\pi, \omega) \tag{1.100}$$

$$S_{an}^{yy}(0, \omega) = \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{xx}(\pi, \omega) \tag{1.101}$$

$$S_{an}^{zz}(0, \omega) = 0 \tag{1.102}$$

Nous verrons cependant que dans un système quasi-2D avec gap, cette dernière interaction peut néanmoins modifier le spectre des excitations ( $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ). L'importance du travail de Oshikawa et Affleck se révèle cependant dans leur analyse du comportement sous champ magnétique puisque le terme de couplage Zeeman avec le champ magnétique donne naissance à un champ magnétique alterné en termes des nouveaux spins.

### 1.3.4 Chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme : quasi-ordre hélicoïdal

A notre connaissance, aucun composé désordonné de basse dimension possédant une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme n'a été à ce jour identifié. Rien n'exclut bien entendu la découverte de tels composés : le composé ne doit pas avoir de centre d'inversion au milieu du lien qui relie deux spins successifs de la chaîne et il doit posséder la symétrie par translation d'une unité  $a$  où  $a$  est la distance entre les spins. Par exemple, dans le composé quasi-2D  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ , une interaction de ce type existe, mais le caractère 2D de ce composé conduit à basse température à une transition vers un état ordonné qui, conséquence de l'existence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme, est un état hélicoïdal. Ce composé ne présente donc pas les propriétés des états quantiques désordonnés de basse dimension.

Le hamiltonien d'une chaîne de Heisenberg avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (1.103)$$

### Rotation des spins

La rotation du spin  $i$  d'un angle  $\kappa_0 R_i$  ( $\tan \kappa_0 = D/J$ ) permet de ramener ce hamiltonien à un hamiltonien isotrope en termes des nouveaux opérateurs, de façon complètement analogue à la transformation réalisée dans le paragraphe précédent.

$$\mathcal{H}(S') = \sum_i \sqrt{J^2 + D^2} (S_i'^x S_{i+1}'x + S_i'^y S_{i+1}'y) + J S_i'^z S_{i+1}'z \quad (1.104)$$

où les nouveaux opérateurs sont définis cette fois par :

$$S_i'^{\pm} = e^{\pm i \kappa_0 R_i} S_i^{\pm} \quad (1.105)$$

$$S_i'^z = S_i^z \quad (1.106)$$

avec  $\tan \kappa_0 = D/J$ . Dans cette rotation, tous les spins sont tournés d'un angle qui augmente linéairement avec la distance, alors que précédemment, suite à l'alternance du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, les spins étaient tournés d'un angle alternativement positif et négatif. L'usage de cette rotation est à mettre en relation avec le fondamental classique d'un tel hamiltonien (phase hélicoïdale) pour lequel l'angle des spins augmente précisément avec la même relation.

Les valeurs propres des chaînes  $XXZ$  plan-facile et de Dzyaloshinski-Moriya sont donc identiques, en particulier, le spectre d'excitation ne possède pas de gap, mais des modes "mous" apparaissent aux vecteurs d'ondes  $\pm \kappa_0$  et  $\pi \pm \kappa_0$  comme on va le voir dans la suite. Ce résultat exact concernant le gap est connu depuis les travaux de l'ansatz de Bethe.

### Energie de l'état fondamental

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'énergie du fondamental de ce modèle est donnée par (équation (1.107)) :

$$E(J, D) = N \sqrt{J^2 + D^2} \left( \frac{J}{4\sqrt{J^2 + D^2}} - \frac{\sin \mu}{\mu} Y(\mu) \right) \quad (1.107)$$

où nous avons vu que  $\mu$  est relié à  $D$  et  $J$  par  $\cos \mu = \frac{J}{\sqrt{J^2 + D^2}}$  et  $Y(\mu)$  est l'intégrale donnée par (1.91).

### Corrélations de spins dans l'état fondamental

Dans le modèle unidimensionnel  $XXZ$ , il n'y a pas d'ordre magnétique et seules des corrélations à longue distance survivent (quasi-ordre). Cependant, l'ansatz de Bethe ne

permet pas d'obtenir les fonctions de corrélation ; il est nécessaire de travailler dans l'approximation du continu et d'utiliser les techniques de bosonisation. A grande distance  $|R_i - R_j| \gg 1$  et en prenant un modèle  $XXX$  (en négligeant la faible anisotropie de type  $XXZ$  qui modifie un peu les exposants critiques), la fonction de corrélation de base s'écrit [62] :

$$\langle S_i^{+'} S_j^{-'} \rangle \sim \frac{(-1)^{R_i - R_j}}{|R_i - R_j|} \quad (1.108)$$

L'usage de la rotation permet d'écrire les fonctions de corrélation du modèle avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya en fonction de celle-ci :

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \sim \cos(\kappa_0(R_i - R_j)) \frac{(-1)^{R_i - R_j}}{|R_i - R_j|} \quad (1.109)$$

$$\langle \vec{S}_i \times \vec{S}_j \rangle \sim \sin(\kappa_0(R_i - R_j)) \frac{(-1)^{R_i - R_j}}{|R_i - R_j|} \vec{e}_D \quad (1.110)$$

L'apparition du cos et du sin est réminiscent de l'ordre hélicoïdal qui survient dans les structure 3D. Ici, seules des corrélations à longues distance existent, mais la tendance des deux spins  $i$  et  $j$  à former un angle  $\kappa_0(R_i - R_j)$  est maintenue. Il y a donc un quasi-ordre hélicoïdal.

### Diffusion inélastique de neutrons

Dans l'espace  $(q, \omega)$ , les fonctions de corrélation telles qu'elles apparaissent dans la section efficace de diffusion inélastique de neutrons peuvent donc s'écrire de même à l'aide des fonctions de corrélation des nouveaux opérateurs :

$$S_{an}^{+-}(q, \omega) = \sum_{ij} e^{iq \cdot (R_i - R_j)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_i^+(t) S_j^-(0) \rangle = \sum_{ij} e^{i(q + \kappa_0) \cdot (R_i - R_j)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_i^{+'}(t) S_j^{-'}(0) \rangle \quad (1.111)$$

soit pour l'ensemble des fonctions de corrélation :

$$\begin{aligned} S_{an}^{+-}(q, \omega) &= S^{+-}(q + \kappa_0, \omega) \\ S_{an}^{-+}(q, \omega) &= S^{-+}(q - \kappa_0, \omega) \\ S_{an}^{zz}(q, \omega) &= S^{zz}(q, \omega) \end{aligned} \quad (1.112)$$

Les fonctions  $S^{+-}$ ,  $S^{-+}$  et  $S^{zz}$  sont proportionnelles à une fonction notée  $S$  puisque le modèle de Heisenberg est isotrope. La nature des excitations élémentaires, qui sont pour une chaîne de Heisenberg des quasi-particules de spins 1/2 (spinons), n'est donc pas modifiée par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Seuls des modes "mous" incommensurables apparaissent dans le spectre des excitations à  $q = \pm \kappa_0$  et avec une intensité plus forte à  $q = \pi \pm \kappa_0$  (voir figure (1.10)).

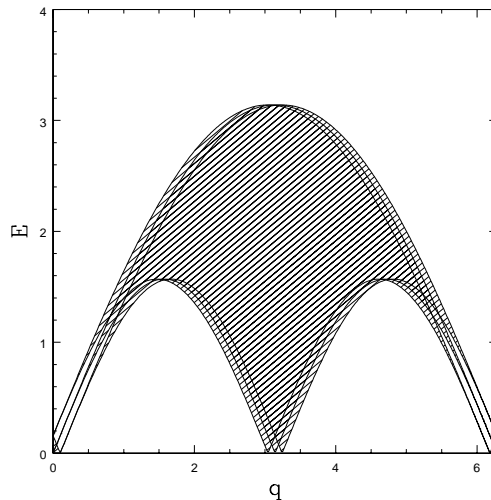


FIG. 1.10 – Continuum d'excitations et modes à énergie nulle à  $q = \pm\kappa_0$  et  $\pi \pm \kappa_0$ .

Par ailleurs, dans l'espace  $q$ , les corrélations non-colinéaires apparaissent dans la fonction de corrélation :

$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \vec{S}_q(t) \times \vec{S}_{-q}(0) \rangle = S_{an}^{+-}(q, \omega) - S_{an}^{-+}(q, \omega) = S(q + \kappa_0, \omega) - S(q - \kappa_0, \omega) \quad (1.113)$$

Comme nous le verrons dans la suite, cette fonction représente la polarisation finale d'un faisceau de neutrons qui est diffusé par le solide, et est donc directement mesurable. En champ magnétique, le hamiltonien est par contre modifié, puisque un champ magnétique uniforme dans le plan perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya induit après transformation en termes des nouveaux spins un champ magnétique tournant :

$$\mathcal{H} = \sum_i J \vec{S}_i^x \cdot \vec{S}_{i+1}^x - g\mu_B H \sum_i \left( \cos(\kappa_0 \cdot R_i) S_i^x + \sin(\kappa_0 \cdot R_i) S_i^y \right) \quad (1.114)$$

Ainsi, l'application d'un champ magnétique constant dans un modèle avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme se traduit, après transformation en fonction des nouveaux opérateurs, en modèle de Heisenberg en champ tournant de vecteur  $q$  non nul et égal à  $\arctan(D/J)$ .

### 1.3.5 Chaînes dimérisées et systèmes frustrés

Le cas de chaînes dimérisées est différent du modèle de Heisenberg précédemment introduit du fait que le système possède d'emblée un gap dans le spectre des excitations. C'est le cas par exemple des chaînes avec un échange magnétique alterné, comme dans  $\text{CuGeO}_3$  où les distorsions du réseau cristallin induites par la transition Spin-Peierls rapprochent certains atomes et amplifient de ce fait l'échange entre eux. C'est le cas aussi

de certains systèmes quasi-2D très frustrés comme  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  qui peut-être vu comme une collection de dimers interagissant via une interaction d'échange frustrée. Dans les deux cas, le système possède un gap dans le spectre des excitations. Ces deux cas seront analysés en détails dans des chapitres ultérieurs. En attendant, et puisque ce cas de figure ne se réalisera effectivement pas dans ces composés, nous considérons ici le cas, de ce fait académique, d'une chaîne de spins avec des couplages alternés qui possède une interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

$$\mathcal{H} = \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \left( J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) \quad (1.115)$$

En employant de nouveau la transformation (1.106), le hamiltonien en termes des nouveaux spins est celui d'une chaîne alternée  $XXZ$  :

$$\mathcal{H} = \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \left( \sqrt{J^2 + D^2} (S_i^{x'} S_{i+1}^{x'} + S_i^{y'} S_{i+1}^{y'}) + J S_i^{z'} S_{i+1}^{z'} \right) \quad (1.116)$$

Ce modèle ne possède pas davantage de solution simple que le précédent. En revanche, il est bien établi que ce dernier possède une excitation triplet séparée du fondamental par un gap d'énergie. La dispersion de cette excitation est typiquement donnée par le mode centre de la figure (1.11).

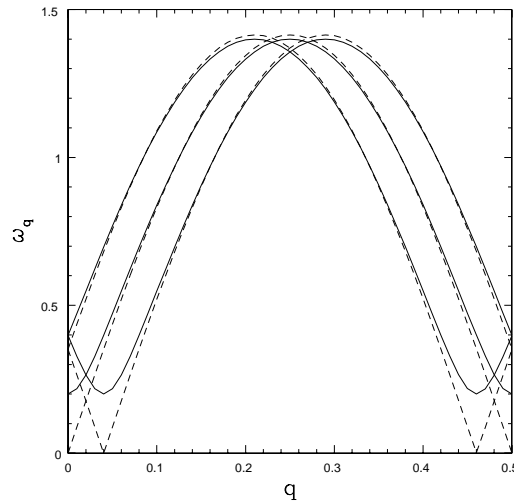


FIG. 1.11 – Dispersion de l'excitation triplet : cas unidimensionnel avec gap (traits pleins) et cas classique (traits pointillés). Dans ce dernier cas, il existe des modes de Goldstone à  $q = \pi$ ,  $q = \pi \pm \kappa_0$ ,  $q = 0$  et  $q = \pm \kappa_0$ .

La section efficace de la diffusion inélastique des neutrons d'une telle excitation est donnée par :

$$S(q, \omega) = \mathcal{Z}_q \delta(\omega - \omega_q) \quad (1.117)$$

En utilisant les expressions établies précédemment (1.112), il est possible de calculer la section efficace de la diffusion inélastique pour un modèle avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme :

$$S_{an}^{+-}(q, \omega) = \mathcal{Z}_{q+\kappa_0} \delta(\omega - \omega_{q+\kappa_0}) \quad (1.118)$$

$$S_{an}^{-+}(q, \omega) = \mathcal{Z}_{q-\kappa_0} \delta(\omega - \omega_{q-\kappa_0}) \quad (1.119)$$

$$S_{an}^{zz}(q, \omega) = \mathcal{Z}_q \delta(\omega - \omega_q) \quad (1.120)$$

Ce résultat indique qu'il y a par conséquent trois modes déplacés dans l'espace  $q$  (figure (1.11)) : la dégénérescence du triplet est levée (remarquons que la symétrie par renversement du temps n'est pas brisée car le mode  $S^z = +1, q$  se transforme en  $S^z = -1, -q$ ). Ce résultat est absolument analogue au cas classique d'une structure ordonnée. Dans ce cas bien sûr, il n'y a pas de gap dans le spectre des excitations, mais trois branches d'ondes de spins existent. Pour montrer que de tels effets peuvent être observables dans les structures de basse dimension et que la résolution expérimentale peut permettre d'observer cette structure en trois modes, nous donnons ci-après le résultat expérimental de diffusion inélastique de neutrons pour la structure classique ordonnée  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ .

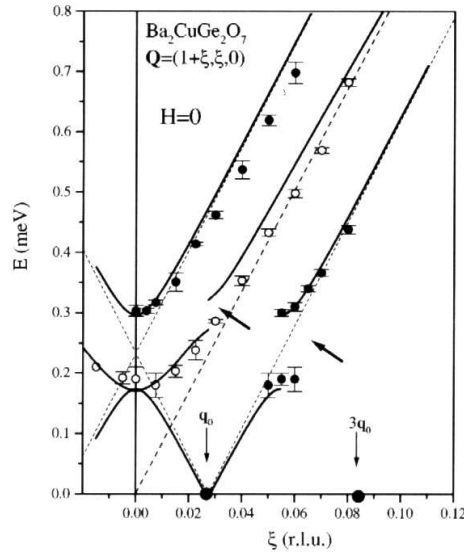


FIG. 1.12 – Dispersion des excitations magnétiques dans le composé magnétiquement ordonné  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ , d'après [18]. Il n'y a pas de mode de Goldstone à  $q = \pi$  ( $\xi = 0$ ) car une excitation hors du plan coûte une énergie finie de l'ordre de  $D$ .

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu deux exemples bien connus d'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur des structures ordonnées classiques : l'ordre ferromagnétique faible apparaît naturellement dans les composés où une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alterne d'un lien à l'autre et l'ordre hélicoïdal dans ceux où l'interaction est uniforme. En considérant en outre le cas de chaînes de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, alternée ou uniforme, nous avons pu calculer l'énergie du fondamental ainsi que certaines corrélations, en utilisant directement les résultats connus de l'ansatz de Bethe et de la bosonisation pour la chaîne de Heisenberg isotrope. L'ordre à longue distance est détruit par les fluctuations quantiques dans les chaînes de spins. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya n'induit pas de gap dans le spectre des excitations et les corrélations décroissent en loi de puissance, donc lentement. On peut donc parler de quasi-ordre hélicoïdal et de quasi-ordre ferromagnétique faible pour qualifier le fondamental des chaînes avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme ou alternée. Nous avons exposé quelques signatures expérimentales de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans les composés présentant une structure quasi-unidimensionnelle, en particulier pour les expériences de diffusion inélastique de neutrons.

Ainsi, une chaîne quantique en présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est analogue à sa structure ordonnée classique dans le même sens qu'une chaîne de Heisenberg est analogue à la structure ordonnée antiferromagnétique de Néel.

Nous avons exposé le calcul de Moriya de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, fondé sur la théorie du super-échange. Ceci permet d'obtenir une expression des anisotropies en fonction des paramètres microscopiques électroniques. Nous nous sommes attardés sur les affirmations de Shekhtmann, Entin-Wohlman et Aharony au sujet d'une symétrie cachée du hamiltonien de spins dérivé d'un hamiltonien électronique sous-jacent. Il semble que plusieurs arguments permettent en fait de contredire ce résultat : pour des composés réels, l'existence de plusieurs bandes électroniques et de couplages de Hund brise la symétrie invoquée.

### Résumé des résultats de ce chapitre

Nous avons passé en revue des résultats connus sur les anisotropies afin de cerner l'origine et quelques effets de ces interactions. La partie nouvelle, proche du travail de Oshikawa et Affleck, concerne l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans les chaînes de spins : nous avons prolongé leur conclusion en étudiant aussi le cas d'une chaîne avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme. Nous avons écrit le résultat de l'énergie du fondamental en transposant simplement le résultat de l'énergie du modèle  $XXZ$ , donnée par l'ansatz de Bethe. Nous avons montré, finalement, que les chaînes de spins quantiques avec une interac-

tion de Dzyaloshinski-Moriya ont des corrélations qui reflètent l'ordre classique sous-jacent : hélicoïdal ou ferromagnétique faible. De façon analogue au modèle classique, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme doit déplacer les grandeurs physiques dans l'espace  $q$ . Par conséquent, les expériences de diffusion de neutrons doivent pouvoir distinguer, le cas échéant, trois continus de spinons, ou trois modes triplets pour un système avec un gap.



## Chapitre 2

# Expériences et anisotropies : quelles informations ?

La question de la mesure des anisotropies dans les composés de basse dimension semble plus ardue à résoudre que pour leurs parents ordonnés. Dans ces derniers, la détermination expérimentale de l'ordre magnétique permet en effet de savoir si le composé possède par exemple une anisotropie de type plan facile ou axe facile. Par ailleurs, dans le cas d'une structure hélicoïdale favorisée par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, nous avons vu que la position du pic de Bragg ( $\pi \pm D/J$ ) donnait une mesure directe de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

De nombreuses techniques permettent pourtant d'avoir accès à de telles informations : mesures de susceptibilité magnétique avec un champ magnétique orienté dans différentes directions, largeur de raies des résonances de spins (EPR) qui seraient infiniment fines en l'absence d'anisotropie, étude du spectre des excitations et dégénérescences des niveaux d'énergie par diffusion inélastique des neutrons, étude de la polarisation des neutrons, ou de l'absorption optique - résonance électronique de spins - dans le domaine infra-rouge (IR-ESR). Que peut-on effectivement mesurer par ces techniques ? Comment ces techniques se transposent-elles pour l'étude des composés de basse dimension ?

Dans ce chapitre, nous voulons étudier l'apport des techniques de polarisation de neutrons (en incluant en particulier la technique expérimentale qui permet de mesurer complètement la polarisation finale) et de l'absorption optique (infra-rouge, ESR) résonnante. Dans le premier cas, il est possible de sonder les propriétés d'anisotropie en orientant différemment le moment magnétique porté par les neutrons (polarisation des neutrons). Dans le second cas, l'observation de transitions "interdites", dans le sens où elles ne peuvent survenir dans un système purement isotrope, prouve l'existence d'anisotropie. En étudiant alors les règles de sélection de l'absorption des ondes électromagnétiques polarisées, il est possible d'éliminer certaines interactions anisotropes.

## 2.1 Théorie de la diffusion des neutrons

La technique de diffusion des neutrons permet d'apporter des informations importantes sur la structure microscopique des solides : structure magnétique et cristallographie (diffraction), spectre des excitations magnétiques et des phonons (diffusion inélastique). Le neutron est en effet couplé à la fois aux noyaux atomiques par l'interaction nucléaire et aux moments magnétiques du solide par l'intermédiaire de son propre moment magnétique. Ces deux interactions font que les contributions provenant du magnétisme et celles provenant de la structure sont souvent mélangées dans les spectres.

Le développement des techniques de polarisation des faisceaux de neutrons s'est révélé un complément utile pour séparer les contributions magnétiques et structurales. Les contributions structurales sont en effet supposées indépendantes de la polarisation (puisque l'interaction forte est invariante par rotation), par contre, les contributions magnétiques en dépendent. Ainsi, en étudiant la section efficace en fonction de la polarisation, il est possible de repérer les réflexions magnétiques d'une part et structurales d'autre part. Dans cette partie, nous redonnerons l'expression de la section efficace en fonction de la polarisation initiale et l'expression de la polarisation finale (2.1.1). En outre, les mesures de section efficace *spin-flip* et *non spin-flip* dans une configuration particulière du vecteur de transfert d'impulsion par rapport à la polarisation initiale ( $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ ) permettent d'éliminer au choix l'une des deux contributions. Nous rappellerons cette technique et ces résultats élaborés par Moon, Riste et Koehler [19] dans le paragraphe (2.1.2).

En résumé, les techniques expérimentales mises au point au cours de l'histoire de la diffusion inélastique des neutrons se sont concentrées sur la séparation magnétisme-structure. De façon très efficace, les expériences de mesures des sections efficaces *spin-flip* et *non spin-flip* (polarisation dite uniaxiale) ont réussi à extraire les deux informations physiquement différentes :

- Les réflexions magnétiques apparaissent dans la section efficace *spin-flip* (le moment magnétique du neutron se retourne au cours de la diffusion).
- Les réflexions structurales apparaissent dans la section efficace *non spin-flip* (le moment magnétique du neutron reste identique au cours de la diffusion).

Pourtant, dans les équations générales de la diffusion de neutrons, d'autres fonctions de corrélation interviennent. C'est le cas de termes d'interférence magnétique-nucléaire. Ils sont habituellement négligés dans les analyses, du fait du schéma classique de séparation entre excitations purement magnétiques d'une part et phonons d'autre part. La possibilité de fonctions d'onde mixte ne constitue pas une nouveauté. Mais, du fait du manque de techniques expérimentales permettant de tester de telles fonctions d'onde, cet aspect est souvent ignoré, du moins dans les oxydes.

Récemment, une technique de mesure des trois composantes de la polarisation finale (et non seulement la composante parallèle à la polarisation initiale) a été mise au point par J.Brown, F.Tasset et J.Forsyth [20]. Cette technique nous intéresse ici particulièrement car elle permet d'isoler une fonction de corrélation magnétique-nucléaire. Appliquée aux diffusions inélastiques, il ne s'agit plus de séparer les excitations magnétiques des excitations de structure (phonons), comme ci-dessus, mais bien d'étudier, s'il y a lieu de le faire, les

corrélations entre ces deux. Ainsi, dans les composés où il existe un couplage important entre les degrés de liberté magnétiques et structuraux, la technique de polarisation peut s'avérer particulièrement intéressante. D'un point de vue théorique, de telles fonctions de corrélation n'ont pas été étudiées en détails, faute de technique expérimentale, jusqu'à ce jour, permettant de les mesurer. Néanmoins, toutes les équations générales sont connues depuis le début de la théorie de la diffusion des neutrons.

Cette partie est destinée à rappeler quelles corrélations sont mesurables dans les expériences impliquant des neutrons polarisés.

### 2.1.1 Section efficace totale et polarisation finale

De nombreux livres traitent de la théorie de la diffusion des neutrons [23, 24, 25], notamment l'ouvrage de G. Squires [25] dont ce paragraphe s'inspire largement. Dans tous ces livres cependant, les aspects de polarisation, mises à part les techniques de polarisation uniaxiale développées par Moon *et al.* [19], ne sont pas développés dans la mesure où cette dernière est très récente.

Dans la diffusion des neutrons, le neutron interagit avec les noyaux des atomes par l'interaction nucléaire à courte portée et avec les moments magnétiques (ceux des électrons et des noyaux) en subissant le champ magnétique créé par ces derniers. Le hamiltonien pour le neutron s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m_n} + \gamma\mu_n\vec{\sigma}\cdot\vec{B} + \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_{id} a_d\delta(\vec{R} - \vec{R}_{id}) \quad (2.1)$$

où le second terme traduit l'interaction entre le moment magnétique du neutron  $\vec{\mu} = -\gamma\mu_n\vec{\sigma}$  ( $\gamma = 1.913$  et  $\mu_n = e\hbar/2m_n$ ) et le champ magnétique créé par les électrons du solide  $\vec{B}$  (champ dipolaire et courant orbital). L'interaction forte entre le neutron et les noyaux des atomes est écrite en termes du potentiel de Fermi qui a la forme d'une fonction  $\delta$ . La longueur  $a_j$ , appelée longueur de diffusion, est liée à la portée du potentiel et donc dépendante de chaque atome particulier.

Chaque neutron incident est caractérisé par un vecteur de propagation  $\vec{k}$ , une énergie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$  et un état de spin  $\sigma$  associé à un axe de quantification  $z$ . La polarisation du faisceau est alors définie par  $\vec{P} = \frac{2}{N} \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle$  où  $\vec{S}_i$  est l'opérateur de spin du neutron  $i$ . Ces variables après le processus de diffusion sont notées avec un prime. Dans la diffusion, les lois de conservation implique que l'excitation créée possède une quantité de mouvement appelée transfert d'impulsion  $\vec{\kappa}$  telle que  $\vec{\kappa} = \vec{k}' - \vec{k}$ , une énergie  $\hbar\omega$  satisfaisant  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$  et un moment cinétique total conduisant à une modification de la polarisation totale du faisceau  $\vec{P}'$ . Au delà des mesures classiques de l'énergie  $\hbar\omega$  et du vecteur d'ondes  $\vec{\kappa}$  des excitations, les variations des propriétés de polarisation des neutrons au cours du processus de diffusion sont donc importantes pour caractériser les propriétés magnétiques des excitations.

Le système complet (neutron+solide) est caractérisé par un vecteur d'état  $|k, \sigma; \lambda\rangle$ . La probabilité de la transition d'un état  $|k, \sigma; \lambda\rangle$  (où  $\sigma$  est l'état de spin du neutron et  $\lambda$

l'état du solide) à un état  $|k', \sigma'; \lambda'\rangle$  par unité de temps est donnée alors par la règle d'or de Fermi (on regarde la perturbation dépendante du temps créée par le neutron) :

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{k'} | \langle k', \sigma'; \lambda' | V | k, \sigma; \lambda \rangle |^2 \delta(E - E' + \hbar\omega) \quad (2.2)$$

où  $\rho_{k'}$  est la densité d'états finaux et  $V$  est le potentiel d'interaction entre le neutron et le diffuseur (2.1).

Le troisième terme de (2.1) donne directement l'opérateur nucléaire qui agit sur les variables nucléaires et qui provient de l'interaction forte entre le neutron et les noyaux des atomes du solide :

$$| \langle k', \sigma'; \lambda' | V | k, \sigma; \lambda \rangle | = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} | \langle \sigma'; \lambda' | \beta_\kappa | \sigma; \lambda \rangle | \delta(k' - k - \kappa) \quad (2.3)$$

La définition de l'opérateur nucléaire est :

$$\beta_\kappa = \sum_{id} a_d e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} \quad (2.4)$$

$a_d$  est la longueur de diffusion nucléaire du noyau de l'atome  $d$ .  $\vec{R}_{id}$  est la position de l'atome  $d$  qui appartient à la maille élémentaire  $i$ .  $\vec{\kappa} = \vec{k}' - \vec{k}$  est le transfert d'impulsion.

Le second terme de (2.1) est responsable des processus magnétiques de la diffusion. Pour écrire l'élément de matrice de la diffusion, il est nécessaire d'écrire précisément le potentiel d'interaction dipolaire entre le spin du neutron et les moments magnétiques et orbitaux du solide (soit du champ  $\vec{B}$  écrit ci-dessus). Le résultat fait intervenir un opérateur magnétique qui agit sur les variables magnétiques du solide :

$$| \langle k', \sigma'; \lambda' | V | k, \sigma; \lambda \rangle | = | \langle \sigma'; \lambda' | (\gamma r_0) \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_\kappa^\perp | \sigma; \lambda \rangle | \delta(k' - k - \kappa) \quad (2.5)$$

$\gamma = 1.913$  est le facteur gyromagnétique du neutron et  $r_0 = \mu_0 e^2 / 4\pi m_e$  a la dimension d'une longueur (longueur de diffusion magnétique).  $\vec{\sigma}$  est la matrice de Pauli qui agit sur les variables de spins du neutron. L'opérateur magnétique est défini par :

$$\vec{S}_\kappa^\perp = \sum_{id} F_d(\kappa) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} \vec{S}_{id}^\perp \quad (2.6)$$

Dans cette expression,  $F_d(\kappa)$  est le facteur de forme magnétique de l'atome  $d$ , c'est-à-dire la transformée de Fourier de la densité d'aimantation de l'atome.  $\vec{S}_{id}^\perp = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_{id})$  est la composante de l'opérateur de spin perpendiculaire à la direction du transfert d'impulsion  $\vec{\kappa}$ ;  $\hat{\kappa}$  désigne le vecteur unitaire dans la direction de  $\vec{\kappa}$ . Cette forme particulière de l'opérateur provient de la forme du couplage dipôle-dipôle entre le spin du neutron et le spin de l'électron du solide. Un simple couplage Zeeman  $\sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}_{neutron}(i, t)$  aurait donné une expression faisant intervenir l'opérateur  $\vec{S}_\kappa$  et non  $\vec{S}_\kappa^\perp$ .

On a donc obtenu les opérateurs qui agissent uniquement sur les variables de spins du neutron diffusé et sur les variables internes du solide : on a éliminé la dépendance en  $k$ .

Pour résumer, la probabilité par unité de temps d'une diffusion d'un état  $|\sigma; \lambda\rangle$  à un état  $|\sigma'; \lambda'\rangle$  se réécrit donc, à partir de l'équation (2.2) :

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{k'} |\langle \sigma'; \lambda' | \beta_{\kappa} + \gamma r_0 \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_{\kappa}^{\perp} | \sigma; \lambda \rangle|^2 \delta(E - E' + \hbar\omega) \delta(k' - k - \kappa) \quad (2.7)$$

Expérimentalement, on mesure en revanche le nombre de neutrons diffusés dans une direction  $\vec{k}'$ . Il est donc utile de relier cette probabilité à la *section efficace de diffusion* expérimentale. La section efficace *partielle* d'un processus dans lequel la variable de spin d'un neutron passe d'un état  $\sigma$  à un état  $\sigma'$  pendant que le solide passe d'un état  $\lambda$  à un état  $\lambda'$  est définie par le nombre de neutrons diffusés par seconde dans un angle solide  $\Omega$  à  $d\Omega$  près et avec une énergie finale  $\omega$  à  $d\omega$  près, par unité de flux incident, d'angle solide et d'énergie. Le résultat est :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\sigma\sigma'}^{\lambda\lambda'} = \frac{k'}{k} |\langle \sigma' \lambda' | \beta_{\kappa} + \gamma r_0 \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_{\kappa}^{\perp} | \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \delta(k' - k - \kappa) \quad (2.8)$$

Cette expression est plus utile que la section efficace totale dès lors qu'il est possible d'avoir des informations sur les états de spins finaux des neutrons (propriétés de polarisation).

### Section efficace totale

La section efficace totale est définie de la même manière que la section efficace partielle écrite ci-dessus à ceci près que tous les états finaux sont considérés sans distinction. Pour l'obtenir, il suffit donc de sommer sur tous les états finaux et pondérer la somme sur les états initiaux par la probabilité d'avoir l'état en question (probabilité d'occupation thermique de l'état  $\lambda$  :  $p_{\lambda}$ ; et préparation du faisceau de neutrons dans un état de polarisation  $\vec{P}$  caractérisé par une probabilité d'avoir un état de spin  $\sigma$  :  $p_{\sigma}$ ). Il vient :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \sum_{\sigma' \lambda'} \sum_{\sigma \lambda} p_{\lambda} p_{\sigma} \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\sigma\sigma'}^{\lambda\lambda'} \quad (2.9)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \frac{k'}{k} \sum_{\sigma' \lambda'} \sum_{\sigma \lambda} p_{\lambda} p_{\sigma} |\langle \sigma' \lambda' | \beta_{\kappa} + \gamma r_0 \vec{\sigma} \cdot \vec{S}_{\kappa}^{\perp} | \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.10)$$

Le calcul le plus simple utilise le formalisme de la matrice densité qui consiste à définir la matrice densité du faisceau de neutrons par :  $\rho = 1/2(1 + \vec{P} \cdot \vec{\sigma})$ . Si  $\vec{P}$  est selon l'axe  $z$  par exemple, la probabilité d'avoir un neutron dans l'état  $\uparrow$  est donnée par  $p_{\uparrow} = 1/2 + P/2$ .  $\vec{P}$  est le vecteur polarisation du faisceau car la valeur moyenne du spin du neutron  $\langle \vec{\sigma} \rangle = \text{Tr}(\rho \vec{\sigma}) = \vec{P}$ . En remplaçant alors  $p_{\sigma}$  par  $\langle \sigma | \rho | \sigma \rangle$  et en remplaçant la somme sur les états de spin par une trace, le calcul des traces donne finalement [21, 22] :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \quad (2.11)$$

$$+ (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \cdot \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle + i \vec{P} \cdot \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle \right] \quad (2.12)$$

$$+ (2\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle + \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \cdot \vec{P} \quad (2.13)$$

Notons que plusieurs termes interviennent dans cette expression. Pour  $\vec{P} = 0$ , seuls les deux premiers termes rentrent en jeu : il s'agit de deux termes habituels de diffusion nucléaire et magnétique. A l'aide de la définition  $\vec{S}_{\kappa}^{\perp} = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_{\kappa})$ , le terme de diffusion magnétique peut s'écrire en fonction des opérateurs de spins. Il est utile d'introduire pour cela les composantes du vecteur  $\hat{\kappa} = (\hat{\kappa}_x, \hat{\kappa}_y, \hat{\kappa}_z)$  :

$$\langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \cdot \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle = \sum_{\alpha\beta} (\delta^{\alpha\beta} - \hat{\kappa}_{\alpha} \hat{\kappa}_{\beta}) \langle S_{\kappa}^{\alpha}(t) S_{-\kappa}^{\beta}(0) \rangle \quad (2.14)$$

Hormis ces termes très important expérimentalement, il existe d'autres termes moins bien connus et qui peuvent jouer un rôle dans la diffusion des neutrons. C'est le cas de la fonction de corrélation qui met en jeu le produit vectoriel de deux spins. Elle conduit à une dépendance de la section efficace en fonction de la polarisation initiale. Cette fonction de corrélation a été étudiée récemment par S.Maleyev [26]. A ce stade, il est utile de récrire cette fonction de corrélation en produit vectoriel directement en termes des opérateurs de spins  $\vec{S}_{\kappa}$ . En développant la fonction de corrélation à l'aide de la définition  $\vec{S}_{\kappa}^{\perp} = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_{\kappa})$ , il vient :

$$\langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle = \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle [\vec{S}_{\kappa}(t) \times \hat{\kappa}] [\hat{\kappa} \cdot \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle - \langle [\hat{\kappa} \cdot \vec{S}_{\kappa}(t)] [\hat{\kappa} \times \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle \quad (2.15)$$

En développant ensuite les produits vectoriels des deux termes de droite, on peut montrer que cet élément se réduit en réalité à :

$$\langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle = \hat{\kappa} \left[ \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \right] \quad (2.16)$$

ce qui permet de récrire la deuxième ligne de la section efficace :

$$(\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \cdot \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle + i (\vec{P} \cdot \hat{\kappa}) \left[ \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \right] \right] \quad (2.17)$$

La troisième ligne de la section efficace concerne une fonction de corrélation magnétique-nucléaire. Cette fonction de corrélation est souvent considérée comme faible et négligée, faute d'évidence claire de son rôle. Pourtant, dans les systèmes présentant un fort couplage spin-phonon, une telle fonction de corrélation n'est pas forcément à exclure *a priori*.

Les processus de diffusion de neutrons ne se réduisent donc pas simplement à la diffusion nucléaire d'une part et à la diffusion magnétique d'autre part ; des processus d'interférence entre les deux (ligne (2.13)) et des processus plus subtils dépendant de la polarisation (ligne (2.12)) peuvent aussi avoir lieu.

### Polarisation finale

La polarisation finale est définie par la valeur moyenne du spin du neutron dans l'état final que multiplie la probabilité d'avoir cet état. En termes de section efficace, cela se traduit par :

$$\vec{P}' \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \sum_{\sigma'} \langle \sigma' | \vec{\sigma} | \sigma' \rangle \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\langle \sigma \rangle \sigma'} \quad (2.18)$$

La notation  $\langle \sigma \rangle$  signifie que le faisceau de neutrons initial possède une polarisation bien définie, caractérisée de même par un vecteur de polarisation  $\vec{P}$ . En termes des fonctions de corrélation, la polarisation finale multipliée par la section efficace totale s'écrit après un calcul complet des traces [21, 22] :

$$P'^{\gamma} \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle P^{\gamma} \quad (2.19)$$

$$+ (\gamma r_0)^2 U^{\alpha\beta\gamma}(\vec{P}) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_{\kappa}^{\perp\alpha}(t) S_{-\kappa}^{\perp\beta}(0) \rangle \quad (2.20)$$

$$+ (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \times \vec{P} \quad (2.21)$$

$$+ (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle + \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \quad (2.22)$$

$$U^{\alpha\beta\gamma}(\vec{P}) = \delta^{\alpha\gamma} P^{\beta} + \delta^{\beta\gamma} P^{\alpha} - \delta^{\alpha\beta} P^{\gamma} - i\epsilon^{\alpha\beta\gamma} \quad (2.23)$$

En utilisant cette dernière relation, on peut récrire la ligne (2.20) de la façon suivante :

$$\sum_{\alpha\beta} U^{\alpha\beta\gamma}(\vec{P}) \langle S_{\kappa}^{\perp\alpha}(t) S_{-\kappa}^{\perp\beta}(0) \rangle = \langle S_{\kappa}^{\perp\gamma}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \cdot \vec{P} \rangle + \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \cdot \vec{P} S_{-\kappa}^{\perp\gamma}(0) \rangle \quad (2.24)$$

$$- \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \cdot \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle P^{\gamma} - i\kappa_{\gamma} \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle \quad (2.25)$$

La polarisation finale est donc le résultat de plusieurs processus complexes et met en jeu de nombreuses fonctions de corrélation. Le problème expérimental est de séparer les différentes contributions, ce qui peut être fait en utilisant différentes configurations de  $\vec{\kappa}$  et  $\vec{P}$ . Dans le paragraphe suivant, nous regardons les effets polarisants en partant d'un faisceau non-polarisé ( $\vec{P} = 0$ ). Quels sont les processus qui peuvent polariser dans ce cas le faisceau de neutrons ?

### Comment polariser un faisceau de neutrons ?

Si la polarisation initiale est nulle, certains processus de diffusion peuvent polariser le jet de neutrons ; à partir des expressions ci-dessus et avec  $\vec{P} = \vec{0}$ , on voit que ces processus mettent en jeu les fonctions de corrélation suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{P}' \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \hat{\kappa} \left[ \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_\kappa(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \right] + \\ &+ (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle + \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Le premier terme est forcément parallèle au vecteur de diffusion  $\kappa$ . Sa norme est donnée par la projection de la fonction de corrélation en produit vectoriel sur cette direction. Le second terme est un terme d'interférence entre degrés de liberté magnétiques et nucléaires. Dans la direction de  $\vec{S}_\kappa^\perp = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_\kappa)$ , ce terme est donc forcément perpendiculaire à la direction de  $\hat{\kappa}$ .

En conclusion, dans un processus de diffusion d'un jet de neutrons non-polarisés, certains processus peuvent conduire à polariser le jet : une interférence nucléaire-magnétique peut polariser le faisceau perpendiculairement au vecteur de diffusion  $\hat{\kappa}$ , tandis que des corrélations non-colinéaires entre les spins peuvent polariser le jet parallèlement au vecteur de diffusion. On peut ainsi séparer les différentes contributions : interférence magnétique nucléaire ou fonction de corrélation en produit vectoriel.

#### Exemple

En notant  $z$  la direction de la fonction de corrélation en produit vectoriel, celle-ci peut s'écrire :

$$\langle \vec{S}_\kappa(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle = \frac{i}{2} \vec{e}_z \left( \langle S_\kappa^+(t) S_{-\kappa}^-(0) \rangle - \langle S_\kappa^-(t) S_{-\kappa}^+(0) \rangle \right) \quad (2.27)$$

Or, pour un modèle isotrope dans l'espace des spins, on a  $\langle S_\kappa^+(t) S_{-\kappa}^-(0) \rangle = \langle S_\kappa^-(t) S_{-\kappa}^+(0) \rangle$ . Par conséquent, pour un modèle isotrope, cette fonction de corrélation est nulle.

Néanmoins, il serait intéressant de trouver des situations qui pourrait permettre de polariser un faisceau de neutrons via les processus qui mettent en jeu cette fonction de corrélation. Reprenons à cet effet le cas d'une chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})$  uniforme. Nous avons trouvé effectivement dans le chapitre 1 une expression pour la fonction de corrélation en produit vectoriel (2.27). En divisant par la section efficace, la polarisation finale dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{D}$  peut donc s'écrire :

$$\vec{P}'(q, \omega) = \vec{e}_D \left( \frac{S(q + \kappa_0, \omega) - S(q - \kappa_0, \omega)}{S(q + \kappa_0, \omega) + S(q - \kappa_0, \omega)} \right) \quad (2.28)$$

où  $S(q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle S_q^z(t) S_{-q}^z(0) \rangle$  est la fonction de corrélation du modèle de Heisenberg isotrope et  $\vec{e}_D$  est le vecteur unitaire dans la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya.



Notons que, d'après cette expression, pour  $q \approx \kappa_0$ , à basse énergie,  $\vec{P}' = -\vec{e}_D$ . Les neutrons de faible énergie qui ont  $q = \pm\kappa_0$  sont donc complètement polarisés dans la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya après la diffusion.

### 2.1.2 Techniques de polarisation uniaxiale

La technique de polarisation uniaxiale développée par Moon, Riste et Koehler [19] permet de séparer certaines des fonctions de corrélation qui interviennent dans la section efficace. En particulier, une des questions expérimentales consiste à savoir si une diffusion est d'origine magnétique ou nucléaire. Cette technique permet d'étudier précisément cette question.

Dans cette technique, un faisceau de neutrons polarisé est diffusé sur le solide et un dispositif d'analyse permet de compter séparément les neutrons qui, après la diffusion, ont un spin  $\uparrow$  et ceux qui ont un spin  $\downarrow$ , où la direction de quantification  $z$  est déterminée par la direction de la polarisation du faisceau initial. Par conséquent, cela revient à mesurer les sections efficaces partielles pour lesquelles on garde l'information sur l'état de spin du neutron. Dans la section efficace totale, par contre, tous les neutrons sont acceptés sans distinction de leur état de spin final.

Supposons que le neutron soit initialement dans un état pur  $\sigma$  et évolue au cours de la diffusion vers un état  $\sigma'$ , dans le même temps, le solide passe d'un état  $\lambda$  à un état  $\lambda'$ . La probabilité de cette transition s'écrit en termes de section efficace partielle (2.8) :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{\sigma\sigma'} = \frac{k'}{k} |\langle \sigma'\lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \sigma\lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.29)$$

Les amplitudes de probabilité  $\mathcal{S}_{\sigma\sigma'}$  qui apparaissent dans cette expression se calculent facilement en appliquant les matrices de Pauli sur les états de spin du neutron :

$$\mathcal{S}_{\uparrow\uparrow} = \langle \uparrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \uparrow; \lambda \rangle = \beta_{\lambda\lambda'} + S_{\perp\lambda\lambda'}^z \quad (2.30)$$

$$\mathcal{S}_{\downarrow\downarrow} = \langle \downarrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \downarrow; \lambda \rangle = \beta_{\lambda\lambda'} - S_{\perp\lambda\lambda'}^z \quad (2.31)$$

$$\mathcal{S}_{\uparrow\downarrow} = \langle \uparrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \downarrow; \lambda \rangle = S_{\perp\lambda\lambda'}^- \quad (2.32)$$

$$\mathcal{S}_{\downarrow\uparrow} = \langle \downarrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \uparrow; \lambda \rangle = S_{\perp\lambda\lambda'}^+ \quad (2.33)$$

Il apparaît clairement que la diffusion nucléaire (via l'opérateur  $\beta$ ) n'intervient pas dans les deux dernières lignes. Le spin du neutron ne peut donc pas se retourner dans une diffusion nucléaire.

Considérons initialement un neutron préparé dans un état  $\uparrow$  avec l'axe de quantification  $z$  fixé. De façon générale  $\vec{S}^\perp = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_\kappa)$  est orthogonal au vecteur  $\vec{\kappa}$ . Il est particulièrement intéressant de considérer la configuration particulière  $\vec{\kappa} = \vec{k}' - \vec{k} \parallel z$  (on étudie seulement les neutrons qui ont subi une diffusion telle que  $\vec{k}' - \vec{k} \parallel z$ ). Dans cette configuration particulière, en effet, cela entraîne l'identité importante  $S^{\perp,z} = 0$ . Cette identité provient

uniquement de la forme particulière de l'opérateur  $\vec{S}^\perp$ , qui, lui-même, provient de la forme du couplage dipolaire entre le spin du neutron et les moments magnétiques du solide.

On a alors, de plus, une autre simplification :  $S^{\perp,x,y} = S_\kappa^{x,y}$ . Les amplitudes de probabilité pour la diffusion du neutron s'écrivent alors :

$$\mathcal{S}_{\uparrow\uparrow} = \langle \uparrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \uparrow; \lambda \rangle = \beta_{\lambda\lambda'} \quad (2.34)$$

$$\mathcal{S}_{\downarrow\downarrow} = \langle \downarrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \downarrow; \lambda \rangle = \beta_{\lambda\lambda'} \quad (2.35)$$

$$\mathcal{S}_{\uparrow\downarrow} = \langle \uparrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \downarrow; \lambda \rangle = S_{\lambda\lambda'}^- \quad (2.36)$$

$$\mathcal{S}_{\downarrow\uparrow} = \langle \downarrow; \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \uparrow; \lambda \rangle = S_{\lambda\lambda'}^+ \quad (2.37)$$

Ainsi, dans la configuration  $\vec{P} \parallel \vec{\kappa}$ , la diffusion avec retournement du spin du neutron (deux dernières lignes) (section efficace *spin-flip*) implique uniquement l'opérateur magnétique ( $S^\pm$ ). De même, la diffusion sans retournement du spin (deux premières lignes) implique uniquement l'opérateur nucléaire. Notons que, dans une autre configuration, des processus magnétiques peuvent ne pas retourner le spin du neutron ( $S_{\perp\lambda\lambda'}^z$  intervient par exemple explicitement dans la ligne (2.30)).

Expérimentalement, il est possible de mesurer séparément les sections efficaces *spin-flip* ( $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$ ) et *non-spin flip* ( $\uparrow\uparrow$ ). Cela veut dire qu'on est capable en se plaçant dans la configuration  $\vec{P} \parallel \vec{\kappa}$  de mesurer indépendamment les grandeurs [19] :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{\uparrow\uparrow} = \frac{k'}{k} |\langle \lambda' | \beta_\kappa | \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.38)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{\uparrow\downarrow} = \frac{k'}{k} |\langle \lambda' | S_\kappa^+ | \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.39)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{\downarrow\uparrow} = \frac{k'}{k} |\langle \lambda' | S_\kappa^- | \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (2.40)$$

La projection de la polarisation finale sur l'axe  $z$  s'écrit alors naturellement :

$$P_{\parallel}(\lambda\lambda') = \frac{\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{NSF} - \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{SF}}{\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{NSF} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\lambda\lambda'}^{SF}} \quad (2.41)$$

Ce résultat peut s'obtenir aussi en projetant l'expression de la polarisation finale (2.22) sur la polarisation initiale.

En conclusion, cette technique est très utile puisqu'elle permet de mesurer séparément les fonctions de corrélation nucléaire (2.38) et magnétiques (2.39) et (2.40). Les excitations magnétiques apparaissent couramment dans la section efficace spin-flip et les excitations nucléaires dans la section efficace non spin-flip, si une telle séparation des degrés de liberté est effective.

### 2.1.3 Effet de rotation

La nouvelle technique de mesure des trois composantes de la polarisation finale [20] permet d'obtenir davantage d'informations sur le processus de diffusion. Contrairement à la technique de polarisation uniaxiale présentée dans le paragraphe précédent, cette technique permet d'avoir accès aussi aux composantes de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale. Alors que les autres techniques permettent de mesurer essentiellement les fonctions de corrélation spin-spin et nucléaire, quelles nouvelles fonctions de corrélations peuvent être mesurées par cette technique ? Cette question est importante dans la mesure où de telles expériences ont été effectuées récemment, et notamment dans le domaine de la diffusion inélastique.

En considérant de nouveau les équations générales de la polarisation finale, nous recherchons ici les termes qui donnent une composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale.

$$\begin{aligned}
\vec{P}' \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \hat{\kappa} \left[ \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_\kappa(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \right] + \\
&+ (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle + \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] + \\
&+ (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle - \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \times \vec{P} + \\
&+ (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) (\vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \cdot \vec{P}) \rangle + \langle (\vec{S}_\kappa^\perp(t) \cdot \vec{P}) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle \right] \quad (2.42)
\end{aligned}$$

Les deux premiers termes sont présents en l'absence de polarisation initiale et ont été identifiés comme étant les seuls termes polarisant. En réalisant une diffusion avec un faisceau initialement non polarisé, il est possible de mesurer directement la contribution de ces termes et de les séparer des deux termes suivants. Les deux derniers sont directement proportionnels à la norme de la polarisation initiale :

$$\vec{P}'_{\alpha P} \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle - \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \times \vec{P} \quad (2.43)$$

$$+ (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left( \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) (\vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \cdot \vec{P}) \rangle + \langle (\vec{S}_\kappa^\perp(t) \cdot \vec{P}) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle \right) \quad (2.44)$$

Or, si on se place dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ , on a  $\vec{P} \cdot \vec{S}^\perp = 0$  car  $\vec{S}^\perp$  est perpendiculaire à  $\vec{\kappa}$ . On peut donc aussi séparer ces deux derniers termes. Dans cette configuration, le seul terme qui participe donc à la polarisation finale est un terme d'interférence magnéto-nucléaire [27, 91, 93] :

$$\vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} \parallel \vec{P}} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left[ \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}^\perp(0) \rangle - \langle \vec{S}_\kappa^\perp(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \times \vec{P} \quad (2.45)$$

où  $\beta_\kappa = \sum_{id} a_d e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}}$  et  $\vec{S}_\kappa^\perp = \sum_{id} F_d(\kappa) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} \vec{S}_{id}^\perp$  sont les opérateurs usuels déjà introduits, prenant en compte les facteurs de forme nucléaire  $a_d$  et magnétique  $F_d$ . Du fait du produit vectoriel, la polarisation tourne autour du vecteur écrit entre parenthèses. En outre, dans cette configuration, il est possible d'oublier l'indice  $\perp$  dans  $\vec{S}_\kappa^\perp = \hat{\kappa} \times (\hat{\kappa} \times \vec{S}_\kappa)$  car la composante qui est parallèle à  $\vec{\kappa}$  est aussi parallèle à  $\vec{P}$  et ne contribue pas à la rotation à cause du produit vectoriel. Par conséquent, contrairement à toutes les techniques précédentes, une fonction de corrélation mesurant les effets d'interférence magnétique-nucléaire peut être isolée par cette technique. Habituellement, cette fonction de corrélation est considérée comme négligeable. Pourtant, dans les composés où il existe un fort couplage spin-phonon, les fonctions d'ondes sont mélangées et de tels effets d'interférence peuvent avoir lieu. Il est donc important d'étudier en détail cette fonction de corrélation.

Ce résultat peut paraître néanmoins bien abscons, et il est utile de regarder un cas particulier très simple, pour lequel un seul neutron est pris initialement dans un état *pur* de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Le processus de diffusion modifie cet état de spin et il est possible de calculer directement la probabilité d'avoir un spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  après la diffusion. En particulier, on déduit le vecteur "polarisation" finale  $\vec{P}' = 2\langle \vec{S} \rangle$  après la diffusion. Notons que le calcul de l'expression générale ci-dessus se fait exactement de la même manière, à ceci près qu'il faut moyenner sur tous les états de spins des neutrons incidents, qui ont un axe de quantification  $z$  différent.

L'amplitude de probabilité pour le spin du neutron de passer d'un état  $\sigma$  à un état  $\sigma'$  (avec changement de l'état interne du solide d'un état  $\lambda$  à un état  $\lambda'$ ) est donnée par :

$$\mathcal{S}_{\sigma\sigma'} = \langle \sigma' \lambda' | \beta + \vec{\sigma} \cdot \vec{S}^\perp | \sigma \lambda \rangle \quad (2.46)$$

Afin de fixer les idées, prenons un état initial  $\uparrow$ . L'amplitude de probabilité de rester dans un état  $\uparrow$  vaut  $\mathcal{S}_{\uparrow\uparrow} = \beta_{\lambda\lambda'} + S_{\lambda\lambda'}^{\perp z}$ . Considérons de plus la configuration particulière  $\vec{P} \parallel \kappa \parallel z$  : d'après ce qui a été dit ci-dessus,  $S_{\lambda\lambda'}^{\perp z} = 0$ , quels que soient les états  $\lambda$  et  $\lambda'$ . La polarisation finale, définie par  $\vec{P} = \langle \sigma_f | \vec{\sigma} | \sigma_f \rangle$ , vaut donc (l'état interne du solide varie de l'état  $\lambda$  à l'état  $\lambda'$ ) :

$$P_x(\lambda\lambda') = \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp+} + (S^{\perp+})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.47)$$

$$P_y(\lambda\lambda') = -i \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp+} - (S^{\perp+})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.48)$$

$$P_z(\lambda\lambda') = \frac{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 - |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.49)$$

Avec ces expressions, on retrouve le fait que seules des interférences magnétiques-nucléaires permettent d'obtenir des composantes de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale (il faut à la fois que  $\beta_{\lambda\lambda'}$  et  $S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}$  soient non nuls). Ceci provient du fait que, dans cette configuration particulière, le neutron reste dans un état pur respectivement  $\uparrow$  si la diffusion est purement nucléaire ou  $\downarrow$  si elle est purement magnétique. Seul un état

excité mixte du solide permettra de créer un neutron dans un état mélange des deux états de spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$  : dans ce cas seulement, la valeur moyenne du spin du neutron pourra avoir une composante perpendiculaire à la polarisation initiale. Les expressions ci-dessus sont en revanche légèrement différentes de l'expression générale (2.45) : il faut noter qu'on trouve de cette façon le terme polarisant que nous avons omis dans l'expression (2.45). En introduisant les composantes  $S^{\perp x}$  et  $S^{\perp y}$  telles que  $S^{\perp+} = S^{\perp x} + iS^{\perp y}$ , la polarisation se réexprime comme la somme de deux termes :

$$P_x(\lambda\lambda') = \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp x} + (S^{\perp x})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} + i \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp y} + (S^{\perp y})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.50)$$

$$P_y(\lambda\lambda') = \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp y} + (S^{\perp y})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} - i \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* S_{\lambda\lambda'}^{\perp x} + (S^{\perp x})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.51)$$

$$P_z(\lambda\lambda') = \frac{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 - |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \quad (2.52)$$

ce qui permet de réécrire la polarisation finale transverse (composante  $x$  et  $y$ ) et parallèle (composante  $z$ ) à la polarisation initiale :

$$\vec{P}_{\perp}(\lambda\lambda') = \left( \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* \vec{S}_{\lambda\lambda'} + (\vec{S})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \right) + i \left( \frac{\beta_{\lambda\lambda'}^* \vec{S}_{\lambda\lambda'} - (\vec{S})_{\lambda\lambda'}^* \beta_{\lambda\lambda'}}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \right) \times \vec{e}_z \quad (2.53)$$

$$\vec{P}_{\parallel}(\lambda\lambda') = \frac{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 - |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2}{|\beta_{\lambda\lambda'}|^2 + |S_{\lambda\lambda'}^{\perp+}|^2} \vec{e}_z \quad (2.54)$$

Considérons quelques cas particuliers de ces expressions :

- Les degrés de liberté magnétiques et nucléaires sont découplés : pour les mêmes états  $\lambda$  et  $\lambda'$ , les grandeurs  $S_{\lambda\lambda'}$  et  $\beta_{\lambda\lambda'}$  ne peuvent être simultanément non-nulles. Par conséquent,  $\vec{P}_{\perp} = \vec{0}$ .
- Seuls les degrés de liberté nucléaires internes du solide sont modifiés, les degrés de liberté magnétique restant identiques. Dans ce cas  $S_{\lambda\lambda'} = 0$  implique que  $P_z(\lambda\lambda') = 1$ . Cela est normal car les degrés de liberté nucléaires ne peuvent emporter de moment cinétique. Dans le langage du paragraphe précédent, la section efficace est purement *non-spin flip*.
- Seuls les degrés de liberté magnétiques sont modifiés. Dans ce cas  $\beta_{\lambda\lambda'} = 0$  implique que  $P_z(\lambda\lambda') = -1$ . L'état de spin du neutron varie de  $\Delta S^z = -1$ . Pour assurer la conservation du moment cinétique total, l'état interne du solide passe de l'état  $\lambda$  à un état  $\lambda'$  avec une variation du nombre quantique  $\Delta S_{tot}^z = +1$  (l'opérateur  $S^{\perp+}$  se réduit à l'opérateur  $S_q^+$  dans cette configuration, opérateur qui augmente le nombre quantique  $S_{tot}^z$  d'une unité). Dans le langage du paragraphe précédent, la section efficace est purement *spin-flip*.

Par conséquent, en l'absence de couplage avec les phonons et d'anisotropie de spins, la polarisation finale dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$  est soit identique à la polarisation initiale

$P_z(\lambda\lambda') = +1$  (*non-spin flip*) soit opposée (*spin-flip*). Autrement dit, une excitation purement magnétique correspond à une diffusion du neutron telle que  $P_z(\lambda\lambda') = -1$  et la création d'un phonon pur correspond à  $P_z(\lambda\lambda') = +1$ .

### Écriture à l'aide des fonctions de Green

En revenant au problème général, il est utile d'écrire autrement l'expression de la fonction de corrélation (2.45) responsable de l'effet de rotation de la polarisation. Dans ce paragraphe, nous écrivons la fonction de corrélation mise en jeu en termes des fonctions de Green, écriture qui peut être utile pour généraliser les résultats à température non-nulle ou calculer de façon plus systématique les ordres d'un développement en perturbation. Nous introduisons les deux fonctions de Green associées (retardée et avancée) en suivant la même définition que les fonctions de Green habituelles [28] :

$$\begin{aligned}\vec{\chi}_{ret}(\kappa, \omega) &= i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) \langle [\beta_{\kappa}(t), \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle \\ \vec{\chi}_{av}(\kappa, \omega) &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(-t) \langle [\beta_{\kappa}(t), \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle\end{aligned}\quad (2.55)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation lie les fonctions de corrélation et les fonctions de réponse (fonctions de Green). Le théorème de fluctuation dissipation sous sa forme générale s'écrit :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A(t)B(0) \rangle = \frac{\text{Im}(\chi_{AB} + \chi_{B^{\dagger}A^{\dagger}}) - i\text{Re}(\chi_{AB} - \chi_{B^{\dagger}A^{\dagger}})}{2\pi(1 - e^{-\beta\omega})}\quad (2.56)$$

En choisissant  $A = \beta_{\kappa}$  et  $B = \vec{S}_{-\kappa}$  ( $A^{\dagger} = \beta_{-\kappa}$ ,  $B^{\dagger} = \vec{S}_{\kappa}$ ), et en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, il vient que la différence des fonctions de corrélation peut s'écrire :

$$\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle = \frac{1}{\pi(1 - e^{-\beta\omega})} \text{Re} [\vec{\chi}_{\beta_{\kappa} \vec{S}_{-\kappa}} - \vec{\chi}_{\vec{S}_{\kappa} \beta_{-\kappa}}]\quad (2.57)$$

Or on peut montrer facilement l'identité :

$$\chi_{B^{\dagger}A^{\dagger}}^{ret}(\kappa, \omega) = \chi_{AB}^{av}(-\kappa, -\omega)\quad (2.58)$$

On peut vérifier par ailleurs que  $\chi^{av}(\kappa, \omega)^* = \chi_{av}(-\kappa, -\omega)$ . Il vient donc en regroupant ces deux identités :

$$\chi_{B^{\dagger}A^{\dagger}}^{ret}(\kappa, \omega) = [\chi_{AB}^{av}(\kappa, \omega)]^*\quad (2.59)$$

Ainsi, l'expression de la composante de la polarisation finale peut s'écrire :

$$\vec{P}' \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{2}{\pi(1 - e^{-\beta\omega})} \text{Re} [\vec{\chi}_{ret}(\kappa, \omega) - \vec{\chi}_{av}(\kappa, \omega)^*] \times \vec{P}\quad (2.60)$$

L'avantage d'une telle expression est qu'il suffit de calculer une seule fonction de Green de Matsubara pour obtenir par prolongement analytique les deux fonctions de Green avancée et retardée qui interviennent dans cette expression.

### Ecriture à température nulle et propriétés de symétrie

A température nulle, la fonction de corrélation peut se récrire à l'aide de sa représentation spectrale. En introduisant alors les états excités  $|\Phi_n\rangle$ , il vient :

$$\frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_\kappa(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle = \dots$$

$$i \sum_n \left( \langle \Psi_0 | \beta_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{S}_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right) \delta(\omega - \omega_n) \quad (2.61)$$

Que peut-on dire de cette expression sur la base d'arguments de symétrie ? Cette fonction de corrélation est-elle généralement non nulle ? En réalité, nous montrons dans ce paragraphe qu'elle est soumise à des conditions de symétrie très stricte, en relation avec l'existence d'anisotropie de spins. Afin de remettre cette expression dans son contexte, rappelons que la section efficace *spin-flip* et *non spin-flip* s'écrivent quant à elles (et dans cette configuration) :

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_\kappa^-(t) S_{-\kappa}^+(0) \rangle = \sum_n | \langle \Psi_n | S_{-\kappa}^+ | \Psi_0 \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_n) \quad (2.62)$$

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_\kappa(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle = \sum_n | \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_n) \quad (2.63)$$

Les états  $|\Psi_n\rangle$  n'apparaissent pas *a priori* simultanément dans les deux éléments de matrice écrits ci-dessus ; premièrement, à cause de la séparation entre les excitations magnétiques et les phonons, deuxièmement à cause des règles de symétrie. En effet, la section efficace *spin-flip* (2.62) met en jeu des états excités de nombre quantique  $S_{tot}$  qui diffère d'une unité de celui du fondamental : les transitions ont lieu à  $\Delta S_{tot} = 1$ . La section efficace *non spin-flip* (2.63), par contre, implique des transitions à  $\Delta S_{tot} = 0$ . Comme nous l'avons vu précédemment, une transition *non spin-flip* entre états  $\Delta S_{tot} = 1$  est interdite dans un système isotrope.

Revenant alors à l'équation (2.61), pour le modèle isotrope le plus général (incluant un couplage spin-phonon isotrope dans l'espace des spins), l'élément de matrice  $\langle \Psi_n | \beta_\kappa | \Psi_0 \rangle$  implique que  $\Psi_n$  est un état tel que  $\Delta S = 0$ . Or l'élément de matrice  $\langle \Psi_n | \vec{S}_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle$  implique que l'état  $\Psi_n$  doit être tel que  $\Delta S = 1$ . Ces deux conditions sont incompatibles. Par conséquent, pour un modèle isotrope, l'effet de rotation de polarisation est nul, conformément à ce qui était attendu (il faut bien qu'il existe une direction privilégiée pour que la polarisation tourne). Peut-on néanmoins préciser quelles anisotropies sont responsables de tels effets.

Considérons simultanément les deux éléments de matrice qui correspondent à l'effet polarisant (+) et à l'effet de rotation de la polarisation (-) :

$$\langle \Psi_0 | \beta_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{S}_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \pm \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \quad (2.64)$$

La symétrie par renversement du temps est une symétrie tout à fait générale. Elle peut être brisée en présence de champ magnétique. Expérimentalement, en revanche, un champ magnétique strictement nul est requis pour ne pas faire précéder la polarisation des neutrons. Dans ce cas, l'opérateur  $\tau$  associé à cette symétrie peut être appliqué au premier élément de matrice, en notant que  $\tau^\dagger \beta_\kappa \tau = \beta_{-\kappa}$  et  $\tau^\dagger \vec{S}_\kappa \tau = -\vec{S}_{-\kappa}$  :

$$-\langle \Psi_0 | \tau \beta_{-\kappa} \tau^\dagger | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \tau \vec{S}_\kappa \tau^\dagger | \Psi_0 \rangle \pm \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \quad (2.65)$$

En appliquant les opérateurs sur les fonctions d'onde, il vient :

$$-\langle \Psi_n | \beta_\kappa | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \vec{S}_{-\kappa} | \Psi_n \rangle \pm \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \quad (2.66)$$

Si le hamiltonien a la symétrie par parité, alors les grandeurs sont symétriques dans le renversement  $\kappa \rightarrow -\kappa$ . Ceci implique que l'élément de matrice ci-dessus avec un signe + (ce qui correspond à l'effet polarisant) est exactement nul. En conclusion, aucun effet polarisant dû à cette interférence magnétique nucléaire n'est possible si le système possède la symétrie par parité et par renversement du temps.

Considérons de plus la symétrie par rotation d'un angle  $\pi$  autour d'un axe  $x$ . La composante  $z$  des éléments de matrice ci dessus deviennent :

$$\langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | S_\kappa^z | \Psi_n \rangle \pm \langle \Psi_0 | S_\kappa^z | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \quad (2.67)$$

Dans ce cas aussi, le terme avec le signe - (qui correspond à l'effet de rotation de la polarisation) est nul. En conclusion, l'effet de rotation de la polarisation est nul s'il existe simultanément la symétrie par renversement du temps, par parité et par rotation d'un angle  $\pi$ . Notons que le cas d'une anisotropie dans l'échange magnétique  $\delta J^{zz} S_i^z S_j^z$  possède les trois symétries. Ceci montre qu'une simple anisotropie de ce type ne peut expliquer un tel effet. Par contre une anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya,  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ , dont le vecteur  $\vec{D}_{ij}$  est orienté dans la direction  $z$  peut briser simultanément la symétrie par parité et la rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $x$ .

En conclusion, si le hamiltonien possède des anisotropies qui brisent les symétries suivantes, alors un effet polarisant ou un effet de rotation de la polarisation est attendu.

- **Symétrie par parité brisée** : effet polarisant
- **Symétrie par rotation d'un angle  $\pi$  ou parité brisée** : effet de rotation de la polarisation.

## 2.1.4 Conclusion

En conclusion, une étude précise de neutrons polarisés permet d'avoir accès à toute une série de corrélations qui, souvent, ne sont pas étudiées. Par exemple, la mesure de l'effet



polarisant donne accès aux deux fonctions de corrélation, séparables parce qu'elles sont perpendiculaires :

$$\hat{\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \hat{\kappa} \cdot \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \times \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \quad (2.68)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle + \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \quad (2.69)$$

La mesure de l'effet de rotation de la polarisation donne quant à elle la fonction de corrélation mixte :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left[ \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}^{\perp}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}^{\perp}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right] \quad (2.70)$$

Si le hamiltonien possède des interactions qui brisent la symétrie par parité ou par renversement du temps, alors la fonction de corrélation (2.69) est non nulle, ce qui conduit à un effet polarisant. De même, si le hamiltonien possède des interactions qui brisent soit la symétrie par parité, soit par renversement du temps, soit par rotation d'un angle  $\pi$ , alors la fonction de corrélation (2.70) est non nulle, ce qui conduit à un effet de rotation de la polarisation. Dans ce dernier cas, une anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya est suffisante, tandis qu'une anisotropie dans l'échange ne peut conduire à un tel effet.

Ainsi, les récentes expériences de polarisation de neutrons permettent d'avoir accès à des grandeurs directement pertinentes à la question du couplage entre degrés de liberté de spins et phonons et à la question des anisotropies de spins. Si les techniques habituelles de diffusion de neutrons permettaient de mesurer séparément les phonons d'une part et les excitations magnétiques d'autre part, cette nouvelle technique permet d'étudier en principe les mélanges de fonctions d'onde magnétique et de phonon. Ceci est tout à fait pertinent à certains composés pour lesquels le couplage spin-phonon est fort. L'observation d'un effet de rotation de la polarisation dans le composé  $\text{CuGeO}_3$  motive une étude plus approfondie de la fonction de corrélation (2.70). Ceci sera l'objet du chapitre 5.

## 2.2 Théorie de l'absorption optique

Les expériences d'absorption d'ondes électromagnétiques infra-rouges sont courantes dans le champ de la matière condensée. Elles permettent, par exemple, l'étude des phonons optiques, excités par le champ électrique de l'onde incidente. Contrairement aux expériences de diffusion inélastique de neutrons, seules des transitions vers des états à  $\Delta q = 0$  sont possibles. En effet, pour l'énergie typique des excitations de phonons (10-100meV), la longueur d'onde des ondes électromagnétiques est grande devant la taille de la maille élémentaire. Par conséquent, seules des transitions à  $\Delta q \ll 1/a$  sont possibles. Cela permet néanmoins de trouver l'énergie de certains phonons optiques au centre de la zone de Brillouin.

La question de la possibilité de transition entre états magnétiques à basse énergie s'est posée il y a déjà très longtemps. Le champ magnétique de l'onde incidente se couple effectivement aux degrés de liberté magnétiques du solide et peut *a priori* produire certaines transitions. Le vaste champ d'étude de la résonance magnétique nucléaire (RMN) repose d'ailleurs précisément sur des transitions entre les états magnétiques des noyaux. Le principe de la résonance paramagnétique électronique (EPR) est exactement identique, à ceci près que les transitions ont lieu dans ce cas entre des états de spin électronique différents, typiquement des états qui diffèrent par le nombre quantique  $S^z$  au sein d'un multiplet  $S$  (dont la dégénérescence est levée par un champ magnétique externe). Dans ces deux cas, cependant, ce sont des transitions à basse fréquence  $\approx \text{MHz} \rightarrow 100\text{GHz}$ . Des transitions magnétiques, à l'instar des transitions avec création d'un phonon, c'est-à-dire entre l'état fondamental et un état excité, sont aussi couramment produites à des énergies dont l'ordre de grandeur (correspondant au gap) est plus élevé ( $500\text{GHz} \rightarrow \text{qq. THz}$ ). Ce sont ces dernières transitions qui vont nous intéresser dans la suite.

### 2.2.1 Transition résonnante à température nulle entre l'état fondamental et un état excité

Dans un système ordonné classique, les excitations de spins ont des modes de Goldstone associés à la brisure de symétrie continue. Ainsi, l'excitation de spin de basse énergie a pour,  $q \approx 0$ , une énergie nulle. Seules des anisotropies ou un champ magnétique peuvent induire un gap fini dans le spectre. Si tel est le cas, l'onde de spins a une énergie finie en  $q = 0$  et la question d'une transition à température nulle entre le fondamental et ce premier état excité (onde de spins) se pose naturellement. La théorie de Fleury-Loudon [30], dont nous reverrons certains aspects par la suite, propose des solutions à ces questions.

Dans certains systèmes de basse dimension, les fluctuations quantiques impliquent l'existence d'un gap en l'absence même d'anisotropie. La question de la transition de l'état fondamental au premier état excité se pose donc de nouveau. La motivation est d'autant plus forte que de telles transitions ont été observées dans de nombreux composés de ce type :  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ... qui possèdent tous un gap d'origine quantique. L'observation des états excités par cette technique est intéressante, en ceci que la résolution en énergie est bien meilleure que les autres techniques expérimentales, notamment bien

meilleure que la diffusion inélastique des neutrons. Comme nous le reverrons dans le chapitre *ad hoc*, cette technique a permis d'observer la structure fine de l'excitation triplet de  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

Or, la nature de ces transitions n'est pas vraiment comprise. Une explication de ces transitions optiques et des intensités constitue donc un point intéressant.

### 2.2.2 Transition dipolaire magnétique

Dans l'approximation dipolaire magnétique, les transitions entre états magnétiques sont supposées être induites par le couplage dipolaire avec le champ magnétique de l'onde. L'hypothèse est connue sous le nom de Bass-Kaganov et est couramment retenue. Le couplage entre l'onde électromagnétique et le solide s'écrit dans l'approximation dipolaire, en considérant les degrés de liberté magnétiques :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{magnétique} - \sum_i g\mu_B \vec{h}(t) \cdot \vec{S}_i \quad (2.71)$$

$\mathcal{H}_{magnétique}$  est un modèle général de spins localisés sur des sites  $i$ , qui reste général pour le moment.  $\vec{h}(t)$  est le champ magnétique dépendant du temps de l'onde électromagnétique et  $\vec{S}_i$  est l'opérateur de spin du site  $i$ . La probabilité par unité de temps de la transition entre deux états magnétiques  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \sum_i g\mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i | \Psi_0 \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{f0}) \quad (2.72)$$

Pour un modèle  $\mathcal{H}_{magnétique}$  isotrope, le spin total  $S_{tot}$  est un bon nombre quantique; on peut donc indexer les états par le nombre  $S_{tot}$ . L'élément de matrice dipolaire magnétique écrit ci-dessus devient, en notant  $\vec{S}_{tot}$  l'opérateur de spins total :

$$\langle S, m | \vec{h} \cdot \vec{S}_{tot} | S', m' \rangle \quad (2.73)$$

Or, un opérateur de spins agit sur ces états de la façon suivante :

$$S^\pm | S, m \rangle = \sqrt{S(S+1) - m(m \pm 1)} | S, m \pm 1 \rangle \quad (2.74)$$

$$S^z | S, m \rangle = m | S, m \rangle \quad (2.75)$$

L'opérateur de spin total ne peut donc connecter deux états de nombre  $S$  différents, ce qui implique que l'élément de matrice ci-dessus est nul sauf si  $S = S'$ . Il est donc facile de donner la règle de sélection de ces expériences dans l'hypothèse de transition dipolaire magnétique :

$$\Delta S = 0 \quad \Delta S^z = -1, 0, +1 \quad (\text{transition dipolaire magnétique}) \quad (2.76)$$

L'absorption d'un photon ne peut donc se traduire, en particulier, par la création d'une excitation de spin de type magnon ( $\Delta S = 1$ ). Les transitions vers ces états sont donc interdites dans un modèle isotrope.

Le nombre quantique  $S_{tot}$  n'est cependant pas une donnée expérimentale. Aussi, une transition peut être observée expérimentalement vers un état qui semble être un magnon (état qui semble avoir un bon nombre quantique  $S_{tot} = 1$ , par exemple à cause de sa levée de dégénérescence en champ magnétique). En ce sens, des transitions "interdites" entre certains états peuvent se produire. Elles sont la conséquence de l'existence sous une forme ou une autre d'anisotropies de spins.

Les règles de sélection concernant le nombre quantique  $S^z$  peuvent en revanche rester valables si l'anisotropie préserve la symétrie par rotation autour d'un axe  $z$ .

Dans la suite, nous voulons étudier ces transitions "interdites", induites en réalité par l'existence d'anisotropie. Elles possèdent une intensité d'autant plus faible que celle-ci est faible. Le cas courant d'une transition d'un état quasi- $S = 0$  à quasi- $S = 1$  ( $S$  n'est pas un bon nombre quantique, mais si les anisotropies sont faibles, les états sont proches d'un état de  $S_{tot}$  fixé) est considéré. Le premier paragraphe décrit une transition de type dipolaire magnétique dans le modèle quantique de deux spins 1/2 anisotrope le plus simple.

### 2.2.3 Exemple : transition dipolaire magnétique induite par l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya

Afin d'illustrer le propos général exposé ci-dessus et de calculer dans un cas précis les intensités explicitement, le cas du système "ultra-quantique" de deux spins est considéré. Ce système possède un gap et la transition entre les deux états de  $S = 0$  et  $S = 1$  (en l'absence d'anisotropie) est considérée en ajoutant l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya. L'effet de cette interaction sur les états à deux spins a déjà été résolu dans le premier chapitre. Résoudre ce problème n'est pas un exercice sans intérêt puisque le "modèle" de deux spins est le point de départ des calculs de dimérisation forte qui permettent d'approcher certaines propriétés de systèmes quantiques. Le hamiltonien en champ magnétique externe  $\vec{H}$  est soumis de plus à un champ magnétique dépendant du temps  $\vec{h}(t)$  :

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) - g\mu_B \vec{H} \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) - g\mu_B \vec{h}(t) \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \quad (2.77)$$

En l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, l'état fondamental est un état singulet et l'état excité est un état triplet dont la dégénérescence est levée par le champ magnétique. La présence de faibles anisotropies lève légèrement la dégénérescence en champ magnétique nul de l'état triplet (figure (2.1)). Ainsi, expérimentalement, il est possible d'observer un état triplet qui semble dégénéré à la précision de l'expérience, tout en observant aussi des transitions optiques, pourtant interdites si le système était parfaitement isotrope.

Dans cette partie, nous allons calculer l'intensité de ces transitions optiques en fonction de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et d'un champ magnétique externe successivement parallèle et perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya.

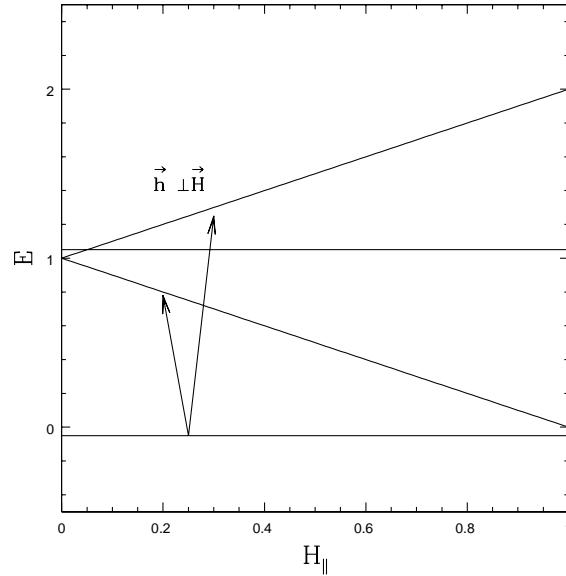


FIG. 2.1 – Niveaux d'énergie de deux spins soumis à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et à un champ magnétique  $\vec{H} \parallel \vec{D}$ . L'intensité des transitions induites par l'opérateur dipolaire magnétique est indépendante de la norme du champ magnétique. Les transitions autorisées sont indiquées par des flèches.

Lorsque le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, le système possède la symétrie par rotation autour de la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya et  $S^z$  est toujours un bon nombre quantique. Les valeurs propres et vecteurs propres ont été calculées dans le premier chapitre (1.3.1). Il est alors aisé d'appliquer l'opérateur de spin total  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$  sur le fondamental, donné par l'équation (1.70). Le résultat s'écrit :

$$I_0^z = |\langle \Psi^0 | S_1^z + S_2^z | \Psi_0 \rangle|^2 = 0 \quad (2.78)$$

$$I_{\pm}^{x,y} = |\langle \Psi^{\pm} | S_1^{x,y} + S_2^{x,y} | \Psi_0 \rangle|^2 = \frac{1}{8} \left( \frac{D}{J} \right)^2 \quad (2.79)$$

L'intensité du mode  $S^z = 0$  ( $|\Psi^0\rangle$ ) est nulle, car  $|\Psi_0\rangle$  est un état propre de  $S_1^z + S_2^z$  à cause de la symétrie par rotation autour de l'axe  $z$ . Les deux autres modes  $S^z = \pm 1$  ( $|\Psi^{\pm}\rangle$ ) ont une intensité non-nulle donnée par la seconde ligne. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya mélange les états de  $S_{tot} = 0$  et  $S_{tot} = 1$  permettant ainsi une transition de l'état fondamental au premier état excité. Toutes ces intensités sont indépendantes de la norme du champ magnétique  $H$ , parce que les états propres eux-mêmes n'en dépendent pas.

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, le hamiltonien s'écrit dans la base des  $\Phi_i$ , états propres pour  $\vec{H} = 0$  :

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.80)$$

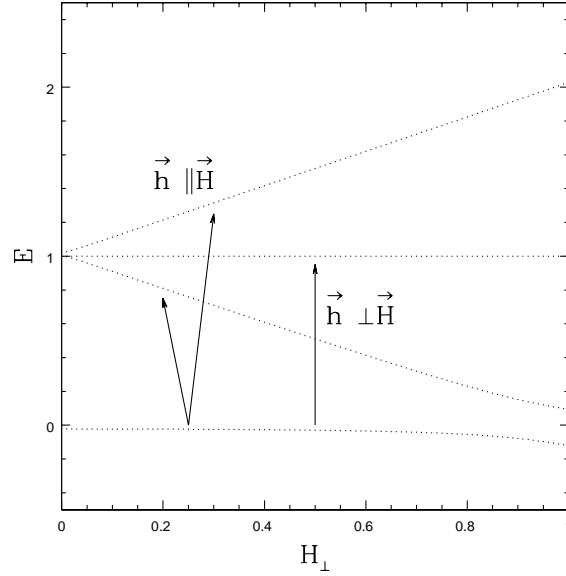


FIG. 2.2 – Niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique externe. La graduation de l'axe des abscisses est proportionnelle au champ magnétique  $g\mu_B H$  en unité de  $J$ . Dans cette figure,  $D$  est choisi assez grand pour mettre en relief les deux effets principaux : levée de dégénérescence en champ magnétique nul due à la brisure de symétrie par rotation et anticroisement des états  $\Psi^{-1}$  et  $\Phi_0$  pour  $g\mu_B H \sim J$  dû au couplage de ces deux états par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\theta} |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.81)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (2.82)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \quad (2.83)$$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & 0 & i\theta gH/2 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & (1 + i\theta/2)gH & 0 \\ -i\theta gH/2 & (1 - i\theta/2)gH & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

Les notations sont :  $\epsilon_0 = -\frac{D^2}{4J}$ ,  $\epsilon_1 = J + \frac{D^2}{4J}$ ,  $\epsilon_2 = J$ ,  $\theta = D/J$  dans la limite de petit  $D/J$ . Nous avons trouvé les valeurs propres et fonctions propres de cette matrice en fonction du champ magnétique (voir figure (2.2)). Les vecteurs propres sont une combinaison linéaire des états de base  $\Psi_{1,2,3,4} = \sum_n \alpha_n^{1,2,3,4} \Phi_n$ . L'état fondamental est noté  $\Psi_4$ . Nous avons calculé l'opérateur  $\vec{S}_{tot}$  dans la base des  $\Phi_n$ , puis  $I_{x,y,z}^{1,2,3} = |\sum_{nm} (\alpha_m^{1,2,3})^* S_{mn}^{x,y,z} \alpha_n^4|^2$  pour les trois états excités et pour les trois polarisations  $(x,y,z)$  du champ magnétique de l'onde (voir figure 2.3). Nous avons pris comme exemple  $J = 1$  et  $D^z = 0.1$ .

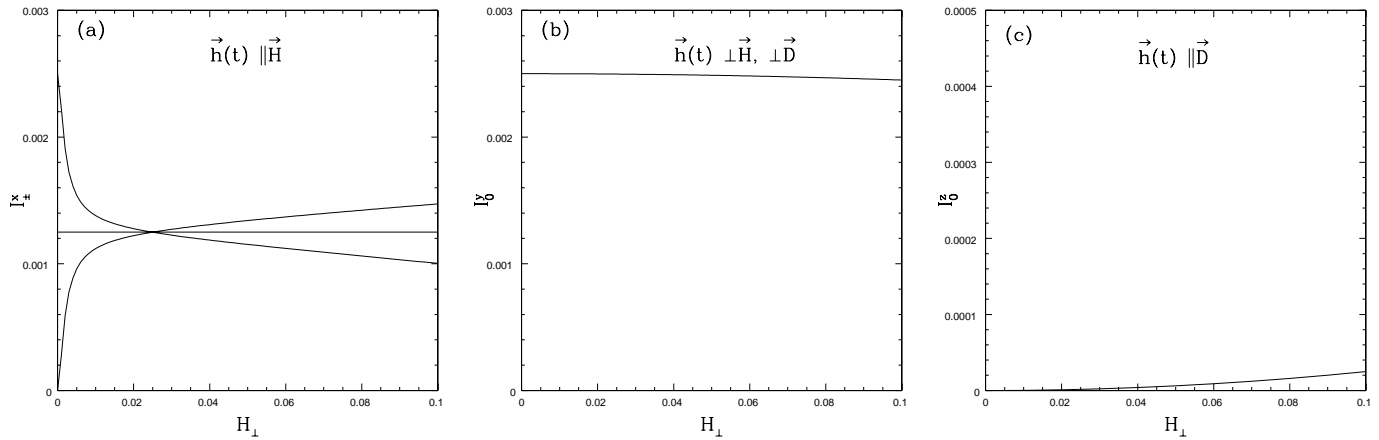


FIG. 2.3 – Intensités de l'absorption optique pour un champ magnétique externe ( $\vec{H} \parallel x$ ) perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\vec{D} \parallel z$ ). Les trois différentes polarisations du champ magnétique de l'onde sont considérées : (a)  $\vec{h}(t) \parallel x$ , la branche du milieu n'a pas d'intensité et dans la limite de champ nul, l'intensité de la ligne Zeeman supérieure s'annule. La droite horizontale représente l'intensité des mêmes modes lorsque  $\vec{H} \parallel z$  (paragraphe précédent), elle est donnée ici pour comparaison. (b)  $\vec{h}(t) \parallel y$ , la seule intensité non nulle est celle correspondant au mode Zeeman horizontal. (c)  $\vec{h}(t) \parallel z$ . Le mode Zeeman horizontal a une intensité très faible et elle est exactement nulle pour les autres modes.

Dans une expérience d'ESR, seuls les modes dont l'énergie varie avec le champ magnétique peuvent être détectés. On peut donc oublier les deux figures de droite qui concernent les intensités du mode dont l'énergie ne varie pas. Les intensités tracées sur la figure de gauche sont par contre directement mesurables. En comparaison avec le résultat pour  $\vec{H} \parallel \vec{D}$ , nous avons pour l'intensité de ces deux mêmes branches  $I = \frac{1}{8} \left(\frac{D}{J}\right)^2 = 0.00125$  (voir paragraphe précédent). Tous ces résultats sont résumés dans le tableau suivant. Le résultat pour un champ magnétique orienté selon  $y$  s'obtient par symétrie.

En résumé, lorsque le champ magnétique externe est orienté selon le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, une transition a lieu à condition d'orienter le champ magnétique de l'onde perpendiculairement à cette direction. Les branches inférieures et supérieures ont dans ce cas une même intensité qui ne varie pas avec le champ magnétique externe (ligne horizontale de la figure de gauche de (2.3)). Pour comparer avec les unités de cette figure  $\frac{1}{8} \left(\frac{D}{J}\right)^2 = 0.000125$ . Lorsque le champ magnétique est orienté perpendiculairement au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, le champ de l'onde doit être orienté parallèlement à cette direction pour observer les transitions vers les deux modes extrêmes. Les intensités sont différentes et varient avec la norme du champ magnétique externe (figure (2.3)). Par exemple, si on commence avec le champ magnétique de l'onde selon  $x$  et le champ externe selon  $z$ , on observe la même intensité pour les deux modes extrêmes. Si on fait tourner le champ magnétique externe selon  $x$ , on doit voir apparaître dans ce cas une différence d'intensité entre les deux modes. Les autres configurations ( $h(t) \parallel y$  ou  $h(t) \parallel z$ ) permettent d'observer le mode central : il ne peut être vu dans les expériences d'ESR puisque le champ magnétique permet d'accorder la fréquence du mode sur la fréquence du Laser, mais peut être observé dans les expériences qui utilisent un Laser de fréquence variable.

Tableau I : Intensités des transitions optiques vers les trois états excités en fonction du champ magnétique externe ( $\vec{H}$ ) et de la polarisation du champ magnétique de l'onde ( $\vec{h}(t)$ ).

	$H_x$	$H_y$	$H_z$
	0 ↗	0	≠ 0 →
$h_x(t)$	0	≠ 0 ↘	0
	≠ 0 ↘	0	≠ 0 →
	0	0 ↗	≠ 0 →
$h_y(t)$	≠ 0 ↘	0	0
	0	≠ 0 ↘	≠ 0 →
	0	0	0
$h_z(t)$	≠ 0 ↗	≠ 0 ↗	0
	0	0	0

Afin de comparer avec certaines expériences, il est utile de disposer de ces mêmes résultats en l'absence de polarisation de l'onde.  $k$  est le vecteur de propagation de l'onde et les champs sont dans le plan perpendiculaire à  $k$ , mais dans une direction aléatoire. Il suffit alors de moyennner les intensités.



Tableau II : Intensités des transitions optiques pour la branche du bas (a) et la branche du haut (b) dans le cas d'une onde non-polarisée de vecteur d'onde  $k$ .

(a)	$H_x$	$H_y$	$H_z$
$k_x$	0	$\neq 0 \searrow$	$\neq 0 \rightarrow$
$k_y$	$\neq 0 \searrow$	0	$\neq 0 \rightarrow$
$k_z$	$\neq 0 \searrow$	$\neq 0 \searrow$	$\neq 0 \rightarrow (2\times)$

(b)	$H_x$	$H_y$	$H_z$
$k_x$	0	$0 \nearrow$	$\neq 0 \rightarrow$
$k_y$	$0 \nearrow$	0	$\neq 0 \rightarrow$
$k_z$	$0 \nearrow$	$0 \nearrow$	$\neq 0 \rightarrow (2\times)$

Notons que dans le premier tableau, l'annulation des intensités lorsque  $\vec{H} \parallel x$  est la conséquence d'une symétrie particulière. En effet, considérons une rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $x$  et un échange des deux spins. Cette transformation d'opérateur  $U$  est une symétrie du hamiltonien. Chaque état a une parité particulière dans cette transformation :

$$U\Phi_n = \eta_n \Phi_n \quad (2.85)$$

L'état fondamental est un mélange des états  $\Phi_{1,2,3}$  qui ont une parité  $\eta_n = +1$ ,  $\Phi_4$  est l'état propre dont l'énergie ne varie pas avec le champ et a une parité  $\eta_4 = -1$ . L'opérateur  $S_1^x + S_2^x$  a une parité  $+$ . Par conséquent,  $\langle \Phi_4 | S_1^x + S_2^x | \Phi_0 \rangle = -\langle \Phi_4 | S_1^x + S_2^x | \Phi_0 \rangle = 0$ . Pour les mêmes raisons,  $\langle \Phi_{1,2,3} | S_1^{y,z} + S_2^{y,z} | \Phi_0 \rangle = 0$ .

Pour  $\vec{H} \parallel z$  et  $\vec{h}(t) \parallel x, y$ , la branche du milieu  $S^z = 0$  a une intensité nulle. Cela provient simplement du fait que  $S^{+,-}$  change obligatoirement le nombre quantique  $S^z$  d'une unité. Pour  $\vec{h}(t) \parallel z$ , les transitions sont interdites car  $S_{tot}^z$  est un opérateur propre.

### Règles de symétrie

Certains des résultats obtenus ci-dessus à l'aide du modèle à deux spins sont en réalité beaucoup plus généraux. Considérons en effet un système qui possède un gap séparant un état excité triplet de l'état fondamental et étudions l'effet d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur la transition optique. Dans la mesure où l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya brise la symétrie par rotation totale, le nombre quantique  $S_{tot}^z$  n'est pas un bon nombre quantique. Par conséquent, la règle de sélection (2.76) est brisée et les transitions optiques entre les états dits singulet et triplet en l'absence d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya peuvent avoir lieu. Si les vecteurs de Dzyaloshinski-Moriya sont tous orientés selon une direction  $z$ , alors  $S_{tot}^z$  est toujours un bon nombre quantique et les états peuvent être labellés par  $S_{tot}^z$ . Notons alors que l'état  $S_{tot}^z = 0$  n'est plus dégénéré avec les états  $S_{tot}^z = \pm 1$ , du fait, précisément, de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Cet état  $S^z = 0$  a une intensité nulle en champ magnétique nul : pour une polarisation du champ magnétique de l'onde  $x$  ou  $y$ , l'opérateur de la transition  $\sum_i S_i^\pm$  change forcément la valeur propre  $S_{tot}^z$  d'une unité. Par conséquent, l'état  $S_{tot}^z = 0$  ne peut être vu pour ces deux polarisations. En outre, pour une polarisation  $z$ , il vient :

$$I^z = |\langle \Psi, S_{tot}^z = 0 | \sum_i S_i^z | \Psi_0, S_{tot}^z = 0 \rangle|^2 = 0 \quad (2.86)$$

car  $S_{tot}^z$  est un opérateur propre. L'intensité de la transition est donc nulle aussi pour cette polarisation. En conclusion, une transition vers l'état  $S_{tot}^z = 0$  où  $z$  est la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est interdite quelle que soit la polarisation du champ magnétique de l'onde. En revanche, si on considère une polarisation  $x, y$ , les opérateurs  $\sum_i S_i^\pm$  peuvent induire des transitions vers les deux états excités  $S_{tot}^z = \pm 1$ .

Ces résultats sont obtenus en champ magnétique nul. Or, expérimentalement, l'application d'un champ magnétique est une donnée importante à prendre en compte.

- Si le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, alors le système possède toujours la symétrie par rotation autour de  $z$  et  $S_{tot}^z$  est toujours un bon nombre quantique. Par conséquent, les conclusions précédentes restent valables car les fonctions d'ondes sont indépendantes de  $H$  à cause de la conservation de  $S_{tot}^z$ . En particulier, les intensités des deux modes  $S_{tot}^z = \pm 1$  sont indépendantes de la norme du champ magnétique et le mode  $S_{tot}^z = 0$  a une intensité nulle.

- Si le champ magnétique est perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, alors  $S_{tot}^z$  n'est plus conservé car la symétrie par rotation autour de  $z$  est brisée. Une approche perturbative peut alors être entreprise pour  $g\mu_B H \ll D$ . Pour  $H=0$ , les fonctions d'onde s'écrivent comme une somme de fonctions d'onde de nombre  $S_{tot}$  différent à cause de l'interaction anisotrope :

$$|\Psi_0\rangle = \alpha |S=0\rangle + \beta |S=1\rangle + \dots \quad E=0 \quad (2.87)$$

$$|\Psi_1^\pm\rangle = \alpha' |S=1\rangle + \beta' |S=0\rangle + \dots \quad E=\Delta \quad (2.88)$$

$$|\Psi_1^0\rangle = \alpha'' |S=1\rangle + \beta'' |S=0\rangle + \dots \quad E=\Delta + \Delta_a \quad (2.89)$$

En l'absence d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya,  $\beta = \beta' = \beta'' = 0$  et  $\Delta_a$  (le gap d'anisotropie) = 0, de telle sorte qu'on retrouve un fondamental singulet  $|\Psi_0\rangle$  et un état triplet  $|\Psi_1^m\rangle$ . L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya modifie les énergies, en particulier celle de l'état fondamental et ouvre un gap  $\Delta_a$  entre les composantes du triplet. La connaissance de ces grandeurs nécessite la résolution du problème complet. Perturbativement en  $D$ ,  $\Delta_a \sim D^2/J$ . Le but de ce paragraphe est de calculer l'intensité des transitions optiques, perturbativement, où le petit paramètre est le champ magnétique transverse  $H_\perp$ . Les fonctions d'onde perturbatives s'écrivent :

$$|\Psi_0'\rangle = |\Psi_0\rangle - \frac{H_\perp}{\Delta} \alpha' \beta \left( |\Psi_1^{+1}\rangle + |\Psi_1^{-1}\rangle \right) \quad (2.90)$$

$$|\Psi_1^{0'}\rangle = |\Psi_1^0\rangle + \frac{H_\perp}{\Delta_a} \alpha' \alpha'' \left( |\Psi_1^{+1}\rangle + |\Psi_1^{-1}\rangle \right) \quad (2.91)$$

A partir de ces fonctions d'onde, on peut donc calculer par exemple l'intensité du mode  $|\Psi_1^{0'}\rangle$  qui n'a pas d'intensité en champ nul ( $S_{tot}^z = 0$  en champ nul). La contribution principale est :

$$I^x = |\langle \Psi_1^{0'} | \sum_i S_i^x | \Psi_0' \rangle|^2 \sim \frac{H_\perp^2}{\Delta_a^2} \mathcal{O}(D^2) \quad (2.92)$$

Par conséquent, l'intensité pour  $H_{\perp} \ll D$  augmente comme  $H_{\perp}^2$  pour  $H_{\perp} \ll D$ .

Ces résultats sont obtenues en champ transverse faible. Or, expérimentalement, des champs assez forts comparés à l'ordre de grandeur typique de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sont aussi utilisés. Il est donc intéressant de calculer ces intensités en champ fort. Une collaboration avec T.Sakai [29] a permis d'obtenir ces intensités par diagonalisation exacte de petits amas. Ces calculs numériques donnent les variations des intensités en fonction d'un champ magnétique externe quelconque. Ils montrent en particulier la rapide déviation par rapport à la loi en  $H_{\perp}^2$  démontrée ci-dessus.

Dans le modèle à deux spins, ou dans les arguments de symétrie utilisés ci-dessus, il n'y a aucune référence au modèle même d'interactions de Dzyaloshinski-Moriya : la façon dont les vecteurs  $\vec{D}_{ij}$  qui caractérisent cette interaction varient d'un lien à l'autre du cristal ne semble pas jouer de rôle dans ces considérations, et les résultats semblent indépendants de ce fait. Nous montrerons, dans le chapitre 6, qu'il existe en réalité d'autres arguments de symétrie, dépendants du modèle considéré, fondés sur la variation du nombre quantique  $\Delta q$ . En particulier, dépendant de la forme des vecteurs  $\vec{D}_{ij}$ , seules certaines fréquences peuvent apparaître dans le spectre d'absorption optique. De plus, en champ fort, les intensités peuvent dépendre explicitement du modèle considéré.

## 2.2.4 Transition dipolaire électrique

La possibilité de transition dipolaire électrique entre états magnétiques a été considérée dans la théorie de Fleury-Loudon [30]. Dans cette théorie, le système est excité, via le couplage avec le champ électrique, dans un état électronique virtuel, de moment angulaire  $L'$  différent de celui de l'état fondamental  $L$ . A cause du couplage spin-orbite, cela peut se traduire par une transition entre états magnétiques différents. Dans la théorie de Lorenzana-Sawatsky [31], les états intermédiaires sont des états de phonons qui ont *a priori* une énergie plus basse (et qui sont par conséquent plus effectifs). Ces derniers n'ont pas été considérés en revanche que des transitions entre états magnétiques de même spin total ( $\Delta S = 0$ ). Afin d'expliquer les transitions entre états à  $\Delta S = 1$  observées récemment, il est donc nécessaire de généraliser cette théorie. Pour cela, nous considérons le hamiltonien général :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{magnétique} + \mathcal{H}_{phonons} + \mathcal{H}_{spins-phonons} - \sum_i g\mu_B \vec{h}(t) \cdot \vec{S}_i - \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E}(t) \quad (2.93)$$

$$\mathcal{H}_{magnétique} = \mathcal{H}[\vec{S}_i] \quad (2.94)$$

$$\mathcal{H}_{phonons} = \sum_{id} \frac{\vec{P}_{id}^2}{2M_d} + \frac{1}{2} M_d \omega_d^2 \vec{u}_{id}^2 = \sum_{qs} \hbar \Omega_{qs} (a_{qs}^{\dagger} a_{qs} + \frac{1}{2}) \quad (2.95)$$

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \mathcal{H}[\vec{S}_i, \vec{u}_j] \quad (2.96)$$

Les trois termes ci-dessus mettent en jeu les degrés de liberté de spins  $\mathcal{H}_{magnétique}$ , de réseau  $\mathcal{H}_{phonons}$  et le couplage entre ces deux  $\mathcal{H}_{spins-phonons}$ . L'opérateur  $a_{qs}^{\dagger}$  est l'opérateur

de création d'un phonon  $s$  d'impulsion  $q$ . Dans l'expression (2.93), les deux termes de droite sont les termes de couplage entre le solide et l'onde :  $h(t)$  est le champ magnétique de l'onde et  $E(t)$  son champ électrique. L'indice  $d$  repère les ions de charge  $q_d$  appartenant à la maille élémentaire  $i$ , et de vecteur position  $\vec{u}_{id}$ .

La règle d'or de Fermi donne alors la probabilité de transition par unité de temps entre l'état fondamental  $|\Psi_0\rangle$  et un état excité  $|\Psi_f\rangle$  :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \sum_i g \mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i + \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{f0}) \quad (2.97)$$

Si  $\mathcal{H}_{spin-phonon} = 0$ , les états de spins et de phonons sont découplés. Le champ électrique, qui agit sur les positions des atomes, ne peut induire alors de transition entre deux états magnétiques différents et *vice-versa*, le champ magnétique ne peut induire de transition entre deux états de phonons différents. Rappelons ici le résultat de l'absorption de lumière par création d'un phonon optique, il suffit dans ce cas de calculer  $|\langle q=0, s:1 | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} | 0 \rangle|^2$ . En écrivant :

$$\vec{u}_{id} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{qs} e^{iqR_i} \vec{\lambda}_{qds} (a_{qs}^\dagger + a_{-qs}) \quad (2.98)$$

Le résultat s'exprime simplement sous la forme :

$$\mathcal{P}_{phonon} \sim \sum_s |\vec{D}_s \cdot \vec{E}|^2 \delta(\omega - \Omega_{q=0,s}) \quad (2.99)$$

où la somme est effectuée sur les différents modes de phonons.  $\vec{D}_s = \sum_d q_d \vec{\lambda}_{q=0,ds}$  est l'amplitude du dipôle électrique instantané de la maille élémentaire créé par un mode de phonon  $s$ ;  $\lambda_{q=0,ds}$  est l'amplitude du déplacement de l'ion  $d$  sous l'effet du phonon  $s$ . L'étude de l'intensité de l'absorption et surtout de ses règles de sélection en fonction de l'orientation du champ électrique permet d'apporter des informations sur la nature du phonon (énergie et vecteur de polarisation). Peut-on étudier de même les modes magnétiques?

Dans le cas général où  $\mathcal{H}_{spin-phonon}$  est non-nul, des transitions dipolaires électriques entre états principalement magnétiques peuvent avoir lieu. Si le hamiltonien total est restreint de plus à un modèle isotrope, la règle de sélection est simple. Le second terme de (2.97) implique l'opérateur dipolaire électrique qui n'agit pas sur les variables de spins, il est donc isotrope dans l'espace des spins ( $[\sum_{id} q_d \vec{u}_{id}, S_{tot}^2] = 0$ ). La règle de sélection s'écrit alors :

$$\Delta S = 0 \quad \Delta S^z = 0 \quad (\text{transition dipolaire électrique}) \quad (2.100)$$

Par conséquent, le modèle isotrope (dans l'espace des spins) le plus général interdit les transitions dipolaires entre des états qui diffèrent par le spin total  $S_{tot}$ . En particulier, les transitions vers des excitations de type magnon  $\Delta S_{tot} = 1$  ne peuvent avoir lieu. En présence d'anisotropie de spins (induites par le couplage spin-orbite),  $S_{tot}$  n'est plus un bon nombre quantique et de telles règles de sélection n'ont plus lieu d'exister.

Dans le chapitre 6, nous développerons la théorie de Fleury-Loudon de transition assistée par les phonons en prenant en compte le couplage spin-orbite. De ce fait, des transitions dipolaires électriques entres états principalement singulet et triplet seront autorisées. Cette explication est une explication concurrente de la transition dipolaire magnétique : il est donc important d'avoir une idée d'ordre de grandeur de l'absorption dans les deux cas.

### Ecriture de l'intensité en termes des fonctions de corrélation

La probabilité de transition d'un état initial à un état final indéterminé *a priori* peut s'écrire en termes de fonctions de corrélation en sommant l'expression (2.97) sur les états finaux et en exprimant la fonction  $\delta$  comme une intégrale. Il vient par conséquent :

$$I(\omega) = \sum_{\alpha\beta} H^\alpha H^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle M^\alpha(t) M^\beta(0) \rangle \quad (2.101)$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} E^\alpha E^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle D^\alpha(t) D^\beta(0) \rangle \quad (2.102)$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} H^\alpha E^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle M^\alpha(t) D^\beta(0) \rangle \quad (2.103)$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} E^\alpha H^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle D^\alpha(t) M^\beta(0) \rangle \quad (2.104)$$

où  $M^\alpha(t) = \sum_i S_i^\alpha(t)$  est l'opérateur aimantation, et  $D^\alpha(t) = \sum_{id} q_d u_{id}^\alpha(t)$  est l'opérateur dipolaire électrique.

L'absorption optique dans l'approximation dipolaire s'écrit donc généralement à l'aide des fonctions de corrélation aimantation-aimantation, dipôle électrique-dipôle électrique et aimantation-dipôle électrique. Ces dernières ne seront pas considérées dans le chapitre 6, car leur intensité est *a priori* intermédiaire à celle des deux autres.

### Résumé des résultats de ce chapitre

Dans la première partie, nous avons essayé de présenter quelles étaient les différentes fonctions de corrélation accessibles dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons. Les équations de la diffusion inélastique de neutrons sont bien sûr connues depuis les années soixantes, en particulier par les travaux de M.Blume qui traitait des effets de polarisation. En revanche, la discussion des symétries des fonctions de corrélations mixtes semble constituer un nouveau point que S.Maleyev (dans son étude de l'effet de rotation) n'avait pas étudié en détail, même s'il avait conclu justement qu'une interaction caractérisée par un vecteur axial devait être nécessaire pour avoir un tel effet.

Dans la seconde partie, le calcul de l'absorption optique induite par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans un système avec un gap constitue un calcul original. Le modèle à deux spins s'est avéré très utile pour élaborer les règles de symétrie générales concernant l'orientation relative du champ magnétique de l'onde, du champ magnétique externe et du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Ceci fournit des règles de sélection simples, indépendantes du modèle d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, qui peuvent être utilisées pour analyser les résultats d'absorption optique. Néanmoins, d'autres règles de sélection, dépendant du modèle particulier, seront données dans les chapitres 6 et 7. Nous avons émis de plus l'hypothèse que des transitions dipolaires électriques pourraient aussi être considérées comme un mécanisme possible des transitions optiques observées; le chapitre 6 présentera un développement de ce mécanisme.

# Chapitre 3

## Anisotropie dans $\text{CuGeO}_3$

### 3.1 Histoire du hamiltonien isotrope

Le composé  $\text{CuGeO}_3$  est considéré comme l'unique exemple d'un matériau inorganique subissant une transition de phase de type Spin-Peierls. Hase, Terasaki et Uchinokura [32] ont découvert une anomalie dans les mesures de susceptibilité magnétique en deçà de la température  $T = 14\text{K}$  et ont suggéré que la transition Spin-Peierls, observée par ailleurs dans des composés organiques, était une explication possible.

Les études de cristallographie avaient indiqué que ce matériau était constitué de chaînes d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  de configuration électronique  $3d^9$  ( $S=1/2$ ) bien séparées en distance par des ligands [33], formant ainsi le prototype d'un composé de spins  $1/2$  quasi-unidimensionnel (la structure cristallographique est donnée sur la figure (3.11)). De ce fait, la motivation initiale du travail de Hase *et al.* était de comparer le comportement quasi-unidimensionnel de ce composé avec celui quasi-bidimensionnel des plans  $\text{CuO}_2$  des oxydes de cuivre supraconducteurs, afin de mieux comprendre, en particulier, le rôle de la dimension dans l'apparition des propriétés de supraconductivité.

L'observation de la susceptibilité magnétique de  $\text{CuGeO}_3$  et sa décroissance rapide en deçà de  $14\text{K}$  (figure (3.1)) a été interprétée comme une transition de phase. La décroissance et le comportement exponentiel à basse température est apparemment la signature de l'existence d'un gap dans le spectre des excitations de spins dans la phase basse température. Il est alors naturel de se demander quelles sont les différentes possibilités de transition de phase dans les systèmes unidimensionnels de spins  $1/2$  conduisant à une phase à basse température qui possède un gap dans le spectre des excitations de spins? Un système unidimensionnel de spins présente en effet une instabilité de type Spin-Peierls, analogue pour un système de spins à la transition de Peierls vers une onde de densité de charge dans un conducteur unidimensionnel. Cette transition s'accompagne de distorsions du réseau et donne naissance à basse température à une phase dimérisée avec un gap de spins. De telles transitions avaient été observées dans de nombreux composés organiques présentant une structure unidimensionnelle comme TTF-CuBDT [34], TTF-AuBDT [35], MEM-(TCNQ)<sub>2</sub> [36]. Le diagramme de phase a d'ailleurs été établi en fonction de la température et du

champ magnétique, conduisant à une analogie frappante avec celui des composés organiques.

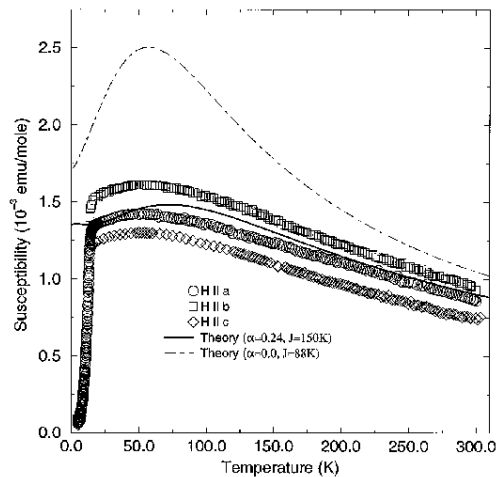


FIG. 3.1 – Susceptibilité magnétique du composé  $\text{CuGeO}_3$  en fonction de la température et pour les trois directions du champ magnétique, d'après [32]. La théorie provient de Castilla et al. [55].

### 3.1.1 Présentation des résultats expérimentaux

#### Distorsions structurales à la transition

Une transition de phase de type Spin-Peierls implique des distorsions de la structure cristallographique qui permettent un gain d'énergie magnétique. Pour tester cette hypothèse, des mesures de rayons-x combinées avec des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées. Elles ont effectivement démontré l'existence de distorsions cristallines apparaissant à la température de transition [37, 38]. Après une première controverse sur la présence ou non de certains pics de Bragg d'origine structurale [39, 40, 37], la structure cristallographique de la phase à basse température semble bien établie. Elle présente une faible dimérisation des ions de cuivre le long de l'axe  $c$  associée à des déplacements non moins importants des autres atomes [41, 42] (voir figure (3.2)). L'ordre de grandeur des déplacements atomiques reste cependant extrêmement faible  $\delta L \approx 0.01\text{\AA}$  [42, 43]. En particulier, ils sont plus faibles que les distorsions instantanées dues aux phonons de plus basse énergie  $\lambda \approx \sqrt{\hbar/M\Omega} \approx 0.06\text{\AA}$  [42].

Plus récemment, d'autres travaux ont mis en doute ces résultats concernant la structure cristallographique [44, 45]. Dans la mesure où cette nouvelle controverse est en relation étroite avec l'existence de l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya, ces résultats seront plus largement discutés dans un paragraphe suivant. Mentionnons néanmoins le fait que ces distorsions supplémentaires n'ont pas été confirmées par des mesures plus récentes [46]. Le schéma suivant des distorsions semble donc correct.



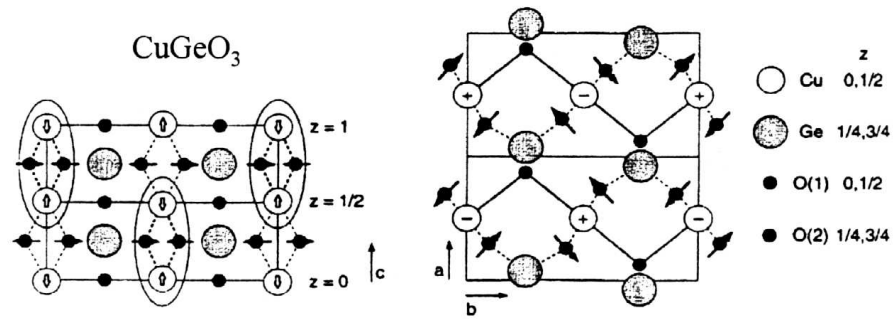


FIG. 3.2 – Distorsions du cristal de  $\text{CuGeO}_3$  dans la phase de basse température ; d'après [41, 42]. Sur la figure de gauche, les chaînes sont dans la direction  $c$ . Les flèches indiquent les déplacements des atomes : la dimérisation des atomes de cuivre est apparente, ainsi que le mouvement des atomes d'oxygènes.

### Magnétisme dans la phase basse température

La transition de phase observée dans  $\text{CuGeO}_3$  n'est pas liée à une mise en ordre magnétique des spins, comme il a été démontré par les expériences de diffraction de neutrons [43], dans lesquelles aucun pic de Bragg d'origine magnétique n'a pu être trouvé. Le magnétisme de la phase basse température est donc désordonné.

Des expériences de diffusion inélastique de neutrons ont sondé le spectre des excitations de spins de  $\text{CuGeO}_3$  à très basse température [47, 43] (voir figure (3.3)). Elles ont fourni une mesure directe du gap d'énergie séparant l'état fondamental du premier état excité pour un vecteur  $q = (0, 0, \pi)$  orienté dans la direction  $c$  :  $\Delta = 2.1\text{meV}$ . Il est apparu de plus que la dispersion de ce premier état excité dépend fortement de la direction de propagation : l'excitation propage dans la direction  $c$  avec une grande dispersion. Dans la direction  $b$ , la dispersion est plus faible, mais tout de même mesurable et elle est extrêmement faible dans la direction  $a$ . Avec une description classique d'ondes de spins des dispersions, ces auteurs ont donné une estimation des couplages magnétiques :  $J_c \approx 10\text{meV}$ ,  $J_b \approx 0.1J_c$  et  $J_a \approx 0.01J_c$ . Contrairement aux autres composés organiques de type Spin-Peierls et à certains composés inorganiques comme NENP ou  $\text{CsNiCl}_3$ , ces mesures nous apprennent que  $\text{CuGeO}_3$  possède un couplage important entre chaînes, faisant de ce composé un mauvais système unidimensionnel [47, 43, 48].

En appliquant un champ magnétique sur le composé, la levée de dégénérescence de cette excitation en trois modes d'énergie  $E(S^z = 0)$ ,  $E \pm g\mu_B H (S^z = \pm 1)$  a démontré son caractère triplet ( $S = 1$ ) [43]. La dégénérescence en champ nul du triplet d'excitation est pertinent à la question des *anisotropies* : en présence d'anisotropie de spins, la symétrie par rotation totale est brisée et les composantes  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  du triplet  $S = 1$  doivent avoir une énergie légèrement différente en champ magnétique nul. Aucune différence entre les trois énergies extrapolées en champ nul n'est apparu dans les mesures de diffusion de neutrons [43]. Les expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont une meilleure résolution en énergie. Dans ces expériences, un champ magnétique externe dans la

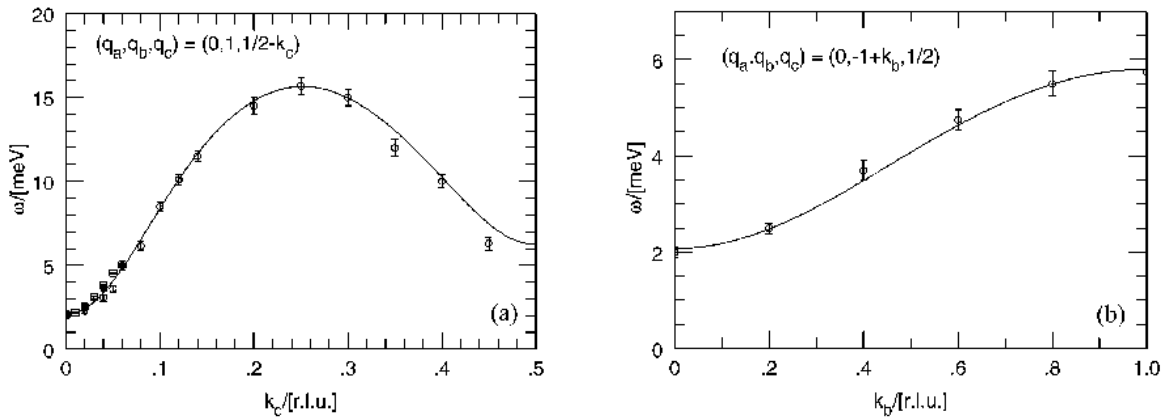


FIG. 3.3 – Dispersion de l'état excité triplet mesurée par diffusion inélastique de neutrons. Il existe un gap pour toutes les valeurs de  $k$ , d'après [43].

direction  $z$  lève de même la dégénérescence du triplet. L'onde électromagnétique appliquée, dont le champ magnétique variable est perpendiculaire au champ magnétique externe, permet alors d'induire des transitions entre les composantes  $S^z = \pm 1$  et  $S^z = 0$  du triplet. La fréquence de l'onde électromagnétique est fixe et le champ magnétique externe - paramètre très précisément réglable - permet d'accorder la fréquence de l'état et la fréquence de l'onde, autorisant alors la transition. Néanmoins, les expériences se font à température non-nulle afin que ces états séparés du fondamental par un gap puissent être thermiquement peuplés. T.Brill *et al.* ont observés par des mesures de ce type une unique fréquence d'absorption, avec une bonne résolution [49]. Cela suggère que les différences d'énergie entre les composantes  $S^z = +1$  et  $S^z = 0$  d'une part et les composantes  $S^z = -1$  et  $S^z = 0$  d'autre part sont égales. Par conséquent, l'extrapolation en champ magnétique nul semble indiquer un état triplet précisément dégénéré : les *anisotropies de spins* doivent être par conséquent suffisamment faibles pour rester en accord avec ce résultat expérimental.

### Question de phonon “mou”

Toutes ces expériences semblent montrer que la transition est effectivement une transition de type Spin-Peierls : distorsions structurales associées à la formation d'une phase magnétique avec un gap qui sépare l'état fondamental singulet d'un premier état excité triplet. Pourtant, la théorie de Cross et Fisher de la transition Spin-Peierls [50] prévoit qu'il existe un mode de phonon dont l'énergie s'annule à la transition. La structure de haute température devient alors instable et une transition vers une autre phase structurale a lieu. L'annulation de l'énergie du phonon est due à sa renormalisation sous l'effet du couplage avec les degrés de liberté magnétiques, soulignant l'importance des fluctuations magnétiques dans ce type de transition. La recherche de ce phonon qui devient “mou” à la transition a fait l'objet de nombreuses expériences. Pourtant, encore récemment [48, 40, 51], aucun phonon “mou” n'a été détecté.

### 3.1.2 Modèle magnétique isotrope

A partir de ces résultats expérimentaux, des modèles théoriques de spins ont été proposés pour expliquer le magnétisme de ce composé. La plupart d'entre eux sont fondés sur l'approximation unidimensionnelle et expliquent de nombreux résultats expérimentaux. Pourtant, l'importance de la dimension transverse est apparue dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons, dans lesquelles la dispersion de l'excitation triplet dans la direction transverse a été remarquée [47, 43]. Seulement récemment, la prise en compte du couplage entre chaînes a permis de corriger quantitativement les paramètres [52]. Néanmoins, avant de comprendre réellement la nécessité de prendre en compte l'aspect bidimensionnel, il est nécessaire de présenter le modèle unidimensionnel, puis d'exposer les réussites de cette approche avant d'arriver à ses insuffisances.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique au dessus de la température de transition ne semble pas s'accorder avec la courbe de la susceptibilité d'un modèle unidimensionnel de Heisenberg calculée par Bonner et Fischer [54] (figure (3.1)). Dans le cadre d'un modèle unidimensionnel, G.Castilla, S.Chakraverty et V.J.Emery ont montré qu'un couplage frustrant entre seconds plus proches voisins permettait de nettement mieux reproduire la courbe de la susceptibilité magnétique [55]. Le hamiltonien unidimensionnel pour la phase haute température considéré s'écrit en présence d'un couplage entre seconds plus proches voisins :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_c \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \alpha J_c \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (3.1)$$

L'effet d'un couplage  $\alpha = 0.24$  sur la susceptibilité magnétique a été calculé à partir de la diagonalisation exacte du hamiltonien ci-dessus défini sur un amas de 16 spins [55]. Le résultat est donné sur la figure (3.1). Leur analyse est néanmoins restreinte aux valeurs  $\alpha \leq 0.24$  pour lesquelles le modèle (3.1) n'a pas de gap (voir après). Pour des valeurs supérieures de  $\alpha_c$ , le modèle possède un gap en l'absence même de couplage avec le réseau. K. Fabricius *et al.* arrivait même à reproduire parfaitement la susceptibilité avec une valeur supérieur du paramètre  $\alpha$  [56], assez analogue à celui de Riera et Dobry [57]. Pour cette raison, le hamiltonien (3.1) est considéré comme un bon modèle de la phase haute-température.

Dans la phase basse-température, les distorsions de réseau rapprochent et éloignent alternativement les atomes de cuivre (figure (3.2)). Ceci impliquent un échange magnétique alternativement plus fort et plus faible. Cette alternance des couplages magnétiques dans les chaînes est pris en compte dans le hamiltonien de la phase basse température :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_c [1 + \delta(-1)^i] \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \alpha J_c \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (3.2)$$

Nous venons de voir que les distorsions du réseau constituent une origine physique possible de ce modèle. Nous verrons dans le paragraphe (3.1.3) que l'ordre de charge qui apparaît dans les chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  conduit aussi à un tel hamiltonien de spins. Dans le chapitre 8, nous verrons que ce modèle peut être induit de même par un ordre de charge pour la

phase basse-température de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Il est donc important de connaître les propriétés du modèle unidimensionnel (3.2).

### Diagramme de phases du modèle unidimensionnel à température nulle

Dans cette partie, nous résumons les résultats concernant le modèle unidimensionnel de spins 1/2 qui présente à la fois un échange alterné et un échange frustré entre seconds plus proches voisins :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_c [1 + \delta(-1)^i] \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \alpha J_c \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \quad (3.3)$$

Le diagramme de phases de ce modèle à température nulle est représenté sur la figure (3.4).

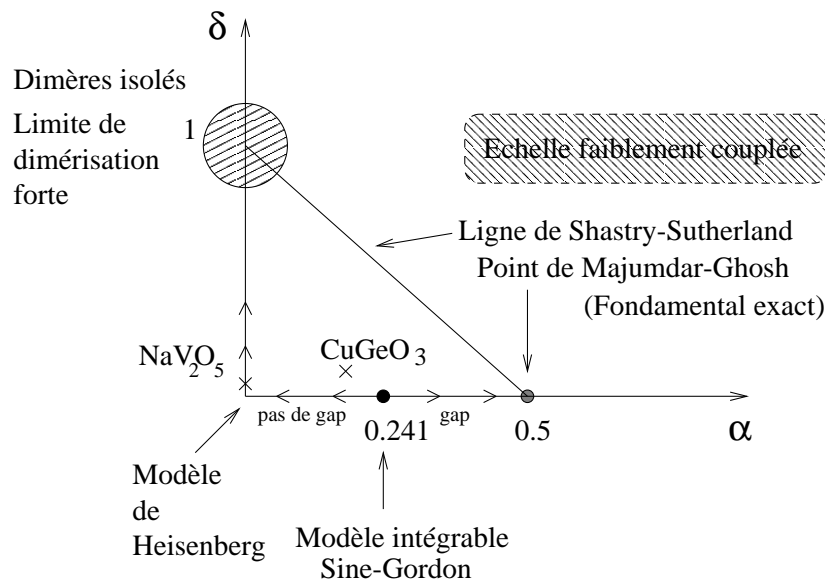


FIG. 3.4 – Diagramme de phases à température nulle du modèle unidimensionnel  $(\delta, \alpha)$ . Cas particuliers d'une chaîne alternée ( $\alpha = 0$ ) et d'une chaîne frustrée ( $\delta = 0$ ).

Avant de considérer les résultats du problème complet ( $\alpha \neq 0, \delta \neq 0$ ), nous résumons le cas particulier d'une chaîne alternée non frustrée ( $\alpha = 0$ ) et le cas d'une chaîne uniforme frustrée ( $\delta = 0$ ).

#### Chaînes alternées ( $\alpha = 0$ )

##### *Transition de phase à basse température*

Le couplage alterné  $(-1)^i \delta$  n'est pas une propriété intrinsèque due à la structure (comme, par exemple, l'interaction  $\alpha J$ ) mais est généré dans la transition de phase qui brise spontanément la symétrie par translation. Comment cette transition est-elle expliquée ? E.Pytte

[58] a considéré le hamiltonien de Heisenberg (qui est le hamiltonien de la phase haute-température) et a utilisé la transformation de Jordan-Wigner pour le transformer en un hamiltonien de fermions sans spin :

$$\mathcal{H} = J_c \sum_i \left[ -\frac{1}{2}(c_i^\dagger c_{i+1} + h.c.) + \left(\frac{1}{2} - n_i\right)\left(\frac{1}{2} - n_{i+1}\right) \right] \quad (3.4)$$

Cette transformation génère un terme d'interaction entre les fermions  $(\frac{1}{2} - n_i)(\frac{1}{2} - n_{i+1})$  qui complique notablement le problème. E.Pytte a traité l'interaction par une procédure de champ moyen  $n_i n_{i+1} \rightarrow n_i \langle n_{i+1} \rangle + \langle n_i \rangle n_{i+1}$  qui permet d'obtenir un modèle unidimensionnel de fermions sans interaction. Ce système est alors sujet à l'instabilité de Peierls [59] qui se traduit par une divergence de la susceptibilité à  $q = 2k_F$ . Pour le modèle de spins, cela prend la forme d'une dimérisation des voisins les plus proches sous l'effet d'un couplage spin-phonon infinitésimal. Ce calcul champ moyen prédit donc une transition de phase vers une phase dimérisée. Cependant, le champ moyen n'est pas valide en  $d = 1$ , puisqu'il prévoit par exemple pour le modèle d'Ising unidimensionnel l'existence d'une transition de phase, contrairement au résultat exact. Pour remédier à ce problème, Cross et Fisher [50] ont utilisé les techniques de bosonisation pour calculer exactement la susceptibilité à quatre spins, du moins dans l'approximation du continu. Suivant Luther et Peschel [60], ils ont linéarisé la relation de dispersion autour du niveau de Fermi pour transformer le modèle de fermions en interaction en un modèle de Luttinger-Tomonaga défini dans le continu [59, 61], ce qui leur a permis de mener ce calcul à son terme et de montrer qu'une telle transition devait bien avoir lieu. Le couplage spin-phonon conduit donc à une transition de type spin-Peierls dans un modèle unidimensionnel.

#### *Propriétés à température nulle*

Contrairement au modèle de Heisenberg ( $\delta = 0, \alpha = 0$ ), le modèle de chaîne alternée possède un gap pour une valeur infinitésimale de  $\delta$ . L'énergie de l'état fondamental du modèle (3.3) a été calculée par Cross et Fisher en fonction de  $\delta$  [50]. En général, il existe des corrections logarithmiques à cette expression. Pour  $\alpha = \alpha_c$ , l'énergie du fondamental peut être obtenue dans la limite du continu sans correction logarithmique :

$$E_0(\delta) - E_0(0) \sim -\delta^{4/3} \quad (3.5)$$

Ce résultat est en accord avec les calculs numériques de DMRG sur réseau [68], laissant entendre que l'approximation du continu est correcte. Corrélativement, le gap séparant l'état fondamental singulet du premier état excité triplet dans le spectre des excitations de spins s'ouvrent avec une puissance  $\delta^{2/3}$ . Ceci explique le gap observé dans  $\text{CuGeO}_3$ . Pour une valeur nulle de  $\alpha$ , il existe en réalité des corrections logarithmiques données par  $\delta^{2/3}/\sqrt{|\ln \delta|}$  [62]. Par ailleurs, les corrélations de l'état fondamental décroissent exponentiellement vite avec une longueur de corrélation exactement donnée par l'inverse du gap  $\xi = 1/\Delta$  :

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle \sim \exp(-|i - j|/\xi) \quad (3.6)$$

La phase est donc désordonnée. La dispersion de l'excitation triplet peut être calculée par diagonalisation exacte (numérique) ou perturbativement en partant de la limite de dimérisation forte (voir paragraphe (3.1.3)). L'excitation triplet est séparée du continuum d'excitations qui apparaît à plus haute énergie par un autre gap d'énergie (voir figure (c) de (3.5)).

Notons que l'on comprend la transition Spin-Peierls à partir de l'expression ci-dessus de l'énergie du fondamental. Le gain d'énergie magnétique  $-\delta^{4/3}$  est supérieur à la perte d'énergie élastique  $\delta^2$  due à la déformation du réseau.

### Chaînes frustrées ( $\delta = 0$ )

En l'absence même de dimérisation, les fluctuations quantiques peuvent ouvrir un gap pour une valeur de la frustration supérieure à une valeur critique.

Par exemple, pour le point de Majumdar-Gosh ( $\alpha = 0.5$ ), le fondamental est exactement un produit de singulet de deux spins [117], ce qui se traduit par un ordre spontané dans la fonction de corrélation non-locale à quatre spins (fait qui n'est pas en contradiction avec le théorème de Mermin-Wagner) [66]. Les corrélations à deux spins dans l'état fondamental sont par contre limitées à la taille d'un dimère. Ils ont construit de plus un état variationnel pour le premier état excité qui possède un gap et qui s'apparente à un mode *breather* entre les deux états fondamentaux possibles.

Par un calcul de théorie des champs, Haldane et Jullien ont montré qu'il existait une transition de phase entre une phase sans gap  $\alpha \leq \alpha_c$  et une phase avec gap  $\alpha \geq \alpha_c$  [63, 64], qui correspond à cette brisure de symétrie par translation.

La valeur du paramètre qui sépare les deux phases a été calculée numériquement :  $\alpha_{crit} = 0.2411 \pm 0.0001$  [118].

### Modèle général

Le modèle général ( $\delta \neq 0, \alpha \neq 0$ ) a été étudié pour la première fois par Shastry et Sutherland [66]. Pour la ligne  $\delta = 1 - 2\alpha$ , le fondamental est exactement un produit de singulets sur les liens forts. L'argument est tout à fait similaire à celui de Majumdar-Ghosh. R.Chitra *et al.* ont étudié le diagramme de phase dans son ensemble et ont montré en particulier que la ligne de Shastry-Sutherland séparait un état désordonné commensurable d'un état désordonné incommensurable [68]. Ceci est réminiscent du problème de spins classiques qui forment une structure hélicoïdale au delà d'une valeur critique de la frustration.

Quelles sont les signatures expérimentales de la présence de la frustration ? Nous avons rappelé dans l'introduction que la frustration impliquait des déviations importantes de la susceptibilité magnétique par rapport à celle du modèle de Heisenberg calculée par Bonner et Fisher [54]. Une autre signature de la frustration a été trouvée dans les états excités. En l'absence de frustration, les états excités sont formés d'un état triplet séparé du fondamental par un gap, suivi d'un continuum d'excitations. En présence de frustration, des états liés de deux triplets (singulets et triplets) se forment à une énergie plus faible que l'énergie du

seuil du continuum (voir figures (c) et (d) de (3.5)). Cette énergie de liaison se comprend classiquement : lorsqu'on considère deux états triplets sur deux liaisons fortes voisines  $\uparrow\uparrow$  et  $\downarrow\downarrow$ , on gagne une énergie liée au couplage antiferromagnétique entre seconds voisins. Il y a par conséquent une attraction entre les triplets, qui conduit à la formation d'états liés.

Pour  $\alpha = \alpha_c$ , le modèle de Sine-Gordon continu donne exactement l'énergie de l'état lié singulet. Le rapport de l'énergie de l'état lié  $E_2$  sur l'énergie du premier triplet  $E_1$  est donné exactement dans la limite de faible dimérisation par  $E_2/E_1 = \sqrt{3}$ .

Pour une valeur quelconque de  $\alpha$ , G.Bouzerar *et al.* ont calculé numériquement ce rapport et ont montré qu'il dépendait de la frustration, mais était par contre indépendant de la dimérisation  $\delta$  dans la phase commensurable  $2\alpha + \delta \leq 1$  [53].

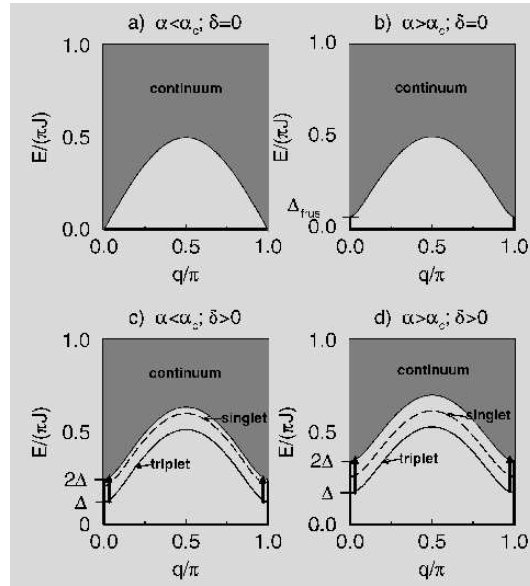


FIG. 3.5 – Spectre des états excités en fonction des paramètres du modèle. Lorsque la frustration est non-nulle, un état lié singulet se sépare du continuum.

L'état lié singulet a été trouvé dans les spectres de diffusion Raman dans  $\text{CuGeO}_3$  [70]. Le rapport expérimental est donné par  $R \approx 1.83$ , suggérant que la frustration est plus faible que la valeur critique 0.24. Nous reviendrons sur cette procédure dans la partie (4.6). Par ailleurs, Le calcul de l'intensité de l'état lié a montré que cet état devait bien apparaître dans le spectre de diffusion Raman [71].  $\text{CuGeO}_3$  est donc un composé qui présente à la fois une dimérisation  $\delta$  (qui explique le gap) et une frustration  $\alpha$  dont la signature la plus claire est l'existence de cet état lié.

La présence d'états liés de ce type semble tout à fait générale en présence d'interactions magnétiques frustrées. Si ces états liés ont effectivement des énergies plus faibles, c'est précisément parce que l'interaction frustrée pour le fondamental n'est pas frustrée pour ces états. Nous verrons dans le chapitre 7 que le composé frustré bidimensionnel  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  présente une structure des états excités assez similaire.

### Aspect bidimensionnel

Des analyses de différentes expériences sur CuGeO<sub>3</sub> fondées sur le hamiltonien unidimensionnel (3.2) conduisent à des contradictions sur la valeur des paramètres [52]. En effet, Fabricius *et al.* ont obtenu à partir de l'analyse de la susceptibilité haute et basse température les valeurs ( $J_c = 160K$ ,  $\alpha = 0.36$ ,  $\delta = 0.016$ ) [56]. G.Bouzerar *et al.* sont partis de l'analyse des énergies des différents états excités à température nulle [53]. Ayant montré que le rapport de l'énergie de l'état lié de triplets sur l'énergie du triplet ne dépendait que de la dimérisation, ils ont extrait ce paramètre des expériences de diffusion Raman [70] et de diffusion inélastique de neutrons [43] :  $R \approx 1.8$ . Cette valeur impliquerait une valeur de la frustration  $\alpha = 0.2$ , en contradiction avec les résultats obtenus à partir de l'analyse de la susceptibilité magnétique  $\alpha = 0.36$ . Comment réconcilier ces résultats ?

Récemment, G.Bouzerar, O.Legeza et T.Ziman ont montré que ces désaccords peuvent provenir de l'approximation unidimensionnelle [52]. Ils ont considéré le modèle bidimensionnel suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1D} + \mathcal{H}_t \quad (3.7)$$

$$\mathcal{H}_{1D} = \sum_{i,j} J_c (1 + \delta(-1)^{i+j}) \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+1,j} + \alpha \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+2,j} \quad (3.8)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i,j+1} \quad (3.9)$$

Remarquons que les liens forts sont décalés d'une chaîne à l'autre (terme  $(-1)^j$ ), en accord avec le schéma des distorsions de la figure (3.2). En partant de ce modèle, ils ont montré que la frustration extraite de l'analyse du modèle unidimensionnel était surestimée d'un facteur égal au rapport du couplage transverse sur le couplage principal. Ils ont extrait ce rapport de la largeur de bande de la dispersion transverse de l'excitation triplet, mesurée par diffusion inélastique de neutrons et montré finalement que l'ensemble des résultats expérimentaux s'accordait avec les paramètres suivants :

$$J_c = 146K(12.2\text{meV}), \alpha = 0.2, \delta = 0.065, J_{\perp} = 22K(1.8\text{meV}) \quad (3.10)$$

En conclusion, le hamiltonien isotrope (dans l'espace des spins) bidimensionnel ci-dessus semble bien décrire les résultats expérimentaux de susceptibilité magnétique, diffusion inélastique de neutrons et diffusion Raman. Il constitue donc un bon point de départ pour étudier les phases en fort champ magnétique ou sous pression hydrostatique (dans ce dernier cas, nous donnerons qualitativement l'évolution des paramètres dans le paragraphe (4.6)).

Dans le paragraphe suivant, nous présentons en détails la limite de dimérisation forte, dans la mesure où celle-ci fournit des fonctions d'onde approchées qui seront utiles pour calculer dans la suite différentes propriétés.



### 3.1.3 Limite de dimérisation forte

Le calcul des états et des fonctions de corrélation de spins d'une chaîne alternée est particulièrement ardu. Pour le problème sur réseau, seules les techniques de diagonalisation exacte de petits amas peuvent permettent d'obtenir à ce jour des résultats fiables. Dans le diagramme de phase du modèle unidimensionnel (3.3), il existe un point qui est en revanche très simple. C'est le point de dimérisation forte  $\delta = 1$ , pour lequel le système se réduit à une collection de dimères indépendants. Dans ce cas, il est possible d'étudier le système au voisinage de ce point par la théorie de perturbation. Le calcul consiste donc à introduire perturbativement le couplage entre les dimères. Il a été formalisé en termes d'opérateurs de bosons de coeur dur qui créent des triplets (on ne peut avoir deux triplets sur le même site) [72, 73].

Cette approximation a été employée à de maintes reprises pour décrire les excitations de spins de certains composés, et notamment les dispersions des systèmes comme  $\text{CuGeO}_3$  [67, 52],  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [150] (modèles de chaîne alternée (avec ou sans couplage frustrant)) ou encore le composé bidimensionnel  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [131]. Ces composés présentent néanmoins une difficulté particulière : pour les premiers, l'alternance est en réalité extrêmement faible, impliquant un régime de couplage fort et non de couplage faible; pour le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , la proximité avec un point critique quantique impliquent des écarts importants à la théorie perturbative.

Pour résoudre cette difficulté, des calculs de perturbation partant de la limite de dimérisation forte ont été effectué en utilisant parfois des ordres élevés [67, 131] ou en utilisant la méthode de Bogoliubov [72, 73] qui consiste à introduire aussi les états à deux quasi-particules (qui sont en l'occurrence des états triplets). Savoir dans quelle mesure ces procédures sont justifiées est une question intéressante dans la mesure où ces méthodes ont l'avantage de fournir des fonctions d'onde simples.

Dans ce paragraphe, nous rappelons le résultat du calcul de perturbation au premier ordre et montrons que celui-ci décrit parfaitement les excitations triplets dans les chaînes alternées de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  pour lequel la dimérisation est forte (dispersion et intensité de la diffusion inélastique de neutrons). Dans  $\text{CuGeO}_3$ , la dimérisation est faible et cette méthode est *a priori* plus discutable. Nous comparons donc les résultats du calcul de la dispersion et des intensités en utilisant l'approximation de dimérisation forte au premier ordre et au troisième ordre [67], l'approximation de Bogoliubov et le résultat de diagonalisation numérique exacte [52].

Pour une chaîne de spins avec des couplages alternés d'un lien à l'autre  $J$  et  $J'$  avec  $J' \ll J$  (voir figure (3.6)), il est légitime d'entreprendre une approche perturbative où le petit paramètre est le rapport  $J'/J$ .

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} \quad (3.11)$$

avec

$$\mathcal{H}^{(0)} = J \sum_i \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \quad (3.12)$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = J' \sum_i \vec{S}_{2i+1} \cdot \vec{S}_{2i+2} \quad (3.13)$$

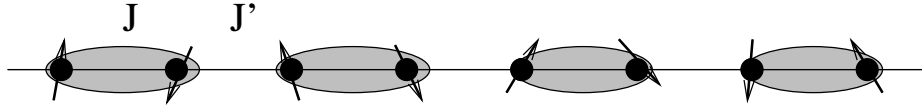


FIG. 3.6 – Modèle magnétique : chaîne de spins avec des couplages alternés  $J$  et  $J'$ . Dans la limite  $J' \ll J$ , le fondamental est approximativement un produit de singulets de deux spins sur les liens les plus forts  $J$ , représentés par les ellipses.

Dans ce cas, à l'ordre zéro ( $J' = 0$ ), le système est constitué de dimères absolument découplés des voisins. Deux spins couplés par une interaction  $J \geq 0$  ont pour état fondamental le singulet d'énergie  $-3J/4$  et pour état excité le triplet dégénéré d'énergie  $+J/4$  :

$$s_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (3.14)$$

$$t_{12}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (3.15)$$

$$t_{12}^{\pm 1} = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle, |\downarrow_1\downarrow_2\rangle \quad (3.16)$$

Pour avoir alors le fondamental de la chaîne de spins à l'ordre *zéro*, il suffit de former l'état produit des singulets sur chacun des liens pour lesquels le couplage est  $J$ .

$$\Psi_0 = \prod_p \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_{2p}\downarrow_{2p+1}\rangle - |\downarrow_{2p}\uparrow_{2p+1}\rangle) \quad (3.17)$$

L'énergie de cet état est donc  $-3NJ/4$  avec un nombre  $N$  de dimères. Le premier état excité (à l'ordre zéro), est l'état pour lequel un des dimères et un seul est dans un état triplet tandis que tous les autres restent dans des états singulets. Il existe  $3N$  états dégénérés de ce type puisqu'il est possible de former trois triplets sur n'importe lequel des  $N$  dimères.

$$\Psi_i^m = \prod_{p \neq i} s_{2p,2p+1} t_{2i,2i+1}^m \quad (3.18)$$

Un calcul de perturbation des états dégénérés où le couplage  $J'$  est introduit en perturbation va lever la dégénérescence de ces états et former une bande d'excitations. En effet, l'espace de Hilbert est restreint aux  $3N$  états dégénérés ci-dessus et la perturbation est diagonalisée dans ce sous-espace réduit :

$$H' = \langle \Psi_j^n | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_i^m \rangle \quad (3.19)$$

Il est donc nécessaire de calculer des états tels que :

$$\mathcal{H}^{(1)} | \Psi_i^m \rangle = J' \sum_p \vec{S}_{2p+1} \cdot \vec{S}_{2p+2} | \Psi_i^m \rangle \quad (3.20)$$

ce qui donne des termes à calculer comme :

$$\mathcal{H}^{(1)} | \Psi_i^m \rangle = J' \dots \left( | s_{2p-2,2p-1} \rangle \vec{S}_{2p-1} \cdot \vec{S}_{2p} | s_{2p,2p+1} \rangle \right) | s_{2p+2,2p+3} \rangle \dots + \quad (3.21)$$

$$+ \dots \left( | s_{2i-2,2i-1} \rangle \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} | t_{2i,2i+1}^m \rangle \right) | s_{2i+2,2i+3} \rangle \dots \quad (3.22)$$

où le terme de droite de l'opérateur produit  $\vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i}$  agit à droite et le terme de gauche agit à gauche. Il est alors commode d'utiliser le tableau suivant :

$$\begin{aligned} S_1^+ | s_{12} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} | t_{12}^{+1} \rangle & S_2^+ | s_{12} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} | t_{12}^{+1} \rangle \\ S_1^- | s_{12} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} | t_{12}^{-1} \rangle & S_2^- | s_{12} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} | t_{12}^{-1} \rangle \\ S_1^z | s_{12} \rangle &= \frac{1}{2} | t_{12}^0 \rangle & S_2^z | s_{12} \rangle &= -\frac{1}{2} | t_{12}^0 \rangle \end{aligned}$$

Ainsi si  $p \neq i-1$  ou  $p \neq i$ , alors  $W_p = \vec{S}_{2p-1} \cdot \vec{S}_{2p}$  crée un état à deux triplets qui est hors du sous-espace :

$$\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 (s_{12} s_{34}) = \frac{1}{4} (t_{12}^{+1} t_{34}^{-1} + t_{12}^{-1} t_{34}^{+1} - t_{12}^0 t_{34}^0) \quad (3.23)$$

En revanche, lorsque  $p = i-1$ , l'opérateur  $W_p$  a pour effet de transférer l'état triplet d'un dimère sur le dimère voisin. Considérons par exemple la composante  $S^z = +1$  :

$$\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 s_{12} t_{34}^{+1} = -\frac{1}{4} t_{12}^{+1} s_{34} + \frac{1}{4} (t_{12}^{+1} t_{34}^0 - t_{12}^0 t_{34}^{+1}) \quad (3.24)$$

Dans l'approche perturbative, les états construits à partir de deux triplets sont hors de l'espace à considérer. Ainsi, en projetant dans ce sous-espace, il vient :

$$\mathcal{H}^{(1)} | \Psi_i^m \rangle = -\frac{J'}{4} \left( | \Psi_{i+1}^m \rangle + | \Psi_{i-1}^m \rangle \right) \quad (3.25)$$

Il est alors très facile de diagonaliser cette matrice en introduisant les états propres qui respectent la symétrie par translation :

$$| \Psi_q^m \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j^d} | \Psi_j^m \rangle \quad (3.26)$$

Dans cette expression,  $\vec{R}_j^d$  repère la position d'un dimère. En introduisant ces états dans (3.25), on obtient l'énergie de ces excitations, en prenant l'énergie du fondamental nulle :

$$\omega_q^m = J - \frac{J'}{2} \cos(2q_{\parallel}) \quad (3.27)$$

Cette relation de dispersion ne dépend pas de  $m$  (elle est trois fois dégénérée), ce qui est une conséquence de la symétrie par rotation totale. Le calcul perturbatif s'applique bien

sûr dans la limite  $J' \ll J$ . Quand  $J' \rightarrow J$ , les limitations du calcul perturbatif apparaissent très clairement. En effet, le gap (qui est ici l'énergie du mode triplet en  $q = 0$ ) vaut :

$$\frac{\Delta}{J} = 1 - \frac{J'}{2J} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{J'}{J}\right)^2\right) \quad (3.28)$$

Dans le cas où  $J' \rightarrow J$ , aucune instabilité particulière n'apparaît. Or, il est très clair que le fondamental pris comme point de départ n'est plus le bon fondamental dès que  $J' \geq J$  puisque il est plus favorable énergétiquement de former des singulets sur les liens où le couplage est le plus fort. Dans ce calcul, aucune instabilité n'est détectée, soulignant ainsi son caractère perturbatif. Nous verrons dans un paragraphe suivant une manière d'aller au delà de ce calcul de perturbation.

Afin de comparer les résultats de ce modèle avec les résultats expérimentaux de diffusion inélastique des neutrons, il est important de calculer les fonctions de corrélations spin-spin. Pour une diffusion avec création d'un état triplet telle qu'elle peut être réalisée à basse température, il est alors suffisant de considérer l'élément de matrice suivant, et non l'ensemble des états excités. De plus, du fait de l'isotropie du système, seul un élément de matrice intervient dans la section efficace :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right) = |\langle \Psi_q^{+1} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q) \quad (3.29)$$

où  $S_q^+$  est l'opérateur de spins  $\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} S_i^+$ . A l'ordre zéro, le fondamental est un produit de singulets. En appliquant cet opérateur sur un singulet, il vient :

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i^d} (S_{i,1}^+ + e^{iq_{\parallel}d} S_{i,2}^+) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle)_i^d = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i^d} \left(\frac{1 - e^{iq_{\parallel}d}}{\sqrt{2}}\right) |\uparrow_1\uparrow_2\rangle_i^d \quad (3.30)$$

où  $d$  est la taille du dimère. Ceci donne à l'ordre zéro :

$$S_q^+ | \Psi_0 \rangle = -\frac{1 - e^{iq_{\parallel}d}}{\sqrt{2}} | \Psi_q^{+1} \rangle \quad (3.31)$$

d'où la dépendance en  $q$  bien connue de la section efficace de la diffusion inélastique de neutrons sur un singulet de deux spins avec création d'un état triplet :

$$|\langle \Psi_q^{+1} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 = \sin^2(q_{\parallel}d/2) \quad (3.32)$$

### Correction de la section efficace de diffusion inélastique de neutrons au premier ordre

Dans le calcul présenté ci-dessus, le fondamental choisi est un produit de singulets de deux spins (ordre zéro en  $J'/J$ ). Il est possible de calculer la correction au premier ordre en  $J'/J$  de cet état :

$$|\Psi'_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{np} \frac{\langle \Psi_n | J' \vec{S}_{2p+1} \cdot \vec{S}_{2p+2} | \Psi_0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_n} |\Psi_n\rangle \quad (3.33)$$

En utilisant l'équation (3.23), on obtient la correction d'ordre 1 :

$$|\Psi'_0\rangle = \prod_p s_{2p,2p+1} + \frac{J'}{8J} \prod_{p \neq i, p \neq i+1} \sum_i \left( t_{2i,2i+1}^{+1} t_{2i+2,2i+3}^{-1} + t_{2i,2i+1}^{-1} t_{2i+2,2i+3}^{+1} - t_{2i,2i+1}^0 t_{2i+2,2i+3}^0 \right) \quad (3.34)$$

Muni de cette fonction d'onde, il est alors possible de calculer l'élément de matrice (3.29) au premier ordre, en appliquant l'opérateur  $S_q^+$  sur cette fonction d'onde. Le résultat est :

$$|\langle \Psi_q^+ | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{q_{\parallel}}{2}\right) \left(1 + \frac{J'}{2J} \cos(2q_{\parallel})\right) \quad (3.35)$$

Dans ce paragraphe, le calcul en perturbation au premier ordre des propriétés des excitations triplets (dispersion, fonction de corrélation) a été effectué. Or il apparaît clairement que l'instabilité attendue lorsque  $J' \rightarrow J$  n'est pas prise en compte par ce calcul. Il n'y a rien d'étonnant à cela puisque il s'agit d'un calcul perturbatif dans la limite opposée  $J'/J \rightarrow 0$ .

### Exemple d'application à $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Il est intéressant d'étudier un exemple de composé où l'approximation de dimères isolés conduit à des résultats tout à fait précis. Il semble effectivement que les chaînes de spins présentes dans le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  peuvent être décrites par un modèle de chaîne alternée avec une forte dimérisation. Dans ce cas, les dispersions et les intensités calculées à partir de cette méthode se comparent très précisément aux résultats expérimentaux.

Un modèle de spins a déjà été proposé pour décrire le magnétisme de basse énergie de ce composé, formé de chaînes et d'échelles [77]. Du fait de la stœchiométrie du composé, les chaînes sont plus que demi-remplies [75]. Elles possèdent en effet trois trous supplémentaires pour cinq sites de cuivre. Ces trous se placent sur les orbitales de l'oxygène et forment avec le trou de l'orbitale du cuivre des singulets de Zhang-Rice. Ceci rend "non-magnétique" le site du cuivre (aux énergies considérées). Le modèle d'ordre de charge proposé consiste à répartir les charges supplémentaires de telle sorte que la répulsion coulombienne entre ces charges soit minimisée. Ceci est obtenu en formant une succession de  $0+0++$  où 0 indique un site magnétique ( $S=1/2$ ) et + un trou supplémentaire qui rend le site non-magnétique (voir figure (3.7) de droite). Le modèle de spins de basse énergie concerne les interactions entre les sites magnétiques des chaînes (les états excités des échelles apparaissent à plus haute énergie). Comme on peut le voir sur la figure (3.7), cet ordre de charge implique des interactions  $J$  et  $J'$  alternée dans une chaîne, car deux sites magnétiques sont plus proches. Par conséquent, en première approximation, des singulets de deux spins se forment sur les liens forts  $J$ .

Deux questions restent néanmoins en suspens :

- Les études cristallographiques à haute température ont montré qu'il existait un déplacement structural  $\delta = 0.77c$  d'une chaîne par rapport à l'autre, dans la direction des chaînes. L'intensité du pic de Bragg associé à cette distorsion change avec la température. Il est néanmoins très difficile, étant donné le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, de donner la valeur de ce paramètre dans la phase basse-température. Ce paramètre est-il très différent dans la phase basse-température ?

- La seconde question concerne la répartition des charges d'une chaîne à l'autre. Où se placent les charges sur la seconde chaîne ? Rappelons que la position des singulets de spins en découle. Sur la figure (3.7), Matsuda *et al.* ont considéré un décalage  $c - \delta$  entre la position des singulets sur la chaîne centrale et sur la chaîne de gauche.

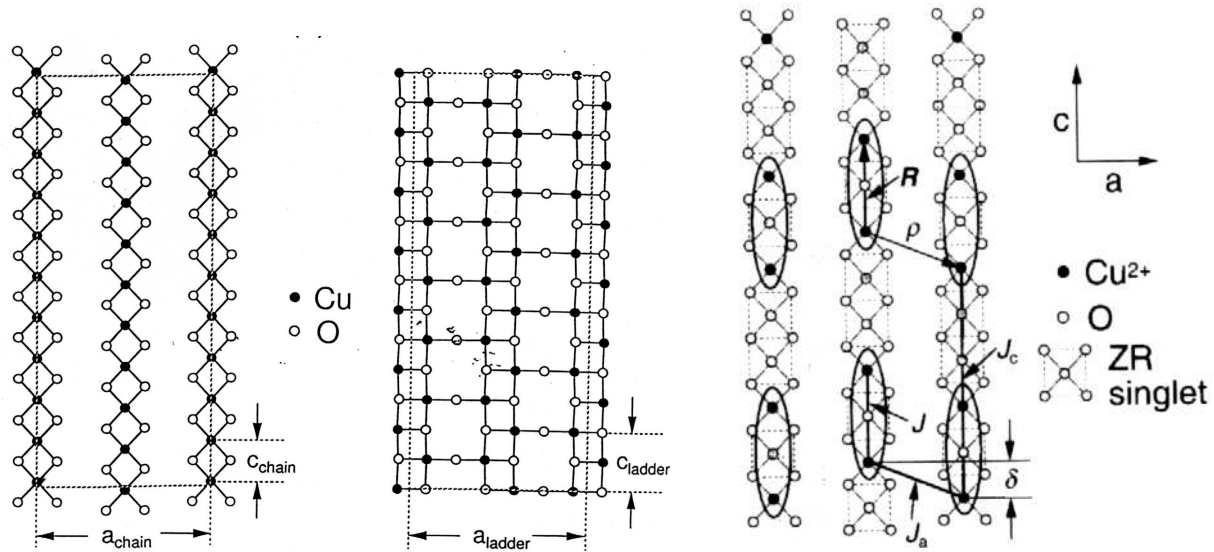


FIG. 3.7 – Structure cristallographique, d'après [78], et modèle d'ordre de charge et de spins, d'après [77].

Face à ces questions, nous considérons le même modèle, mais varions continuellement le paramètre  $\delta$  pour prendre en compte à la fois les différentes possibilités d'ordre de charge et la variation possible du déplacement structural entre la phase haute et basse température. Nous sommes néanmoins obligés d'introduire un autre couplage  $J_2$  entre chaînes pour prendre en compte la possibilité de position symétrique d'un singulet par rapport aux singulets des deux chaînes voisines.

Le modèle de Matsuda *et al.* permettait de reproduire les dispersions et les intensités des expériences de diffusion inélastique de neutrons. Nous voulons vérifier si ce modèle reste en accord avec les résultats plus précis de diffusion de neutrons obtenus par L.P.Regnault *et al.*, qui montrent des variations dans les intensités [76]. Dans cette référence, une approche fondée sur les corrélations avait d'ailleurs suggérée que l'ordre de charge pouvait être différent de celui proposé par Matsuda *et al.*. Il était par conséquent tentant de vérifier

ce point par une analyse simple de dimérisation forte.

Dans l'approche de dimérisation forte, la première excitation est une excitation triplet séparée de l'état fondamental par un gap. Nous avons calculé dans le paragraphe précédent, la dispersion de cette excitation dans une chaîne alternée avec un dimère par maille élémentaire. Dans le cas présent, il existe deux dimères par maille élémentaire et le calcul prend la forme d'une diagonalisation d'une matrice  $2 \times 2$ . Il y a par conséquent deux modes triplets dans la zone de Brillouin. Le résultat de ces calculs de dimérisation forte pour la dispersion des deux modes  $\pm$  et pour l'intensité de la diffusion inélastique de neutrons s'écrit :

$$\epsilon_q^\pm = J - \frac{J'}{2} \cos(5q_{\parallel}c) \pm \frac{1}{2} \cos(q_{\perp}) \sqrt{J_1^2 + J_2^2 + 2J_1J_2 \cos(5q_{\parallel})} \quad (3.36)$$

$$|\langle \Psi_q^{+, \pm} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{q_{\parallel}c}{2}\right) \left(1 \pm \frac{J_1 \cos(q_{\parallel}\delta) + J_2 \cos(q_{\parallel}(c - \delta))}{\sqrt{J_1^2 + J_2^2 + 2J_1J_2 \cos(q_{\parallel}c)}}\right) \times \dots \quad (3.37)$$

$$\dots \times \left(1 + \frac{J'}{2J} \cos(q_{\parallel}c)\right) \times \left(1 \mp \frac{J_1}{2J} \cos(q_{\perp}) \sqrt{1 + \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^2 + 2\frac{J_2}{J_1} \cos(q_{\parallel}c)}\right) \quad (3.38)$$

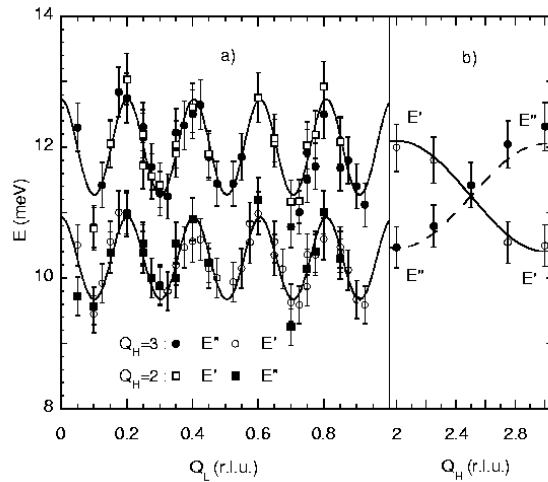


FIG. 3.8 – Dispersion des deux modes triplets de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  observés par diffusion inélastique de neutrons. Les résultats expérimentaux sont tirés de [76]. Le calcul est fondé sur l'approximation de dimérisation forte (les paramètres utilisés sont indiqués ci-dessous).

En étudiant différents jeux de paramètres, nous confirmons le modèle initialement proposé par Matsuda *et al.*. Sur les figures (3.8) et (3.9), nous donnons la comparaison entre les résultats expérimentaux et le calcul présenté ci-dessus. Les dispersions et les intensités sont correctement reproduites. La précision expérimentale sur les intensités nous montre qu'il est néanmoins nécessaire d'introduire une interaction transverse  $J_2$  entre les dimères

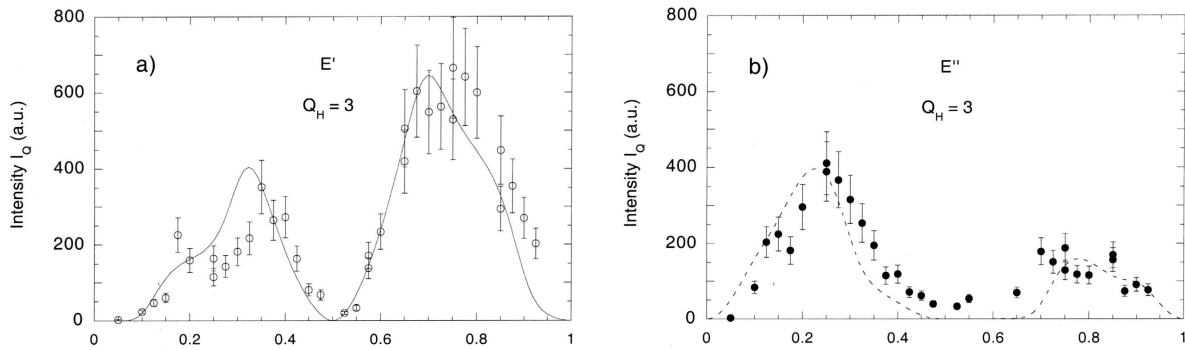


FIG. 3.9 – Intensités des deux modes triplets dont la dispersion est donnée ci-dessus. Résultats expérimentaux [76] et calcul de dimérisation forte.

seconds plus proches voisins appartenant à des chaînes différentes. Les paramètres que nous proposons sont donc :

$$J = 11.3\text{meV}, J' = -1.4\text{meV}, J_1 = 1.6\text{meV}, J_2 = 0.4\text{meV}, \delta = 0.85c \quad (3.39)$$

Le bon accord avec les résultats expérimentaux montrent que l'approche de dimérisation forte peut fournir des résultats quantitatifs lorsque l'approximation perturbative est justifiée (ici,  $J'/J \approx 0.12 \ll 1$ ).

### Prise en compte des états à deux particules : Méthode de Bogoliubov

La prise en compte des états à deux triplets permet d'améliorer ce calcul et de trouver l'existence de l'instabilité pour  $J' \rightarrow J$ . Le point de départ de ce calcul consiste à restreindre de façon arbitraire l'espace des états aux états à 0, 1 et 2 "quasi-particules", où les quasi-particules désignent ici des dimères dans des états triplets. En aucun cas, ce traitement est un traitement exact puisque l'espace de Hilbert est arbitrairement tronqué et de nombreux états ne sont pas considérés. Ce traitement est *a priori* meilleur que le traitement perturbatif précédent en cela qu'un plus grand nombre d'états est pris en considération.

Concrètement, l'ensemble des états est restreint à des états tels que  $\prod_i s_{2i,2i+1}$ ,  $\prod_{i \neq p} s_{2i,2i+1} t_{2p,2p+1}$  et  $\prod_{i \neq p, i \neq p+1} s_{2i,2i+1} t_{2p,2p+1} t_{2p+2,2p+3}$ . Le hamiltonien est projeté dans cet espace d'états. En appliquant  $\mathcal{H}^{(1)}$  sur l'état fondamental, on génère des états à 0 et 2 triplets (voir équation (3.23)), en appliquant le même opérateur sur des états à un triplet, on génère des états à 1, 2 et 3 triplets (voir équation (3.24)) qu'il est nécessaire de projeter dans l'espace considéré. De même, en appliquant cet opérateur aux états à deux triplets, on génère entre autres des états à quatre triplets qui sont hors de l'espace. C'est en éliminant arbitrairement ces états qu'on réalise une approximation. La projection implique le calcul de plusieurs éléments de matrice :



$$\langle t_{12}^0 t_{34}^0 | \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 | s_{12} s_{34} \rangle = -\frac{1}{4} \quad (3.40)$$

$$\langle s_{12} t_{34}^0 | \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 | t_{12}^0 s_{34} \rangle = -\frac{1}{4} \quad (3.41)$$

$$\langle t_{12}^0 t_{34}^0 | \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 | s_{12} t_{34}^0 \rangle = 0 \quad (3.42)$$

L'action de cet opérateur peut être représentée dans cet espace d'états par un opérateur de bosons avec la contrainte qu'il ne peut y avoir deux bosons sur le même site [72, 73]. En terme de ces opérateurs de bosons, et d'après les éléments de matrice ci-dessus, le hamiltonien peut se récrire :

$$\mathcal{H} = \sum_i J t_i^{\alpha\dagger} t_i^\alpha - \frac{J'}{4} (t_i^{\alpha\dagger} t_{i+1}^\alpha + t_{i+1}^{\alpha\dagger} t_i^\alpha + t_i^{\alpha\dagger} t_{i+1}^{\alpha\dagger} + t_i^\alpha t_{i+1}^\alpha) \quad (3.43)$$

ce qui donne pour une chaîne et pour un  $S^z$  donné, après transformation de Fourier :

$$\mathcal{H} = \sum_q A_q t_q^\dagger t_q + \frac{B_q}{2} (t_q^\dagger t_{-q}^\dagger + t_q t_{-q}) \quad (3.44)$$

où  $A_q = J - \frac{J'}{2} \cos(2q_{\parallel})$  et  $B_q = -\frac{J'}{2} \cos(2q_{\parallel})$ . Une transformation de Bogoliubov permet de trouver les deux opérateurs propres :

$$\begin{pmatrix} \alpha_q \\ \alpha_{-q}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_q & v_q \\ v_q & u_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_q \\ t_{-q}^\dagger \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Les opérateurs  $t_q$  sont des opérateurs de bosons. En effectuant la diagonalisation, il est possible dans ce cas de préserver le caractère bosonique des opérateurs. Dit autrement, les *nouveaux* opérateurs  $\alpha_q$  peuvent s'obtenir à partir des *anciens*  $t_q$  via une transformation canonique (qui préserve les relations de commutation). La condition  $[t_q, t_q^\dagger] = 1$  se traduit par  $u_q^2 - v_q^2 = 1$ . Les deux paramètres  $u_q$  et  $v_q$  peuvent alors se calculer facilement et il vient :

$$(u_q \pm v_q)^2 = \sqrt{\frac{A_q \mp B_q}{A_q \pm B_q}} \quad (3.46)$$

Les valeurs propres sont alors :

$$E_q^\pm = \pm \sqrt{A_q^2 - B_q^2} = \pm J \sqrt{1 - \frac{J'}{J} \cos(2q_{\parallel})} \quad (3.47)$$

et le hamiltonien peut se récrire à l'aide des *nouveaux* opérateurs :

$$\mathcal{H} = \sum_q E_q \alpha_q^\dagger \alpha_q \quad (3.48)$$

Le fondamental et l'état propre triplet sont donc définis par :

$$|\Psi_q^0\rangle = \alpha_q^\dagger |\Psi_0\rangle \quad (3.49)$$

$$\alpha_q |\Psi_0\rangle = 0 \quad (3.50)$$

La section efficace de diffusion des neutrons est proportionnelle à :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = |\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_q^+) \quad (3.51)$$

Les états  $\Psi_0$  et  $\Psi_q^0$  sont respectivement l'état fondamental et l'état excité triplet. Pour calculer l'élément de matrice, il est nécessaire de transformer l'opérateur  $S_q^z$  en terme des opérateurs propres  $\alpha_q$ .

$$\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \alpha_q S_q^z | \Psi_0 \rangle \quad (3.52)$$

Il faut exprimer  $S_q^z$  en fonction des  $\alpha_q$  pour pouvoir calculer ce dernier terme. Or  $S_q^z = f_q(t_q^\dagger + t_{-q})$ , où  $f_q$  est le facteur de forme du dimère  $(1 - e^{iq_{\parallel}d/2})/\sqrt{2}$ . En inversant la matrice de passage de Bogoliubov, il vient  $t_q^\dagger + t_{-q} = (u_q - v_q)(\alpha_q^\dagger - \alpha_q)$ , soit  $S_q^z = f_q(u_q - v_q)(\alpha_q^\dagger - \alpha_q)$ . En utilisant  $\langle \alpha_q \alpha_q^\dagger \rangle = \langle [\alpha_q, \alpha_q^\dagger] \rangle = 1$  (car ce sont des opérateurs de bosons), il vient alors :

$$|\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 = f_q^2 (u_q - v_q)^2 \quad (3.53)$$

En réexprimant les coefficients  $u_q$  et  $v_q$  en fonction des paramètres du hamiltonien, il vient :

$$|\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 = f_q^2 \sqrt{\frac{A_q - B_q}{A_q + B_q}} = \frac{\sin^2(\frac{q_{\parallel}}{2})}{\sqrt{1 - \frac{J'}{J} \cos(2q_{\parallel})}} \quad (3.54)$$

Dans la limite  $J' \rightarrow 0$ , le calcul perturbatif s'applique pleinement. Dans cette limite, la fonction d'onde du fondamental est très proche du produit de singulets trouvé au paragraphe précédent. On retrouve dans ce cas les résultats du calcul perturbatif :

$$E_q = J - \frac{J'}{2} \cos(2q_{\parallel}) \quad (3.55)$$

$$|\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 = \sin^2(\frac{q_{\parallel}}{2}) \left( 1 + \frac{J'}{2J} \cos(2q_{\parallel}) \right) \quad (3.56)$$

Dans la limite opposée  $J' \rightarrow J$ , le calcul perturbatif ne donne pas un résultat singulier contrairement à ce qui est physiquement attendu. En effet, une instabilité existe puisque pour  $J' \geq J$  les dimères ont tendance à se former sur les liens voisins où l'échange est maintenant le plus fort. Dans ce calcul, on trouve effectivement une singularité en  $q_{\parallel} = \pi$  :

$$E_{\pi} = J \sqrt{1 - \frac{J'}{J}} \quad (3.57)$$

$$|\langle \Psi_q^0 | S_{\pi}^z | \Psi_0 \rangle|^2 \sim \frac{1}{\sqrt{1 - J'/J}} \quad (3.58)$$

Le gap 1D est donc donné par  $J\sqrt{1 - \left(\frac{J'}{J}\right)}$ . En utilisant les notations,  $J \rightarrow J(1 + \delta)$  et  $J' \rightarrow J(1 - \delta)$ , il vient dans la limite de faible dimérisation (faible  $\delta$ ) :

$$\Delta_{1D}^{\text{dimérisation forte}} = J(2\delta)^{\frac{1}{2}} \quad (3.59)$$

Or, dans cette limite, les calculs de bosonisation ont montré qu'un gap de spins apparaissait effectivement, mais avec une puissance différente (à des corrections logarithmiques près) :

$$\Delta_{1D}^{\text{bosonisation}} \sim \delta^{\frac{2}{3}} \quad (3.60)$$

Ainsi dans la limite de faible dimérisation, le calcul de dimérisation forte surestime largement le gap. Cela n'est pas étonnant puisque le point de départ de ce calcul est un état complètement dimérisé avec un gap fort  $\Delta = J$ . Notons que la limite perturbative donnait un gap  $\Delta_{1D} \rightarrow 1/4$  qui ne s'annulait pas lorsque  $\delta \rightarrow 0$ . Le calcul "à la Bogoliubov" améliore notablement ce dernier point puisque le gap calculé de cette manière s'annule, certes avec une puissance éronnée. Si ce type de calcul semble apparemment rendre compte de l'instabilité lorsque  $\delta \rightarrow 0$ , il apparaît en réalité qu'il donne des résultats faux dès le deuxième ordre en  $J'/J$ . En effet, donnons le développement du résultat de la méthode "à la Bogoliubov" ainsi que le deuxième ordre calculé en perturbation par [67] :

$$\left(\frac{\Delta}{J}\right)_{\text{Bog.}} = \sqrt{1 - \left(\frac{J'}{J}\right)} = 1 - \frac{J'}{2J} - \frac{1}{8}\left(\frac{J'}{J}\right)^2 + \dots \quad (3.61)$$

$$\left(\frac{\Delta}{J}\right)_{\text{Pert.}} = 1 - \frac{J'}{2J} - \frac{3}{8}\left(\frac{J'}{J}\right)^2 + o\left(\left(\frac{J'}{J}\right)^3\right) \quad (3.62)$$

La comparaison entre ce type de calculs approchés et des calculs numériques exacts va être présentée.

### Quels états sont pris en compte par cette approximation ?

Dans le cadre de cette approximation, le fondamental n'est plus un simple produit de singulets, mais est formé d'autres états. En resommant une infinité de termes, celui-ci s'écrit [72] :

$$|\Psi_0\rangle = e^{\sum_q f_q t_q^\dagger t_{-q}^\dagger} |0\rangle \quad (3.63)$$

Il contient donc des termes à deux, quatre... triplets, tels que celui qui a été obtenu dans le calcul perturbatif au premier ordre (3.34). Cet état peut-être vu comme un singulet de spins formé sur le lien faible, et écrit dans la base des états singulets, triplets formés sur les liens forts. En effet, en considérant un modèle à quatre spins avec des interactions alternées  $J$  et  $J'$  dont il est possible de trouver exactement les états dans la base des singulets et triplets formés sur les liens forts, il apparaît, dans la limite  $J'/J \rightarrow +\infty$ , que le fondamental, dont on sait qu'il est égal au produit de singulets sur les liens  $J'$ , s'écrit précisément comme un produit de tels triplets.

### Application à CuGeO<sub>3</sub>

Pour le hamiltonien bidimensionnel de CuGeO<sub>3</sub> (équation (3.9)), les expressions de  $A_q$  et  $B_q$  qui interviennent dans la méthode de Bogoliubov se calculent facilement :

$$A_q = J(1 + \delta) - \frac{J(1 - \delta - 2\alpha)}{2} \cos(2q_{\parallel}) - J_{\perp} \cos(q_{\parallel}) \cos q_{\perp} \quad (3.64)$$

$$B_q = -\frac{J(1 - \delta - 2\alpha)}{2} \cos(2q_{\parallel}) - J_{\perp} \cos(q_{\parallel}) \cos q_{\perp} \quad (3.65)$$

Les valeurs des paramètres qui interviennent dans cette expression ont été déterminés dans la référence [52] à partir de différents résultats expérimentaux, entre autres à partir du calcul de diagonalisation exacte de la dispersion des excitations triplets :

$$J = 12\text{meV}, \delta = 0.065, \alpha = 0.2, J_{\perp} = 1.8\text{meV} \quad (3.66)$$

D'après les expressions ci-dessus de  $A_q$  et  $B_q$ , la dispersion et l'intensité de l'excitation triplet sont données dans l'approximation de Bogoliubov par :

$$E_q^{Bogol.} = \sqrt{A_q^2 - B_q^2} = J(1 + \delta) \sqrt{1 - \frac{1 - \delta - 2\alpha}{1 + \delta} \cos(2q_{\parallel}) - 2 \frac{J_{\perp}}{J} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp})} \quad (3.67)$$

$$|\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 = f_q^2 \sqrt{\frac{A_q - B_q}{A_q + B_q}} = \frac{\sin^2(\frac{q_{\parallel}}{2})}{\sqrt{1 - \frac{1 - \delta - 2\alpha}{1 + \delta} \cos(2q_{\parallel}) - 2 \frac{J_{\perp}}{J} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp})}} \quad (3.68)$$

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que ce calcul "à la **Bogoliubov**" est en réalité faux dès le deuxième ordre de perturbation. Le résultat est néanmoins tracé sur la figure (3.10).

G.Uhrig a calculé exactement les ordres successifs de perturbation jusqu'à l'**ordre 3** [67]. Le résultat qu'il a obtenu est aussi tracé sur la figure (3.10) pour les paramètres proposés ci-dessus.

Ces résultats analytiques sont à mettre en regard avec les résultats de **diagonalisation numérique exacte** d'une chaîne, combinées avec un traitement perturbatif des couplages transverses. L'expression correspondante de l'énergie est [52] :

$$E_q^{diag.exacte} = J \sqrt{a - b \cos 2q_{\parallel}} - J_{\perp} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) \quad (3.69)$$

où  $a = 0.921$  et  $b = 0.819$  sont des paramètres obtenue à partir d'un calcul de diagonalisation exacte. Le facteur de forme  $S_q = \langle S_q^z S_{-q}^z \rangle$  (qui est égal à la section efficace de diffusion inélastique de neutrons dans l'approximation d'un seul mode) a été calculé par diagonalisation exacte par D.Grempel *et al.* [79]. Ce calcul reproduisait parfaitement le résultat expérimental. En revanche, les paramètres utilisés étaient différents de ceux présentés ci-dessus, qui sont considérés maintenant comme plus corrects.

Il apparaît très clairement sur la figure (3.10) que le calcul de dimérisation forte, tant le calcul purement perturbatif au premier ordre que celui qui prend en compte des états

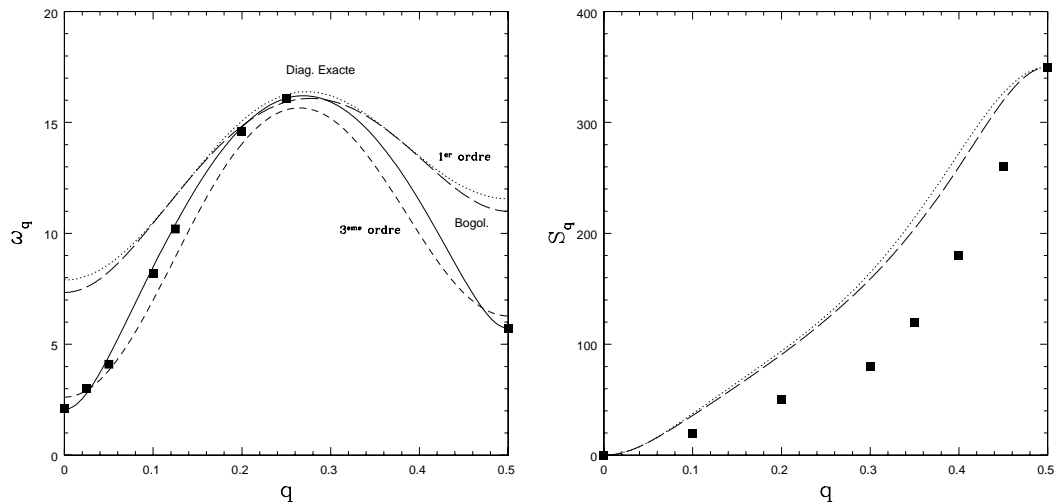


FIG. 3.10 – Dispersion de l'excitation triplet (à gauche) et intensité de la diffusion inélastique de neutrons (à droite) : calcul perturbatif (1<sup>er</sup> et 3<sup>eme</sup> ordre [67]) et calcul à la Bogoliubov. La comparaison avec le calcul de diagonalisation exacte [52] est faite pour la dispersion. Les résultats expérimentaux de L.P.Regnauld *et al.* sont indiqués par des carrés noirs [43].

à deux triplets, est quantitativement très mauvais, même s'il reproduit qualitativement bien l'allure de la courbe. Ce résultat n'a rien d'étonnant puisque ce calcul est par nature perturbatif dans la limite  $J'/J \ll 1$ . L'appliquer dans la région  $J'/J \approx 1$  ne peut donc conduire à des résultats quantitativement corrects. En revanche, le calcul à l'ordre 3 semble donner des résultats assez corrects (à 20% près) pour ce paramètre de dimérisation ( $\delta = 0.065$ ).

En conclusion, les calculs de dimérisation forte donnent une bonne approche qualitative de la dispersion et des sections efficace de diffusion inélastique de neutrons. Dans la limite de faible dimérisation, les comparaisons quantitatives sont, d'après la figure présentée ci-dessus, assez délicates.

### 3.1.4 Le hamiltonien est-il réellement isotrope ?

Le modèle de  $\text{CuGeO}_3$  semble bien décrit par un modèle bidimensionnel isotrope dans l'espace des spins. Le couplage transverse entre chaînes est assez important, notamment pour tirer des conclusions quantitatives sur la valeur des paramètres (si on oublie le couplage transverse, on fait typiquement une erreur de l'ordre de  $J_{\perp}/J$  sur la valeur des couplages du modèle unidimensionnel).

Cependant, malgré ces succès, plusieurs résultats expérimentaux récents restent largement incompris.

- C'est le cas des expériences de polarisation de neutrons de L.P.Regnault *et al.* [91]. S.Maleyev a montré qu'elles ne pouvaient être comprises dans le cadre d'un modèle isotrope et a introduit une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans le hamiltonien présenté ci-dessus [93]. Pourtant, il a conclu que seule une interaction anormalement grande pourrait expliquer l'effet observé. Il est par conséquent intéressant de considérer ces expériences plus en détails.
- Par ailleurs, des expériences de résonance électronique de spins [49, 80] et d'absorption infrarouge [100, 101] ont mis en évidence une absorption à l'énergie correspondant à une transition de l'état fondamental au premier état excité triplet. Pourtant, de telles transitions sont, de même, interdites dans un système purement isotrope (partie (2.2) du chapitre 2). Par conséquent, quelles sont les anisotropies responsables de ces transitions ?
- Dans les expériences d'EPR, la largeur de raie d'absorption serait infiniment fine en l'absence d'anisotropie. Yamada *et al.* ont supposé qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya est à l'origine de la largeur de raie finie observée expérimentalement dans ce composé [44]. Il est par conséquent important de considérer de telles interactions.
- Des résultats récents de diffusion inélastique de neutrons ont montré qu'il existait un second mode d'excitation [81] qui n'avait pas été observé initialement. Quel est l'origine de ce mode ? G.Bouzerar *et al.* ont montré qu'une petite distorsion supplémentaire qui impliquerait une différence de couplage isotrope d'une chaîne à l'autre pourrait expliquer ce second mode [52]. Or, de telles distorsions n'ont pas été observé à ce jour. Existe-t-il une explication compatible avec la structure cristallographique connue ?

Ces questions montrent que de nombreux détails restent à comprendre dans la phase magnétique basse-température et soulèvent des problèmes transposables à d'autres oxydes.

Les anisotropies les plus fortes prennent la forme d'interactions de Dzyaloshinski-Moriya dans les composés de spins  $1/2$ . Dans la suite de ce chapitre, nous allons regarder si de telles interactions sont autorisées ou non par la symétrie du cristal de  $\text{CuGeO}_3$ . Nous allons reconsidérer la présence du second mode d'excitation au regard de l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur le spectre des excitations. Les autres questions seront l'objet des chapitres suivants.

## 3.2 Interaction de Dzyaloshinski-Moriya

La présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est soumise à des règles de symétrie très strictes. Proposer un modèle incluant des interactions de Dzyaloshinski-Moriya nécessite donc de connaître précisément la structure cristallographique du composé en question.

Concernant  $\text{CuGeO}_3$ , une controverse au sujet de sa structure cristallographique oppose la structure “française” [42] et la structure “japonaise” [45]. La controverse est partie de la suggestion de Yamada de l'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins des chaînes, sur la base d'expériences de largeur de raie d'EPR [44]. Or, selon la structure alors connue, une telle interaction était interdite du fait de l'existence d'un centre d'inversion au milieu du lien entre les deux spins plus proches voisins d'une même chaîne. Une expérience de rayons-x conduite par Hidaka *et al.* [45] a alors confirmé, en accord avec la suggestion de Yamada, que la symétrie du cristal était en réalité plus basse que celle qui était connue à l'époque. Cette dernière structure permettait donc, du point de vue de la symétrie, l'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins d'une même chaîne.

Cependant, suite à ces mesures de rayons-x, des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées à Saclay [46] et les réflexions associées à la brisure de symétrie observée par le groupe japonais ont été à nouveau testées. Aucune des réflexions trouvées par Hidaka *et al.* ne sont apparues dans cette expérience, ce qui confirmerait plutôt l'ancienne structure.

Ainsi, ces résultats expérimentaux conduisent à un “conflit” entre les deux structures, la “japonaise” autorisant l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins d'une même chaîne et la “française” l'interdisant. Aujourd'hui, il n'y a toujours pas de consensus sur la vraie structure cristallographique.

Dans le paragraphe qui suit, la structure “française” est prise comme point de départ et les interactions de Dzyaloshinski-Moriya sont alors déduites des principes de symétrie établis par Moriya [2]. L'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse, fait d'ailleurs déjà noté par Maleyev [93], n'est en réalité pas tributaire de l'une des deux structures, puisque les deux s'accordent *grosso modo* sur la structure transverse aux chaînes, le point de désaccord essentiel concernant la structure des chaînes.

### 3.2.1 Règles de symétrie

La structure cristallographique “française” est représentée sur la figure (3.11). En choisissant cette structure comme point de départ, nous nous appuyons sur l'existence d'un centre de symétrie au milieu du lien entre les spins d'une même chaîne ; dans ce cas, aucune interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins plus proches voisins ne peut exister, ce qui peut être éventuellement en désaccord avec la réalité si cette dernière structure s'avère erronée. De toute façon, si une interaction de Dzyaloshinski-Moriya apparaissait à basse température du fait de faibles distorsions non observées du réseau (si la structure à basse température est fautive), son ordre de grandeur serait réduit par l'ordre de grandeur de la distorsion qui brise la symétrie par centre d'inversion  $\delta$ . On aurait dans ce cas  $D \approx (\frac{\delta}{a})(\frac{\Delta g}{g})J$ , ce qui serait probablement très faible (on reverra d'ailleurs ce point lors

du calcul microscopique de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya en présence d'une faible distorsion de la géométrie des chaînes). Ainsi, il semble déraisonnable d'envisager une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins plus proches voisins d'une même chaîne tant que des distorsions importantes n'ont pas été observées.

Par ailleurs, l'existence d'une interaction d'échange frustrante entre seconds voisins d'une même chaîne est bien connue pour ce composé. Au dessus de la température de la transition Spin-Peierls, le milieu du lien entre seconds voisins (qui est confondu avec l'atome de cuivre intermédiaire) est aussi un centre d'inversion pour la structure et une interaction de Dzyaloshinski-Moriya ne peut pas exister. Cependant, en dessous de la température de transition, les distorsions du réseau brisent cette symétrie par centre d'inversion. D'après le mécanisme microscopique proposé par Moriya, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya provient elle-aussi du mécanisme de super-échange. Il est donc suffisant de considérer uniquement les atomes mis en jeu dans les processus de super-échange et les symétries associées à ces atomes, et non la symétrie du cristal dans son entier. Or, les processus de super-échange qui conduisent à un échange entre seconds voisins utilisent les deux chemins ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ). Ils possèdent les symétries suivantes :

- plan miroir qui contient tous ces atomes.
- plan miroir qui contient le lien ( $\text{Cu} - \text{Cu}$ ) et qui est orthogonal au précédent.

D'après les règles de symétrie énoncées par Moriya [2], le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya doit être perpendiculaire à ces deux plans, et est donc nul. Suivant ce qui a été dit plus haut, les contributions des autres chemins de super-échange dont les symétries seraient plus basses sont, de toute façon, beaucoup trop faibles pour générer une interaction de Dzyaloshinski-Moriya d'un ordre de grandeur raisonnable. On peut donc conclure que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est absente des chaînes.

La même conclusion s'impose lorsqu'on étudie les interactions entre les spins des plans successifs (dans la direction  $a$ ), par ailleurs très faiblement couplés.

Par contre, le milieu du lien ( $\text{Cu} - \text{Cu}$ ) des chaînes adjacentes n'est pas un centre d'inversion et une interaction de Dzyaloshinski-Moriya couplant les chaînes peut de ce fait être attendue. D'après les arguments de symétrie suivants, on peut voir que le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est en effet orienté dans la direction  $c$  (direction des chaînes) et qu'il alterne de liens en liens en se déplaçant dans la direction transverse  $b$ . Les arguments de symétrie sont les suivants :

- plan miroir ( $ab$ ) qui contient le lien ( $\text{Cu} - \text{Cu}$ ).  $\vec{D}$  est donc perpendiculaire à ce plan :  $\vec{D} \parallel c$ .
- chaque Cu est un centre d'inversion (strictement, cela n'est pas vrai car le réseau subit des distorsions à basse température, mais ces dernières restent très faibles).  $\vec{D}$  alterne de liens en liens dans la direction transverse.

Notons que ces symétries sont les mêmes dans la phase haute température que dans la phase basse température, de telle sorte que cette interaction doit être présente dans les deux phases.

Selon le calcul de l'échange transverse réalisé par Khomskii *et al.* [113], nous présumons que le principal chemin de super-échange est le chemin ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ )



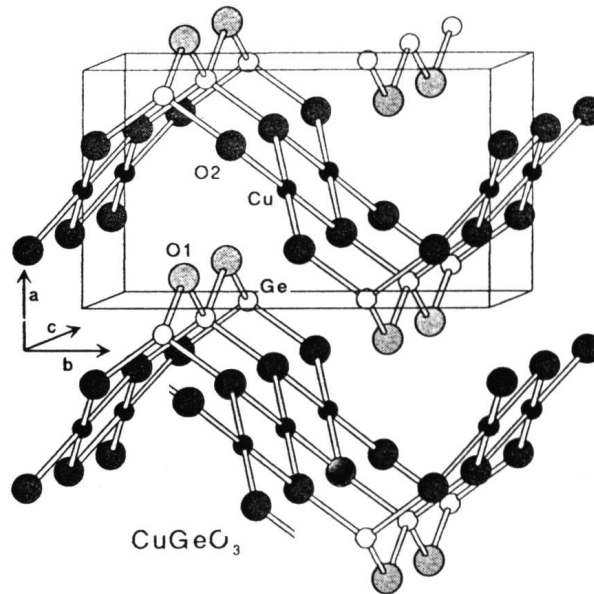


FIG. 3.11 – Structure cristallographique de  $\text{CuGeO}_3$ . Les chaînes de cuivre sont orientées selon l'axe  $c$  et les atomes de cuivre sont représentés par de petits disques noirs, comme par exemple au centre de la figure. Les atomes d'oxygène 2, de part et d'autre du lien ( $\text{Cu} - \text{Cu}$ ) sont représentés par les gros disques noirs ; tandis que les atomes de germanium apparaissent en blanc et les atomes d'oxygènes 1 en gris clair. Dans le parallélépipède, on voit une partie de trois chaînes et les chemins de super-échange entre les atomes de cuivre des chaînes ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ) avec un angle proche de  $90^\circ$ . On voit aussi les différents chemins de super-échange transverse (deux chemins équivalents ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ) et un chemin ( $\text{Cu} - \text{O}(1) - \text{Cu}$ )), conduisant à une interaction d'échange magnétique entre chaînes. L'absence de centre d'inversion au milieu du lien séparant les cuivres des chaînes adjacentes, et qui conduit à l'existence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, est très claire du fait de la dissymétrie entre le "pont" ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ) et le lien ( $\text{Cu} - \text{O}(1) - \text{Cu}$ ). L'alternance du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya provient de l'orientation respective du pont ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ), qui est alternativement vers le haut et vers le bas lorsqu'on se déplace dans la direction  $b$ .

plutôt que (Cu – O(1) – Cu).

Sur la base de ces arguments de symétrie, il est donc possible de déterminer complètement l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse :

$$W = \sum_{i,j} (-1)^j D_{\perp} \vec{c}. (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1}) \quad (3.70)$$

La variable  $j$  repère les différentes chaînes. Cette interaction est du premier ordre en spin-orbite et, selon l'estimation de Moriya, de l'ordre de  $(\frac{\Delta g_c}{g_c}) J_{\perp} [2]$ . Dans ce composé, l'écart du facteur gyromagnétique a été mesuré et est de l'ordre de  $\frac{\Delta g_c}{g_c} = 0.07$  [114, 115]. Par ailleurs,  $J_{\perp}$  a été estimé  $J_{\perp} = 1.8 \text{meV}$  [52], ce qui entraîne que  $D_{\perp} \approx 0.2 \text{meV}$ . Cette interaction est bien sûr beaucoup plus petite que l'échange magnétique principal dans la chaîne  $J_c = 12 \text{meV}$ .

Fait déjà noté dans le premier chapitre, Aharony *et al.* avait insisté il y a quelques années sur le rôle important des anisotropies du second ordre en spin-orbite en comparaison avec les anisotropies du premier ordre [12]. En particulier parce que ces premières devaient restaurer dans une certaine mesure la symétrie par rotation. Or, comme il a été mentionné en introduction, Koshibae *et al.* [13] ont montré que ce résultat était en réalité restreint aux modèles à une seule orbitale. Dès lors que plusieurs orbitales rentrent en jeu, cette symétrie n'a plus de raison d'être [13]. CuGeO<sub>3</sub> est *a priori* un modèle à plusieurs orbitales puisque les orbitales  $d$  du cuivre sont hybridées avec les orbitales  $p$  de l'oxygène. Autrement dit, les anisotropies du second ordre ne doivent pas *a priori* jouer un rôle aussi crucial dans ce composé. Comme elles sont du deuxième ordre en spin-orbite, elles peuvent être oubliées en première approximation.

## 3.3 Effet sur le spectre des excitations de spins

### 3.3.1 Résultat expérimental

L'existence d'un mode d'excitation de spins supplémentaire avait été initialement suggérée par les expériences d'ESR [49], sur lesquelles nous reviendrons par la suite. Une excitation de spins d'énergie 5.7meV avait en effet été découverte, contrairement à toute attente. En effet, à partir des résultats de neutrons et des propriétés de translation, l'excitation de spins connue jusqu'alors était attendue dans les expériences d'ESR ( $q = 0$ ) à une énergie beaucoup plus faible, de l'ordre de 2.1meV. Ce mode constituait donc bien une excitation supplémentaire; d'autant plus que sur la base de transitions entre les composantes du triplet d'excitations, un gap de spins à 2.1meV avait aussi été détecté, conduisant à la conclusion d'une structure en double gap [49].

Récemment, ce mode supplémentaire a été clairement identifié dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons, où il est apparu avec une intensité beaucoup plus faible et où il a pu être suivi dans une grande partie de la zone de Brillouin [81]. Ces dernières mesures apportent une information importante sur les propriétés de translation du système.

Le second mode d'excitation a une dispersion qui apparaît posséder la symétrie par translation d'un vecteur  $2\pi/b$ . Cela entraîne que la maille élémentaire pour les excitations de spins est doublée dans la direction  $b$ , reflétant ainsi l'exacte maille élémentaire cristallographique (voir figure (3.11)).

Initialement, des couplages magnétiques isotropes différents d'une chaîne à l'autre avaient été proposés. Ceci double effectivement la taille de la maille élémentaire ( $b/2 \rightarrow b$ ) et conduit à un mode "optique" [52]. D'après les mesures de rayons-x, les deux chaînes sont pourtant équivalentes à la précision de l'expérience. Néanmoins, cette différence d'échanges, suffisante pour expliquer le mode "optique", pourrait provenir de très faibles distorsions du réseau qui n'auraient pas été vues dans les expériences de rayons-x.

Dans le paragraphe suivant, nous voulons montrer que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya précédemment introduite sur la base de la symétrie du cristal conduit effectivement à l'existence d'un "mode optique" dont les propriétés sont analogues à celles observées expérimentalement (dispersion, intensité). Cette explication est de plus entièrement compatible avec la structure cristallographique du composé et ne nécessite pas d'invoquer de nouvelles distorsions du réseau.

### 3.3.2 Calcul du spectre dans l'approximation de dimérisation forte

Dans cette partie, nous recalculons de façon approchée la dynamique des excitations de spins de basse énergie en présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse. Le modèle magnétique considéré est donc :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1D} + \mathcal{H}_t \quad (3.71)$$

$$\mathcal{H}_{1D} = \sum_{i,j} J_c (1 + \delta(-1)^{i+j}) \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+1,j} + \alpha \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+2,j} \quad (3.72)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i,j+1} + (-1)^j D_{\perp} \vec{c} \cdot (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1}) \quad (3.73)$$

Le réseau et les couplages sont représentés sur la figure (3.12).

De nombreuses tentatives concurrentes ont été proposées pour extraire les paramètres de ce modèle des différents résultats expérimentaux disponibles. Il semble désormais que la prise en compte du caractère bidimensionnel de ce composé résolve quantitativement la controverse sur la valeur des paramètres [52]. Dans cette référence, un ensemble de paramètres (excepté l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya) a été proposé ( $J = 13meV$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\delta = 0.065$ ,  $J_{\perp} = 1.8meV$ ); ils semblent en accords à ce jour avec la plupart des résultats expérimentaux (mesure de susceptibilité, diffusion inélastique de neutrons, diffusion Raman) [52].

Nous utilisons le calcul de dimérisation forte utilisé par de nombreux auteurs [67, 52] et introduit précédemment dans le chapitre d'introduction à cette technique. Nous nous plaçons dans la limite de dimérisation forte ( $\delta \rightarrow 1$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $J_{\perp} \rightarrow 0$ ) pour laquelle le calcul

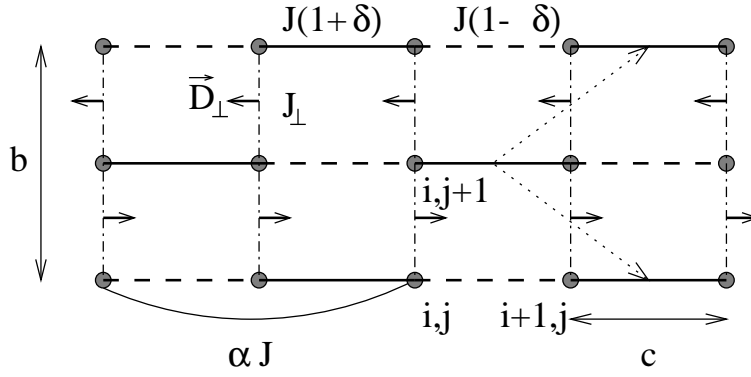


FIG. 3.12 – Modèle magnétique 2D pour la phase basse température de CuGeO<sub>3</sub>. La direction des chaînes est la direction  $c$ . Les propriétés de translation du modèle en l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sont données par les deux vecteurs tracés en pointillés.

est simple. Pour CuGeO<sub>3</sub>, la dimérisation est en fait très faible ( $\delta = 0.065$ ) et ce type de calcul, même qualitativement correct (forme des dispersions) reste très approché (voir chapitre d'introduction).

L'effet perturbatif des interactions  $\delta$ ,  $\alpha$ ,  $J_{\perp}$  est de délocaliser l'excitation triplet, localisée sur un dimère en l'absence de ces interactions, et de former une bande d'excitations. Ce traitement a été largement développé dans le chapitre d'introduction.

Dans la référence [52], le spectre des excitations triplets a été calculé et est trois fois dégénéré à cause de la symétrie par rotation autour de n'importe quel axe :

$$\omega(q_{\parallel}, q_{\perp}) = \omega_{1D}(q_{\parallel}) - J_{\perp} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) \quad (3.74)$$

où  $\omega_{1D}$  est la dispersion le long des chaînes. Pour prendre en compte l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, qui alterne de liens en liens, il faut maintenant distinguer entre les deux types de chaînes A et B de la maille élémentaire. Il faut de plus distinguer les triplets de nombre quantique  $S^z$  différents ( $S^z = \pm 1, 0$ ) puisque l'interaction est anisotrope. La direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est notée  $z$  (notation provisoire pour la direction cristallographique  $c$ ). Les équations du mouvement pour un triplet de type A ou B, et de  $S^z = \pm 1$ , projetées dans cet ensemble d'états sont :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Psi_q^{\pm 1, A} \\ \Psi_q^{\pm 1, B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_{1D}(q_{\parallel}) & -(J_{\perp} \pm iD_{\perp}) \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) \\ -(J_{\perp} \mp iD_{\perp}) \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) & \omega_{1D}(q_{\parallel}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_q^{\pm 1, A} \\ \Psi_q^{\pm 1, B} \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

Les triplets sont là encore définis par  $\Psi_q^{\pm 1, A} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,j \in A} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{ij}} (\prod_{(k,l) \neq (i,j)} s_{kl}) t_{ij}^{\pm 1}$ . Quant aux triplets  $S^z = 0$  A ou B, ils ne sont pas couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Aussi, leurs énergies et fonctions d'ondes sont les mêmes qu'en l'absence de cette interaction (équation 3.74). La diagonalisation de cette matrice donne les énergies et les vecteurs propres des deux modes ( $\pm$ ). Pour  $S^z = +1$  :

$$\omega(q_{\parallel}, q_{\perp})^{+1, \pm} = \omega_{1D}(q_{\parallel}) \pm \sqrt{J_{\perp}^2 + D_{\perp}^2} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) \quad (3.76)$$

$$\Psi_q^{+1, \pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_q^{+1, B} \mp e^{i\theta} \Psi_q^{+1, A}) \quad (3.77)$$

où  $\tan \theta = D_{\perp}/J_{\perp}$ . Dans la notation  $\Psi_q^{m, \pm}$ ,  $m$  dénote le nombre quantique  $S^z$  et prend les valeurs  $\pm 1$ ; l'indice  $\pm$  repère ce qui a été appelé "mode acoustique" ( $-$ ) ou "mode optique" ( $+$ ). Le même résultat est obtenu pour  $S^z = -1$  (symétrie par renversement du temps), à ceci près qu'il est nécessaire de changer  $\theta$  en  $-\theta$  dans l'expression du vecteur propre. Pour  $S^z = 0$ , seul le mode "acoustique" apparaît ( $-$ ).

$$\omega(q_{\parallel}, q_{\perp})^0 = \omega_{1D}(q_{\parallel}) - J_{\perp} \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp}) \quad (3.78)$$

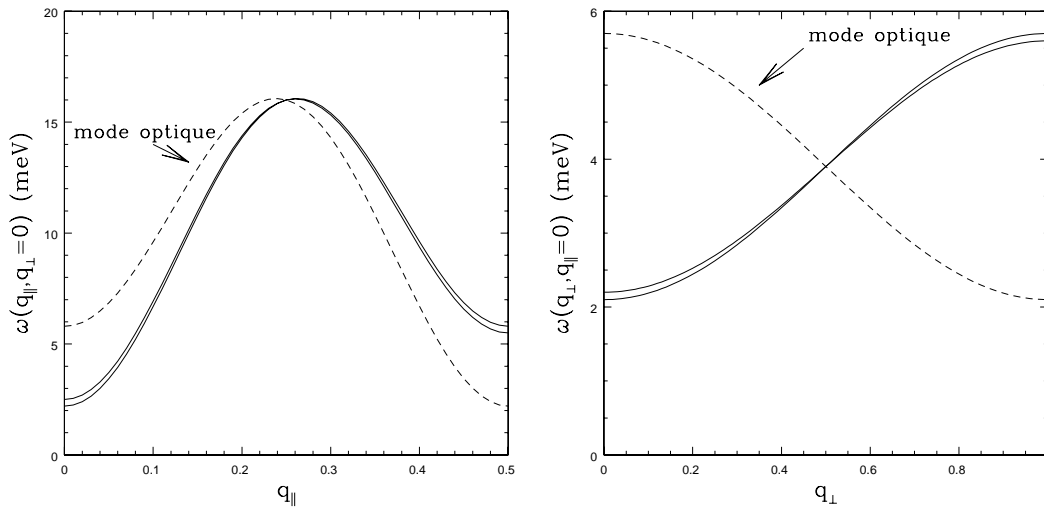


FIG. 3.13 – (a) Énergies des excitations triplets en fonction de  $q_c$ , la levée de dégénérescence du mode "acoustique" est très faible. (b) Énergies des excitations triplets en fonction de  $q_b$ , l'échelle d'énergie n'est pas la même que dans la fig.(a), en particulier pour la levée de dégénérescence du mode "acoustique". Le centre de zone est soit  $(0, 0)$  soit  $(\pi, \pi)$ .

La section efficace de diffusion inélastique de neutrons restreinte aux états triplets est donnée à température nulle par :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \sum_{m, \pm} I^{m, \pm}(\vec{q}) \delta(\omega - \omega_q^{m, \pm}) \quad (3.79)$$

$$I^{m, \pm}(\vec{q}) = \sum_{\alpha} (1 - \hat{q}_{\alpha}^2) | \langle \Psi_q^{m, \pm} | S_q^{\alpha} | \Psi_0 \rangle |^2 \quad (3.80)$$

$\hat{q}_\alpha$  est la composante  $\alpha$  du vecteur de diffusion  $q$  normalisé. Si on oublie le facteur géométrique  $(1 - \hat{q}_\alpha^2)$ , on peut se restreindre à l'évaluation des grandeurs :

$$S^{-+}(q, \omega) = S^{+-}(q, \omega) = \underbrace{|\langle \Psi_q^{+1,+} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q^{+1,+})}_{\text{mode "optique"}} + \dots \\ \dots + \underbrace{|\langle \Psi_q^{+1,-} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q^{+1,-})}_{\text{mode "acoustique"}} \quad (3.81)$$

$$S^{zz}(q, \omega) = \underbrace{|\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q^0)}_{\text{mode "acoustique"}} \quad (3.82)$$

- Premièrement, nous retrouvons le mode triplet qui avait été observé initialement (mode "acoustique") et calculé auparavant à partir d'un modèle isotrope. Ce mode est légèrement modifié puisqu'il présente une faible levée de dégénérescence : les états  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  du triplet (représenté par les deux lignes pleines de la figure (3.13)) ont une énergie légèrement différente. Cette faible levée de dégénérescence est une conséquence du caractère anisotrope de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Son ordre de grandeur est donné de façon grossière par le rapport  $\frac{D^2}{2J_\perp}$  (voir tableau ci-dessus). Cette valeur est en effet à relativiser puisqu'elle apparaît au second ordre dans le couplage spin-orbite et le calcul mené ici est un calcul du premier ordre. Ainsi, si on veut donner une estimation précise de ce gap, il faut prendre en compte l'ensemble des anisotropies du second-ordre. Dans le calcul microscopique des interactions de Aharony [12] (sur la base d'un modèle à une bande), ce gap s'annule alors exactement. Par contre, si le système possède plusieurs orbitales, le système ne retrouve pas la symétrie par rotation [13] et un gap de cet ordre de grandeur survit, éventuellement renormalisé par certains facteurs qui dépendent de l'énergie des orbitales mises en jeu dans les processus de super-échange. L'estimation  $\frac{D^2}{2J_\perp} \approx 10 \mu eV$  peut alors rester correcte.

Malheureusement, cette valeur est trop faible pour être mesurée par diffusion inélastique de neutrons, et même par des mesures plus précises d'ESR-EPR. Dans toutes ces expériences, un seul pic a été observé, et la levée de dégénérescence n'a pas été détectée.

L'intensité de la diffusion inélastique de neutrons du mode "acoustique" n'est pas affectée par cette interaction supplémentaire et nous avons trouvé les mêmes intensités pour les trois composantes du triplet que celles qui avaient été précédemment proposées [52] :

$$|\langle \Psi_q^{+1,-} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 = |\langle \Psi_q^0 | S_q^z | \Psi_0 \rangle|^2 = 4 \sin^2(q_{\parallel}/2) \left( 1 + \frac{1 - \delta - 2\alpha}{2(1 + \delta)} \cos(2q_{\parallel}) \right) \quad (3.83)$$

- Deuxièmement, nous avons trouvé un mode supplémentaire représenté sur la figure (3.13) par des lignes brisées et dont la dispersion correspond tout à fait à la dispersion du mode "optique" observée expérimentalement. Dans cette approche, ce mode provient du mélange des états triplets  $\Psi_{q_\perp}^{\pm 1}$  et  $\Psi_{q_\perp + \pi}^{\pm 1}$  par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée.

Il est important de noter que ce mode est doublement dégénéré et non triplement, car l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ne mélange pas les états  $\Psi_{q_\perp}^0$  et  $\Psi_{q_\perp+\pi}^0$ . Dit autrement, la composante  $S^z = 0$  du mode optique n'est pas observable dans une expérience résolue en vecteur  $\vec{q}$ . Cet état intervient par contre dans la thermodynamique parce qu'il apparaît dans le mode "acoustique" à  $q_\parallel = \pi$ .

L'intensité du mode "optique" se calcule facilement et on trouve :

$$|\langle \Psi_q^{+1,+} | S_q^+ | \Psi_0 \rangle|^2 = |\langle \Psi_q^{-1,+} | S_q^- | \Psi_0 \rangle|^2 = \left( \frac{D_\perp}{J_\perp} \right)^2 \sin^2(q_\parallel/2) \left( 1 + \frac{1 - \delta - 2\alpha}{2(1 + \delta)} \cos(2q_\parallel) \right) \quad (3.84)$$

L'intensité du mode "optique" est donc beaucoup plus faible que celle du mode "acoustique" donnée précédemment en accord avec les données expérimentales. Dans cette approche de dimérisation forte, le rapport de l'intensité du mode "acoustique" sur l'intensité du mode "optique" est de l'ordre de  $(\frac{D_\perp}{2J_\perp})^2$ . En réalité, une transformation des spins que nous introduisons dans le paragraphe suivant permet d'affirmer que le rapport des intensités est exactement donné par cette grandeur même dans la limite de faible dimérisation, à condition de prendre deux points de l'espace réciproque qui diffèrent par le vecteur d'ondes transverse d'une quantité  $q_\perp = \pi$ .

En prenant ce rapport des intensités des données expérimentales (approximativement 1/80 [81]), nous proposons une estimation pour l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse :

$$D_\perp \approx 0.4 \text{meV}$$

Cette valeur semble en accord avec la valeur attendue  $D_\perp \approx \frac{\Delta g_c}{g_c} J_\perp \approx 0.1 \text{meV}$ .

### 3.3.3 Quelques résultats exacts

Certains résultats obtenus précédemment à partir de l'approximation de dimérisation forte peuvent en réalité s'obtenir exactement. Dans ce paragraphe, on renoncera au calcul explicite des relations de dispersion  $\omega_q$ , mais on montrera que le second mode est exactement l'image du premier dans une translation de  $q_\perp = \pi$  et que le rapport des intensités obtenu dans le paragraphe précédent est en réalité exact pour ce modèle, quelle que soit la forme de la partie unidimensionnelle du hamiltonien, sous l'hypothèse qu'il existe une excitation triplet séparée du fondamental par un gap. Ces résultats sont fondés sur la rotation des spins introduite dans le chapitre d'introduction. Cette transformation avait été utilisée pour une chaîne de spins avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée en suivant le calcul de Oshikawa et Affleck [16]. Dans ce cas unidimensionnel, les expressions de l'intensité de la diffusion inélastique des neutrons n'étaient en réalité pas modifiées par l'existence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya (équations (1.99)). Dans notre cas bidimensionnel, le résultat est différent, et si on utilise les expressions (1.99) adaptées au cas présent, on trouve l'expression de l'intensité de notre modèle anisotrope en fonction de l'intensité du même modèle, mais isotrope.

La partie transverse du hamiltonien quasi-2D de CuGeO<sub>3</sub> (3.73) peut être réécrite, en appelant  $z$  la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya :

$$\mathcal{H}_t = \sum_{i,j} \frac{1}{2} (J_{\perp} + i(-1)^j D_{\perp}) S_{i,j}^+ S_{i,j+1}^- + \frac{1}{2} (J_{\perp} - i(-1)^j D_{\perp}) S_{i,j}^- S_{i,j+1}^+ + J_{\perp} S_{i,j}^z S_{i,j+1}^z \quad (3.85)$$

En écrivant que  $J_{\perp} + i(-1)^j D_{\perp} = \sqrt{J_{\perp}^2 + D_{\perp}^2} e^{i(-1)^j \theta}$  avec  $\tan \theta = D_{\perp}/J_{\perp}$ , le hamiltonien prend la forme :

$$\mathcal{H}_t = \sum_{i,j} \frac{1}{2} \sqrt{J_{\perp}^2 + D_{\perp}^2} \left( e^{i(-1)^j \theta} S_{i,j}^+ S_{i,j+1}^- + e^{-i(-1)^j \theta} S_{i,j}^- S_{i,j+1}^+ \right) + J_{\perp} S_{i,j}^z S_{i,j+1}^z \quad (3.86)$$

Cette partie anisotrope du hamiltonien peut être transformée en couplage isotrope via une rotation des spins définie par :

$$\vec{S}'_{ij} = e^{i\theta_{ij} S_{ij}^z} \vec{S}_{ij} e^{-i\theta_{ij} S_{ij}^z} \quad (3.87)$$

Le choix  $\theta_{ij} = (-1)^j \theta/2$  avec  $\tan \theta = \frac{D_{\perp}}{J_{\perp}}$  permet de tourner tous les spins d'une même chaîne d'un même angle (la transformation ne dépend pas de  $i$ ) et d'un angle alternativement positif et négatif en passant d'une chaîne à l'autre.

$$S'_{ij}^{\pm} = e^{i\pm(-1)^j \theta/2} S_{ij}^{\pm} \quad (3.88)$$

$$S'_{ij}^z = S_{ij}^z \quad (3.89)$$

L'interaction transverse devient alors du type  $XXZ$  plan facile reflétant le fait que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est elle-même de type plan facile :

$$\mathcal{H}_t(S') = \sum_{i,j} \sqrt{J_{\perp}^2 + D_{\perp}^2} (S'_{i,j}^x S'_{i,j+1}^x + S'_{i,j}^y S'_{i,j+1}^y) + J_{\perp} S'_{i,j}^z S'_{i,j+1}^z$$

Cependant l'anisotropie intervient ici au deuxième ordre en  $D_{\perp}/J_{\perp}$  et peut donc être négligée dans un calcul au premier ordre. Limitée à ce cas, l'interaction transverse est purement isotrope. Dans la mesure où la rotation affecte de la même manière tous les spins d'une même chaîne, la partie unidimensionnelle du hamiltonien n'est pas modifiée et s'écrit donc exactement de la même manière en fonction des nouvelles variables de spins :

$$\mathcal{H}_{1D}(S') = \sum_{i,j} J(1 + \delta(-1)^{i+j}) \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i+1,j} + \alpha \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i+2,j} \quad (3.90)$$

$$\mathcal{H}_t(S') = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i,j+1} \quad (3.91)$$

Ainsi, le problème initialement anisotrope est ramené à un problème purement isotrope pour ces nouveaux opérateurs  $S'$ . En particulier les valeurs propres de ces deux modèles



sont identiques ; néanmoins les fonctions de corrélation en terme des opérateurs  $\vec{S}$  ou  $\vec{S}'$  sont différentes. Ainsi, si on connaît les fonctions de corrélation du modèle isotrope  $S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega)$ , il est possible d'obtenir les fonctions de corrélation du modèle anisotrope  $S_{an}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega)$  par une simple rotation des spins. Il est cependant important de noter que la taille de la zone de Brillouin est différente dans les deux cas. Dans le langage des nouveaux opérateurs, la taille de la maille élémentaire est deux fois plus petite puisque l'interaction alternée a été éliminée. La taille de la zone de Brillouin est donc deux fois plus grande dans la direction  $b$ . Dans cette zone, il n'y a donc qu'un seul mode triplet.

$$S_{an}^{xx}(q_x, q_y, \omega) = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{xx}(q_x, q_y, \omega) + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{yy}(q_x, q_y - \pi, \omega) \quad (3.92)$$

$$S_{an}^{yy}(q_x, q_y, \omega) = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{yy}(q_x, q_y, \omega) + \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)S^{xx}(q_x, q_y - \pi, \omega) \quad (3.93)$$

$$S_{an}^{zz}(q_x, q_y, \omega) = S^{zz}(q_x, q_y, \omega) \quad (3.94)$$

Les fonctions de corrélation  $S^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \omega)$  restreintes aux excitations triplets s'écrivent à température nulle en termes de fonctions  $\mathcal{Z}_q \delta(\omega - \omega_q)$ , dont les facteurs  $\mathcal{Z}_q$  ne sont pas connus de façon exacte. Cette forme provient uniquement de l'existence d'une excitation triplet (modèle isotrope en terme des spins tournés) séparée du fondamental par un gap. Dans le paragraphe précédent, nous avons donné une expression des facteurs  $\mathcal{Z}_q$  dans le cadre de l'approximation de dimérisation forte (équation (3.83) pour le mode acoustique). Si on ne spécifie pas la forme des facteurs  $\mathcal{Z}_q$ , il vient :

$$S_{an}^{xx}(\vec{q}, \omega) = \underbrace{\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathcal{Z}_{q_x, q_y}}_{\equiv I_{ac}^{xx}(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y}) + \underbrace{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathcal{Z}_{q_x, q_y - \pi}}_{\equiv I_{opt}^{yy}(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y - \pi}) \quad (3.95)$$

$$S_{an}^{yy}(\vec{q}, \omega) = \underbrace{\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathcal{Z}_{q_x, q_y}}_{\equiv I_{ac}^{yy}(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y}) + \underbrace{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathcal{Z}_{q_x, q_y - \pi}}_{\equiv I_{opt}^{xx}(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y - \pi}) \quad (3.96)$$

$$S_{an}^{zz}(\vec{q}, \omega) = \underbrace{\mathcal{Z}_{q_x, q_y}}_{\equiv I_{ac}^{zz}(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y}) \quad (3.97)$$

A partir de ces équations, il est très clair qu'il apparaît, en plus du mode d'énergie  $\omega_{q_x, q_y}$ , un mode supplémentaire d'énergie  $\omega_{q_x, q_y + \pi}$ . Ce mode est l'image du premier dans une translation de  $q_{\perp} = \pi$ , conformément à ce que nous avons obtenu dans le calcul des relations de dispersion fondé sur l'approximation de dimérisation forte. Si on connaît la dispersion des excitations du modèle isotrope à partir d'une meilleure approximation, il suffit donc d'effectuer la translation pour obtenir la dispersion du second mode. En formant par ailleurs le rapport de l'intensité du mode "optique" et du mode "acoustique" qui apparaissent tous les deux dans les corrélations "planaires" ( $S^{xx}$  et  $S^{yy}$ ), il vient :

$$\frac{I_{opt}(\vec{q})}{I_{ac}(\vec{q})} = \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{\mathcal{Z}_{q_x, q_y - \pi}}{\mathcal{Z}_{q_x, q_y}} \quad (3.98)$$

Le préfacteur est donné par  $\sin^2(\frac{\theta}{2}) = \left(\frac{D_{\perp}}{2J_{\perp}}\right)^2$  dans la limite de  $D_{\perp}/J_{\perp}$  petit. Les intensités  $\mathcal{Z}_{q_x, q_y}$  du modèle isotrope qui interviennent dans le rapport ci-dessus ne diffèrent que par le vecteur  $q$  transverse. Du fait des faibles corrélations transverses, ce rapport est proche de 1. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{I_{opt}(\vec{q})}{I_{ac}(\vec{q})} = \left(\frac{D_{\perp}}{2J_{\perp}}\right)^2 \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{J_{\perp}}{J}\right)\right) \quad (3.99)$$

Le résultat est donc, à l'ordre le plus bas en  $J_{\perp}/J$ , absolument indépendant de la dimérisation  $\delta$ . Ceci est important car le calcul précédent ne traitait que le cas d'une forte dimérisation ; cette transformation prouve donc que le résultat est indépendant de la dimérisation et de la frustration. Mieux encore, en choisissant de comparer les intensités à des points différents de l'espace réciproque, il est possible d'écrire une relation exacte, se fondant sur l'unique hypothèse que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée est à l'origine du mode "optique" :

$$\frac{I_{opt}(q_x, q_y + \pi)}{I_{ac}(q_x, q_y)} = \left(\frac{D_{\perp}}{2J_{\perp}}\right)^2 \quad (3.100)$$

### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la chaîne et mode "optique" ?

D'après la suggestion de Yamada *et al.*, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins d'une même chaîne pourrait exister. On pourrait légitimement se demander si une telle interaction peut donner lieu elle-aussi à un mode "optique" dans le spectre des excitations. Une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée dans la chaîne mélange effectivement les modes ( $S^z = \pm 1, q_{\parallel}, q_{\perp}$ ) et ( $S^z = \pm 1, q_{\parallel} + \pi, q_{\perp}$ ) conduisant à deux modes. Dans le cas unidimensionnel, la relation (3.98) devient :

$$\frac{I_{opt}(q_{\parallel})}{I_{ac}(q_{\parallel})} = \left(\frac{D_{\parallel}}{2J}\right)^2 \frac{\mathcal{Z}_{q_{\parallel}+\pi}}{\mathcal{Z}_{q_{\parallel}}} \quad (3.101)$$

Or, pour un modèle isotrope,  $\mathcal{Z}_{\pi}$  est fini et  $\mathcal{Z}_0$  est nul par symétrie. En utilisant la relation ci-dessus, cela entraîne que  $I_{opt}(\pi) = 0$ . Ceci est contraire à l'expérience, dans laquelle le mode "optique" a une intensité non-nulle pour  $q_{\parallel} = \pi$ .

### 3.3.4 Effet d'un champ magnétique

Le comportement sous champ magnétique de ce second mode d'excitation est assez particulier. On s'attend effectivement à ce que la direction du champ magnétique par rapport au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya modifie ce comportement.

#### Effet d'un champ magnétique parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya

Sous un champ magnétique parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (direction  $c$ ), le second mode d'excitation  $S^z = \pm 1$  (doublet) se sépare en deux lignes Zeeman, puisque

il n'y a pas de composante  $S^z = 0$  (cela est apparu aussi bien dans l'approximation de dimérisation forte, que dans le paragraphe précédent où le second mode n'apparaît que dans les corrélations planaires et a donc forcément un nombre quantique  $S^z = \pm 1$ ). Ce comportement est tout à fait spécifique au mécanisme anisotrope décrit ici. Dans l'explication proposée initialement en terme de modèle isotrope dont les chaînes sont légèrement différentes, le deuxième triplet a un comportement tout à fait classique sous l'effet d'un champ magnétique : il doit se séparer en trois lignes Zeeman. Ainsi appliquer un champ magnétique dans la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya fournit un moyen de trancher entre ces deux modèles. Pour des raisons expérimentales, ce test crucial n'a pas été réalisé.

### Effet d'un champ perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya

Un champ magnétique dans la direction perpendiculaire à la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya conduit à une levée de dégénérescence du spectre des excitations très différente de celle qui est apparue dans le paragraphe ci-dessus. Un tel champ magnétique, contrairement au précédent brise la symétrie par rotation autour de la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Par conséquent,  $S^z$  n'est plus un bon nombre quantique. Le champ magnétique mélange donc l'état anciennement  $S^z = 0$  avec les états anciennement  $S^z = \pm 1$ . Ainsi, les trois états de base possèdent chacun une composante  $S^z = \pm 1$ . Nous avons vu que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya mélangeait les états  $(S^z = \pm 1, q)$  avec les états  $(S^z = \pm 1, q + \pi)$ . Or, les trois états de base possèdent une composante de ce type. Par suite, et contrairement à la situation en champ magnétique parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya où le mode "optique" ne possède que deux branches, le mode "optique" a ici trois composantes du fait du mélange par le champ magnétique transverse.

Afin de préciser ce résultat, il est bon de recalculer dans l'approximation de dimérisation forte les éléments de matrice qui interviennent dans la section efficace de diffusion inélastique de neutrons. Pour cela, il est nécessaire de calculer les nouvelles fonctions d'ondes en présence d'un champ magnétique arbitraire. Le hamiltonien en présence d'un champ magnétique transverse s'écrit :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \omega_{1D}(q_{\parallel}) & f(D_{\perp}, \vec{q}) & H_{\perp} & 0 & 0 & 0 \\ f(-D_{\perp}, \vec{q}) & \omega_{1D}(q_{\parallel}) & 0 & H_{\perp} & 0 & 0 \\ H_{\perp} & 0 & \omega_{1D}(q_{\parallel}) & f(0, \vec{q}) & H_{\perp} & 0 \\ 0 & H_{\perp} & f(0, \vec{q}) & \omega_{1D}(q_{\parallel}) & 0 & H_{\perp} \\ 0 & 0 & H_{\perp} & 0 & \omega_{1D}(q_{\parallel}) & f(-D_{\perp}, \vec{q}) \\ 0 & 0 & 0 & H_{\perp} & f(D_{\perp}, \vec{q}) & \omega_{1D}(q_{\parallel}) \end{pmatrix} \quad (3.102)$$

Dans cette écriture,  $f(D_{\perp}, \vec{q}) = -(J_{\perp} + iD_{\perp}) \cos(q_{\parallel}) \cos(q_{\perp})$ ,  $\omega_{1D}(q_{\parallel})$  est la dispersion des excitations dans les chaînes et  $H_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{2}} g \mu_B B_{\perp}$ . Le champ magnétique transverse mélange les trois secteurs  $S^z = -1, 0, +1$ , initialement découplés.

Les valeurs propres et fonctions d'ondes sont calculées numériquement. Les intensités de la section efficace de la diffusion inélastique des neutrons s'en déduisent alors :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \sum_{m,\pm} I^{m,\pm}(\vec{q}, H_{\perp}) \delta(\omega - \omega_q^{m,\pm}) \quad (3.103)$$

$$I^{m,\pm}(\vec{q}, H_{\perp}) = \sum_{\alpha} (1 - \hat{q}_{\alpha}^2) | \langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^{\alpha} | \Psi_0 \rangle |^2 \quad (3.104)$$

$\hat{q}_{\alpha}$  est la composante  $\alpha$  du vecteur de diffusion normalisé.  $m$  repère les différentes valeurs propres sous champ magnétique ( $m$  ne désigne plus  $S^z$  puisque ce dernier n'est pas un bon nombre quantique). Le résultat de ce calcul pour  $q_{\parallel} = \pi$  et en fonction de  $H_{\perp}$  est donné par la courbe suivante. Pour  $q_{\parallel} = \pi$ , il vient  $\hat{q}_c = 1$  et par conséquent  $I^{m,\pm}(\pi, H_{\perp}) = | \langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^a | \Psi_0 \rangle |^2 + | \langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^b | \Psi_0 \rangle |^2$ .

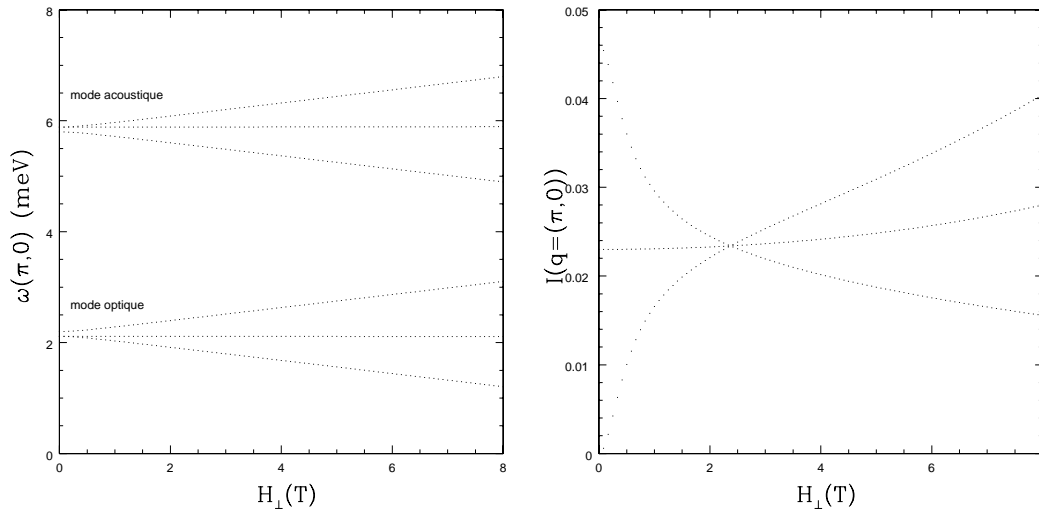


FIG. 3.14 – A gauche : valeurs propres des modes triplets acoustique et optique pour  $q = (0, \pi)$  en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. La levée de dégénérescence en champ magnétique nul est la conséquence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya choisie anormalement grande pour souligner son effet. A droite : intensités des trois branches du mode "optique" pour  $q = (0, \pi)$  en fonction de  $H_{\perp}$ .

En champ magnétique nul, on retrouve un doublet d'excitation, car une des composantes du "triplet" s'annule. Remarquons que les intensités des trois composantes sont très différentes et dépendent du champ magnétique. Pour un triplet isotrope au contraire, les intensités ne dépendent pas du champ magnétique car  $S^z$  est un nombre quantique conservé. Dans cette configuration ( $\hat{q} \parallel c$ ), l'état  $S^z = 0$  apparaîtrait alors avec une intensité deux fois plus forte que l'intensité des deux autres états  $S^z = \pm 1$ . Les intensités des composantes du second mode d'excitation pour  $\vec{H} \perp \vec{D}$ , du fait de leur origine dans une interaction anisotrope, sont très différentes de celles d'un mode triplet isotrope.

Néanmoins, il faut se garder d'une analyse directe des intensités expérimentales. En effet, le champ magnétique perpendiculaire à la direction  $c$  induit aussi un champ magnétique

alterné (voir le chapitre sur les mesures d’optique”, champ alterné) que nous n’avons pas pris en compte dans ce calcul. Celui-ci couplerait différemment les secteurs  $S^z$  du hamiltonien (3.102). En changeant les états propres, il changerait les intensités relatives des modes. Une comparaison directe des intensités relative des modes avec l’expérience n’est donc pas possible, mais remarquons tout de même qu’une répartition très anisotrope des intensités est effectivement observée expérimentalement pour le mode ”optique” dans la configuration  $\vec{H} \perp \vec{D}$ .

### 3.4 Conclusion

Dans un système avec un gap de spin, il existe un premier mode d’excitation triplet  $S^z = \pm 1, 0$  de dispersion  $\omega_{\vec{q}}$ . Une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée est responsable d’un second mode d’excitation qui est un doublet  $S^z = \pm 1$  où  $z$  est définie par la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (direction  $c$  pour  $\text{CuGeO}_3$ ). La dispersion de ce mode est donnée exactement par  $\omega_{\vec{q}+\vec{\pi}}$  où  $\vec{\pi}$  est le vecteur définie par la direction dans laquelle l’interaction alterne (direction transverse  $b$  pour  $\text{CuGeO}_3$ ). Son intensité dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons est réduite par rapport à celle du premier mode triplet par le facteur  $\left(\frac{D}{2J} \frac{\mathcal{Z}_{\vec{q}+\vec{\pi}}}{\mathcal{Z}_{\vec{q}}}\right)^2$  où  $\mathcal{Z}_{\vec{q}}$  est l’intensité du mode triplet en l’absence de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Un champ magnétique dans la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\vec{H} \parallel \vec{D}$ ) lève la dégénérescence du doublet. De plus, les intensités de chaque mode  $S^z = \pm 1$  doivent être égales et indépendantes de la norme du champ magnétique. Un champ magnétique appliqué dans la direction perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\vec{H} \perp \vec{D}$ ) induit une intensité non nulle dans la branche Zeeman horizontale, contrairement à la situation où le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya : un triplet d’excitation doit être visible.

En ce qui concerne  $\text{CuGeO}_3$ , nous avons montré qu’une interaction de Dzyaloshinski-Moriya  $D_{\perp}$  entre les spins de chaînes différentes était autorisée par la symétrie du cristal. Les règles de symétrie ont permis d’ailleurs de fixer la direction du vecteur  $\vec{D}_{\perp} \parallel c$  et de montrer que cette interaction alterne d’un lien à l’autre. Le rapport des intensités des deux modes à deux points différents de l’espace réciproque est donné exactement par  $(D_{\perp}/2J_{\perp})^2$ . Tirant alors  $D_{\perp}$  du rapport des intensités qui ont été mesurées, un bon accord avec son estimation sur la base du critère de Moriya a été trouvé. Si cette explication est correcte, un champ magnétique dans la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\vec{H} \parallel \vec{D} \parallel c$ ) doit lever la dégénérescence du doublet, mais surtout, la ligne  $S^z = 0$  doit être absente. Expérimentalement, en revanche, la mesure a été effectuée en champ magnétique parallèle à  $a$  ( $\perp \vec{D}$ ). Nous avons montré que le champ magnétique devait induire dans ce cas une intensité non nulle dans la branche Zeeman horizontale, contrairement à la situation où le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Cela est conforme à ce qui a été observé expérimentalement. L’hypothèse d’une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée entre les spins d’une même chaîne telle qu’elle avait été proposée par Yamada *et al.* ne peut conduire à expliquer le mode optique, car le calcul prévoit dans ce cas une intensité nulle pour  $q = (0, \pi)$ , en contradiction avec les expériences.

Classiquement, ces résultats sont beaucoup plus évidents. Dans une phase ordonnée avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée, l'état fondamental présente du ferromagnétisme faible (comme, par exemple, dans la phase isolante de certains supraconducteurs à haute température critique). Les spins forment alors un petit angle et la maille élémentaire est deux fois plus grande comparée à la situation sans interaction de Dzyaloshinski-Moriya. De ce fait, un mode "optique" d'intensité plus faible (car l'angle entre les spins est faible) doit être présent dans le spectre des excitations. Volkel *et al.* avait déjà considéré un effet classique de ce type dans une structure ordonnée 2D avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée [85].

En l'absence de la donnée cruciale sur la présence ou non de la ligne Zeeman horizontale sous champ magnétique, il est difficile de conclure réellement et d'affirmer que cette explication est la bonne. Dans la mesure où les plans  $\text{CuO}_2$  des chaînes sont tournés d'une chaîne à l'autre, l'axe principal de l'anisotropie dans l'échange entre les spins d'une même chaîne présente lui aussi une alternance. Ceci double de même la maille élémentaire dans la direction  $b$ . L'existence de cette interaction conduirait de même à un mode "optique".

Mesurer des intensités absolues est un problème très difficile. En revanche, en présence de deux modes d'excitations, l'étude du rapport des intensités de ces deux modes permet d'estimer les valeurs des couplages. Cela peut être une alternative intéressante à la procédure standard qui consiste à extraire les couplages des courbes de dispersion des excitations. En effet, en présence de plusieurs interactions, il est parfois possible de reproduire les mêmes courbes de dispersion avec plusieurs jeux différents de paramètres. L'étude du rapport des intensités de deux modes peut permettre de sélectionner le bon modèle parmi les différents possibles.

## Résumé des résultats de ce chapitre

La partie originale de ce chapitre débute avec la présentation des expériences qui montrent que le hamiltonien isotrope accepté jusqu'à présent ne peut expliquer l'ensemble des détails observés expérimentalement dans  $\text{CuGeO}_3$ . Ensuite, nous avons établi le modèle d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya qui s'applique à  $\text{CuGeO}_3$ , d'après la structure cristallographique connue. Nous avons montré que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est alors responsable d'un second mode d'excitation, dans une large mesure analogue à celui observé expérimentalement. Pour cela, nous avons calculé à la fois la dispersion et les intensités en fonction d'un champ magnétique externe. En champ magnétique parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, nous avons montré que le rapport des intensités des deux modes peut être obtenu exactement à partir d'une opération de rotation des spins.

Comme exercice qui tendait à montrer que l'approximation de dimérisation forte peut fournir des résultats précis pour le calcul des dispersions et des intensités, nous avons reconsidéré les résultats sur les excitations de spins dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

# Chapitre 4

## Super-échange : calcul microscopique des interactions dans $\text{CuGeO}_3$

La nature des excitations de basse énergie dans la phase de basse température de  $\text{CuGeO}_3$  est une question importante dans la mesure où la transition vers cette phase est mal comprise. D'après les expériences de diffusion inélastique de neutrons dont on vient de voir certains aspects, les résultats semblent bien s'accorder avec l'idée que les excitations de basse énergie sont des excitations de spins. Un hamiltonien phénoménologique en terme de degrés de liberté de spins semble rendre compte de la plupart des résultats expérimentaux. Il est en revanche instructif de connaître l'origine microscopique des paramètres introduits dans ce hamiltonien. L'échange magnétique est-il dans l'hypothèse la plus simple une conséquence des processus de super-échange entre les ions magnétiques? Récemment, G. Uhrig a émis l'hypothèse que l'interaction magnétique entre spins pouvait provenir de manière effective d'un couplage avec les phonons [99]. Dans ce cas, l'interaction magnétique aurait une origine très différente du mécanisme habituel de super-échange.

Ces questions nécessitent une étude de l'origine microscopique des différents échanges qui interviennent dans le hamiltonien phénoménologique (3.73). Dans ce chapitre, les différents échanges sont supposés provenir des processus de super-échange et ils sont calculés numériquement afin de tester la compatibilité avec les paramètres extraits des résultats expérimentaux. Si l'accord est correct, les hypothèses concurrentes de couplage avec les phonons ne seront donc pas nécessaires.

Par ailleurs, ce calcul permet aussi d'estimer la dépendance des couplages magnétiques en fonction d'une pression appliquée sur le solide. Cette dernière, en modifiant la structure, modifie les processus de super-échange et par conséquent les couplages magnétiques. De nombreuses expériences ont été réalisées sous des pressions hydrostatiques pouvant aller jusqu'à 10GPa. Des mesures de chaleur spécifique permettent de suivre l'évolution de la température de transition Spin-Peierls en fonction de la pression [106], des expériences de diffusion inélastique de neutrons donnent le comportement du gap et des excitations [104, 105], et des expériences de diffraction de rayons-x -ou diffraction de neutrons- [107, 109] montrent comment la structure cristallographique évolue. Ainsi, en changeant les paramètres structuraux intervenant dans le modèle conformément à cette dernière expérience,

nous pouvons calculer l'évolution des échanges magnétiques sous l'effet d'une pression extérieure.

Une autre motivation pour ce calcul réside dans les nombreuses expériences sur les composés dopés : dans  $\text{CuGeO}_3$ , l'ion  $\text{Ge}^{4+}$  peut être remplacé dans une certaine mesure par l'ion  $\text{Si}^{4+}$  (composé noté  $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ ). Des expériences ont alors montré la disparition de la phase Spin-Peierls au profit d'une phase antiferromagnétique [90]. Par ailleurs, le composé stœchiométrique  $\text{CuSiO}_3$  a pu être synthétisé très récemment [110]. Là encore, il semble qu'une phase antiferromagnétique remplace la phase Spin-Peierls [111]. D'autre part, mais cela sort néanmoins du champ de cette étude, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S=1/2$ ) peut être aussi substitué par du  $\text{Zn}$  ( $3d^{10}$ ,  $S=0$ ) ou par du  $\text{Ni}$  ( $3d^8$ ,  $S=1$ ). Le dopage au silicium n'affecte pas, quant à lui, le spin des chaînes, mais déforme localement la structure cristallographique. Comment les échanges magnétiques sont-ils alors modifiés sous l'effet d'un tel dopage ? Une réponse quantitative est importante pour expliquer les différentes phases observées : pourquoi  $\text{CuGeO}_3$  subit-il une transition de type Spin-Peierls, alors que  $\text{CuSiO}_3$  semble présenter une transition antiferromagnétique ?

Enfin, après la suggestion de Yamada *et al.* de l'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins des chaînes, nous aimerions savoir si une distorsion qui brise la symétrie par centre d'inversion et qui génère une interaction de Dzyaloshinski-Moriya permet un gain d'énergie magnétique supérieur à la perte d'énergie élastique associée. Pour cela, il est nécessaire de calculer l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya créée par de faibles distorsions de la structure et d'évaluer ensuite le gain d'énergie.

Sur la figure suivante sont représentés les principaux chemins de super-échange responsables *a priori* des échanges magnétiques dans  $\text{CuGeO}_3$ . Pour calculer les échanges magnétiques, il est nécessaire de définir un hamiltonien électronique prenant en compte les différentes orbitales, la structure cristallographique et l'ensemble des interactions entre les électrons présents.

Le hamiltonien de Hubbard décrit les processus de transferts des électrons entre les différents sites et orbitales et leurs interactions mutuelles. La théorie du super-échange d'Anderson pour les isolants [8] prévoit, sur la base d'un calcul perturbatif dans le domaine où l'énergie cinétique est plus faible que les interactions, que les états de plus basse énergie ne diffèrent que par l'état des spins. De plus, le hamiltonien de basse énergie peut s'écrire comme une interaction de Heisenberg antiferromagnétique entre les spins des électrons. En écrivant un hamiltonien de Hubbard pour un amas d'atomes de  $\text{CuGeO}_3$  (choisi en fonction de l'échange à calculer) et en calculant les états de basse énergie, nous pouvons déduire de même un hamiltonien effectif entre les spins : deux spins pour l'échange principal et pour l'échange transverse, trois pour l'échange entre seconds plus proches voisins.

Depuis la théorie perturbative de Anderson, des calculs de ce type ont été utilisés à de maintes reprises pour évaluer les échanges isotropes des oxydes ; soit sur la base de calcul perturbatif, soit, lorsque le domaine de validité de la théorie perturbative n'était pas rempli, sur la base de calcul de diagonalisation exacte.

Or, comme nous soupçonnons que l'interaction anisotrope de Dzyaloshinski-Moriya joue aussi un rôle dans la dynamique de spins de  $\text{CuGeO}_3$ , nous voulons aussi calculer cette



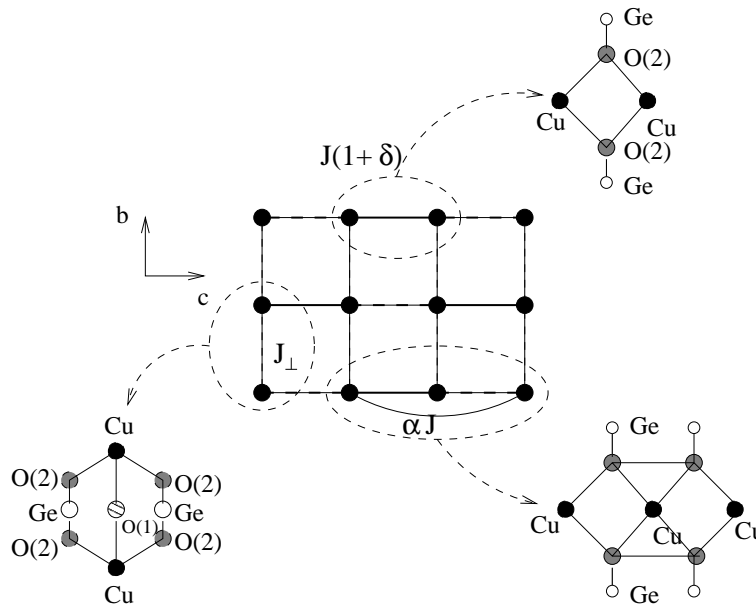


FIG. 4.1 – Chemins de super-échange responsables des interactions principale  $J(1 + \delta)$ , transverse  $J_{\perp}$ , et entre seconds voisins  $\alpha J$ . L'interaction plus faible qui apparaît dans la chaîne  $J(1 - \delta)$  met en jeu les mêmes chemins de super-échange que l'interaction  $J(1 + \delta)$ ; seul l'angle  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Cu}$  représenté en haut à droite est changé.

interaction. Il est alors nécessaire de prendre en compte le couplage spin-orbite et de définir un hamiltonien de Hubbard *ad hoc*. Une telle démarche fondée sur la théorie de Moriya n'est de même pas neuve et récemment, différentes personnes ont proposé des hamiltoniens prenant en compte le couplage spin-orbite afin d'expliquer les propriétés anisotropes de différents cuprates, (essentiellement ceux qui présentent une phase supraconductrice sous pression) [5, 12, 103]. Dans tous les cas, un traitement perturbatif a été opéré.

En ce qui concerne plus précisément  $\text{CuGeO}_3$ , l'échange principal  $J$  entre les spins plus proches voisins d'une même chaîne a déjà été calculé auparavant par J.Lorenzana *et al.* qui ont utilisé une technique de diagonalisation exacte analogue à celle que nous allons employer [42]. En ajustant le couplage de Hund qui intervient dans le hamiltonien de Hubbard et qui est mal connu, ces auteurs ont pu proposer une valeur de l'échange principal  $J \approx 12\text{meV}$  en accord avec la valeur expérimentale. Les autres paramètres comme le couplage second voisin, le couplage transverse ou l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse, n'ont en revanche pas été calculés. Seule une estimation du couplage transverse  $J_{\perp} \approx 0.7\text{meV}$  a été proposée sur la base d'un calcul perturbatif [113]. Cette valeur est un peu faible comparée à la valeur proposée sur la base des résultats expérimentaux  $J_{\perp} \approx 1.8\text{meV}$  [52], mais, comme on va le voir, une estimation quantitativement correcte du couplage transverse, même par un calcul précis de diagonalisation exacte, reste difficile. Par ailleurs, une estimation de l'anisotropie dans l'échange principal entre les spins d'une même chaîne  $J^{zz} \approx 1\text{meV}$  a été donnée sur la base d'un calcul perturbatif pour la géométrie  $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$  qui nous intéresse [87, 88].

Dans cette partie, nous recalculons l'échange déjà estimé par J.Lorenzana [42] par diagonalisation exacte et fixons le couplage de Hund à sa façon. Une fois ce couplage fixé, nous calculons l'échange magnétique transverse et l'échange entre seconds voisins d'une même chaîne. Dans ces cas précis, il n'y a plus de paramètres libres. En prenant en compte en plus le couplage spin-orbite et en définissant le hamiltonien en présence de ce couplage, nous pouvons calculer l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse introduite dans le chapitre précédent pour expliquer l'existence du mode "optique". Ceci nous permettra de la comparer avec la valeur phénoménologique extraite du rapport des intensités expérimentales. Par ailleurs, même si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya semble interdite entre les spins d'une même chaîne, nous estimons l'ordre de grandeur qu'aurait une telle interaction si le chemin de super-échange ne possédait pas de centre d'inversion. Cela nous conduit à évaluer un couplage spin-phonon de type Dzyaloshinski-Moriya instantané. L'ordre de grandeur du couplage spin-orbite est pris des données sur les facteurs gyromagnétiques.

## 4.1 Définition du hamiltonien électronique

### 4.1.1 Energies des orbitales, interactions de Coulomb et de Hund

Un modèle de liaison forte a été proposé pour CuGeO<sub>3</sub> à partir du calcul de structure de bandes de L.Mattheis [98]. Ce calcul montre qu'il faut prendre en compte les orbitales du cuivre  $3d_{xy}$ , de l'oxygène  $2p_x, 2p_y$  et du germanium  $4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$ . Le hamiltonien de liaison forte s'écrit par conséquent :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j \alpha \beta} t_{ij}^{\alpha \beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta} + \sum_{i\sigma} e_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (4.1)$$

Les définitions sont les mêmes que dans la référence [42] : l'opérateur  $c_{i\sigma}^\dagger$  crée un trou dans l'orbitale  $i$  ( $i = d_{xy}$  pour le cuivre,  $p_x, p_y$  pour l'oxygène,  $s, p_x, p_y, p_z$  pour le germanium). Les  $e_i$  sont les niveaux d'énergie des différentes orbitales ; ils proviennent du calcul de structure de bandes [98]. L'écart entre l'énergie de l'orbitale du cuivre et celle de l'orbitale de l'oxygène est néanmoins tiré d'une expérience de photo-émission où la transition entre bandes a été étudiée [97]. Ils sont résumés sur la figure (4.2) et dans le tableau suivant.

Les  $t_{ij}$  sont les intégrales de saut qui prennent en compte l'énergie cinétique des électrons. Nous allons définir dans la suite la dépendance dans les variables de spins  $t_{ij}^{\alpha \beta}$  de ces intégrales de saut (dépendance qui provient du couplage spin-orbite) et donner leur valeur numérique.

Pour étudier les effets de corrélations entre électrons, nous ajoutons les interactions entre électrons, en suivant J.Lorenzana *et al.* [42]. Le hamiltonien prend alors la forme d'un hamiltonien de Hubbard à plusieurs orbitales :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i \neq j \alpha \beta} t_{ij}^{\alpha \beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta} + \sum_{i\sigma} e_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \dots$$

$$\dots + \sum_{i \neq j} (U_{ij} + K_{ij}/2) n_i n_j + \sum_{i \neq j} 2K_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.2)$$

Le troisième terme  $U_i$  et le quatrième terme  $U_{ij} + K_{ij}/2$  traduisent les interactions répulsives de Coulomb entre deux électrons. Les opérateurs  $n_i$  et  $\vec{S}_i$  sont respectivement l'opérateur densité  $\sum_{\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$  et l'opérateur de spin  $\sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta}$ . Le couplage de Hund provient de l'interaction de Coulomb sur site entre différentes orbitales. Les deux derniers termes sont les seuls couplages quadratiques qui possèdent la symétrie par rotation totale : interaction densité-densité et couplage de Hund qui est habituellement ferromagnétique. Tous ces termes s'obtiennent en développant l'interaction électrostatique  $\sum_{\sigma\sigma',ij} n_{\sigma i}(r) \frac{e^2}{|r-r'|} n_{\sigma' j}(r')$ , où  $i, j$  repère l'orbitale et  $r, r'$  la position des électrons. Les paramètres de Coulomb ont été choisis par J.Lorenzana par analogie avec d'autres oxydes mieux connus. Seul le couplage de Hund  $K_{pd}$  entre orbitales du cuivre et de l'oxygène, mal connu, a été laissé comme paramètre libre. La valeur fixée *a posteriori*,  $K_{pd} \approx -0.18\text{eV}$  est donnée dans le tableau. Nous reviendrons sur ce point dans la suite.

Tableau I : Paramètres du hamiltonien de Hubbard (énergies des orbitales et paramètres de Coulomb) tirés de l'article de M.Braden *et al.* [42].

Sur- site	Cu	O(2)	Ge
$e_i$	$e_d = -0.5$	$e_p = 2.6$	$e_s = 1.0, e_p = -5, 0$
$U_i$	$U_d = 8.0$	$U_p = 4.0$	
$U_{ij}$		$U_{p_x p_y} = 3.2$	
$K_{ij}$		$K_{p_x p_y} = -0.6$	
Inter-site	Cu – O(2)	O(2) – O(2)	Ge – O(2)
$U_{ij}$	$U_{pd} = 0.56$		
$K_{ij}$	$K_{pd} = -0.18$		

Pour calculer les différents échanges magnétiques, le hamiltonien est défini sur des petits amas d'atomes représentés sur la figure (4.1). Par exemple, pour l'échange principal entre les spins d'une même chaîne, nous partons de l'amas à plusieurs sites et plusieurs orbitales représenté sur la figure suivante (4.3). La répartition des électrons sur les différentes orbitales et l'énergie de celles-ci sont données sur la figure (4.2). Les deux atomes de cuivre dans la configuration  $d^9$  portent chacun un trou sur l'orbitale  $d_{xy}$ . Chaque oxygène a deux électrons supplémentaires, de telle sorte que ses couches sont pleines. Seules les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  sont considérées car l'orbitale  $p_z$  est orthogonale à l'orbitale du cuivre  $d_{xy}$ . Le germanium de valence 4+ est quant à lui un réservoir de trous puisque ses états autres que ceux de cœur sont vides d'électrons. Pour l'amas "longitudinal", le modèle complet comporte donc 14 orbitales et 18 trous.

#### 4.1.2 Définition de la matrice d'énergie cinétique d'un lien Cu – O

La valeur des intégrales de saut entre l'orbitale  $d_{xy}$  du cuivre et les orbitales  $p_{x,y}$  de l'oxygène est exprimée à l'aide de l'angle  $\eta$  (angle (Cu – O(2) – Cu)) en fonction des

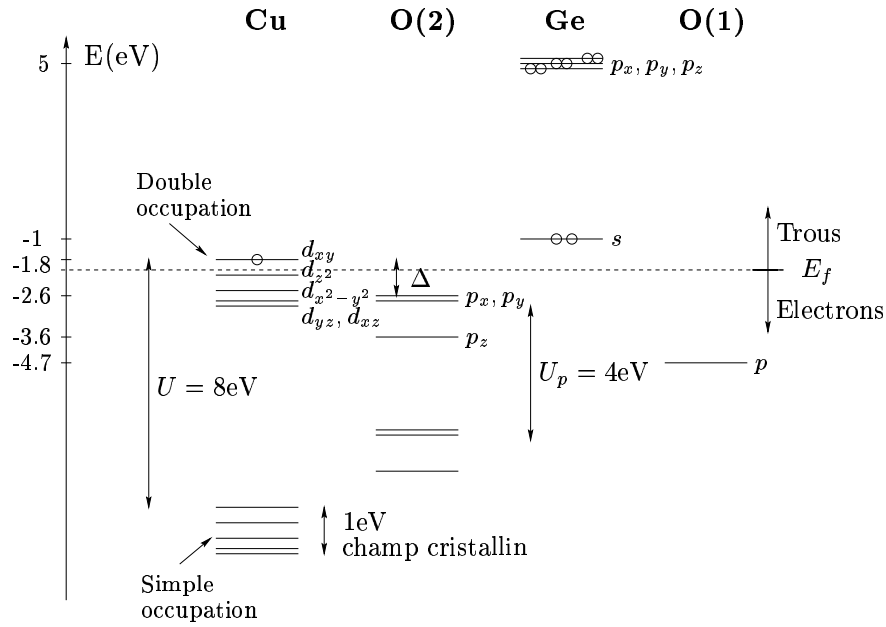


FIG. 4.2 – Energie des orbitales. L'énergie de Coulomb entre les électrons d'une même orbitale sépare la bande de Hubbard inférieure (simple occupation) de la bande de Hubbard supérieure (double occupation). Cette énergie de corrélation est prise en compte pour le cuivre et l'oxygène, mais oubliée pour le germanium en l'absence de donnée.

intégrales de recouvrement de base. L'angle  $\eta$  est laissé libre dans le but d'étudier les variations des échanges magnétiques sous l'effet d'éventuelles modifications structurales suite à une pression hydrostatique externe ou aux déformations instantanées induites par les phonons.

$$t_{dp_\gamma} = \langle d_{1,xy} | \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) | p_\gamma \rangle \quad (4.3)$$

Pour avoir les variations en fonction de l'angle  $\eta$  de ces intégrales de saut, il est nécessaire de les réexprimer à partir des intégrales de recouvrement de "base" ( $pd\sigma$ ) et ( $pd\pi$ ), dites intégrales de Slater-Koster [74], qui sont représentées sur la figure (4.9). Dans ce but, la partie angulaire des orbitales est exprimée dans la base de coordonnées ( $x'y'z'$ ) (où  $x'$  est la direction du lien  $\text{Cu} - \text{O}$ ) plutôt que ( $xyz$ ). Ceci fait intervenir l'angle  $\eta$  et les intégrales de base ( $pd\sigma$ ) et ( $pd\pi$ ) qui sont données par les calculs de structure de bandes pour  $\text{CuGeO}_3$  : ( $pd\sigma$ ) =  $-1.2\text{eV}$  et ( $pd\pi$ ) =  $0.5\text{eV}$  [98]. Il est nécessaire d'exprimer les orbitales  $d$  et  $p$  dans la base  $|l, m\rangle$  (associée aux axes ( $xyz$ )) puis d'effectuer la rotation des orbitales en effectuant le calcul de  $|l, m\rangle = \exp(i\eta L^z) |l, m'\rangle$ , où le prime indique les orbitales dans la base ( $x'y'z'$ ).

Il vient par exemple :

$$d_{1,xy} = -\cos(\eta)d_{1,x'y'} + \frac{1}{2}\sin(\eta)\left(d_{x'^2-y'^2} + \sqrt{3}d_{z'^2}\right) \quad (4.4)$$

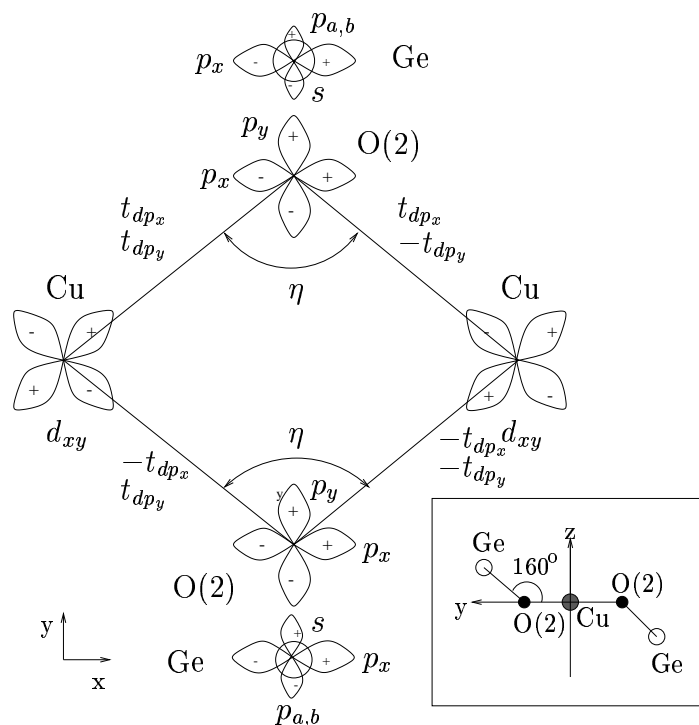


FIG. 4.3 – Amas longitudinal pour le calcul de l'échange entre les spins d'une même chaîne. Le plan  $xy$  n'a pas de relation directe avec les axes cristallographiques  $abc$ , c'est pourquoi les orbitales  $p_a$  et  $p_b$  du germanium sont représentées avec une taille plus petite (projection sur le plan  $xy$ ).



FIG. 4.4 – Définition des intégrales de saut  $(pd\sigma)$  (l'intégrale est donnée par l'équation (4.8)) et  $(pd\pi)$  (équation (4.9)). Les valeurs en eV données par les calculs de structure de bandes sont  $(pd\sigma) = -1.2\text{eV}$  et  $(pd\pi) = 0.5\text{eV}$ .

$$p_x = \sin(\eta/2)p_{x'} + \cos(\eta/2)p_{y'} \quad (4.5)$$

$$p_y = \sin(\eta/2)p_{y'} - \cos(\eta/2)p_{x'} \quad (4.6)$$

En injectant ces relations dans (4.3), il vient :

$$\begin{aligned} t_{dp_x} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\eta) \sin(\eta/2) (pd\sigma) + \cos(\eta) \cos(\eta/2) (pd\pi) \\ t_{dp_y} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\eta) \cos(\eta/2) (pd\sigma) - \cos(\eta) \sin(\eta/2) (pd\pi) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$(pd\sigma) = \langle d_{1,x^2-y^2} | \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) | p_{x'} \rangle \quad (4.8)$$

$$(pd\pi) = \langle d_{1,x'y'} | \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) | p_{y'} \rangle \quad (4.9)$$

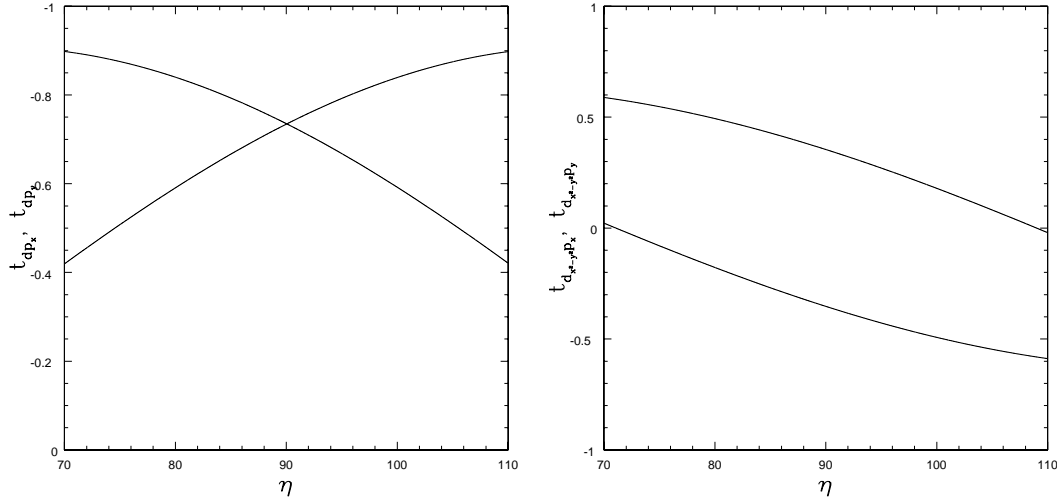


FIG. 4.5 – Intégrales de saut en fonction de l'angle  $\eta = \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$  : à gauche saut direct de l'orbitale  $d_{xy}$  du cuivre à l'orbitale  $p_\gamma$  de l'oxygène ; à droite, saut de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  vers l'orbitale  $p_\gamma$  qui intervient sous l'effet du couplage spin-orbite. Notons, pour  $\eta=90^\circ$ , l'égalité des deux intégrales sur la figure de gauche et leur valeur opposée sur la figure de droite.

L'ensemble des intégrales de saut est résumé dans le tableau suivant. Ces expressions sont conformes à celles obtenues par J.Lorenzana [42]. Le problème isotrope peut donc être entièrement traité à partir de ces paramètres.

Pour déterminer les anisotropies du modèle, il est nécessaire de définir aussi les intégrales de saut dépendant du spin, c'est-à-dire la partie complexe, éventuellement non-diagonale, de la matrice de saut  $t_{dp_\gamma}^{\alpha\beta}$  :

$$t_{dp_\gamma}^{\alpha\beta} = t_{dp_\gamma} \delta_{\alpha\beta} + i \vec{t}_{dp_\gamma} \cdot \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \quad (4.10)$$

Nous avons vu dans le chapitre d'introduction qu'elle peut se caractériser (en plus du scalaire écrit ci-dessus  $t_{dp_\gamma}$ ) par un vecteur  $\vec{t}_{dp_\gamma}$ . Ce vecteur qui décrit le transfert dépendant du spin entre l'orbitale du cuivre  $d_{1,xy}$  et l'orbitale de l'oxygène  $p_\gamma$  a été calculé de nombreuses fois dans les années passées pour étudier les anisotropies dans la géométrie des plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates supraconducteurs (voir chapitre 1) [5, 12, 103]. En négligeant le couplage spin-orbite sur l'ion de l'oxygène (beaucoup plus faible pour un ion léger), ce vecteur est donné par (voir chapitre 1) :

$$\vec{t}_{dp_\gamma} = i \langle d_{xy} | \lambda_{Cu} \vec{L}_{Cu} | p_\gamma \rangle + i \sum_n \frac{\langle d_{xy} | \lambda_{Cu} \vec{L}_{Cu} | d_n \rangle}{e_{d_{xy}} - e_{d_n}} t_{d_n p_\gamma} \quad (4.11)$$

L'expression comporte deux termes, le premier, "terme direct", traduit un saut direct entre l'orbitale du cuivre et l'orbitale de l'oxygène avec modification des variables de spins ; le second "sur-site" marque un processus en deux temps : d'abord une transition vers un état intermédiaire excité du cuivre (orbitale  $d_n$  du champ cristallin) puis le saut sur l'orbitale  $p_\gamma$  de l'oxygène (intégrale de saut  $t_{d_n p_\gamma}$ ). De la relation  $\vec{L}_{Cu} | d_{xy} \rangle = i | d_{zx} \rangle \vec{e}_x - i | d_{yz} \rangle \vec{e}_y - 2i | d_{x^2-y^2} \rangle \vec{e}_z$ , il vient :

$$\langle d_{x^2-y^2} | \vec{L} | d_{xy} \rangle = -2i \vec{e}_z, \quad \langle d_{xz} | \vec{L} | d_{xy} \rangle = i \vec{e}_x \quad (4.12)$$

$$\langle d_{yz} | \vec{L} | d_{xy} \rangle = -i \vec{e}_y \quad (4.13)$$

De telle sorte que l'élément de saut indirect s'écrive, en faisant la somme sur  $n$  :

$$\vec{t}_{dp_\gamma}^{ind} = \lambda_{Cu} \left( \frac{2t_{d_{x^2-y^2} p_\gamma}}{e_d - e_{x^2-y^2}} \vec{e}_z + \frac{t_{d_{xz} p_\gamma}}{e_d - e_{xz}} \vec{e}_y - \frac{t_{d_{yz} p_\gamma}}{e_d - e_{yz}} \vec{e}_x \right) \quad (4.14)$$

Or, dans cette expression, les deux intégrales de saut  $t_{d_{iz} p_\gamma}$  où  $i = x, y$  et  $\gamma = x, y$  sont nulles par symétrie ; ce qui implique que le vecteur indirect est orienté dans la direction  $z$  :

$$\vec{t}_{dp_\gamma}^{ind} = 2\lambda_{Cu} \frac{t_{d_{x^2-y^2} p_\gamma}}{e_d - e_{x^2-y^2}} \vec{e}_z \quad (4.15)$$

L'expression ci-dessus est à mettre en relation avec l'expression de la déviation du facteur gyromagnétique sous l'effet du couplage spin-orbite (chapitre 1) :

$$\Delta g_{zz} = \frac{4\lambda_{Cu}}{e_d - e_{x^2-y^2}} \quad (4.16)$$

Ce facteur est couramment mesuré dans les expériences de susceptibilité magnétique, expériences de résonance électronique de spins. Le vecteur  $\vec{t}^{ind}$  peut donc être estimé quantitativement :

$$\vec{t}_{dp_\gamma}^{nd} = \left( \frac{\Delta g_{zz}}{g} \right) t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma} \vec{e}_z \quad (4.17)$$

Quand est-il de la partie “directe” de ce vecteur ? Celle-ci s’écrit :

$$\vec{t}_{dp_\gamma}^d = i \langle d_{xy} | \lambda_{Cu} \vec{L}_{Cu} | p_\gamma \rangle = i \langle d_{x^2-y^2} | \hat{\lambda}_{Cu} | p_\gamma \rangle \vec{e}_z = \frac{i\hbar^2}{2m^2c^2} \vec{e}_z \int d^3\vec{r} \phi_{d_{x^2-y^2}}^*(\vec{r}) \frac{V(r)}{r^2} \phi_{p_\gamma}(\vec{r}) \quad (4.18)$$

Ce terme n’est pas aussi bien connu que les intégrales d’échange habituelles car l’opérateur  $\hat{\lambda}_{Cu} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{V(r)}{r^2}$  remplace ici l’opérateur  $V(r)$ . En l’absence d’estimation fiable, nous le supposons du même ordre de grandeur que le terme direct :

$$\vec{t}_{dp_\gamma}^d = 2i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma} \vec{e}_z \quad (4.19)$$

où  $\lambda \approx 0.1$ . En rassemblant tous les termes, il vient par conséquent :

$$\vec{t}_{dp_\gamma} = 2i \left( \lambda + \frac{\lambda_{Cu}}{e_d - e_{x^2-y^2}} \right) t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma} \vec{e}_z \quad (4.20)$$

La dépendance en  $\eta$  de cette intégrale de saut n’est pas connue et il faut de nouveau opérer une rotation des orbitales  $|l, m\rangle = \exp(i\eta L^z) |l, m\rangle'$  en développant les orbitales  $d$  dans la base  $|l, m\rangle$ . Nous trouvons alors :

$$\begin{aligned} t_{d_{x^2-y^2}p_x} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \cos(\eta) \sin(\eta/2) (pd\sigma) + \sin(\eta) \cos(\eta/2) (pd\pi) \\ t_{d_{x^2-y^2}p_y} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \cos(\eta) \cos(\eta/2) (pd\sigma) - \sin(\eta) \sin(\eta/2) (pd\pi) \end{aligned} \quad (4.21)$$

En résumé, pour ce lien Cu<sub>1</sub> – O(2), la matrice de saut entre l’orbitale  $d_{xy}$  du cuivre et l’orbitale  $p_\gamma$  ( $\gamma = x, y$ ) de l’oxygène peut s’écrire :

$$t_{dp_\gamma}^{\alpha\beta} = t_{dp_\gamma} \delta_{\alpha\beta} + i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma} \sigma_{\alpha\beta}^z \quad (4.22)$$

où  $\lambda \approx \frac{\Delta g_{zz}}{g}$  et  $\sigma^z$  est la matrice de Pauli dans la direction perpendiculaire au plan Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les variations avec l’angle de  $t_{dp_\gamma}$  et  $t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma}$  sont données respectivement par les équations (4.7) et (4.21). En récrivant explicitement la partie d’énergie cinétique du hamiltonien :

$$(t_{dp_\gamma} + i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma}) c_{d\uparrow}^\dagger c_{p_\gamma\uparrow} + (t_{dp_\gamma} - i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma}) c_{p_\gamma\uparrow}^\dagger c_{d\uparrow} + \dots \quad (4.23)$$

$$(t_{dp_\gamma} - i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma}) c_{d\downarrow}^\dagger c_{p_\gamma\downarrow} + (t_{dp_\gamma} + i\lambda t_{d_{x^2-y^2}p_\gamma}) c_{p_\gamma\downarrow}^\dagger c_{d\downarrow} \quad (4.24)$$

L’interprétation physique de la forme particulière de cette matrice (une seule matrice de Pauli intervient) est que le spin acquiert une phase en sautant d’un site à l’autre. Cette phase vaut  $+\phi$  si le spin est  $\uparrow$  et  $-\phi$  s’il est  $\downarrow$ .



Les intégrales de saut concernant le lien ( $\text{Cu}_1 - \text{O}(2)$ ) sont maintenant complètement définies. Celles des autres liens ( $\text{O}(2) - \text{Cu}_2\dots$ ) peuvent s'obtenir en utilisant les symétries de l'amas.

### 4.1.3 Relations de symétries et matrices d'énergie cinétique des autres liens

En appliquant des opérations de symétries sur l'amas représenté sur la figure (4.3), il est possible de déduire la matrice de saut  $t_{dp_\gamma}^{\alpha\beta}$  entre les autres atomes ( $\text{O}(2) - \text{Cu}_2\dots$ ). Le terme de saut classique se transforme comme  $\langle d | p \rangle$  et celui dépendant du spin a la symétrie de  $\langle d | \vec{L} | p \rangle$ . Pour le terme de saut classique, le résultat est donné directement sur la figure (4.3), seul le signe relatif des orbitales rentrant en jeu. Pour le terme dépendant du spin, nous avons vu dans le paragraphe précédent que le vecteur est en réalité dans la direction  $z$ . Il suffit donc de transformer la composante  $z$  du vecteur  $\vec{L}$ .

Considérons par exemple le plan de symétrie  $P$  défini par les atomes de  $\text{Ge} - \text{O}(2) - \text{O}(2) - \text{Ge}$  (voir encadré de la figure 4.3). Dans la symétrie par rapport à  $P$ , la composante  $L^z$  du pseudo-vecteur  $\vec{L}$ , appartenant au plan, change de signe et les orbitales se transforment de la façon suivante :

$$d_{xy}^1 \rightarrow -d_{xy}^2, \quad p_x \rightarrow -p_x, \quad p_y \rightarrow p_y, \quad L^z \rightarrow -L^z \quad (4.25)$$

L'élément de matrice se transforme donc de la façon suivante :

$$\langle d_{xy}^1 | L^z | p_x \rangle \rightarrow -\langle d_{xy}^2 | L^z | p_x \rangle \quad (4.26)$$

$$\langle d_{xy}^1 | L^z | p_y \rangle \rightarrow \langle d_{xy}^2 | L^z | p_y \rangle \quad (4.27)$$

En conclusion, la partie de la matrice de transfert dépendant du spin se transforme comme :

$$t_{dp_x}^z \rightarrow -t_{dp_x}^z \quad (4.28)$$

$$t_{dp_y}^z \rightarrow t_{dp_y}^z \quad (4.29)$$

En effectuant des transformations similaires pour tous les liens, nous pouvons écrire l'ensemble des matrices de transfert. Elles sont résumées sur les deux figures suivantes (4.6) et (4.7.)

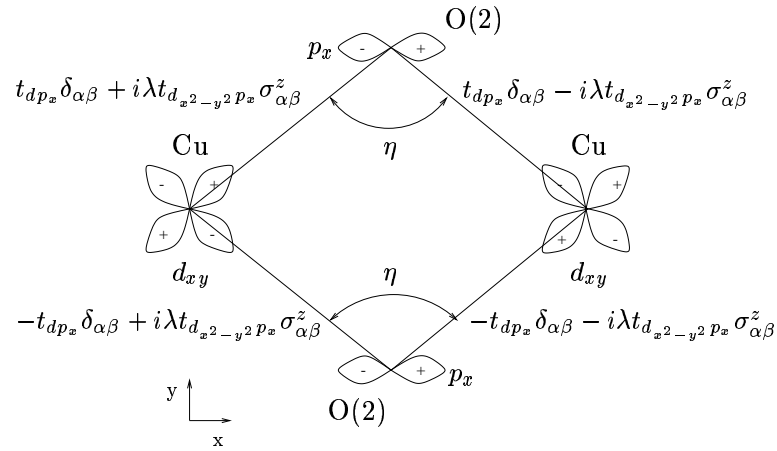


FIG. 4.6 – Relations de symétrie entre les intégrales de transfert vers l'orbitale intermédiaire  $p_x$  de l'oxygène. Les matrices de saut s'appliquent des atomes de cuivre vers les atomes d'oxygène.

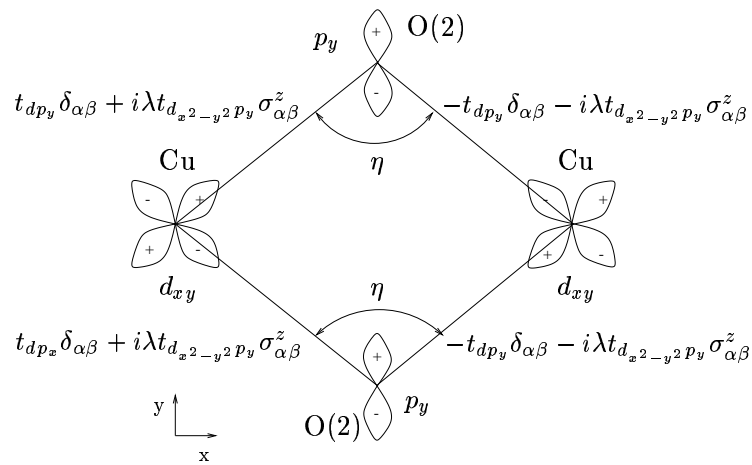


FIG. 4.7 – Relations de symétrie entre les intégrales de transfert vers l'orbitale intermédiaire  $p_y$  de l'oxygène.

#### 4.1.4 Définition de la matrice d'énergie cinétique d'un lien O–Ge

Il est nécessaire de recommencer la procédure exposée dans les deux paragraphes précédents pour définir la matrice de saut entre l'atome d'oxygène et l'atome de germanium, afin de calculer d'une part l'échange entre les atomes de cuivre le long de la chaîne, et d'autre part l'échange transverse aux chaînes.

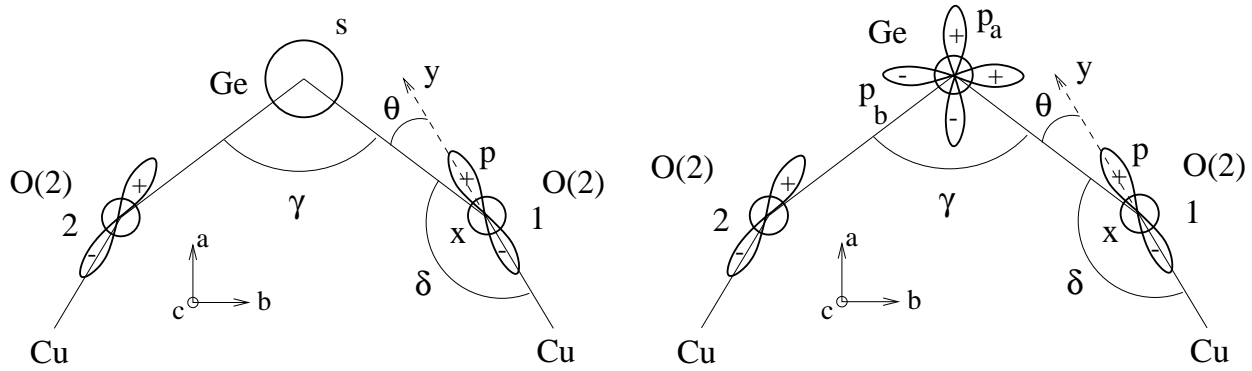


FIG. 4.8 – Amas transverse pour la définition de la matrice de saut O(2) – Ge. Les orbitales  $p_y$  et  $p_x$  ( $p_c$ ) de l'oxygène et les orbitales  $s, p_a, p_b, p_c$  du germanium sont représentées.

Dans la suite, les paramètres de saut entre les orbitales de l'oxygène (1 ou 2, voir figure) et les orbitales du germanium sont notées  $t_{O,Ge}$  où le premier indice indique l'orbitale de l'oxygène et le second celle du germanium. La matrice s'écrit comme dans le cas précédent :

$$t_{O,Ge}^{\alpha\beta} = t_{O,Ge} \delta_{\alpha\beta} + i \vec{t}_{O,Ge} \cdot \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \quad (4.30)$$

En utilisant les résultats du calcul de structure de bandes de la référence [98], les paramètres s'écrivent :

$$t_{p_{x1} s_{Ge}} = 0 \quad t_{p_{x2} s_{Ge}} = 0 \quad (4.31)$$

$$t_{p_{y1} s_{Ge}} = (sp\sigma) = 2.35\text{eV} \quad t_{p_{y2} s_{Ge}} = 2.35\text{eV} \quad (4.32)$$

$$t_{p_{x1} p_{a,b,Ge}} = 0 \quad t_{p_{x2} p_{a,b,Ge}} = 0 \quad (4.33)$$

$$t_{p_{y1} p_{c,Ge}} = 0 \quad t_{p_{y2} p_{c,Ge}} = 0 \quad (4.34)$$

Par ailleurs,  $t_{p_{y1} p_{a,Ge}}$  dépend des angles structuraux  $\gamma$  et  $\theta$  :

$$t_{p_{y1} p_{a,Ge}} = t_{p_{y2} p_{a,Ge}} = \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos \theta(pp\sigma) + \sin\left(\frac{\gamma}{2}\right) \sin \theta(pp\pi) \quad (4.35)$$

Pour les angles d'équilibre de la structure ( $\gamma = 109$  deg et  $\theta = 20$  deg) :  $t_{p_{y1} p_{a,Ge}} = t_{p_{y2} p_{a,Ge}} = -1.4\text{eV}$ . De façon identique :

$$t_{p_{y1} p_{b,Ge}} = -\sin\left(\frac{\gamma}{2}\right) \cos \theta(pp\sigma) + \cos\left(\frac{\gamma}{2}\right) \sin \theta(pp\pi) \quad (4.36)$$

Ce qui donne  $t_{p_{y_1}p_b,Ge} = -t_{p_{y_2}p_b,Ge} = 2.7\text{meV}$ . En ce qui concerne les paramètres dépendant du couplage spin-orbite, il vient :

$$i\vec{t}_{O,Ge} = \langle p_{x,y} | \lambda_{Ge}\vec{L}_{Ge} | s, p_a, p_b, p_c \rangle \quad (4.37)$$

On applique l'opérateur de moment cinétique sur les orbitales du germanium, il vient :

$$\vec{L}_{Ge} | s \rangle = 0 \quad (4.38)$$

$$\vec{L}_{Ge} | p_a \rangle = -ip_c\vec{e}_b + ip_b\vec{e}_c \quad (4.39)$$

$$\vec{L}_{Ge} | p_b \rangle = ip_c\vec{e}_a - ip_a\vec{e}_c \quad (4.40)$$

$$\vec{L}_{Ge} | p_c \rangle = ip_a\vec{e}_b - ip_b\vec{e}_a \quad (4.41)$$

D'où on tire l'ensemble des relations :

$$\vec{t}_{p_{x,y},s} = 0 \quad (4.42)$$

$$\vec{t}_{p_{x,y},p_a} = \lambda_{Ge}(-t_{p_{x,y},p_c}\vec{e}_b + t_{p_{x,y},p_b}\vec{e}_c) \quad (4.43)$$

$$\vec{t}_{p_{x,y},p_b} = \lambda_{Ge}(t_{p_{x,y},p_c}\vec{e}_a - t_{p_{x,y},p_a}\vec{e}_c) \quad (4.44)$$

$$\vec{t}_{p_{x,y},p_c} = \lambda_{Ge}(t_{p_{x,y},p_a}\vec{e}_b - t_{p_{x,y},p_b}\vec{e}_a) \quad (4.45)$$

Or, d'après (4.33) et (4.34), on a les relations  $t_{p_x,p_{a,b}} = 0$  et  $t_{p_y,p_c} = 0$ , ce qui permet de récrire les identités ci-dessus :

$$\vec{t}_{p_x,s} = 0 \quad \vec{t}_{p_y,s} = 0 \quad (4.46)$$

$$\vec{t}_{p_x,p_a} = -\lambda_{Ge}t_{p_x,p_c}\vec{e}_b \quad \vec{t}_{p_x,p_a} = \lambda_{Ge}t_{p_y,p_b}\vec{e}_c \quad (4.47)$$

$$\vec{t}_{p_x,p_b} = \lambda_{Ge}t_{p_x,p_c}\vec{e}_a \quad \vec{t}_{p_x,p_b} = -\lambda_{Ge}t_{p_y,p_a}\vec{e}_c \quad (4.48)$$

$$\vec{t}_{p_x,p_c} = 0 \quad \vec{t}_{p_y,p_c} = \lambda_{Ge}(t_{p_y,p_a}\vec{e}_b - t_{p_y,p_b}\vec{e}_a) \quad (4.49)$$

Numériquement,  $t_{p_x,p_c} = 1.2\text{eV}$ ,  $t_{p_y,p_b} = 2.7\text{eV}$  et  $t_{p_y,p_a} = -1.4\text{eV}$ . L'analyse des relations de symétrie d'un lien O – Ge au suivant dans la direction perpendiculaire Ge – O permet d'obtenir l'ensemble des matrices de saut. Celles-ci sont résumées dans un tableau en annexe 2, page 295.

L'ensemble des paramètres du hamiltonien (4.2) est maintenant défini. C'est le cas des matrices de transfert d'une orbitale à l'autre dont les paramètres sont résumés dans l'annexe 2, page 295. Les relations de symétrie entre les matrices de transfert sont données sur les figures (4.6) et (4.7). Les interactions entre électrons ont déjà été définies dans le tableau I, page 113. Par conséquent, il reste maintenant à calculer les états de basse énergie du hamiltonien (4.2). Dans le paragraphe suivant, un calcul perturbatif est entrepris, suivi ensuite d'un calcul numérique de diagonalisation exacte.

## 4.2 Influence de l'anisotropie sur le super-échange à 90 °

Le calcul perturbatif du superéchange par un chemin Cu – O(2) – Cu est utile dans un premier temps. Pour effectuer ce calcul, le modèle précédent est grandement simplifié. On limite le nombre d'orbitales aux seules orbitales du cuivre et de l'oxygène et on néglige les couplages de Hund. Il est en réalité très instructif de ne considérer qu'un seul chemin (Cu–O(2)–Cu) car dans ce cas, le lien ne possède plus de centre d'inversion et les processus de super-échange doivent générer une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. En oubliant le couplage avec le ligand germanium, les orbitales de l'oxygène ont la même énergie. Le calcul perturbatif est donné en annexe ; il est nécessaire pour le mener à bien de considérer l'ensemble des états intermédiaires obtenus par application de la perturbation au quatrième ordre. Le résultat est un hamiltonien effectif spin-spin qui prend la forme suivante :

$$\mathcal{H} = C^{ste} + (J - \frac{\vec{D}^2}{4J})\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J}(\vec{D} \cdot \vec{S}_1)(\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \quad (4.50)$$

Le calcul génère donc, conformément au calcul de deux orbitales de Moriya développé dans l'introduction, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya et une anisotropie dans l'échange. A partir de ce calcul microscopique, les paramètres  $J$  et  $\vec{D}$  sont donnés par :

$$J = 4\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)A_{12}^2 \quad (4.51)$$

$$\vec{D} = 8\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)A_{21}\vec{B}_{12} \quad (4.52)$$

où  $\Delta$  est la différence d'énergie entre l'orbitale du cuivre et celle de l'oxygène,  $U$  est l'interaction coulombienne sur le site du cuivre. Les paramètres  $A_{12}$  et  $\vec{B}_{12}$  sont fonctions des intégrales de sauts et sont donnés par une somme sur les différentes orbitales intermédiaires de l'oxygène ( $\gamma$  représente ici l'orbitale  $p_x$  ou  $p_y$  de l'oxygène du haut) :

$$A_{12} = \sum_{\gamma} (t_{1\gamma}t_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{t}_{2\gamma}) \quad (4.53)$$

$$\vec{B}_{12} = \sum_{\gamma} (t_{2\gamma}\vec{t}_{1\gamma} - t_{1\gamma}\vec{t}_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \times \vec{t}_{2\gamma}) \quad (4.54)$$

Dans cette écriture  $t_{i\gamma}$  représente l'intégrale de saut entre l'atome de cuivre  $i$  ( $i = 1, 2$ ) et l'orbitale  $\gamma$  de l'oxygène ( $p_x$  ou  $p_y$  ici). Le vecteur  $\vec{t}_{i\gamma}$  est de même l'intégrale de saut entre ces orbitales provenant des processus avec changement de l'état du spin et dont l'origine provient du couplage spin-orbite.

L'existence de symétries entre le lien Cu<sub>1</sub> – O et O – Cu<sub>2</sub> a permis d'écrire des relations entre les intégrales de saut  $t_{1\gamma}$  et  $t_{2\gamma}$ . Ces relations sont données sur la figure (4.3). De même, nous avons trouvé les relations entre les vecteurs  $\vec{t}$ . A partir de ces relations, les échanges magnétiques peuvent se calculer explicitement :

$$J = 4\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)(t_{dp_x}^2 - t_{dp_y}^2 + t_{dp_y}^{z2} - t_{dp_x}^{z2})^2 \quad (4.55)$$

$$\vec{D} = 8\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)(t_{dp_x}^2 - t_{dp_y}^2)(t_{dp_x} \vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y} \vec{t}_{dp_y}) \quad (4.56)$$

$$\delta J^{zz} = \frac{\vec{D}^2}{2J} \quad (4.57)$$

Ces différentes courbes sont tracées en fonction de l'angle  $\eta$  sur la figure (4.9).

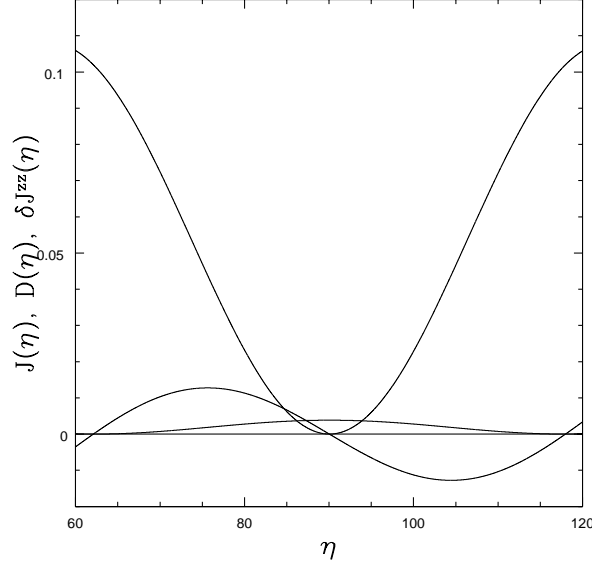


FIG. 4.9 – Echanges magnétiques en fonction de l'angle (Cu – O – Cu). L'interaction d'échange et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya s'annulent exactement pour  $\eta = 90^\circ$ , tandis que l'anisotropie dans l'échange reste finie. Il apparaît par conséquent très clairement que dans la région  $80^\circ - 100^\circ$ , les anisotropies ne sont plus faibles devant l'échange isotrope. En particulier, pour ce modèle à plusieurs orbitales, la relation de Moriya  $D \approx \frac{\Delta g}{g} J$  n'est plus valable.

L'échange magnétique et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya s'annulent exactement pour  $\eta = 90^\circ$  due à l'interférence entre les chemins via les orbitales  $p_x$  et  $p_y$ . Les deux orbitales de l'oxygène étant dégénérées, on peut construire la combinaison symétrique et antisymétrique  $\frac{p_x \pm p_y}{\sqrt{2}}$ . Pour  $\eta = 90^\circ$ , l'orbitale  $d_{xy}$  est symétrique dans la réflexion autour du lien Cu – O. L'orbitale antisymétrique de l'oxygène est par contre antisymétrique dans cette réflexion. De ce fait, l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales est exactement nulle et l'électron ne peut se délocaliser. Pour l'orbitale symétrique de l'oxygène, l'intégrale de recouvrement de l'autre lien Cu – O est de même exactement nulle.

Dans les quatre processus de saut (processus du quatrième ordre) conduisant à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, un seul agira sur les variables de spins puisque celle-ci

est du premier ordre en spin-orbite. Or, pour un angle de 90°, l'un des trois autres processus de saut est impossible du fait de l'annulation de l'intégrale de recouvrement. Par conséquent, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya s'annule elle aussi pour 90°.

Rien n'impose en revanche une annulation de l'interaction d'anisotropie dans l'échange. Celle-ci intervient effectivement au deuxième ordre en couplage spin-orbite. Un processus tel que celui dessiné sur la figure ci-dessous conduit à une interaction effective, car la symétrie de l'orbitale intermédiaire de champ cristallin est différente; c'est pour cela que nous trouvons un résultat non-nul dans la courbe (4.9).

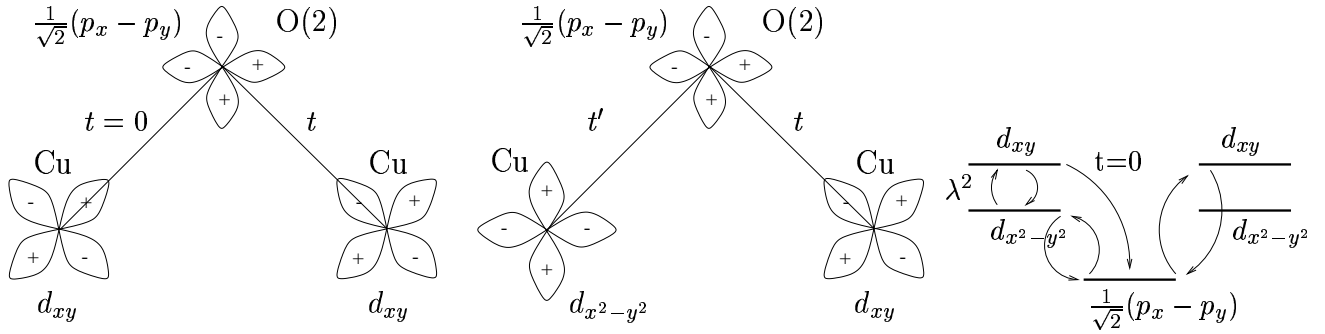


FIG. 4.10 – Annulations de l'échange et de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya pour  $\eta = 90^\circ$  du fait de la symétrie respective des orbitales (figure de gauche). Les processus mettant en jeu le couplage spin-orbite impliquent l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  représentée sur la figure du milieu. A droite, ce processus d'ordre  $\lambda^2$  participe à l'échange anisotrope qui ne s'annule donc pas, même pour  $\eta = 90^\circ$ .

En revanche, l'annulation suit une loi différente au voisinage de  $\eta_0 = 90^\circ$  :

$$J = 9 \left( \frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U} \right) (pd\sigma)^4 (\eta - \eta_0)^2 \quad (4.58)$$

$$D = 12\sqrt{3} \frac{\Delta g}{g} \left( \frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U} \right) (pd\sigma)^3 (pd\pi) (\eta - \eta_0) \quad (4.59)$$

$$\delta J^{zz} = 24 \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U} \right) \frac{(pd\pi)^2}{(pd\sigma)^2} \quad (4.60)$$

De telle sorte que le rapport  $D/J$  est très amplifié par rapport à l'estimation de Moriya, dès lors que l'angle est proche de l'angle pour lequel l'échange s'annule :

$$\frac{D}{J} \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right) \frac{1}{\eta - \eta_0} \quad (4.61)$$

La valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya peut donc être plus grande que l'interaction d'échange lorsque celui-ci s'annule par suite de l'interférence entre certains chemins de super-échange. Le facteur de proportionnalité n'est pas indiqué ci-dessus, il n'est pas universel et dépend du rapport des intégrales de recouvrement :  $\frac{12\sqrt{3}}{9} \frac{(pd\sigma)}{(pd\pi)}$ .

De plus, de façon tout à fait surprenante, le gap entre les composantes  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  reste exactement nul. Ainsi, pour des angles compris entre  $80^\circ$  et  $100^\circ$ , le modèle est extrêmement anisotrope et le triplet d'excitation demeure pourtant exactement dégénéré. Il est donc crucial expérimentalement de ne pas se restreindre à l'étude de la dégénérescence des états excités qui conduirait à la conclusion abusive que le système est isotrope en l'absence de levée de dégénérescence, mais d'étudier en détails la structure des corrélations.

La fonction de corrélation non-colinéaire entre les deux spins de ce modèle a été calculée dans le premier chapitre à partir de ses fonctions d'ondes propres et est donnée par :

$$\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle = - \frac{\vec{D}}{2\sqrt{(J - \frac{D^2}{4J})^2 + D^2}} \quad (4.62)$$

Cette fonction du paramètre  $\eta$  peut donc être calculée à partir des expressions des échanges magnétiques donnés ci dessus. Elle est représentée sur la figure suivante. On y voit clairement que cette fonction de corrélation est maximale pour une valeur proche de l'angle  $90^\circ$ .

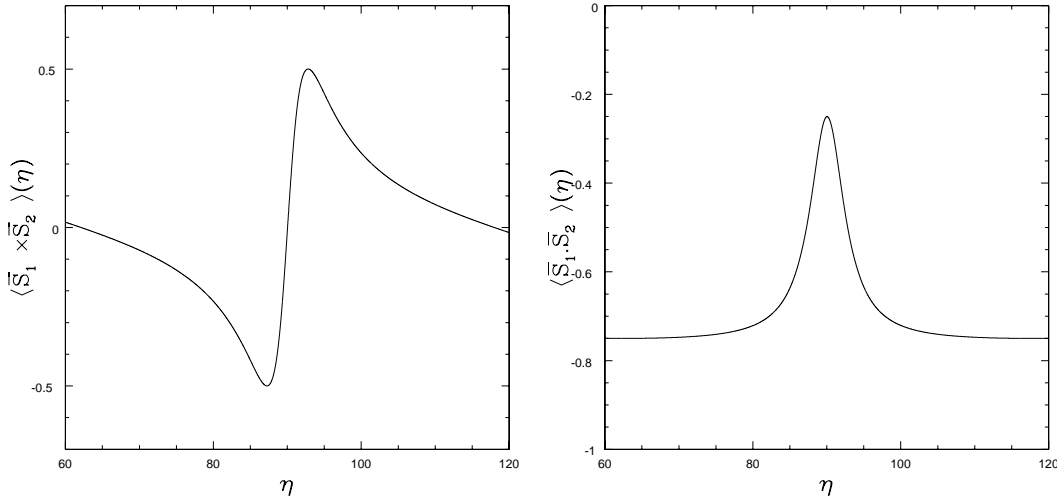


FIG. 4.11 – Fonctions de corrélation entre les deux spins en fonction de l'angle du chemin de super-échange.

En conclusion, l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya peut, si elle est autorisée par les symétries du problème, être largement aussi grande que l'échange magnétique à condition que ce dernier soit proche d'un zéro. En revanche, même dans cette situation très anisotrope, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya n'a pas d'effet direct sur le spectre des excitations et le triplet d'excitation reste parfaitement dégénéré malgré la présence de cette anisotropie. Ainsi, l'observation expérimentale d'un triplet d'excitations dégénérées ne peut permettre de conclure à l'absence d'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya. Ces conclusions s'appuient sur le modèle à deux spins qui peut être critiquer à juste titre. En effet, dès lors



que le système est plus complexe, c'est le cas des chaînes de spins par exemple, nous avons vu dans le premier chapitre qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme modifie clairement le spectre d'excitations vu par neutrons. C'est que cette dernière technique sonde justement les corrélations de spins résolues en  $q$  et voit de ce fait les corrélations non colinéaires induites par cette interaction.

Néanmoins, une technique beaucoup plus simple peut permettre de détecter une interaction de Dzyaloshinski-Moriya "anormalement grande" (de l'ordre de l'échange) : c'est la mesure de la susceptibilité de spin.

Dans le cas d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya *uniforme* dans le solide, la mesure de susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  (réponse à un champ uniforme) fournit en réalité la susceptibilité à  $q_0 = D/J$ ,  $\chi(q_0, T)$ . Dans le cas d'un système avec gap, la susceptibilité uniforme du modèle isotrope s'annule lorsque  $T \rightarrow 0$ . Ce n'est pas le cas par contre de la susceptibilité à  $q$  fini  $\chi(q_0, T)$ . Aussi dans un système avec gap et avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, la susceptibilité perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya,  $\chi_{\perp}(T)$  ne s'annule plus (bien qu'il existe un gap dans le spectre des excitations) tandis que la susceptibilité parallèle à température nulle demeure nulle.

De même, un champ magnétique alterné est induit en présence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya *alternée*. Une expérience de susceptibilité uniforme fournira alors aussi une contribution provenant de la susceptibilité à  $q = \pi$  qui est non nulle à température nulle. Si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est aussi grande que l'échange, cette contribution à température nulle serait du même ordre de grandeur que la susceptibilité uniforme à température non-nulle.

Evidemment l'analyse de la susceptibilité à température nulle reste difficile du fait de l'existence d'impuretés qui contribuent à une remontée de la susceptibilité suivant une loi de Curie en  $1/T$ .

Cette partie peut sembler être une digression puisque  $\text{CuGeO}_3$  ne possède pas un seul chemin de super-échange ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ ) mais deux chemins de ce type qui possèdent la symétrie par centre d'inversion. Du fait du centre d'inversion, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, qui apparaissait lorsque l'on considérait un seul chemin, est interdite par la symétrie lorsque les deux chemins sont pris en compte. Il est cependant instructif de voir comment se construit l'interférence entre les deux chemins qui conduit à l'annulation de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya pour  $\text{CuGeO}_3$ . Considérons donc le problème complet de quatre orbitales intermédiaires de l'oxygène (deux pour le site "du haut" et deux pour le site "du bas"). L'expression (4.50) du hamiltonien reste valable tout comme l'expression des paramètres (4.52) ; la somme (4.54) s'effectue en revanche sur les quatre orbitales. En utilisant les règles de symétrie des figures (4.6) et (4.7), il vient :

$$A_{12}^{double} = 2A_{12} \quad (4.63)$$

$$\vec{B}_{12}^{double} = (t_{dp_x} \vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y} \vec{t}_{dp_y}) + (-t_{dp_x} \vec{t}_{dp_x} + t_{dp_y} \vec{t}_{dp_y}) = \vec{0} \quad (4.64)$$

L'échange fait intervenir  $A_{12}^2$  et est donc multiplié par 4. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya disparaît du fait de l'interférence des deux chemins. Par suite de la forme très parti-

culière du hamiltonien, l'anisotropie dans l'échange disparaît elle aussi. Cela peut paraître surprenant dans la mesure où aucune règle de symétrie n'impose la moindre contrainte sur l'anisotropie dans l'échange.

En conclusion, l'interaction entre les spins plus proches voisins se réduit pour CuGeO<sub>3</sub>, dans l'approximation perturbative, à une interaction d'échange habituelle, même en présence de couplage spin-orbite :

$$\mathcal{H} = J(\eta)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (4.65)$$

Peut-on alors oublier tout ce qui a été dit ci-dessus au sujet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ?

### 4.3 Couplages spins-phonons

Si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique n'apparaît effectivement pas du fait de la symétrie, toute perturbation qui va dissymétriser les chemins de super-échange va induire une telle interaction. Ainsi, un phonon d'une symétrie particulière peut briser instantanément la symétrie par centre d'inversion. Une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée peut donc s'établir : c'est une forme de couplage spin-phonon de symétrie très inhabituelle.

Or, en outre, près d'un zéro de l'échange, les termes anisotropes deviennent comparables aux termes isotropes. Ainsi, dans une gamme d'angles allant *grosso modo* de 80° à 100°, les couplages spin-phonons ne peuvent être limités aux seuls couplages isotropes et doivent prendre en compte des termes de type Dzyaloshinski-Moriya instantané.

En partant de nouveau des expressions (4.64), et en introduisant un angle différent pour le chemin du haut  $\eta + \delta\eta$  et le chemin du bas  $\eta$ , il vient :

$$A_{12}^{double} = A_{12}(\eta + \delta\eta) + A_{12}(\eta) = 2A_{12}(\eta) \quad (4.66)$$

$$\vec{B}_{12}^{double} = (t_{dp_x}\vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y}\vec{t}_{dp_y})(\eta + \delta\eta) + (-t_{dp_x}\vec{t}_{dp_x} + t_{dp_y}\vec{t}_{dp_y})(\eta) \quad (4.67)$$

$$= \delta\eta \frac{d}{d\eta} (t_{dp_x}\vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y}\vec{t}_{dp_y}) \quad (4.68)$$

Cette différence d'angle entre les deux chemins implique une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, car elle brise la symétrie par centre d'inversion :

$$\vec{D} = 8\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)A_{21}\vec{B}_{12} \quad (4.69)$$

$$= 16\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)A_{12}(\eta) \frac{d}{d\eta} (t_{dp_x}\vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y}\vec{t}_{dp_y})\delta\eta = \vec{d}\delta\eta \quad (4.70)$$

Le hamiltonien doit donc être complété par une interaction de Dzyaloshinski-Moriya d'amplitude linéaire dans la distorsion  $\delta\eta$ . La distorsion est soit une variable instantanée de

moyenne nulle, caractéristique par exemple des phonons, soit une distorsion statique de la structure.

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \delta\eta \left( g\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{d} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \right) \quad (4.71)$$

Dans cette expression,  $\vec{d}$  est du même ordre de grandeur que  $g$  malgré le facteur réducteur du couplage spin-orbite.

En résumé, l'échange est réduit par l'orientation géométrique des orbitales, tandis que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est moins affectée par l'aspect géométrique parce qu'elle implique des orbitales de symétrie différente. Elle est par contre réduite par le couplage spin-orbite. En fin de compte, les deux interactions sont du même ordre de grandeur.

L'énergie du fondamental des deux spins en présence d'une éventuelle distorsion d'angle  $\eta$  est donnée par (au premier ordre en  $d$ ) :

$$E_{magn} = -\frac{3J}{4} - \frac{3g}{4}\delta\eta - \frac{d^2}{4J}\delta\eta^2 \quad (4.72)$$

Si l'énergie magnétique est abaissée par la distorsion, l'énergie élastique du réseau est par contre augmentée ( $\approx K\delta\eta^2$ ), conduisant à une compétition caractéristique de la transition spin-Peierls. Le terme de couplage instantané de Dzyaloshinski-Moriya ne modifie pas profondément ce dernier point, puisqu'il induit dans l'énergie un terme en  $\delta\eta^2$ .

Ce résultat est obtenu pour deux spins, mais si on considère le cas plus réaliste d'une chaîne de spins, on peut se poser de nouveau la question : est-il possible d'avoir une transition de type Spin-Peierls qui brise spontanément la symétrie par centre d'inversion ? Si tel est le cas, on génère alors dans la phase basse température une interaction de Dzyaloshinski-Moriya du fait des distorsions du réseau et l'énergie est abaissée. Considérons le cas d'une chaîne magnétique de Heisenberg couplée aux phonons par une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée :

$$\mathcal{H}[\{\vec{S}_i, \delta\eta_i\}] = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \sum_i \delta\eta_i(t) \vec{d} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) + \frac{1}{2}K \sum_i \delta\eta_i^2(t) \quad (4.73)$$

Supposons qu'à haute température, il y ait une phase uniforme sans distorsions de réseau  $\langle \delta\eta_i \rangle = 0$  et qu'à basse température, le système subisse une transition de phase vers un état tel que  $\langle \delta\eta \rangle \neq 0$ . Le paramètre d'ordre  $\langle \delta\eta \rangle$  est ici une distorsion du réseau qui brise la symétrie par centre d'inversion. En considérant le paramètre  $\delta\eta$  comme un paramètre classique, on peut calculer exactement l'énergie des deux modèles suivants (voir chapitre 1) auxquels on a ajouté une énergie élastique de distorsion :

$$\mathcal{H}[\{\vec{S}_i\}, \langle \delta\eta \rangle] = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \sum_i \langle \delta\eta \rangle \vec{d} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) + \frac{1}{2}KN \langle \delta\eta \rangle^2 \quad (4.74)$$

$$\mathcal{H}[\{\vec{S}_i\}, \langle \delta\eta \rangle] = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \sum_i (-1)^i \langle \delta\eta \rangle \vec{d} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) + \frac{1}{2}KN \langle \delta\eta \rangle^2 \quad (4.75)$$

L'énergie des fondamentaux est la même dans les deux cas :

$$E(\langle \delta\eta \rangle)/N = J \left( \frac{1}{2} - 2 \ln 2 \right) + \left( \frac{1}{2} K - \frac{d^2}{J} \left( \frac{4}{3} \ln 2 + \frac{1}{6} \right) \right) \langle \delta\eta \rangle^2 \quad (4.76)$$

La minimisation de l'énergie par rapport à  $\langle \delta\eta \rangle$  donne  $\langle \delta\eta \rangle = 0$ . La phase la plus stable est par conséquent la phase sans distorsion : ce type de distorsion qui brise la symétrie par centre d'inversion n'est donc pas favorable énergétiquement. Un couplage spin-phonon de type Dzyaloshinski-Moriya instantané ne conduit donc pas à une transition de phase de type spin-Peierls brisant la symétrie par centre d'inversion.

La phase distordue a une énergie plus grande que la phase non-distordue. Ceci peut constituer un contre-argument partiel à la suggestion de Yamada *et al.* qui proposait que des distorsions cristallographiques étaient responsables d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Nous venons de montrer que ceci se traduit en réalité par une augmentation globale de l'énergie du système et que, par conséquent, une telle phase n'est pas favorable énergétiquement, sauf s'il existe un gain d'énergie élastique complètement indépendant des propriétés magnétiques du système.

Dans ce paragraphe, nous avons calculé de plus le couplage spin-phonon isotrope  $g$  et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée  $\vec{d}$  sur la base de la théorie du superéchange.

## 4.4 Calcul numérique des échanges magnétiques dans la chaîne

Le calcul numérique permet de donner des résultats pour le hamiltonien prenant en compte le couplage de Hund et l'effet du ligand germanium. Ce sont les deux ingrédients physiques supplémentaires qu'il n'est pas facile de traiter perturbativement tant le nombre de processus à considérer augmente. Le second avantage du calcul de diagonalisation numérique exacte est précisément le traitement non-perturbatif de l'énergie cinétique. Notons que dans le cas de  $\text{CuGeO}_3$ , comme dans de nombreux oxydes d'ailleurs, l'approximation perturbative n'est *a priori* pas très bonne, dans la mesure où l'énergie cinétique  $t \approx 0.8eV$  n'est que trois fois plus petite que l'énergie du premier état intermédiaire  $\Delta \approx 3eV$ . Ce facteur trois entre ces deux valeurs est trop faible pour conduire à des résultats quantitativement corrects. Ainsi, l'objectif du calcul numérique est double : d'une part, implémenter certains effets physiques de façon plus simple qu'un calcul de perturbation qui multiplie le nombre de processus ; d'autre part, conduire à des résultats quantitativement plus justes.

Le calcul numérique de diagonalisation exacte utilise l'algorithme de Lanczòs. Les programmes utilisés ont été développés par H.Schulz et T.Ziman (voir [112]) et adaptés pour ces cas particuliers par T.Ziman. Ils permettent d'obtenir le fondamental du système et les premiers états excités (valeurs propres et fonctions d'ondes). Les fonctions de corrélation à température nulle se déduisent de la fonction d'ondes de l'état fondamental. Numériquement,

le spectre des états excités demande analyse. Il est vrai que dans une limite perturbative, le spectre de basse énergie est constitué essentiellement des excitations de spins ; aussi, il est tentant d'analyser ce dernier en terme d'un modèle effectif de deux spins en interaction. Néanmoins rien n'interdit aux excitations de basse énergie d'être associées dans une certaine mesure aux degrés de liberté de charge et il faut vérifier dans les cas particuliers si tel est le cas.

Nous considérons tout d'abord l'amas longitudinal défini sur la figure (4.3) et nous limitons l'espace de Hilbert aux deux orbitales du Cu  $d_{xy}$  (deux trous) aux quatre orbitales de l'oxygène  $p_{x,y}$  (vides) et à six orbitales du germanium  $s, p_a, p_b$  (12 trous). Le couplage spin-orbite est pris égal à 0.1 eV.

Sur la figure (4.12), les premières valeurs propres de l'hamiltonien de Hubbard sont données en présence d'un très faible champ magnétique. L'échange principal  $J$  est précisément donné par la différence d'énergie entre l'état singulet et triplet. Pour  $\eta$  inférieur à 96 degrés, le système est ferromagnétique (comme on peut le voir en appliquant le petit champ magnétique). Ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux de J.Lorenzana *et al.*. Nous avons utilisé leur procédure qui consiste à ajuster la courbe théorique de l'échange sur la valeur expérimentale ( $J = 12.2\text{meV}$ ) pour  $\eta = 99$  degrés, en changeant le couplage de Hund (voir paragraphe suivant). En revanche, nous avons dû utiliser un couplage de Hund légèrement supérieur  $J_H = -0.36\text{eV}$  (leur valeur est  $J_H = -0.22\text{eV}$ ). Cette différence provient probablement de la différence de traitement des orbitales  $p$  du germanium. En effet, nous n'avons gardé que les orbitales  $s$  et  $p_b$  du germanium, tandis qu'ils ont construit une seule orbitale hybride  $s - p$ . Contrairement au résultat de J.Lorenzana *et al.* [42], le triplet n'est pas exactement dégénéré à cause du couplage spin-orbite (voir encart).

L'allure qualitative de la courbe de l'échange en fonction de l'angle est bien comprise à partir du calcul perturbatif effectué dans un paragraphe antérieur. La réduction de l'échange est principalement due à l'interférence destructive entre les deux orbitales de l'oxygène dans cette géométrie. Dans la suite nous discutons de l'influence du couplage de Hund  $J_H$ , et du ligand germanium, qui sont les deux ingrédients physiques supplémentaires par rapport à la théorie perturbative présentée ci-dessus.

#### 4.4.1 Influence du couplage de Hund sur le super-échange

La règle de Goodenough-Kanamori-Anderson stipule l'existence d'un état ferromagnétique pour un angle de  $90^\circ$ , et non une simple annulation de l'échange comme il a été trouvé dans le calcul perturbatif. Sur la figure (4.14), nous avons tracé l'échange en présence et en l'absence de couplage de Hund. La partie ferromagnétique de la courbe  $J(\eta)$  obtenue par diagonalisation exacte provient du couplage de Hund, négligé dans le calcul perturbatif.

Le couplage de Hund  $J_H \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  entre les spins des électrons provient de l'interaction de Coulomb entre les électrons. Ce couplage est habituellement ferromagnétique, reflétant le fait qu'au sein de l'atome, l'énergie cinétique est plus grande que les interactions entre électrons. Sur l'ion oxygène, le couplage de Hund local entre les deux orbitales  $p_x$  et  $p_y$  se traduit pour les états intermédiaires qui ont deux électrons parallèles sur l'ion par une énergie plus faible (figure (4.13) de droite). De ce fait, en l'absence de couplage antiferro-

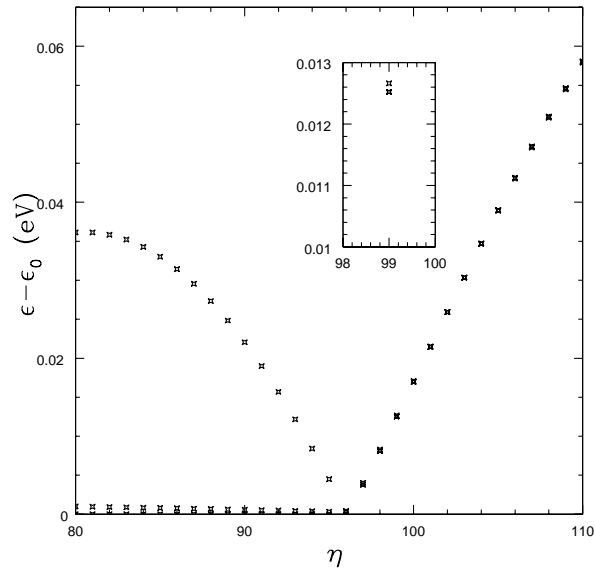


FIG. 4.12 – Energies des premiers états excités en fonction de l'angle. Pour  $\eta \geq 96$  degrés, le premier état excité est un triplet (l'échange est antiferromagnétique). Dans l'encart, nous montrons la levée de dégénérescence de ce triplet du fait du couplage spin-orbite. Notons que l'application d'un petit champ magnétique permet de lever aussi la dégénérescence des deux états  $S^z = \pm 1$  (ceci n'est pas visible dans l'encart) et permet de dire lequel des ces deux états est l'état  $S^z = 0$ . Pour  $\eta \leq 96$  degrés par contre, le premier état excité est un singulet (l'échange est ferromagnétique).

magnétique, conséquence de l'interférence destructive, l'état ferromagnétique est favorisé par rapport à l'état antiferromagnétique.

Le couplage de Hund existe aussi entre des orbitales qui ne sont pas sur le même site. Il favorise aussi le ferromagnétisme. En effet, considérons le schéma suivant (4.13). L'électron situé sur le site 1 ne gagne pas d'énergie cinétique en se délocalisant sur le site 2 via le site 3 à cause de l'interférence due à l'angle de  $90^\circ$ . Il peut par contre se délocaliser sur le site 3 et gagner de l'énergie cinétique de ce fait. Mais, le même électron avec le spin opposé aurait gagné la même énergie cinétique en se délocalisant de même sur le site 3. Aussi les états ferromagnétique et antiferromagnétique sont dégénérés. Cependant, s'il existe un couplage de Hund, et si l'électron 2 est dans l'état  $\uparrow$ , l'électron 1 avec le spin  $\uparrow$  gagne une énergie de Hund en se délocalisant sur le site 3. Par contre, l'électron 1 de spin  $\downarrow$  perd cette même énergie. Le couplage de Hund entre le cuivre et l'oxygène  $J_H$  favorise donc le ferromagnétisme.

Dans la courbe donnée ci-dessus, il apparaît clairement un couplage ferromagnétique dans une plage qui dépend de  $J_H$ , conséquence donc de ces couplages.

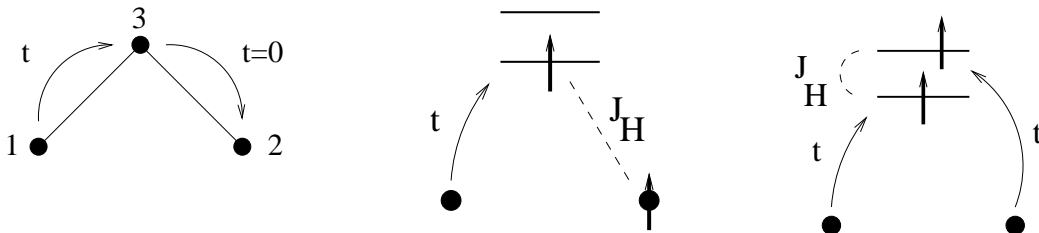


FIG. 4.13 – Figure de gauche : L'électron situé sur le site 1 ne gagne pas d'énergie en se délocalisant sur le site 2 pour la géométrie du lien à  $90^\circ$ . Figures de droite : en présence du couplage de Hund, le ferromagnétisme est favorisé pour un angle de  $90^\circ$ .

#### 4.4.2 Influence des ligands sur le super-échange

Geertsma et Khomskii ont mis en relief l'importance du ligand germanium [84]. Celui-ci est hybridé à l'atome d'oxygène. Sous l'effet de cette hybridation, la dégénérescence des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  de l'oxygène est levée ; le potentiel créé par le germanium brise en effet la symétrie qui existait entre les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  (ceci explique l'asymétrie de la courbe par rapport à  $90^\circ$ ). Or, l'annulation de l'échange en l'absence de couplage de Hund provenait précisément de la dégénérescence de ces deux orbitales. Ainsi, l'effet du germanium seul (on oublie ici le couplage de Hund) est de détruire l'interférence qui conduisait à réduire l'échange. L'effet est donc d'augmenter l'échange principal, effet contraire au couplage de Hund qui a tendance à rendre l'échange ferromagnétique. D'où l'effet proposé par Geertsma et Khomskii lors de la substitution du germanium par un ion silicium (composés dopés au silicium  $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ ) : l'ion silicium est plus petit que le germanium, et donc moins hybridé à l'oxygène. S'il est moins hybridé, il lève peu la dégénérescence des orbitales de l'oxygène. Par conséquent, l'interférence destructive est plus efficace et l'échange magnétique diminue. Ainsi, le composé dopé peut, d'un point de

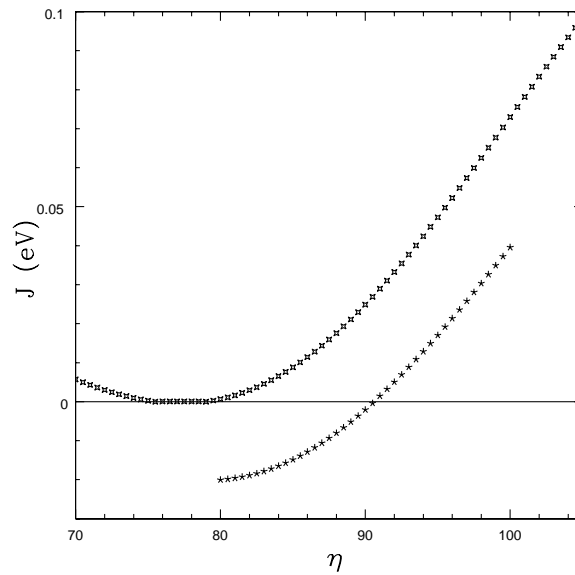


FIG. 4.14 – Influence de l'interaction de Hund qui couple les orbitales  $d_{xy}$  et  $p_{x,y}$ . Elle est responsable de l'échange ferromagnétique pour des angles plus petits que 90 degrés.  $J_H = -0.22\text{eV}$  et  $J_H = 0$ .

vue de la modélisation magnétique, être décrit par un ensemble désordonné de couplages magnétiques plus faibles. Dans le calcul numérique, l'échange est tellement diminué qu'il devient en réalité ferromagnétique ( $J = -10\text{meV}$ ). Ceci constitue néanmoins un cas extrême pour lequel le ligand est complètement retiré. Bien sûr, outre cet effet d'hybridation, l'inclusion d'un ion silicium peut aussi modifier les caractéristiques cristallographiques locales, en particulier l'angle  $\eta$ . L'effet sur l'échange peut être lui aussi relativement important.

Le germanium a en revanche un autre effet. L'ion a une valence 4+ et est donc porteur de quatre trous. Du fait de l'hybridation avec l'oxygène, ces trous sont délocalisés sur les autres ions. Néanmoins, cette délocalisation de principe doit être confrontée à l'épreuve quantitative. Dans le calcul numérique, le taux d'occupation de chaque site est calculable à partir des fonctions d'ondes. Il apparaît, fait inattendu, que la délocalisation des trous du germanium sur le site de l'oxygène est très importante : presque un trou complet se répartit sur les deux orbitales  $p_y$  de l'oxygène (haut et bas). Ce transfert de charge a-t-il des conséquences sur les propriétés du système ? Peut-il être vu expérimentalement ? Quelles sont les corrélations entre le spin porté par cette charge et les spins des trous du cuivre ? Ces questions mériteraient d'être étudiées plus en détails.

### 4.4.3 Influence de l'anisotropie sur le super-échange en présence du couplage de Hund

Dans le calcul perturbatif, l'état triplet ( $S = 1$ ) est apparu complètement dégénéré, malgré la présence d'anisotropie, mais en accord avec les prédictions de Shekthman *et al.*



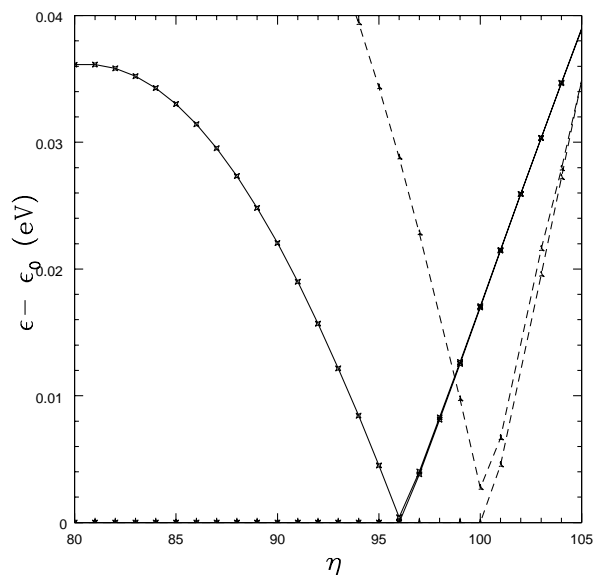


FIG. 4.15 – Influence du ligand germanium sur l'échange magnétique : cas avec (ligne pleine) ou sans les atomes de germanium (ligne pointillée). Gaps séparant l'état fondamental de premier état excité : la partie gauche de la courbe correspond à un couplage ferromagnétique et la partie droite à un couplage antiferromagnétique.

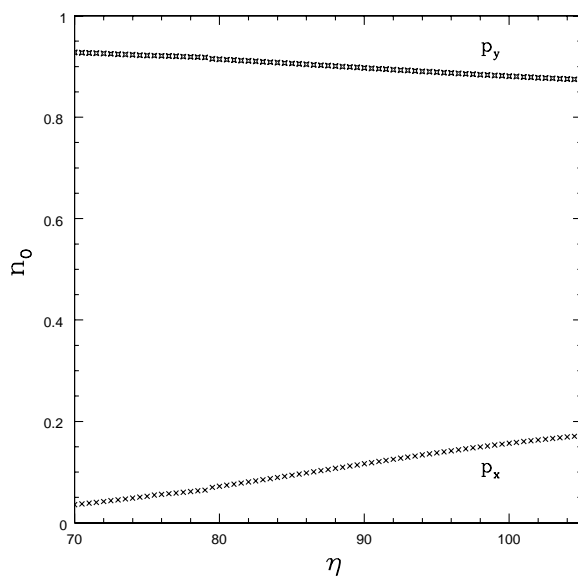


FIG. 4.16 – Taux d'occupation des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  de l'oxygène sous l'effet du ligand germanium (donneur de trou). Presque un trou se répartit sur les deux orbitales  $p_y$  de l'oxygène, davantage hybridées.

(chapitre 1). Cependant, même si leur argument est non-perturbatif, il s'appuie en revanche sur un modèle à une bande. Dans le calcul numérique du modèle à plusieurs bandes effectué ici, nous avons trouvé une levée de dégénérescence du triplet en présence de couplage spin-orbite. Le gap d'énergie entre la composante  $S^z = 0$  et les composantes  $S^z = \pm 1$ ,  $\Delta_a$  est donné en fonction de l'angle sur la figure (4.17). Pour  $\eta = 99$  degrés, la valeur trouvée est  $\Delta_a = 0.13\text{meV}$ . Pour cette géométrie, il n'existe pas d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, par conséquent ce gap doit provenir d'une anisotropie dans l'échange. En effet, pour le modèle à deux spins  $\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \delta J^{zz} S_1^z S_2^z$ , le gap entre  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  est donné exactement par  $\Delta_a = \delta J^{zz}/2$ . On en déduit par conséquent une anisotropie axe facile  $\delta J^{zz} \approx 0.26\text{meV}$ . Ceci est plus faible que l'estimation fondée sur un calcul perturbatif  $\delta J^{zz} \approx 1\text{meV}$  [87]. La différence peut provenir de l'approximation perturbative et de la différence de paramètres utilisés. A un facteur 3 près, les résultats sont du même ordre de grandeur. Rappelons que la direction  $z$  est définie par la direction du vecteur qui intervient dans la matrice de saut et qui est dans la direction perpendiculaire au plan.

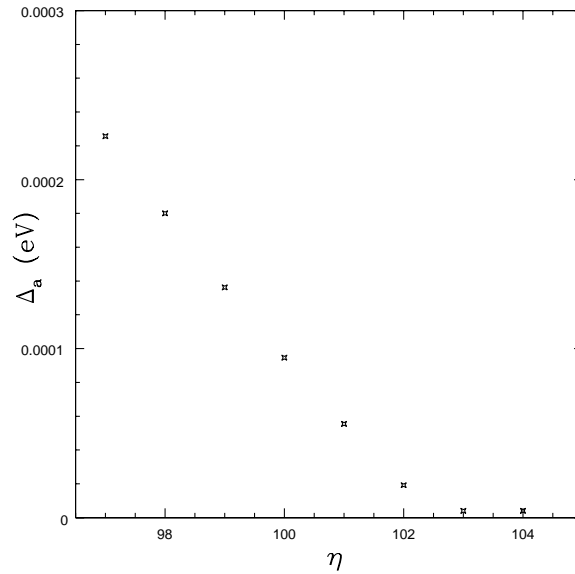


FIG. 4.17 – Différence d'énergie entre les états  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  en fonction de l'angle  $\eta$ . Cette différence est due au couplage spin-orbite. Elle reste nulle si le couplage de Hund est nul.

Cette valeur non-nulle doit être l'effet combiné du germanium et du couplage de Hund. Rappelons en effet que dans le modèle qui ne prend en compte que les orbitales de l'oxygène (qui néglige l'effet du germanium) et qui néglige le couplage de Hund, ce gap vaut exactement zéro.

Ces calculs prévoient donc, avec les paramètres utilisés pour le couplage de Hund et le couplage spin-orbite, une levée de dégénérescence de l'état triplet. Expérimentalement, pourtant, nous avons vu dans l'introduction sur  $\text{CuGeO}_3$  (partie (3.1.1)) que le triplet semble exactement dégénéré, à la précision des mesures expérimentales. Il serait donc

intéressant de calculer le gap pour une chaîne dimérisée et voir si celui-ci est renormalisé par le paramètre  $\delta$ . Il est possible que la faible dimérisation (ou la frustration) modifie effectivement la valeur de ce gap.

### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya

Dans ce qui précède, nous n'avons pas fait mention de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya parce qu'elle est interdite par la symétrie du problème. Si en revanche, on dissymétrise arbitrairement les deux chemins de super-échange haut et bas en coupant les liens du bas, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya devient autorisée et son effet apparaît clairement dans les corrélations non-colinéaires (chapitre 1). Nous avons montré perturbativement et en l'absence de couplage de Hund que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya devenait beaucoup plus forte que l'échange au voisinage de  $\eta = 90$  degrés. Or, le couplage de Hund a un rôle important dans ce composé puisqu'il réduit considérablement l'échange (en l'absence de ce couplage, on aurait un échange de  $J = 70\text{meV}$ ). Il est donc important de reconsidérer ce point.

Numériquement, nous retrouvons le fait que ce type de corrélations devient très fort près d'un zéro de l'échange (figure (4.18)). Rappelons que l'échange est ferromagnétique pour des valeurs de l'angle comprises entre 70 et 96 degrés. L'échange s'annule donc précisément pour les deux valeurs 70 et 96 degrés. De part et d'autre de ces points, on voit clairement un effet d'augmentation de la fonction de corrélation non-colinéaire.

Dans la phase ferromagnétique, l'état fondamental est l'état  $\uparrow\uparrow$  pour lequel la fonction de corrélation non-colinéaire  $\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle$  est exactement nulle.

Cet effet a été expliqué en l'absence du couplage de Hund dans le paragraphe (4.2) par le fait que l'interférence due à la symétrie des orbitales était moins effective pour l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. En effet, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya provient de processus de sauts par des orbitales de symétrie différente de la symétrie de l'orbitale  $d_{xy}$  du cuivre. L'effet ici semble être encore plus simple. Du fait du couplage de Hund, l'échange doit être ferromagnétique pour une certaine plage de valeurs de l'angle. Par conséquent, l'échange doit s'annuler pour une valeur qui est indirectement reliée au processus d'interférence. Or, il n'y a pas de raison que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya s'annule précisément pour ce même angle. Donc, le rapport  $D/J$  diverge lorsque l'angle tend vers cet angle critique. La fonction de corrélation à deux spins tend dans ce cas vers sa valeur limite 1/2 correspondant à deux spins essentiellement perpendiculaire (paragraphe (1.3.1)).

Il n'est pas facile en revanche d'extraire directement la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya elle-même. En effet, le gap d'anisotropie mélange l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et l'effet de l'anisotropie dans l'échange. Il est donc bien nécessaire d'étudier les fonctions de corrélations. Nous montrerons comment extraire effectivement cette interaction dans le paragraphe sur les interactions transverses.

En conclusion, nous pouvons dire que l'effet d'augmentation du rapport  $D/J$  n'est pas un artifice du calcul perturbatif en l'absence de couplage de Hund. Ce rapport diverge bien au voisinage du point  $\eta_0$  (pour lequel l'échange s'annule) avec un facteur  $1/(\eta - \eta_0)$ , simplement parce que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya doit rester finie. Cela peut se

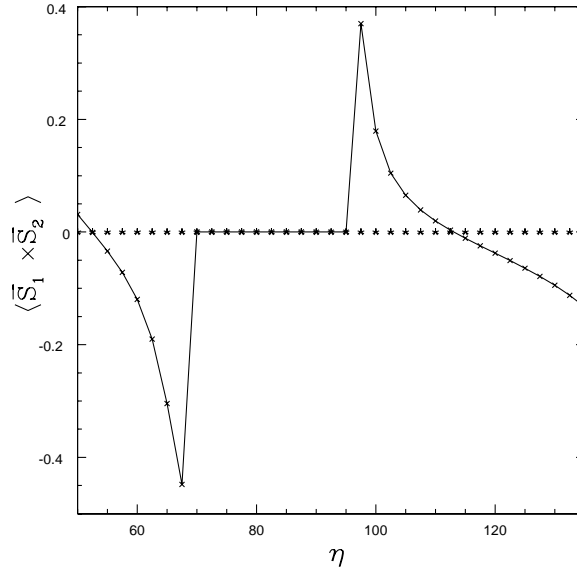


FIG. 4.18 – Fonction de corrélation  $\langle \Psi_0 | \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 | \Psi_0 \rangle$  en fonction de  $\eta$  due à l'existence du couplage spin-orbite. Seule la composante  $z$  (perpendiculaire au plan  $\text{CuO}_2$ ) est non nulle. Elle est particulièrement grande dans la région où l'échange antiferromagnétique est réduit et s'annule dans la phase ferromagnétique.

traduire par des effets de non-colinéarité importants dans des composés de cette géométrie.

#### 4.4.4 Echange entre seconds voisins

Pour calculer l'échange entre seconds voisins défini par  $J_2 = \alpha J$ , il faut considérer l'amas de plus grande taille représenté sur la figure (4.1). Pour des raisons de taille de l'espace de Hilbert, seule une moitié d'amas a pu être considérée. Nous voulons comprendre avant tout s'il est possible d'expliquer l'échange assez fort observé par les processus passant par le chemin de superéchange  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{O}(2) - \text{Cu}$ . Se limiter à une moitié d'amas permet d'étudier cette question.

La procédure est identique à celle des paragraphes précédents. Nous trouvons d'abord les valeurs propres du modèle de Hubbard défini sur ce nouvel amas et analysons ces valeurs propres à l'aide d'un modèle de spins effectifs, qui possède en l'occurrence trois spins.

$$\mathcal{H} = J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + J\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \alpha J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 \quad (4.77)$$

Le spectre du modèle de spins  $J, \alpha J$  est facile à calculer. Pour cela, on peut le récrire  $J(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3)^2/2 + (\alpha - 1) \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_3)^2/2$ . Il suffit donc d'exprimer les états dans la base  $S_{tot}, S_{13}$  en couplant les trois spins :  $1/2 \otimes 1/2 \otimes 1/2 = (0 \oplus 1) \otimes 1/2 = 1/2 \oplus 1/2 \oplus 3/2$ . Il y a donc finalement deux spins  $1/2$  et un spin  $3/2$  dont les énergies sont données respectivement par  $E_{1/2,1} = -3\alpha J/4$ ,  $E_{1/2,2} = J(\alpha - 4)/4$ ,  $E_{3/2} = J(\alpha + 2)/2$ . Numériquement, nous

trouvons les énergies du quartet et des deux doublets; nous extrayons les paramètres  $J, \alpha$  à l'aide de ces expressions. En cas d'ambiguïtés sur la position des deux doublets, il est nécessaire de regarder la symétrie de la fonction d'onde dans l'échange  $1 \rightarrow 3$ . Dans cette symétrie, l'état d'énergie  $E_{1/2,1}$  est antisymétrique, tandis que l'état d'énergie  $E_{1/2,2}$  est symétrique.

Les résultats de  $J_2$  en fonction de l'angle sont tracés sur la figure (4.19) pour différents paramètres. Sa valeur pour l'angle physique  $\eta = 99$  degrés est de 1.3meV, en accord qualitatif avec le résultat expérimental  $J_2 = 2.4\text{meV}$  ( $\alpha = 0.2$ ). L'échange avec les seconds voisins les plus proches est donc correctement expliqué par le chemin de superéchange  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{O}(2) - \text{Cu}$  et est assez fort. Nous remarquons de plus que sa variation avec l'angle est moins importante que celle de l'échange principal  $J$ . Ce résultat est assez intuitif, car la grande sensibilité à l'angle de  $J$  provient de la proximité de l'angle  $\eta$  avec 90 degrés. L'échange entre seconds plus proches voisins est dû principalement à l'orbitale  $p_c$  (meilleur recouvrement  $\text{O}(2) - \text{O}(2)$ ) et, par conséquent, il n'y a pas de processus d'interférence avec une autre orbitale. La dépendance angulaire doit donc être plus faible, en accord avec les résultats de la figure (4.19).

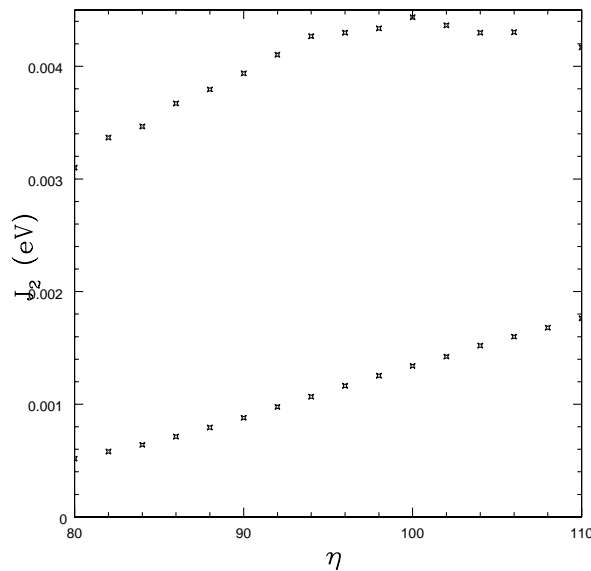


FIG. 4.19 – Echange magnétique entre seconds voisins  $J_2$  en fonction de l'angle  $\eta$ . Le calcul est effectué avec un unique chemin  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{O}(2) - \text{Cu}$  en présence des deux atomes de Ge. Les points supérieurs montrent le résultat en l'absence d'atomes de germanium.

Si on suppose que les paramètres en l'absence du ligand germanium peuvent décrire les échanges du composé  $\text{CuSiO}_3$ , dans lequel le germanium est remplacé par le silicium (le silicium est un ion plus petit), alors on aurait pour ce composé  $J_1 = -10\text{meV}$  et  $J_2 = 4.5\text{meV}$ . Dans la mesure où une transition de phase vers un ordre magnétique a été observée dans ce composé [111], il se pourrait qu'un ordre spiral prenne place du fait de la

compétition entre  $J_1$  et  $J_2$ . Néanmoins, l'existence même de la transition pose problème, dans la mesure où le composé devrait être davantage unidimensionnel. Il se pourrait que la transition soit néanmoins stabilisée par le couplage inter-chaîne, pourtant présumé faible.

## 4.5 Calcul numérique des échanges magnétiques entre chaînes

Pour effectuer le calcul des échanges transverses, nous utilisons un unique chemin  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ , pour des raisons de taille de l'espace de Hilbert. L'objectif est d'avoir un ordre de grandeur de ces couplages. Le hamiltonien de Hubbard, défini sur ce nouvel amas, contient les deux orbitales  $d_{xy}$  du cuivre (deux trous), les quatre orbitales  $p_{x,y}$  des deux atomes d'oxygène (vides de trous) et deux orbitales  $s$  du germanium (quatre trous) dans un premier temps. Il est diagonalisé et l'échange transverse est calculé à partir de la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet. Le résultat est tracé sur la figure (4.20). Il apparaît que, pour les paramètres choisis ( $J_H = -0.36\text{eV}$ ), l'échange transverse est accidentellement nul. Si, en revanche, on choisit des paramètres légèrement différents, alors on trouve un échange transverse du bon ordre de grandeur : pour  $J_H = -0.22\text{eV}$ ,  $J_\perp = 1\text{meV}$ . Ceci montre les limites de l'approche.

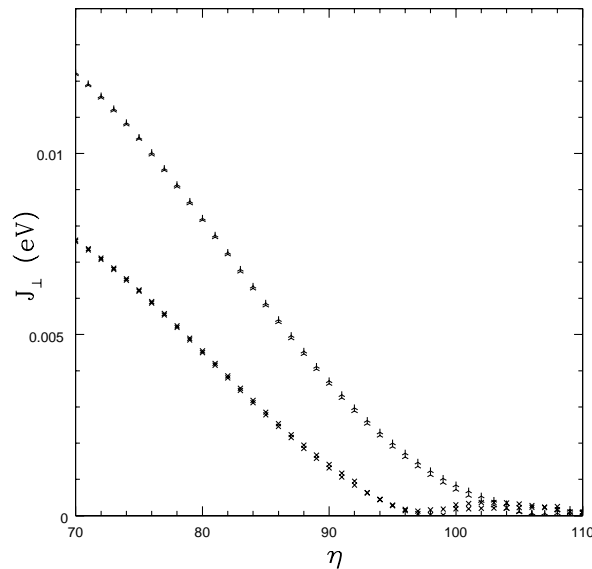


FIG. 4.20 – Echange magnétique transverse en fonction de l'angle  $\eta$ .  $J_H = -0.36\text{eV}$  (croix) et  $J_H = -0.22\text{eV}$ .

Or, nous avons montré qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins des chaînes adjacentes était autorisée par les symétries de la structure cristallographique. A partir de ce calcul microscopique, il est difficile d'extraire directement l'interaction de

Dzyaloshinski-Moriya dans la mesure où le gap d'anisotropie, induit par cette interaction, est mélangé avec le gap induit par l'anisotropie dans l'échange. En revanche, nous pouvons calculer la fonction de corrélation non-colinéaire qui serait nulle si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya était nulle. Dans le chapitre 1, nous avons montré que celle-ci est donnée approximativement par  $-\vec{D}/2J$  pour une interaction assez faible. Sur la figure (4.21), le résultat du calcul numérique des trois composantes de cette fonction de corrélation est donné en fonction de l'angle structural  $\eta$ . Nous utilisons la valeur  $J_H = -0.22\text{eV}$  (contrairement aux précédents calculs) pour ne pas rencontrer le problème accidentel du zéro de l'échange. Ceci montre qu'il existe une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dont le vecteur a des composantes dans les trois directions. La structure cristallographique possède en réalité un chemin symétrique  $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$  qui implique (si on prend en compte tous les chemins) que seule la composante dans la direction  $c$  peut être non-nulle. Le fait d'avoir dissymétriser le problème fait que nous trouvons d'autre composantes qui ne sont pas physiques. Par conséquent, nous ne retenons que la composante  $c$ . L'ordre de grandeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est donnée par  $\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle_{\perp} = -\vec{D}_{\perp}/2J_{\perp}$ . La composante  $c$  valant  $-0.2$ , il en résulte un rapport  $D_{\perp}/J_{\perp} = 0.4$  assez grand. Notons qu'il est comparable à celui extrait de l'étude des intensités de diffusion inélastique de neutrons (chapitre 3). Cet effet d'augmentation par rapport à la valeur  $\Delta g/g$  est dû de nouveau à la réduction de l'échange transverse (voir figure (4.20)).

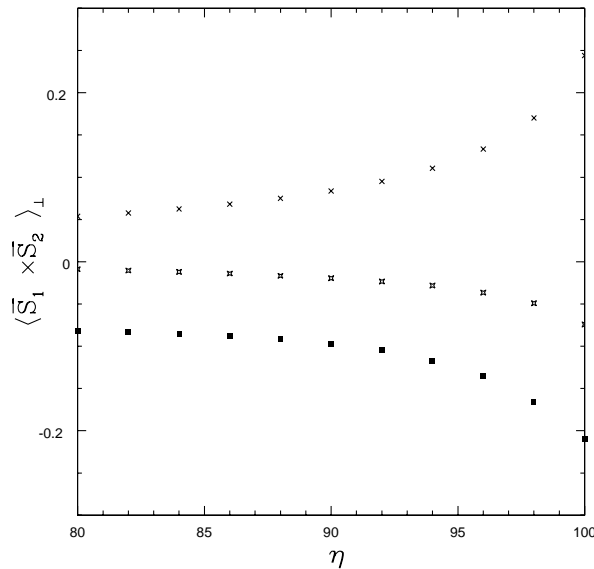


FIG. 4.21 – Fonction de corrélation  $\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_2 \rangle_{\perp}$  entre spins des chaînes voisines en fonction de  $\eta$ , due à l'existence du couplage spin-orbite.

## 4.6 Effet d'une pression hydrostatatique externe

Dans ce paragraphe, nous allons appliquer les calculs des échanges magnétiques à l'étude du comportement du composé sous pression hydrostatatique.

### 4.6.1 Résultats expérimentaux et analyse phénoménologique

L'application d'une pression hydrostatatique externe a pour effet de changer continuellement la structure cristallographique. L'évolution de la transition Spin-Peierls et des propriétés de la phase basse température dans  $\text{CuGeO}_3$  ont été étudiées expérimentalement. Les premières expériences de chaleur spécifique réalisées sous pression ont indiquées une augmentation de la température de la transition. Corrélativement, les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont montré que le gap de spins augmentait, tendant à stabiliser la phase Spin-Peierls (figure (4.22)). Les courbes de dispersion des excitations, ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique sous pression, ont permis de donner qualitativement l'évolution des paramètres d'échanges magnétiques. On voit effectivement que le maximum de la courbe de dispersion dans la direction des chaînes (4.22) est réduit sous pression.

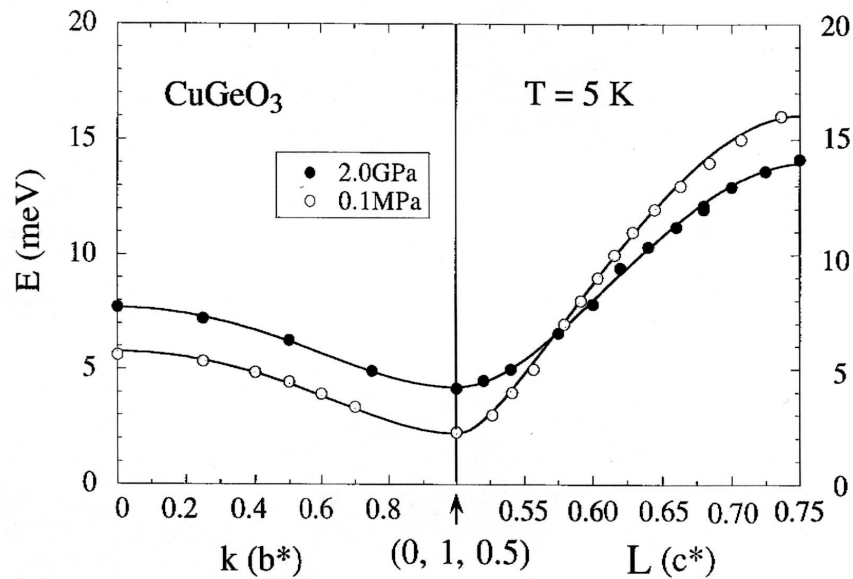


FIG. 4.22 – Dispersions de l'excitation triplet dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons sous pression, d'après [104] et [105].

Sur la base de ces résultats, Nishi *et al.* ont suggéré que l'échange magnétique entre les spins des chaînes devrait diminuer [104]. Parallèlement, l'augmentation du gap a été interprété comme un effet d'augmentation de la frustration [108, 107]. En effet, qualitativement, le couplage entre seconds plus proches voisins *devrait* être moins sensible à l'angle  $\eta$  que le couplage entre plus proche voisin qui utilise des chemins de superéchange proche de  $90^\circ$ . Par conséquent, si le couplage entre plus proches voisins diminue à cause de la pression, la



frustration doit augmenter, car le couplage entre seconds plus proches voisins doit diminuer moins vite.

Une analyse plus récente de la dispersion de neutrons [108], où l'influence de la frustration est pris en compte par un calcul très approché d'ondes de spins, a permis de proposer une évolution du paramètre  $\alpha$  en fonction de la pression : le résultat est donné sur la figure (d) de (4.23). Nous avons vu en revanche que ce type d'analyse ne pouvait fournir de résultats quantitativement corrects ; mais, qualitativement, la frustration devrait augmenter.

L'augmentation de la frustration expliquerait donc l'augmentation du gap et de la température de transition en fonction de la pression.

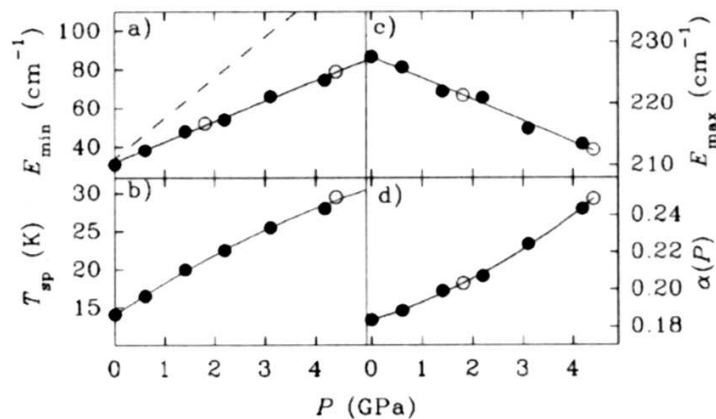


FIG. 4.23 – Evolution de l'énergie de l'état lié de deux triplets  $E_{min}$  en fonction de la pression, mesurée par diffusion Raman, d'après [108].

Des expériences de diffusion Raman ont permis de suivre l'évolution de l'énergie de l'état lié de deux triplets [108] (figure (a) de (4.23)). A pression atmosphérique, celui-ci a une énergie de  $30\text{cm}^{-1}$  [70]. L'énergie de cet état est légèrement inférieure au seuil du continuum d'excitations du fait de l'existence d'une énergie de liaison due à l'interaction frustrante  $J_2$ . Par conséquent, l'augmentation de la frustration doit avoir un effet direct sur l'énergie de cet état. Sur la figure (a) de (4.23), l'énergie du continuum qui débute à  $2\Delta$  est donnée pour comparaison. Il apparaît clairement que l'énergie de liaison  $2\Delta - E_{min}$  augmente avec la pression, ce qui souligne l'augmentation de la frustration.

Une analyse phénoménologique plus précise de ces résultats peut être donnée à partir des résultats de G.Bouzerar *et al.* [53]. Par un calcul de diagonalisation exacte des états de l'hamiltonien unidimensionnel, ils ont montré que le rapport de l'énergie de l'état lié de deux triplets et de l'énergie du triplet est fonction uniquement de la frustration  $\alpha$  (figure (4.24)). Les expériences de neutrons et de diffusion Raman présentées ci-dessus ont mesuré l'énergie de ces deux états en fonction de la pression. En calculant le rapport à partir de ces deux résultats expérimentaux, on peut ensuite extraire une valeur approchée (approximation unidimensionnelle) de la frustration en utilisant le résultat de [53]. Ce résultat est plus

fiable que l'analyse de type "ondes de spins" utilisée dans [108] puisqu'il traite exactement la dynamique unidimensionnelle. On peut de plus corriger cette valeur par le couplage entre chaînes [52] :  $\alpha_{reel} = \alpha_{1D} - \frac{J_{\perp}}{J}$ . Ce dernier d'ailleurs ne varie pas beaucoup avec la pression car la dispersion transverse varie peu.

Les énergies et le rapport extrait des expériences sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau I : Energies des excitations triplet et singlet sous pression mesurées par diffusion inélastique de neutrons [104] et par diffusion Raman [108].

P(GPa)	0	0.6	1.3	1.8
$\Delta_N$ (meV)	1.8	2.5	3.4	4.2
$\Delta_R$ (meV)	4	4.8	5.8	6.5
$R = \Delta_R/\Delta_N$	2.2	1.9	1.7	1.54

En extrayant la valeur de la frustration de la figure (4.24), il apparaît très clairement que la frustration varie beaucoup avec la pression appliquée. Il est nécessaire d'insister sur le caractère très approché de ce rapport : selon le choix de la valeur du gap (1.8 meV [104], 2.1meV [43] ou 2.3meV [80]) ce rapport peut être fortement modifié. Aussi, il ne faut pas prendre avec trop d'attention la valeur absolue donnée ci-dessus ; ce qui est plus important, c'est la forte variation de ce rapport avec la pression, et par suite la forte augmentation de la frustration.

Singlet-Triplet gap ratio vs. frustration (Q=0).

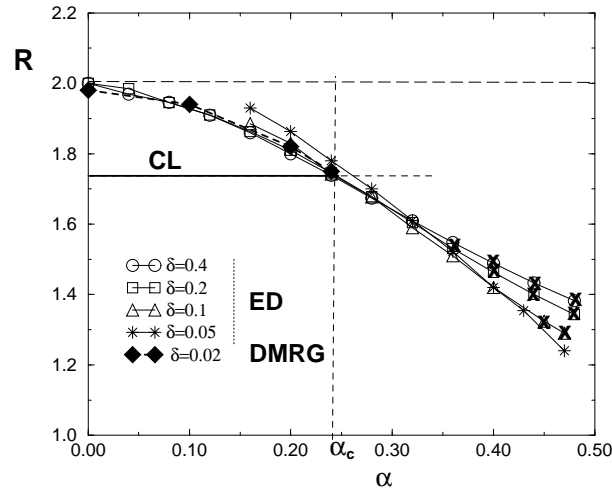


FIG. 4.24 – Résultat théorique qui relie, dans l'approximation unidimensionnelle, le rapport de l'énergie de l'état excité singlet sur l'énergie de l'état triplet  $R = \Delta_R/\Delta_N$ , à la valeur de la frustration  $\alpha$ , d'après [53]. Ce rapport  $R$  est donné en fonction de la pression par le tableau précédent.

Au delà de la valeur  $\alpha = \alpha_c = 0.24$ , le couplage avec les phonons n'est plus nécessaire pour avoir un gap : la phase est spontanément dimérisée. Une analyse récente des paramètres a montré que la valeur  $\alpha = 0.2$  de la frustration à pression ambiante semblait être

la plus compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux [52]. Or, comme on vient de le voir, cette valeur augmente avec la pression. Le rapport  $R_{exp} \approx 1.5$  pour  $P = 1.8 \text{ GPa}$  implique une valeur de  $\alpha$  bien supérieure à la valeur critique  $\alpha_c$ . Par conséquent, il semble que l'application d'une pression externe conduise à dépasser le point critique quantique définie par  $\alpha_c = 0.24$ . L'application d'une pression externe permet donc d'étudier les propriétés du système dans tout un voisinage du point critique quantique.

Une expérience récente de chaleur spécifique a permis d'étudier l'évolution de la température de transition sous de plus fortes pressions [106]. La rupture de pente observée dans la courbe  $T_{SP}(P)$  (figure (4.25)) pourrait être reliée au passage du point critique. Une transition de phase structurale n'est pas non plus à exclure ; cependant, les mesures de diffraction de neutrons jusqu'à 6 GPa n'ont pas indiqué de transition de phase (figure (4.26)).

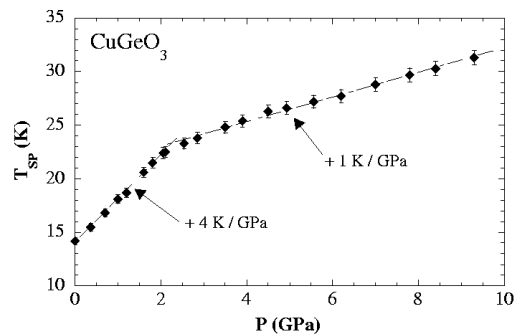


FIG. 4.25 – Evolution de la température de transition Spin-Peierls en fonction de la pression, définie par la position du pic de chaleur spécifique, d'après [106].

#### 4.6.2 Comparaison avec les calculs théoriques des échanges magnétiques

Le passage de la valeur critique de la frustration est appuyé par les calculs théoriques des échanges développés dans ce chapitre. Nous avons vu effectivement que l'échange magnétique principal  $J$  augmente avec l'angle autour de la valeur physique  $\eta_0 = 99^\circ$ . D'après les expériences de diffraction de neutrons présentées sur la figure (4.26), l'angle  $\eta$  diminue avec la pression : pour une pression de 6 GPa par exemple, l'angle  $\eta$  a diminué d'un degré. Par conséquent,  $J$  doit donc diminuer (figure (4.14)), en accord avec les premiers calculs réalisés par J.Lorenzana [42]. Numériquement, pour une diminution d'un degré,  $J$  passe de 13 meV à 9 meV. En revanche, l'échange  $J_2$  entre seconds plus proches voisins diminue beaucoup moins lorsque  $\eta$  diminue (figure (4.19)). Pour une diminution de  $\eta$  d'un degré,  $J_2$  varie de 0.04 meV. Sur la figure (4.27), le rapport  $\alpha = J_2/J$  est tracé en fonction de l'angle : la frustration augmente clairement. De plus, le calcul du couplage transverse  $J_\perp$  (4.20) montre que celui-ci varie de 0.2 meV dans une variation d'un degré, ce qui est en accord avec la dispersion transverse mesurée à 2 GPa qui n'est quasiment pas modifiée (figure (4.22)).

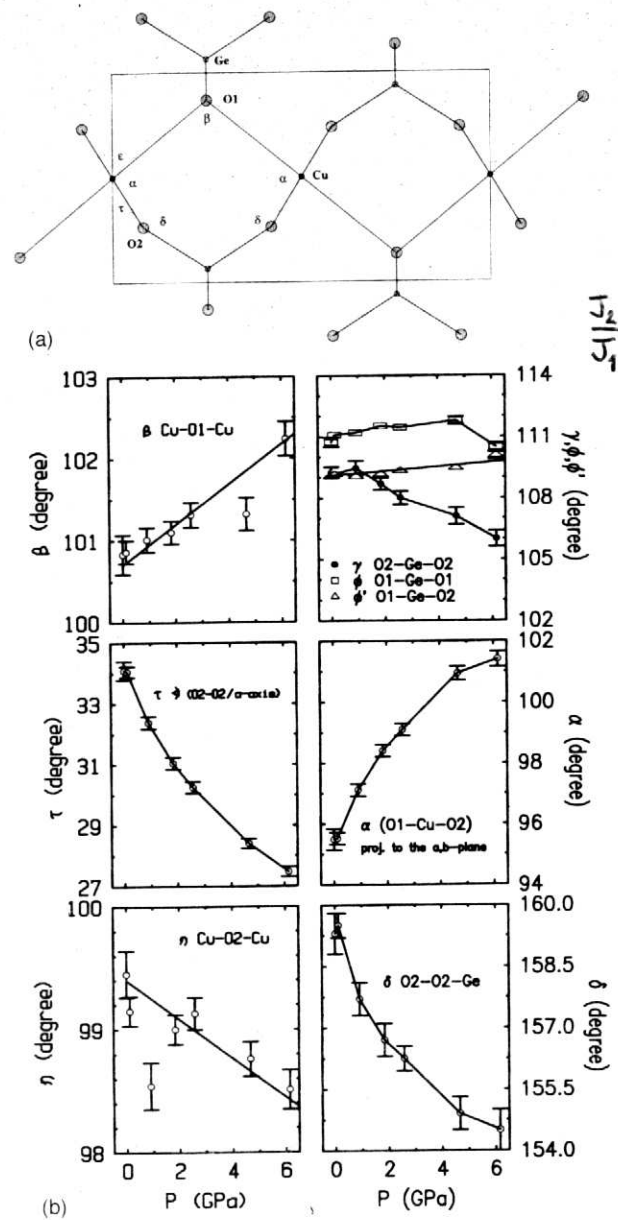


FIG. 4.26 – Effet d’une pression hydrostatique sur la structure cristallographique, d’après [107]. Modification des angles structuraux définis sur la figure du haut. Les échanges magnétiques sont particulièrement sensibles à l’angle  $\eta$ . Il apparaît que  $\eta$  diminue avec la pression.

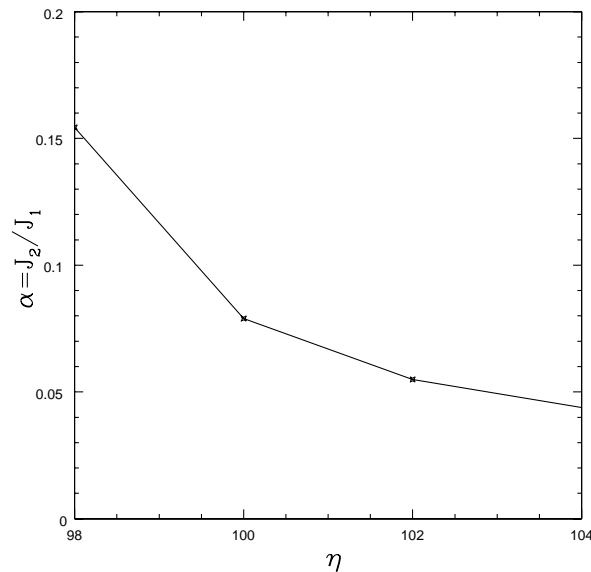


FIG. 4.27 – Evolution de la frustration magnétique avec l'angle d'après les calculs de superéchange développé dans ce chapitre.

### Résumé des résultats de ce chapitre

Dans ce chapitre, nous nous sommes appuyés sur le hamiltonien de Hubbard défini par J.Lorenzana *et al.* Nous avons dû définir la partie dépendant du spin-orbite de ce hamiltonien (en particulier la dépendance angulaire), ainsi que les paramètres de saut pour l'amas transverse qu'ils n'avaient pas considéré. Le calcul perturbatif des interactions d'échange et des anisotropies est analogue à celui de Moriya. Nous avons montré cependant que les anisotropies ont des effets amplifiés, à cause de l'interférence à 90 degrés. De ce fait, des effets de non-colinéarité importants peuvent apparaître pour certains oxydes de cette géométrie. Ce calcul prévoit donc une modification des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson due au couplage spin-orbite. Ceci doit se traduire en outre pour  $\text{CuGeO}_3$ , par un couplage de type Dzyaloshinski-Moriya instantané non-négligeable, que nous avons calculé. Par ailleurs, nous avons montré que ce couplage n'induisait pas de transition Spin-Peierls à lui seul, ce qui constitue un contre-argument à la suggestion de Yamada au sujet de l'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans les chaînes de  $\text{CuGeO}_3$ . Les calculs de diagonalisation exacte fournissent des résultats plus quantitatifs, même s'ils restent très dépendants des paramètres *ab-initio*. Ils ont permis de retrouver l'effet d'augmentation du rapport  $D/J$ . Ils ont permis aussi de prédire l'évolution des échanges en fonction d'une pression hydrostatique appliquée et notamment une augmentation de la frustration, ce qui semble en accord avec les résultats expérimentaux. Ces considérations sur la forte augmentation de la frustration constituent une conclusion plus fiable que ce qui avait été suggéré auparavant sur la base d'approximation d'ondes de spins.



# Chapitre 5

## Expériences exotiques de diffusion de neutrons : quelles informations ?

Les nouvelles mesures de rotation de la polarisation des neutrons peuvent permettre en principe d'étudier les couplages entre les degrés de liberté magnétiques et les phonons. Il est intéressant d'étudier un exemple précis, en l'occurrence le composé bien documenté  $\text{CuGeO}_3$ , pour établir les règles de sélection générales et comparer la théorie avec l'expérience.

### 5.1 Présentation des résultats expérimentaux sur $\text{CuGeO}_3$

Le composé  $\text{CuGeO}_3$  possède une excitation de basse énergie attribuée à une *excitation magnétique* (voir par exemple le chapitre (3)). Expérimentalement, la levée de dégénérescence en trois modes Zeeman par application d'un champ magnétique a démontré le caractère triplet ( $S=1$ ) de cette excitation [43]. Nous avons vu en outre que sa dispersion était bien expliquée par un modèle magnétique phénoménologique [52], corroborant ainsi l'hypothèse d'une excitation triplet. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'ordre de grandeur des interactions magnétiques calculées à partir d'un modèle microscopique se comparait parfaitement à l'ordre de grandeur des paramètres extraits des expériences via l'analyse de ce modèle magnétique.

En résumé, le modèle phénoménologique décrit bien les expériences et l'analyse microscopique confirme les paramètres de ce modèle. Par conséquent, une image cohérente de l'excitation de basse énergie semble se dessiner en termes d'excitation magnétique  $S=1$  dispersive. Pourtant, et c'est l'objet de ce chapitre, les expériences récentes de polarisation de neutrons suggèrent que cette excitation n'est pas une excitation magnétique pure : elle semble en réalité couplée de façon importante aux distorsions structurales.

### 5.1.1 Effet de rotation de la polarisation

La technique expérimentale de mesure des trois composantes de la polarisation finale du jet de neutrons diffusés a été inventée récemment par J.Brown, F.Tasset et F.Forsyth [20]. Dans les techniques de polarisation habituelles, dites uniaxiales, seule la projection de la polarisation finale sur l'axe défini par la polarisation initiale peut être mesurée : il était donc impossible de distinguer dans ce cas un effet de dépolérisation du faisceau d'un effet de rotation de la polarisation, qui ont tous les deux la même projection. La nouvelle technique, dans laquelle toutes les composantes sont mesurées, permet de remédier à ce problème et de séparer les deux effets. On peut donc obtenir des informations plus complètes sur le processus de diffusion.

Dans ces expériences, un faisceau polarisé de neutrons (caractérisé par son vecteur de propagation  $\vec{k}$ , l'énergie des neutrons  $E$  et le vecteur de polarisation  $\vec{P} = \frac{1}{N} \sum_i \langle \vec{\sigma}_i \rangle$ ) est diffusé sur le solide étudié, suivant les techniques habituelles de diffusion de neutrons. Le processus crée dans le solide une excitation d'énergie  $\hbar\omega$  (éventuellement  $\omega = 0$  pour les processus de diffraction) avec une certaine probabilité. Un nombre  $N$  de neutrons est diffusé dans une direction  $\vec{k}'$  avec une énergie  $E'$  qui satisfait la conservation de la quantité de mouvement  $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{\kappa}$  (où  $\vec{\kappa}$  est la quantité de mouvement de l'excitation, à un vecteur du réseau réciproque près) et la conservation de l'énergie  $E' - E = \hbar\omega$ .

Pour  $\vec{\kappa}$  fixé expérimentalement, la polarisation initiale est orientée parallèlement à ce vecteur, pour des raisons qui vont être détaillées par la suite. L'énergie  $E'$  des neutrons diffusés dans cette direction et les trois composantes de la polarisation finale du faisceau sont alors mesurées.

Cette technique a été employée par L.P.Regnault *et al.* pour étudier les propriétés de polarisation de l'excitation de plus basse énergie de  $\text{CuGeO}_3$  à très basse température [91]. Parmi les deux modes magnétiques connus (dit acoustique et optique, voir chapitre 3), seules les propriétés de polarisation du mode acoustique ont été étudiées.

Le vecteur  $\vec{\kappa} = (0, 0, Q_c = 1/2)$  correspond au point antiferromagnétique des chaînes dans l'espace réciproque. Pour ce point, le mode acoustique a une énergie de 5.7meV. L'effet de polarisation est étudié pour cette excitation. La polarisation initiale est alignée selon l'axe  $c$  parallèlement au vecteur  $\vec{\kappa}$  et la polarisation finale est mesurée. Le résultat marquant est l'apparition d'une composante perpendiculaire à la polarisation initiale (selon l'axe  $b$ ) dont la norme est de l'ordre de 34% fois la polarisation initiale (figure (5.1)).

D'autres points de l'espace réciproque  $(0, n, 1/2)$  (avec  $n$  entier) ont été étudiés ; dans tous les cas, la polarisation initiale est choisie parallèle au vecteur  $\vec{\kappa}$  et la polarisation finale est mesurée. Un effet de rotation autour de l'axe  $a$  conduisant à une composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale a été observée. La norme de cette composante est tracée en fonction de  $n$  (noté  $Q_k$ ) sur la figure (5.2). Par ailleurs, pour s'assurer que la composante observée n'est pas la conséquence d'un effet polarisant, un faisceau de neutrons non-polarisé a été diffusé sur le solide et la polarisation finale mesurée : aucun effet polarisant n'est apparu.



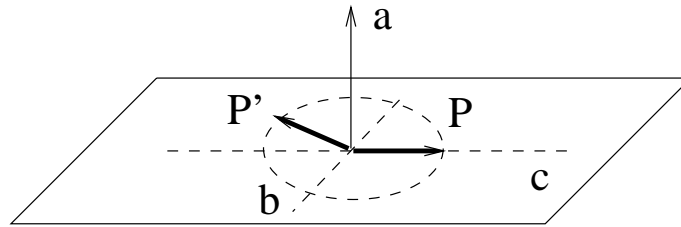


FIG. 5.1 – Rotation du vecteur de polarisation du faisceau de neutrons après la diffusion à  $\omega = 5.7\text{meV}$ . Le vecteur de polarisation est aligné initialement selon l'axe  $c$  et acquière une composante selon l'axe  $b$ .

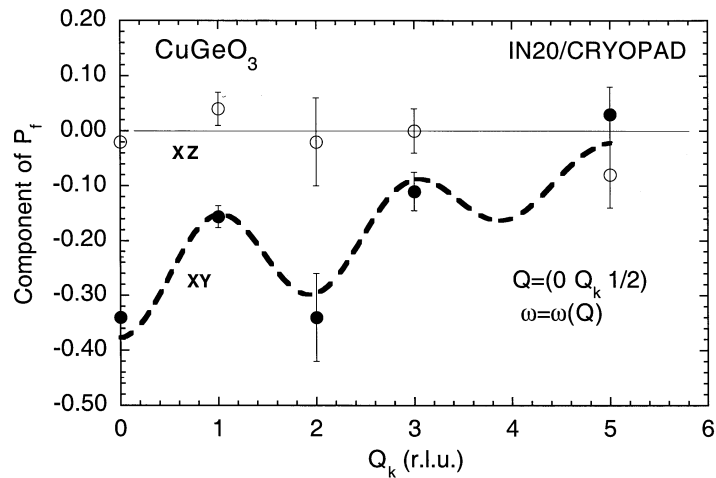


FIG. 5.2 – Composantes de la polarisation finale perpendiculaires à la polarisation initiale, en fonction du vecteur d'onde pour le mode “acoustique” ; d'après [91]. Les points noirs (resp. blancs) correspondent à la composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale et dans le plan  $(bc)$  (resp. perpendiculaire au plan  $(bc)$ ).

## Interprétation

L'excitation dont les propriétés de polarisation sont testées semblait être, d'après ce qui était connu jusqu'à présent, une excitation triplet purement magnétique. Si tel était le cas, on pourrait se contenter de prendre en compte l'opérateur magnétique dans l'analyse des résultats de la diffusion des neutrons. Ainsi, un neutron appartenant au faisceau polarisé, dans un état  $S_{neut}^z = +\frac{1}{2}$ , créerait une excitation magnétique dans le solide  $S_{\kappa}^+ | \Psi_0 \rangle^1$  qui serait telle que le solide gagnerait une unité de moment cinétique  $\Delta S_{sol.}^z = +1$  (voir équation 2.39). La conservation du moment cinétique total dans le processus de diffusion impliquerait alors que  $S_{neut}^{z'} = -\frac{1}{2}$  ( $P^{z'} = -1$ ). Par conséquent, la polarisation finale serait exactement opposée à la polarisation initiale et une composante perpendiculaire à la polarisation initiale ne pourrait exister. L'hypothèse d'une excitation purement magnétique est donc en contradiction avec la mesure d'une composante perpendiculaire de la polarisation finale. Cet argument utilise néanmoins l'hypothèse de la conservation du nombre quantique  $S^z$ . En réalité, il reste valide même si tel n'est pas le cas. Dans le paragraphe 2.1.3 en effet, nous avons montré en partant des équations générales de la diffusion inélastique de neutrons qu'en l'absence de couplage spins-phonons et quelles que soient les symétries du problème magnétique, la création d'une excitation magnétique pure implique forcément une polarisation finale du faisceau diffusé opposée à la polarisation initiale.

Lorsqu'on part de l'équation générale de la polarisation finale du faisceau de neutrons diffusés (équation (2.22), p.45), seuls deux termes donnent des composantes de la polarisation finale perpendiculaires à la polarisation initiale (équations (2.43) et (2.44)). En outre, dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$  choisie expérimentalement, le terme (2.44) est exactement nul à cause du caractère dipolaire de l'interaction entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques du solide. Par conséquent, l'effet de rotation est attribuable à une seule fonction de corrélation (2.43) impliquant degrés de liberté magnétiques et nucléaires [93, 91] (c'est pour cela que cette configuration a été choisie expérimentalement). La composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale, multipliée par la section efficace totale s'écrit dans cette configuration à l'aide de cette fonction de corrélation mixte (équation 2.45) :

$$\vec{P}'_{\propto P, \vec{\kappa} \parallel \vec{P}} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left( \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right) \times \vec{P} \quad (5.1)$$

où  $\beta_{\kappa}(t) = \sum_{id} a_d e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}(t)}$  est l'opérateur nucléaire et  $\vec{S}_{\kappa}(t) = \sum_{id} F_d(\kappa) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} \vec{S}_{id}(t)$  est l'opérateur de spins. Le choix  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$  est très important puisqu'il permet de séparer ce terme des autres contributions à la polarisation finale (équation 2.42). En divisant par la section efficace, on obtient donc la composante transverse de la polarisation finale. *L'effet de rotation est donc la conséquence d'un effet d'interférence entre degrés de liberté de spins et degrés de liberté nucléaires.*

---

<sup>1</sup>Ceci est vrai uniquement dans la configuration utilisée  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P} \parallel z$

La section efficace dans cette configuration ( $\vec{\kappa} \parallel \vec{P} \parallel z, P = 1$ ) s'écrit quant à elle exactement :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\vec{\kappa} \parallel \vec{P}, P=1} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_{\kappa}^{-}(t) S_{-\kappa}^{+}(0) \rangle + \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \quad (5.2)$$

Par conséquent, si on est capable de calculer les fonctions de corrélation qui interviennent dans les expressions (5.1) et (5.2), on peut en déduire les composantes de la polarisation finale  $\vec{P}'$  et comparer directement avec les résultats expérimentaux exposés ci-dessus. Par ailleurs, les deux termes intervenant dans la section efficace (5.2) peuvent être séparés par les techniques de polarisation uniaxiale. Dans le chapitre suivant, les résultats expérimentaux de L.P. Regnault *et al.* concernant les sections efficaces spin-flip (premier terme) et non spin-flip (deuxième terme) sont présentés.

A température nulle, la représentation spectrale de la fonction de corrélation s'écrit :

$$\frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle =$$

$$i \sum_n \left( \langle \Psi_0 | \beta_{\kappa} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \vec{S}_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \vec{S}_{\kappa} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right) \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \quad (5.3)$$

$$2 \sum_n \text{Im} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_{\kappa} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right] \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \quad (5.4)$$

Afin de calculer ces éléments de matrice, il est donc nécessaire de considérer un hamiltonien qui prenne en compte un couplage entre degrés de liberté nucléaires et degrés de liberté de spins. Avant de considérer les différents couplages possibles, il est utile d'introduire ici un autre résultat expérimental de diffusion de neutrons dont l'interprétation est reliée à ce résultat.

### 5.1.2 Section efficace non-spin flip entre états magnétiques

La section efficace *non spin-flip* est définie à des normalisations près comme la probabilité d'une diffusion des neutrons sans modification de leur état de spin. Dans la configuration particulière  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ , Moon, Riste et Khoeler ont montré que la section efficace *non spin-flip* est purement d'origine nucléaire<sup>2</sup> et la section efficace *spin-flip* purement d'origine magnétique<sup>3</sup> [19]. Nous avons détaillé ce point dans la partie 2.1.2. De plus, ils ont mis au point le premier dispositif expérimental permettant de mesurer indépendamment ces deux grandeurs. Par conséquent, on peut avoir accès séparément aux deux fonctions de corrélations magnétiques et nucléaires :

<sup>2</sup>Elle provient de l'interaction nucléaire entre les neutrons et les noyaux des atomes.

<sup>3</sup>Elle provient de l'interaction dipolaire magnétique entre les moments magnétiques des neutrons et les moments magnétiques des électrons du solide.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)^{SF} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle S_{\kappa}^{-}(t) S_{-\kappa}^{+}(0) \rangle \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)^{NSF} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \beta_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \quad (5.6)$$

La section efficace spin-flip met en jeu des opérateurs qui agissent sur les variables de spins tandis que la section efficace non spin-flip fait intervenir des opérateurs qui agissent sur les variables nucléaires. Par conséquent, ce type de mesure s'est avéré dans le passé très utile pour séparer les excitations magnétiques des excitations de réseau (phonons) : une excitation qui apparaissait dans la section efficace spin-flip était considérée comme une excitation magnétique alors qu'une excitation de la section efficace non-spin flip était prise pour un phonon.

Or, pour  $\text{CuGeO}_3$ , et dans cette configuration, les sections efficaces spin-flip et non spin-flip sont simultanément non-nulles à l'énergie du mode à  $q = (0, 1, 1/2)$  ( $E = 2\text{meV}$ ) (voir figure (5.3)). L'intensité de la section efficace non spin-flip est certes beaucoup plus faible que l'intensité de la section efficace spin-flip mais est largement en dehors du bruit de fond et des limitations expérimentales dues à l'obtention et à l'analyse de faisceaux polarisés [91].

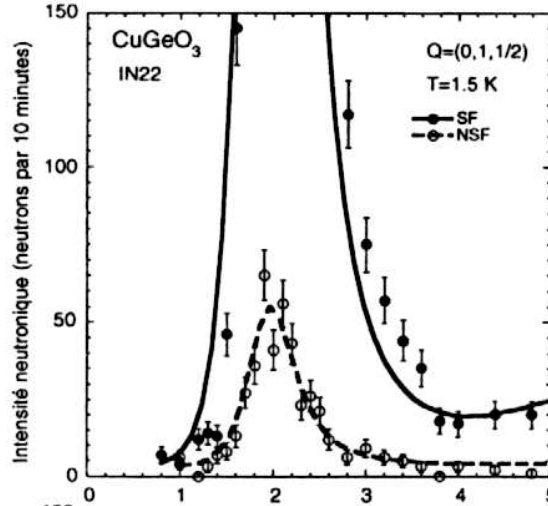


FIG. 5.3 – Expérience de neutrons polarisés ( $\vec{P} \parallel \vec{\kappa}$ ) montrant l'excitation à 2meV. Elle apparaît simultanément dans la section efficace spin-flip (points noirs) et non-spin-flip (points blancs); d'après [92]. Cela suggère que l'excitation est un mélange d'excitation magnétique et de distorsions de réseau.

De plus, l'intensité de la section efficace *non spin-flip* pour cette excitation est du même ordre de grandeur que les pics de diffusion de phonons qui apparaissent à plus haute énergie (les phonons ont en effet une section efficace plus faible que les excitations magnétiques à

cause du facteur de forme). Une interprétation rapide suggèrerait donc l'existence d'une excitation magnétique et d'un phonon accidentellement à la même énergie  $E = 2\text{meV}$  et au même vecteur  $q = (0, 1, 1/2)$ . Or, le modèle de phonons haute température développé par M. Braden prévoit que le mode de phonon de plus basse énergie à ce vecteur  $q$  apparaît à une énergie beaucoup plus haute, de l'ordre de  $12\text{meV}$  [96]. Par conséquent, il semble impossible d'attribuer cette excitation à un phonon.

Dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ , la section efficace *non spin-flip* (équation 5.3) peut s'écrire à température nulle à l'aide de sa représentation spectrale :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} = \frac{k'}{k} \sum_n |\langle \Psi_n | \beta_\kappa | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \quad (5.7)$$

En l'absence de couplage spins-phonons, si l'on considère des états magnétiques  $\Psi_0$  et  $\Psi_n$ , l'élément de matrice ci-dessus est exactement nul. Il est donc nécessaire de prendre en compte un tel couplage pour expliquer l'effet observé. Dans ce cas effectivement, les excitations sont des excitations mixtes et rien n'interdit une transition induite par l'opérateur nucléaire entre états principalement magnétiques. Par conséquent, nous supposons que le mode observé est un mode mixte magnon-phonon et calculons dans la suite cette section efficace.

Cependant, en l'absence d'anisotropie de spins, le spin total  $S_{total}$  est un bon nombre quantique et l'opérateur  $\beta_\kappa$  ne peut effectuer de transition entre des états qui diffèrent par ce nombre quantique. La règle de sélection tout à fait générale est donc ( $\Delta S = 0, \Delta S^z = 0$ ).

Or, pour CuGeO<sub>3</sub>, la transition est observée entre états connus pour être des états singulet ( $S_{total} = 0$ ) et triplet ( $S_{total} = 1$ ). Une telle transition est interdite pour un système parfaitement isotrope et suggère de nouveau, tout comme l'effet de rotation de la polarisation, l'existence d'anisotropies de spins.

Notons que le même élément de matrice  $\langle \Psi_n | \beta_\kappa | \Psi_0 \rangle$  intervenait aussi dans l'effet de rotation de la polarisation finale. Contrairement à ce dernier cas, il intervient ici à la puissance 2. On peut comprendre maintenant pourquoi ces deux effets sont reliés. La section efficace non-spin-flip est en effet reliée à la composante de la polarisation finale parallèle à la polarisation initiale par :

$$P_{\parallel} = \frac{\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} - \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{SF}}{\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{SF}} \quad (5.8)$$

Or, la rotation du vecteur  $\vec{P}$  se traduit forcément par une diminution de la composante longitudinale de la polarisation. Cette diminution est reliée à la section efficace non-spin-flip par l'équation écrite ci-dessus. Il est donc normal que les deux effets aient lieu simultanément.

Dans la suite, nous introduisons un modèle prenant en compte un faible couplage avec les phonons et calculons perturbativement cette section efficace en fonction des éléments de matrice pertinents pour les transitions entre états magnétiques. Nous avons présenté ici une motivation pour ce calcul, mais le résultat ne se limite pas à CuGeO<sub>3</sub>.

## 5.2 Arguments de symétrie et modèles possibles pour l'effet de rotation et la transition non-spin flip

Les deux effets observés (rotation de la polarisation du faisceau de neutrons et section efficace *non spin-flip* non nulle entre états magnétiques) font intervenir directement une fonction de corrélation entre les degrés de liberté nucléaires et les degrés de liberté de spins. Ils nécessitent donc un couplage entre les spins et les distorsions du réseau (phonons).

En outre, la polarisation tourne dans un sens particulier. Il doit donc exister dans le problème un vecteur axial caractérisant l'interaction magnétique (interaction de Dzyaloshinski-Moriya) ou le couplage avec les phonons. Si tel n'était pas le cas, la transformation par un plan miroir perpendiculaire à la polarisation initiale laisserait le problème invariant et la polarisation finale serait forcément perpendiculaire à ce plan miroir, soit dans la même direction que la polarisation initiale.

Nous avons vu de plus que les deux effets sont observés pour un état initial singulet ( $S_{total} = 0$ ) et un état final triplet ( $S_{total} = 1$ ). Si tel était le cas, la règle de sélection  $\Delta S_{total} = 0$  impliquerait un effet strictement nul. L'observation des deux effets implique donc l'existence d'anisotropie de spins et la non-conservation du nombre quantique  $S_{total}$ .

Par conséquent, nous considérons dans cette partie des modèles de spins localisés, incluant des couplages spins-phonons et des anisotropies de spins, susceptibles de s'appliquer à  $\text{CuGeO}_3$ . Le hamiltonien est décomposé en trois termes :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{magnetique} + \mathcal{H}_{phonons} + \mathcal{H}_{spins-phonons} \quad (5.9)$$

$$\mathcal{H}_{magnetique} = \mathcal{H}[\vec{S}_i] \quad (5.10)$$

$$\mathcal{H}_{phonons} = \sum_{id} \frac{\vec{P}_{id}^2}{2M_d} + \frac{1}{2} M_d \omega_d^2 \vec{u}_{id}^2 = \sum_{qs} \hbar \Omega_{qs} (a_{qs}^\dagger a_{qs} + \frac{1}{2}) \quad (5.11)$$

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \mathcal{H}[\vec{S}_i, \vec{u}_j] \quad (5.12)$$

Dans cette partie, nous allons donner les différentes possibilités de couplages  $\mathcal{H}_{spins-phonons}$  et d'anisotropies de spins qu'il est nécessaire d'ajouter à l'hamiltonien de  $\text{CuGeO}_3$  (3.73) pour obtenir de tels effets. Dans la partie suivante, nous calculerons l'élément de matrice qui intervient dans les deux effets :

$$\langle \Psi_n | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle \quad (5.13)$$

### 5.2.1 Anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya instantanée

S. V. Maleyev a proposé une interprétation partielle des résultats de rotation de polarisation en termes d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya modulée par les phonons [93]. Il

a introduit une modulation de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya *transverse* (entre les spins des chaînes adjacentes) dont nous avons montré dans le chapitre 3 qu'elle pouvait être responsable de l'existence du mode optique :

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \sum_{\alpha\beta ij d} \left( D_{\perp ij}^{\alpha} + d_{d\perp}^{\alpha\beta} u_{id}^{\beta} \right) \left( \vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1} \right)^{\alpha} \quad (5.14)$$

$D_{\perp ij}^{\alpha}$  est le vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique entre les spins  $(i, j)$  et  $(i, j+1)$  des chaînes adjacentes.  $u_{id}^{\beta}$  sont les opérateurs de déplacements dans la direction  $\beta$  de l'atome  $d$  appartenant à la maille élémentaire  $i$ .  $d_{d\perp}^{\alpha\beta} u_{id}^{\beta}(t) \equiv d^{\alpha}(t)$  est la composante  $\alpha$  du vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée créée par les déplacements instantanés des atomes.

Dans son analyse, Maleyev a trouvé une direction pour la polarisation finale en accord avec le résultat expérimental mais a conclu que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya devrait être anormalement grande pour expliquer un tel effet.

L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya,  $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ , est présente dans les cristaux de symétrie assez basse et interdite par exemple lorsqu'il existe un centre d'inversion au milieu du lien qui sépare les spins  $i$  et  $j$ . Cependant, une distorsion du réseau créée par un phonon peut générer une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée même si l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique est absente pour ces raisons de symétrie. Par conséquent, nous pouvons aussi considérer une interaction instantanée entre les spins d'une même chaîne :

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \sum_{\alpha\beta ij d} d_d^{\alpha\beta} u_{id}^{\beta} (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i+1,j})^{\alpha} \quad (5.15)$$

Dans la mesure où les interactions dans la chaîne sont plus fortes  $J/J_{\perp} \approx 10$ , on peut s'attendre à une interaction de Dzyaloshinski-Moriya plus forte dans la chaîne  $d_{\parallel}/d_{\perp} \approx 10$ , pouvant éventuellement résoudre le problème d'ordre de grandeur de Maleyev. Nous voulons insister sur le fait que le second terme de l'expression (5.14) peut exister même si le premier terme est interdit par la symétrie. L'origine microscopique d'un tel terme est identique à l'interaction statique : super-échange et couplage spin-orbite. Puisque le saut des électrons d'un site à l'autre est beaucoup plus rapide que les mouvements dus aux phonons, l'électron voit un réseau gelé, et une interaction antisymétrique peut se développer sur cette échelle de temps sans briser la symétrie par parité.

Ainsi, dans le chapitre (4), nous avons calculé cette interaction sur la base de la théorie du super-échange. Il est apparu que, pour une chaîne de  $\text{CuO}_2$ , la variation de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya avec les distorsions de l'angle  $\eta = \text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$  est très forte. L'expression que nous avons trouvée pour une distorsion planaire impliquant simplement une variation de l'angle  $\eta$  s'écrit (équation 4.70) :

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \sum_{ij} (\eta(t) - \eta_0) \vec{d}_{ij} \cdot (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i+1,j}) \quad (5.16)$$

$$\vec{d} = \frac{16(t_{dp_x}^2 - t_{dp_y}^2)}{\Delta^2} \left( \frac{1}{\Delta} + \frac{1}{U} \right) \frac{d}{d\eta} [t_{dp_x} \vec{t}_{dp_x} - t_{dp_y} \vec{t}_{dp_y}] \quad (5.17)$$

La forme complète du tenseur  $d_d^{\alpha\beta}$  peut s'obtenir par des considérations de symétrie. La figure (5.4) donne des exemples de distorsions de l'amas  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  accompagnés des vecteurs de Dzyaloshinski-Moriya instantanés associés. Remarquons que les distorsions longitudinales qui brisent la symétrie par centre d'inversion ne génèrent pas d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, du fait de symétries supplémentaires (voir figure (5.4)).

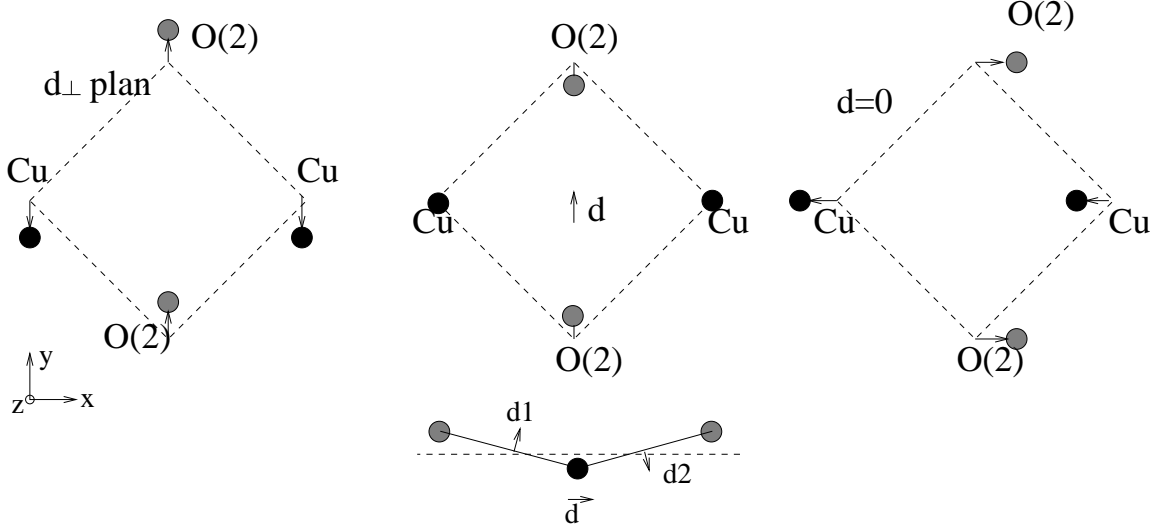


FIG. 5.4 – Trois exemples de distorsions possibles de l'amas  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  avec les vecteurs de Dzyaloshinski-Moriya associés. A gauche, le mouvement des atomes selon l'axe  $y$  génère une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins du cuivre selon l'axe  $z$  (plan miroir  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  et plan miroir contenant les atomes  $\text{O}(2)$  et perpendiculaire à ce dernier) ; au centre, les atomes sortent du plan d'équilibre et le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est alors selon  $y$  (plan miroir  $xz$  contenant le lien  $\text{Cu-Cu}$ ) ; à droite, ces distorsions, selon l'axe  $c$ , brisent le centre d'inversion au milieu du lien  $\text{Cu-Cu}$ . En revanche, l'existence des deux plans miroirs ( $\text{Cu}_2\text{O}_2$  et le plan contenant le lien et perpendiculaire à ce dernier) impliquent que le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya s'annule.

### 5.2.2 Anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya et couplage spin-phonon isotrope

Le deuxième type de modèle possède un couplage spin-phonon isotrope dans l'espace des spins (modulation de l'échange magnétique isotrope par les distorsions dues aux phonons). L'anisotropie (nécessaire pour avoir un effet de rotation de polarisation) provient ici de l'anisotropie du modèle de spins. Or, parce qu'il est nécessaire d'avoir un vecteur axial dans le problème pour avoir un effet de rotation, une anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya est introduite :



$$\mathcal{H}_{magnetique} = \mathcal{H}_{magnetique}^{(0)} + \sum_i \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (5.18)$$

Dans ce cas, il est suffisant de considérer un couplage spins-phonons isotrope car il est, en ordre de grandeur, plus important que le couplage de Dzyaloshinski-Moriya instantané et l'anisotropie, nécessaire pour avoir un effet, a déjà été prise en compte :

$$\mathcal{H}_{spins-phonons} = \sum_{\alpha id} g_d^\alpha u_{id}^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (5.19)$$

$g_d^\alpha$  sont les paramètres qui traduisent comment les déplacements de l'atome  $d$  dans la direction  $\alpha$  modifient l'échange magnétique entre les spins  $i$  et  $i + 1$ .

## 5.3 Théorie générale perturbative

Dans ce chapitre, nous calculons l'effet de rotation et la section efficace non-spin-flip à l'aide d'un calcul perturbatif au premier ordre dans le couplage spin-phonon. Nous établissons de plus les règles de sélection de ces expériences.

### 5.3.1 Calcul à température nulle

Avant de considérer les deux effets, il est nécessaire de calculer l'élément de matrice qui intervient en commun dans les équations régissant l'effet de rotation (5.49) et la section efficace non-spin-flip (5.7). Cet élément de matrice s'écrit :

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} a_d e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle \quad (5.20)$$

Pour cela, le couplage spin-phonon est traité en perturbation au premier ordre. A l'ordre 0, le hamiltonien est la somme d'un couplage entre spins (aucune restriction n'est faite à ce stade sur le modèle de spins) et du hamiltonien de phonon :

$$\mathcal{H}^{(0)} = \mathcal{H}_{magnetique}^{(0)} + \mathcal{H}_{phonons}^{(0)} \quad (5.21)$$

$$\mathcal{H}_{phonons}^{(0)} = \sum_{id} \frac{\vec{P}_{id}^2}{2M_d} + \frac{1}{2} M_d \omega_d^2 \vec{u}_{id}^2 = \sum_{qs} \hbar \Omega_{qs} (a_{qs}^\dagger a_{qs} + \frac{1}{2}) \quad (5.22)$$

Le hamiltonien magnétique  $\mathcal{H}_{magnetique}^{(0)}$  a un état fondamental noté  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$  et un état excité d'énergie  $\omega_\kappa$  noté  $|\Psi_f^{(0)}\rangle$ . Le hamiltonien de phonon décrit les mouvements des atomes  $d$  de la maille élémentaire  $i$ . Avec un nombre  $z$  d'atomes par maille élémentaire, il y a  $3z$  modes propres repérés par l'indice  $s$  et dont les énergies sont notées  $\Omega_{\kappa s}$ . Les états associés sont notés  $|\kappa, s : 1\rangle$  (pour un seul phonon dans l'état) et l'état vide de phonon est noté  $|0\rangle$ . Le couplage spins-phonons, incluant la modulation de l'échange magnétique et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée définies dans la partie précédente,

est traité perturbativement. On se contente ici d'un couplage entre les spins plus proches voisins, mais le résultat se généralise sans difficultés :

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{id} g_d^\alpha u_{id}^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} u_{id}^\alpha (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta \quad (5.23)$$

Au premier ordre du calcul de perturbation, l'élément de matrice écrit ci-dessus prend la forme :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_f^{(0)} | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \\ \sum_n \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_n} &+ \sum_n \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{\epsilon_f - \epsilon_n} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Les indices (0) repèrent les états à l'ordre 0. Ce sont des produits tensoriels d'états de spins et de phonons. L'opérateur déplacement atomique  $\vec{u}_{id}$  peut s'écrire en termes d'opérateurs propres de création et d'annihilation de phonons :

$$\vec{u}_{id} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{qs} e^{iqR_i} \vec{\lambda}_{qds} (a_{qs}^\dagger + a_{-qs}) \quad (5.25)$$

$\vec{\lambda}_{qds} = \vec{e}_{ds} \sqrt{\frac{\hbar}{M_d \Omega_{qs}}}$  est l'amplitude de déplacement de l'atome  $d$  sous l'effet du phonon  $s$  ;  $\vec{e}_{ds}$  est le vecteur unitaire de polarisation du mode  $s$ . La solution du problème complet des phonons donne l'ensemble de ces états propres.

Le calcul est effectué en prenant pour états intermédiaires les états à un phonon. Pour le terme de gauche :  $|\Psi_n^{(0)}\rangle = |k, s : 1\rangle \otimes |\Psi_f^{(0)}\rangle$  où  $|\Psi_f^{(0)}\rangle$  est l'état magnétique excité et  $|k, s : 1\rangle$  est l'état à un phonon  $s$ . Pour le terme de droite :  $|\Psi_n^{(0)}\rangle = |k, s : 1\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle$  où  $|\Psi_0^{(0)}\rangle$  est l'état magnétique fondamental. Il y a donc deux types d'éléments de matrice à calculer :

$$\langle \kappa, s : 1 | \sum_{id} a_d e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | 0 \rangle \quad (5.26)$$

$$\langle \Psi_f^{(0)} | \otimes \langle \kappa, s : 1 | \mathcal{H}^{(1)} | 0 \rangle \otimes | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (5.27)$$

Commençons par appliquer l'opérateur  $\mathcal{H}^{(1)}$  sur l'état  $|0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle$ . Remplaçons pour cela l'opérateur déplacement qui intervient dans  $\mathcal{H}^{(1)}$  par son expression (5.25) en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$\mathcal{H}^{(1)} |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \left[ \sum_{id} g_d^\alpha u_{id}^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} u_{id}^\alpha (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta \right] |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \quad (5.28)$$

$$\left[ \sum_{id} (g_d^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{qs} e^{iqR_i} \lambda_{qds}^\alpha (a_{qs}^\dagger + a_{-qs}) \right] |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.29)$$

L'opérateur  $a_{qs}^\dagger$  crée un phonon  $|q, s : 1\rangle$ . Ainsi,

$$\mathcal{H}^{(1)} |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \left[ \sum_{id} \left( g_d^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta \right) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{qs} e^{iqR_i} \lambda_{qds}^\alpha \right] |q, s : 1\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.30)$$

En rassemblant les termes ayant une dépendance en  $d$  (qui prennent en compte les processus à l'intérieur de la maille élémentaire) :

$$\mathcal{H}^{(1)} |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{iqs} e^{iqR_i} \left( \left( \sum_d g_d^\alpha \lambda_{qds}^\alpha \right) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \left( \sum_d d_d^{\alpha\beta} \lambda_{qds}^\alpha \right) (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta \right) |q, s : 1\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.31)$$

On définit maintenant  $g_s = \sum_d g_d^\alpha \lambda_{qds}^\alpha$  et  $d_s^\beta = \sum_d d_d^{\alpha\beta} \lambda_{qds}^\alpha$ . L'état ci-dessus prend alors une forme plus simple :

$$\mathcal{H}^{(1)} |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{iqs} e^{iqR_i} \left( g_s \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) |q, s : 1\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.32)$$

En revenant à l'élément de matrice (5.27), il vient alors :

$$\langle \Psi_f^{(0)} | \otimes \langle \kappa, s : 1 | \mathcal{H}^{(1)} |0\rangle \otimes |\Psi_0^{(0)}\rangle = \langle \Psi_f^{(0)} | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\kappa R_i} \left( g_s \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) | \Psi_0^{(0)}\rangle \quad (5.33)$$

Notons que l'état intermédiaire utilisé ci-dessus  $|\Psi_n^{(0)}\rangle = |\kappa, s : 1\rangle \otimes |\Psi_f^{(0)}\rangle$  a une énergie  $\epsilon_n - \epsilon_0 = \Omega_{\kappa, s} + \omega_{-\kappa}$ .

Quant au second élément de matrice, le calcul de l'exponentielle donne :

$$\langle \kappa, s : 1 | \sum_{id} a_d e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} |0\rangle = i \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{d\kappa s}) \equiv i a_s(\kappa) \quad (5.34)$$

où  $W_d = \frac{1}{4N} \sum_s |\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{ds}|^2$  est le facteur de Debye-Waller à température nulle.

Le calcul des éléments de matrice permet maintenant de revenir à l'expression (5.24), en notant que les mêmes éléments de matrice interviennent aussi dans le terme de droite. Seule l'énergie de l'état intermédiaire est modifiée dans ce cas. Pour le terme de droite  $\epsilon_n = \epsilon_0 + \Omega_{\kappa s}$  et  $\epsilon_f = \epsilon_0 + \omega_\kappa$ . En rassemblant tous les termes, il vient :

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle = - \sum_s \left( \frac{1}{\Omega_{\kappa s} + \omega_\kappa} + \frac{1}{\Omega_{\kappa s} - \omega_\kappa} \right) i a_s(\kappa) \times \quad (5.35)$$

$$\times \langle \Psi_f^{(0)} | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\kappa R_i} \left( g_s \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (5.36)$$

Le résultat de ce calcul donne donc :

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle = i \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} \langle \Psi_f^{(0)} | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left( g_s \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (5.37)$$

- $\Omega_{\kappa s}$  est l'énergie du phonon  $s$  de vecteur d'onde  $\kappa$  et  $\omega_{\kappa}$  est l'énergie du mode magnétique.
- $a_s(\kappa) = \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{d\kappa s})$  est relié à la section efficace de création du phonon  $s$  par  $\left( \frac{d^2 \sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{phonon} \sim |a_s(\kappa)|^2$ .
- $g_s = \sum_d g_d^\alpha \lambda_{\kappa ds}^\alpha$  (où le paramètre  $g_d^\alpha$  est défini par (5.23)) est l'amplitude de la variation de l'énergie d'échange entre les spins  $i$  et  $i+1$  sous l'effet du mouvement des atomes de la maille élémentaire  $\lambda_{\kappa ds}^\alpha$  dû au phonon  $(\kappa, s)$ .
- $\vec{d}_s^\alpha = \sum_d d_d^{\alpha\beta} \lambda_{\kappa ds}^\beta$  est l'amplitude du vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée entre les spins  $i$  et  $i+1$  créée de même par le phonon  $s$  : le phonon doit créer une distorsion de la maille qui brise instantanément la symétrie par centre d'inversion (situé au milieu du lien qui sépare les spins  $i$  et  $i+1$ ) et qui génère une interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

En introduisant les deux notations supplémentaires  $\gamma$  et  $\vec{\delta}$ ,

$$\gamma = i \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} g_s \quad (5.38)$$

$$\vec{\delta} = i \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} \vec{d}_s \quad (5.39)$$

l'élément de matrice prend la forme très simple :

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_{id}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_{id}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_f^{(0)} | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left( \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (5.40)$$

Nous avons donc calculé l'élément de matrice au premier ordre dans le couplage spin-phonon et trouvé l'élément de matrice effectif entre états magnétiques (les phonons ont été intégrés). Les ordres de grandeur et les règles de sélection de cet élément de matrice seront données dans le paragraphe suivant.

### 5.3.2 Section efficace non-spin flip entre états magnétiques : résultat et règles de sélection

En partant de l'équation générale (5.7) pour la section efficace non spin-flip dans la configuration intéressante  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ , on obtient alors (en utilisant le résultat ci-dessus (5.40)) :

$$\begin{aligned}
\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} &= \frac{k'}{k} \sum_n |\langle \Psi_n | \beta_\kappa | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \\
&= \frac{k'}{k} \sum_s |a_s(\kappa)|^2 \delta(\omega - \Omega_{\kappa s}) + \\
&+ \frac{k'}{k} \sum_f |\langle \Psi_f^{(0)} | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} (\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_f)
\end{aligned}$$

En l'absence de couplage avec les degrés de liberté magnétiques, les processus non-spin flip créent des phonons avec la section efficace non spin-flip  $|a_s(\kappa)|^2$ . La dernière ligne représente la correction au premier ordre dans le couplage spins-phonons, que nous venons de calculer. En résumé, la section efficace de diffusion vers des états finaux magnétiques s'écrit :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} = \frac{k'}{k} \sum_f |\langle \Psi_f^{(0)} | W_\kappa | \Psi_0^{(0)} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_f) \quad (5.41)$$

$$W_\kappa = \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} (\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) \quad (5.42)$$

Si on veut écrire ce résultat en termes de fonctions de corrélation, le résultat prend la forme d'une fonction de corrélation à quatre spins :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle W_\kappa(t) W_{-\kappa}(0) \rangle \quad (5.43)$$

Deux opérateurs de symétrie différente sont impliqués dans l'effet. Etudions indépendamment leurs règles de sélection.

### Opérateur singulet

L'opérateur  $\gamma \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  est un opérateur singulet (qui possède la symétrie par rotation totale). Par conséquent, la règle de sélection des éléments de matrice

$$\langle \Psi_f^{(0)} | \gamma \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (5.44)$$

se réduit à  $\Delta S = 0$ . Des états excités singulets peuvent donc apparaître dans la section efficace non-spin flip et *a fortiori* dans la section efficace totale : *la diffusion inélastique des neutrons n'interdit pas l'observation d'excitations singulets via des processus impliquant des phonons virtuels*. La seconde règle de sélection d'une telle diffusion est  $\gamma \neq 0$ , ce qui revient à  $a_s(\kappa) \neq 0$ , identique à la règle de sélection pour créer le mode de phonon  $s$  dans

le processus de diffusion inélastique de neutrons. Le vecteur  $\vec{\kappa}$  doit donc être orienté de telle sorte que  $\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{\kappa ds} \neq 0$ .

En résumé, les règles de sélection des transitions induites par ce premier opérateur s'écrivent :

- $\Delta S = 0$
- $a_s(\kappa) = \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{d\kappa s}) \neq 0$  : le phonon  $s$  virtuel impliqué dans le mécanisme doit pouvoir par ailleurs être visible dans le spectre de diffusion inélastique de neutrons. Les phonons transverses  $\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{\kappa ds} = 0$  ne peuvent être impliqués.

L'ordre de grandeur de l'effet peut être obtenu en notant que  $|a_s(\kappa)|^2$  est l'intensité de la section efficace de création du phonon  $s$  :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{NSF}^{singulet} \sim \gamma^2 \sim \left( \frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2} \right)^2 \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{phonon} \quad (5.45)$$

$\Omega$  et  $\omega$  représentent l'ordre de grandeur des énergies des excitations de phonon et des excitations magnétiques.

$\tilde{g}$  est l'ordre de grandeur de l'énergie de la modulation de l'échange magnétique par les phonons.

Par conséquent, une excitation singulet (qui peut être visible dans le spectre de diffusion inélastique de neutrons d'après la règle de sélection énoncée ci-dessus) a une intensité réduite par rapport à celle des phonons par le facteur sans dimension  $\left( \frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2} \right)^2$ . Mettant en jeu de plus le facteur de forme des phonons qui augmente avec  $\kappa$  (voir  $a_s(\kappa)$ ), l'effet devrait être d'autant plus visible à grand  $\kappa$ .

S'il existe une anisotropie magnétique, le nombre quantique  $S_{tot}$  n'est pas conservé. Par conséquent, la règle de sélection  $\Delta S = 0$  n'a plus de sens. Une transition entre deux états qui semblent être expérimentalement un état singulet et un état triplet peut avoir lieu. L'anisotropie provient du couplage spin-orbite, et est au plus de l'ordre de  $(\Delta g/g)J$  s'il s'agit d'une anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya. Dans ce cas l'ordre de grandeur de la section efficace d'une excitation triplet est réduit par rapport à l'expression (5.45) d'un facteur  $(\Delta g/g)^2$  :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{NSF}^{triplet} \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \left( \frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2} \right)^2 \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{phonon} \quad (5.46)$$

Dans cette expression, les guillemets signifient que la qualification de triplet est un abus de langage puisque  $S_{tot}$  n'est pas, dans ce cas, un bon nombre quantique. Tant que l'anisotropie reste faible, l'état est en revanche très proche d'un état triplet.

### Opérateur de Dzyaloshinski-Moriya

Considérons maintenant le second terme de l'opérateur  $W_\kappa$ ,  $\sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})$ . Cet opérateur n'a pas la symétrie par rotation et il peut donc changer le spin total. En particulier, des transitions non spin-flip à  $\Delta S = 1$  sont autorisées par ce mécanisme. La règle de sélection est en partie identique à la règle de sélection énoncée ci-dessus :  $a_s(\kappa) \neq 0$

à laquelle s'ajoute la contrainte supplémentaire  $\vec{\delta} \neq 0$ . Or, ce  $\vec{\delta}$  est relié au vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée par la relation (5.39). Par conséquent, pour générer instantanément une telle interaction, les distorsions de la maille élémentaire dues au mode de phonon  $s$  doivent briser la symétrie par centre d'inversion : le milieu du lien entre le spin  $i$  et le spin  $i + 1$  ne doit pas être instantanément un centre d'inversion pour la position des atomes.

En résumé, les règles de sélection des transitions induites par ce second opérateur s'écrivent :

- $\Delta S = 1$  autorisée
- $\vec{\delta} \neq 0$  : le phonon  $s$  doit créer instantanément une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, les règles de symétrie pour avoir une telle interaction s'appliquent.
- $a_s(\kappa) = \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{d\kappa s}) \neq 0$  (même condition que pour l'opérateur singulet).

L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée provenant du couplage spin-orbite est *a priori* plus faible que la modulation de l'échange. L'estimation de Moriya donnerait en effet grossièrement  $\delta \sim (\Delta g/g)\gamma$ . Dans ce cas, l'intensité de l'excitation triplet ( $\Delta S = 1$ ) est réduite par le facteur  $(\Delta g/g)^2$ . Il vient donc :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{NSF}^{triplet} \sim \delta^2 \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \left( \frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2} \right)^2 \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{phonon} \quad (5.47)$$

En conclusion, les états magnétiques singulets peuvent apparaître dans la section efficace de diffusion inélastique de neutrons avec une intensité réduite (dans l'approche perturbative) par rapport à l'intensité de la création des phonons (équation (5.45)). Les états triplets ne peuvent apparaître qu'en présence de couplage spin-orbite et ont donc *a priori* une intensité plus faible que les états singulets (réduite par le facteur  $(\Delta g/g)^2$ ). Deux mécanismes sont possibles pour voir des états "triplets" dans la section efficace non spin-flip : soit l'opérateur singulet induit une transition entre deux états qui ne sont pas exactement des états de bon nombre quantique  $S_{tot}$  du fait de l'anisotropie de spins ; soit l'opérateur de Dzyaloshinski-Moriya, provenant de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée, induit directement la transition.

### 5.3.3 Effet de rotation de la polarisation : résultat et règles de sélection

Dans la configuration expérimentale où  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$ , l'effet de rotation de la polarisation du faisceau de neutrons après la diffusion est donné par la fonction de corrélation :

$$\begin{aligned} \vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} \parallel \vec{P}} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) &= (\gamma r_0) \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left( \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right) \times (\vec{B}.48) \\ &= (2\gamma r_0) \frac{k'}{k} \sum_n \text{Im} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_{\kappa} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right] \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \end{aligned}$$

$\langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle$  a été calculé ci-dessus en supposant un couplage spin-phonon linéaire. En utilisant l'expression (5.40), il vient donc :

$$\sum_n \text{Im} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \beta_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right] \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) = \quad (5.50)$$

$$\sum_n \text{Im} \left[ \langle \Psi_0^{(0)} | \vec{S}_\kappa | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | W_{-\kappa} | \Psi_0^{(0)} \rangle \right] \delta(E_0 - E_n + \hbar\omega) \quad (5.51)$$

$$W_\kappa = \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left( \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) \quad (5.52)$$

Cela peut s'écrire en termes de fonctions de corrélation à trois spins :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left( \langle \vec{S}_\kappa(t) W_{-\kappa}(0) \rangle - \langle W_\kappa(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \right) \quad (5.53)$$

$$W_\kappa = \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left( \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) \quad (5.54)$$

Expérimentalement, on observe les propriétés de rotation de la polarisation d'un état excité d'énergie  $\omega_\kappa$  en partant d'un faisceau complètement polarisé ( $|\vec{P}| = 1$ ). Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de sommer sur tous les états finaux  $n$  possibles dans l'expression (5.51). On peut alors trouver une expression fort simple de la polarisation finale en divisant par la section efficace totale. En considérant de plus un état final **triplet** (cas étudié expérimentalement), la section efficace totale s'écrit, à l'ordre 1 dans le couplage spin-phonon :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} |\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^+ | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_\kappa) \quad (5.55)$$

En oubliant les indices (0) dans les expressions des états, la polarisation finale s'écrit, en divisant par la section efficace totale :

$$\vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} | \vec{P}}(\omega_\kappa) = \left( \frac{2}{\gamma r_0} \right) \frac{\text{Im} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_\kappa \rangle \langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right]}{|\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^+ | \Psi_0 \rangle|^2} \times \vec{P} \quad (5.56)$$

Nous avons donc ici une équation explicite pour la polarisation finale du faisceau de neutrons, après un processus de diffusion dans lequel a été créée une excitation d'énergie  $\omega_\kappa$  et de fonction d'onde  $\Psi_\kappa$ . Pour quantifier plus précisément l'effet, il est nécessaire de calculer ces éléments de matrice pour un modèle de spins particulier. Dans un paragraphe ultérieur, nous considérerons l'application de cette formule à  $\text{CuGeO}_3$  en vue de comparer avec les expériences présentées ci-dessus.

L'élément de matrice qui intervient dans cette expression  $\langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle$  possède des règles de sélection qui ont été exposées dans la partie précédente. Rappelons-les partiellement.



La première partie de l'opérateur  $W_{-\kappa}$ ,  $\gamma \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$ , peut conduire à un élément de matrice non-nul s'il existe des anisotropies de spins. Dans ce cas effectivement, les états initial et final ne sont pas des états de nombre quantique  $S_{tot}$  bien déterminé et l'opérateur singulet  $\gamma \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  peut connecter ces deux états. L'ordre de grandeur est donné par :

$$\langle \Psi_\kappa | \gamma \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} | \Psi_0 \rangle \sim \gamma \left( \frac{\Delta g}{g} \right) \quad (5.57)$$

Si l'anisotropie préserve la symétrie par rotation autour d'un axe  $z$ , alors  $S_{tot}^z$  est toujours un bon nombre quantique. L'opérateur singulet ne peut changer  $S^z$ . Par conséquent, la fonction d'onde  $\Psi_\kappa$  a forcément un nombre quantique  $S^z = 0$ . Dans ce cas  $\langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_\kappa \rangle$  qui intervient dans l'équation de la polarisation finale (5.56) est non nul uniquement si l'on considère la composante  $z$  de l'opérateur  $\vec{S}_\kappa$ . Par conséquent, la polarisation (qui tourne autour de ce vecteur) tourne autour de l'axe  $z$ .

La seconde partie de l'opérateur  $W_{-\kappa}$ ,  $\sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})$  est non-nulle si  $\vec{\delta}$  est non-nulle. Nous avons montré dans la partie précédente que  $\vec{\delta}$  est relié au vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée par l'équation (5.39).  $\vec{\delta} \neq 0$  implique qu'un phonon  $s$  puisse distordre la maille élémentaire en brisant la symétrie par centre d'inversion. Par ailleurs, appelons  $z$  la direction du vecteur  $\vec{\delta}$ . La symétrie par rotation autour de  $z$  est préservée et  $S_{tot}^z$  est un bon nombre quantique. L'élément de matrice  $\langle \Psi_0 | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_\kappa \rangle$  est donc non-nul à condition de considérer un état  $\Psi_\kappa$  de nombre quantique  $S^z = 0$ . Dans l'expression de la polarisation (5.56), le premier élément de matrice  $\langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_\kappa \rangle$  est lui aussi non-nul à condition de prendre la composante  $z$  de l'opérateur  $\vec{S}_\kappa$ . La polarisation tourne donc autour de la direction  $z$  qui est la direction du vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée. L'ordre de grandeur est donné par :

$$\langle \Psi_0 | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_\kappa \rangle \sim \delta \sim \gamma \left( \frac{\Delta g}{g} \right) \quad (5.58)$$

Notons que l'ordre de grandeur de ce terme est identique à celui impliquant l'opérateur singulet en présence d'anisotropie de spins (équation (5.57)).

De façon générale, l'ordre de grandeur de la composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale est donné par :

$$| \vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} | \vec{P}} | \sim \left[ \left( \frac{a_0}{\gamma r_0} \right) \frac{\langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^+ | \Psi_0 \rangle} \right] \quad (5.59)$$

Or, l'élément de matrice  $\langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle$  est de l'ordre de  $\gamma \left( \frac{\Delta g}{g} \right)$ , où  $\gamma = \frac{\Omega a_s(\kappa)}{\Omega^2 - \omega^2} \tilde{g}$  est donné par l'expression (5.39). Il est réduit par le dénominateur d'énergie et il est nécessaire de comparer celui-ci avec l'énergie caractéristique de la modulation de l'échange magnétique

par les phonons  $\tilde{g}$ . L'ordre de grandeur du terme  $a_s(\kappa)$  est donné par la section efficace de création du phonon  $s$  par diffusion inélastique des neutrons  $a_s(\kappa) \sim \sqrt{\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{phonon}}$ .

En conclusion, si on oublie les valeurs réelles des corrélations, l'ordre de grandeur de la composante transverse de la polarisation finale peut donc s'écrire pour une excitation triplet :

$$P' \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right) \left(\frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2}\right) \sqrt{\frac{\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{phonon}}{\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{triplet}}} \quad (5.60)$$

L'effet de polarisation est donc d'autant plus fort que l'ordre de grandeur de l'intensité de la création des phonons est grande. Or, le facteur de forme des phonons augmente avec  $\kappa$ . Par conséquent, l'effet de polarisation devrait augmenter avec  $\kappa$ .

A titre de comparaison, rappelons aussi que l'ordre de grandeur du rapport de la section efficace non spin-flip sur la section efficace spin-flip est donné par (paragraphe précédent) :

$$\frac{\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{NSF}}{\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{triplet}} \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 \left(\frac{\Omega \tilde{g}}{\Omega^2 - \omega^2}\right)^2 \frac{\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{phonon}}{\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{triplet}} \sim P'^2 \quad (5.61)$$

Le rapport de la section efficace non spin-flip et de la section efficace du triplet est donc donné par le carré de la composante perpendiculaire de la polarisation finale. L'effet de rotation de la polarisation est donc plus fort que l'effet de polarisation uniaxiale (la section efficace non-spin flip est en effet reliée à la projection de la polarisation finale sur l'axe de la polarisation initiale). Cela se comprend, car lorsque la polarisation tourne, la composante perpendiculaire augmente linéairement alors que la composante longitudinale décroît quadratiquement.

Enfin, signalons que l'effet polarisant qui est donné par la même fonction de corrélation mais avec un signe + (équation (2.26)) peut aussi, dans le cadre de ce couplage linéaire avec les phonons, se récrire comme suit :

$$\vec{P}'(\omega_\kappa) = \left(\frac{2a_0}{\gamma r_0}\right) \frac{\text{Re} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa^\perp | \Psi_\kappa \rangle \langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right]}{|\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^+ | \Psi_0 \rangle|^2} \quad (5.62)$$

Rappelons que la polarisation finale induite par ces processus est forcément perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{\kappa}$  à cause du terme  $\vec{S}_\kappa^\perp$ .

## 5.4 Application à CuGeO<sub>3</sub>

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que les propriétés de polarisation ont été étudiées dans le composé CuGeO<sub>3</sub> et qu'un effet de rotation a été observé. Dans la partie précédente, nous avons établi sur la base d'un couplage spins-phonons traité

perturbativement l'expression de la polarisation finale (équation (5.56)) et la section efficace non spin-flip pour une transition entre états magnétiques (équation (5.42)). Dans ce paragraphe, afin de comparer les résultats de ce calcul avec les résultats expérimentaux, nous nous proposons, en utilisant le modèle magnétique pour CuGeO<sub>3</sub>, de calculer l'élément de matrice effectif (entre états magnétiques) qui intervient dans ces deux effets. Celui-ci s'écrit :

$$\langle \Psi_\kappa | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} (\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) | \Psi_0 \rangle \quad (5.63)$$

Pour calculer cet élément de matrice, le modèle considéré (premier modèle), susceptible d'être appliqué à CuGeO<sub>3</sub>, est celui d'une chaîne alternée isotrope. Nous oublions en première approximation la frustration, et les couplages transverses. De plus, le calcul est effectué dans l'approximation de dimérisation forte. Le hamiltonien unidimensionnel considéré s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_i J(1 + \delta(-1)^i) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (5.64)$$

Dans l'approximation de dimérisation forte  $\delta \rightarrow 1$ , le fondamental est un produit de singulets sur les liens forts. Le premier état excité est une bande d'excitations triplets délocalisées dans le solide :

$$| \Psi_0 \rangle = \prod_{(k,l)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_k \downarrow_l\rangle - |\downarrow_k \uparrow_l\rangle) \quad (5.65)$$

$$| \Psi_\kappa^0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\kappa R_i} \left( \prod_{(k,l) \neq (i,j)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_k \downarrow_l\rangle - |\downarrow_k \uparrow_l\rangle) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i \downarrow_j\rangle + |\downarrow_i \uparrow_j\rangle) \quad (5.66)$$

Pour un modèle isotrope, seul le second terme de (5.63) est non-nul et nous calculons directement l'élément de matrice suivant :

$$\langle \Psi_\kappa^0 | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle \quad (5.67)$$

En notant  $z$  la direction du vecteur  $\vec{\delta}$ , et connaissant les deux états  $| \Psi_0 \rangle$  et  $| \Psi_\kappa \rangle$ , il vient :

$$\langle \Psi_\kappa^0 | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2} \delta^z \quad (5.68)$$

L'expression de  $\vec{\delta}$  en fonction des paramètres des phonons est donnée par l'équation (5.39) ; on obtient dès lors :

$$\langle \Psi_\kappa^0 | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_\kappa^2} d_s^z \quad (5.69)$$

Ce terme est le résultat d'un calcul au premier ordre en un couplage spins-phonons anisotrope de type Dzyaloshinski-Moriya instantané. Il est donc aussi du premier ordre en spin-orbite.

Supposons en outre qu'il existe une anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya statique entre les spins des chaînes (deuxième modèle). Nous considérons seulement le premier ordre en couplage spin-orbite qui prend la forme d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Pour  $\text{CuGeO}_3$ , il semble qu'une telle interaction soit interdite par la symétrie du cristal d'après les récentes vérifications de la structure [42] et malgré la suggestion de Yamada [44] et Hidaka [45]. Nous écrivons tout de même l'effet d'un tel terme en partant de l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_i (1 + \delta(-1)^i) (J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) \quad (5.70)$$

Le premier terme de l'expression (5.63), combiné avec cette anisotropie est le seul terme de premier ordre en spin-orbite (en plus de celui écrit ci-dessus). Dans l'approximation de dimérisation forte, le fondamental et l'état excité de nombre quantique  $S^z = 0$  s'écrivent (voir chapitre 1), avec  $\tan \theta = D^z/J$  :

$$| \Psi_0 \rangle = \prod_{(k,l)} \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} | \uparrow_k \downarrow_l \rangle - | \downarrow_k \uparrow_l \rangle) \quad (5.71)$$

$$\Psi_\kappa^0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\kappa R_i} \left( \prod_{(k,l) \neq (i,j)} \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} | \uparrow_k \downarrow_l \rangle - | \downarrow_k \uparrow_l \rangle) \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{i\theta} | \uparrow_i \downarrow_j \rangle + | \downarrow_i \uparrow_j \rangle) \quad (5.72)$$

L'élément de matrice (5.63) se calcule alors facilement en utilisant ces expressions pour les états. Le terme d'ordre le plus bas est alors donné par l'opérateur singulet (l'opérateur de Dzyaloshinski-Moriya donne exactement le même terme que celui écrit ci-dessus (5.69)).

$$\langle \Psi_\kappa | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} | \Psi_0 \rangle = \frac{i}{2} \frac{D^z}{J} \quad (5.73)$$

Le paramètre  $\gamma$  est donné, en fonction des paramètres du modèle de phonons, par l'expression (5.39). On peut alors écrire :

$$\langle \Psi_\kappa | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \frac{D^z}{J} \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_\kappa^2} g_s \quad (5.74)$$

Finalement, en regroupant les deux termes, l'expression finale (de l'élément de matrice au premier ordre en couplage spin-phonon et premier ordre en couplage spin-orbite) s'écrit :

$$\langle \Psi_\kappa | \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} (\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_\kappa^2} \left( d_s^z - \frac{D^z}{J} g_s \right) \quad (5.75)$$

### 5.4.1 Effet de rotation de la polarisation : comparaison avec l'expérience

L'effet de rotation de la polarisation est donné par l'équation (5.49) :

$$\vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} || \vec{P}}(\omega_\kappa) = \left( \frac{2a_0}{\gamma r_0} \right) \frac{\text{Im} \left[ \langle \Psi_0 | \vec{S}_\kappa | \Psi_\kappa \rangle \langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle \right]}{|\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^+ | \Psi_0 \rangle|^2} \times \vec{P} \quad (5.76)$$

L'élément de matrice  $\langle \Psi_\kappa | W_{-\kappa} | \Psi_0 \rangle$  vient d'être calculé (équation (5.75)). Par ailleurs,  $\langle \Psi_\kappa | S_\kappa^z | \Psi_0 \rangle = i \sin(\kappa/2)$  pour  $\delta = 1$  (les atomes sont repérés par rapport au milieu du lien Cu – Cu), ce qui donne l'expression de la polarisation finale pour l'énergie du mode  $\kappa$  (le facteur  $i$  introduit une partie réelle) :

$$\vec{P}'_{\alpha P, \vec{\kappa} || \vec{P}}(\omega_\kappa) = \left( \frac{2a_0}{\gamma r_0} \right) \frac{1}{\sin(\kappa/2)} \left[ \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} \text{Re} [a_s(\kappa)]}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_\kappa^2} \left( \vec{d}_s - \frac{\vec{D}}{J} g_s \right) \right] \times \vec{P} \quad (5.77)$$

*Rappelons ici les notations* : par suite du produit vectoriel avec la polarisation initiale, la polarisation finale a tournée autour du vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, soit instantanée  $\vec{d}_s(\kappa)$ , soit statique  $\vec{D}$ . Le vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée créée par les déplacements atomiques du mode de phonon  $s$  est donné par  $d_s^\alpha(\kappa) = \sum_d d_d^{\alpha\beta} \lambda_{ds}^\beta(\kappa)$ , où  $d_d$  est le tenseur de l'interaction et  $\vec{\lambda}_{ds}$  est l'amplitude du déplacement de l'atome  $d$  de la maille élémentaire sous l'effet du phonon  $s$ . En connaissant ces derniers, il est possible de trouver la direction du vecteur  $\vec{d}_s$ .  $\text{Re}[a_s(\kappa)]$  provient du préfacteur de phonons suivant :

$$\text{Re} [a_s(\kappa)] = \sum_d a_d \cos(\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{ds}) \quad (5.78)$$

$\vec{u}_d$  repère les atomes  $d$  à partir de l'origine choisie au milieu du lien Cu – Cu. Ce terme donne une règle de sélection similaire à celle connue pour la création du mode de phonon  $s$  dans la diffusion inélastique des neutrons ; le mode de phonon  $s$  ne doit pas être transverse au vecteur  $\vec{\kappa}$  (sinon  $\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda} = 0$ ) car l'effet serait alors nul.

Le dénominateur d'énergie réduit l'ordre de grandeur de l'effet car l'énergie du mode de phonon  $\Omega_{\kappa s}$  est en effet plus grande que l'énergie du mode magnétique  $\omega_\kappa$ . Notons que la divergence  $\Omega_{\kappa s} = \omega_\kappa$  due à ce dénominateur n'est pas physique puisque  $P' \leq 1$ . Elle apparaît si on applique cette formule en dehors du domaine d'application de la théorie perturbative des états *non-dégénérés*.

Devant la somme, le facteur de forme du dimère apparaît au dénominateur mais ne conduit pas à une divergence de  $P'$  lorsque  $\vec{\kappa} \rightarrow 0$  car  $a_s(\kappa)$  est lui-aussi proportionnel à  $\kappa$ .

Le rapport  $a_0/\gamma r_0$  de la longueur de diffusion nucléaire sur la longueur de diffusion magnétique est proche de 1. Il provient clairement du fait que la polarisation finale est donnée par le rapport de la fonction de corrélation impliquant degrés de liberté de spins et degré de liberté nucléaire (qui possède un terme  $\gamma r_0 a_0$  en facteur) et de la section efficace totale (proportionnelle à  $(\gamma r_0)^2$ ).

## Ordre de grandeur

Essayons de calculer l'ordre de grandeur de cet effet. Nous oublions ici l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique ( $\vec{D} = 0$  dans l'expression (5.77)) qui semble interdite par la symétrie (du fait de l'existence d'un centre d'inversion au milieu du lien Cu – Cu). L'effet le plus grand a été observé pour  $\vec{\kappa} = (0, 0, \pi)$ . Si on considère qu'un seul mode de phonon  $s$  est impliqué dans le mécanisme, on trouve que la polarisation tourne autour du vecteur :

$$\left(\frac{a_0}{\gamma r_0}\right) \left(\sum_d \cos(\pi u_d^c) \frac{\pi \lambda_{ds}^c}{a_c}\right) \left(\frac{\Omega_s}{\Omega_s^2 - \Delta^2}\right) \vec{d}_s(\kappa) \quad (5.79)$$

Avant d'examiner les règles de sélection pour CuGeO<sub>3</sub>, nous voulons donner un ordre de grandeur de ce terme. Dans l'expression précédente,  $\lambda_{ds}^c$  représente le déplacement de l'atome  $d$  le long de l'axe  $c$ . Nous avons pris  $\sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega_{\kappa s}}} \approx 0.1\text{\AA}$  où  $M$  est la masse moyenne des atomes.  $a_c = 3\text{\AA}$  est la distance entre les atomes de cuivre.  $a_0/(\gamma r_0) \approx 1$ ,  $\Delta = 5.7\text{meV}$  est le gap à  $\kappa = \pi$  et  $\Omega_s$  est l'énergie du phonon. Pour ce vecteur d'onde, la plus petite fréquence des phonons est de  $12.5\text{meV}$  [96].

L'estimation de  $d$  est plus délicate. Dans le chapitre précédent, nous avons calculé cette interaction en fonction de la distorsion de l'angle Cu – O – Cu =  $\eta$ . L'ordre de grandeur trouvé était  $d \approx 0.5\text{meV/deg}$ . Afin de chiffrer  $d_s(\kappa)$  à partir de cette estimation, il est important de savoir de combien de degrés l'amas est distordu lors du passage d'un phonon. Or, la transition Spin-Peierls se traduit précisément par une distorsion du réseau correspondant à un changement de l'ordre d'un demi degré pour l'angle  $\eta$  [42]. Cela correspond à une distorsion de la longueur du lien cuivre-cuivre de l'ordre de  $0.01\text{\AA}$ , soit un dixième du déplacement induit par un phonon :  $\lambda_{ds}^c \approx 0.1\text{\AA}$ . Si on suppose de plus une simple proportionnalité, nous trouverions alors qu'un phonon entraînerait une distorsion de  $\eta$  de l'ordre de 5 degrés. Par conséquent, en utilisant l'estimation ci-dessus  $d \approx 0.5\text{meV/deg}$ , la variation de l'énergie de l'interaction Dzyaloshinski-Moriya instantanée serait de l'ordre de  $2\text{meV}$  :  $d_s(\kappa) \approx 2\text{meV}$ .

Cristallographie [42] :	$u_d^c = 0 (d = \text{Ge}, \text{O}(2))$	$u_d^c = 1/2 (d = \text{Cu}, \text{O}(1))$	$a_c = 3\text{\AA}$
Phonons [96] :	$\lambda_{ds}^c \approx 0.1\text{\AA}$	$\Omega_s = 12.5\text{meV}$	
Excitation magnétique [43] :	$\Delta = 5.7\text{meV}$		
Couplage :	$ d_s  \approx 2\text{meV}$		

Avec ces estimations, et si toutes les règles de sélection sont remplies, la norme de la composante transverse de la polarisation finale, calculée à partir de l'équation (5.79), serait de l'ordre de  $P'_\perp \approx 5\%$ . Cette estimation semble un peu faible comparée à la valeur expérimentale de  $34\%$ , mais du bon ordre de grandeur.

## Règles de sélection

Il est nécessaire de plus d'analyser les règles de sélection, établies dans les parties (5.3.2) et (5.3.3), pour confirmer ou infirmer ce modèle d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya

instantanée. Nous avons vu en effet qu'il est nécessaire que les distorsions instantanées du réseau aient une symétrie qui autorisent l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée.

Pour ce faire, il faut connaître précisément les modes de phonons présents dans  $\text{CuGeO}_3$ . M. Braden a calculé tous les modes de phonons par un modèle de couches dont les paramètres ont été ajustés à l'aide de l'analyse des dispersions de phonons observées par diffusion inélastique de neutrons [51, 96]. En particulier, les modes sont connus à  $\vec{\kappa} = (0, 0, \pi)$  (qui est le point de l'espace réciproque pour lequel l'étude expérimentale de polarisation a été faite).

Nous avons analysé les distorsions générées par ces modes de phonons pour voir si elles étaient compatibles avec la création d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée. Pour générer une telle interaction, elles doivent briser instantanément la symétrie par centre d'inversion au milieu du lien  $\text{Cu} - \text{Cu}$ . Ceci dépend de la symétrie de chaque phonon qu'il est donc nécessaire d'étudier en détail.

Par exemple, le mode de phonon à 3.48THz dont les déplacements atomiques sont représentés sur la figure suivante brise effectivement la symétrie par centre d'inversion. Un mouvement des atomes d'oxygène hors du plan  $\text{CuO}_2$ , dans la direction appelée  $z$  crée alors une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dont le vecteur est dans la direction  $y$  (dans le plan  $\text{CuO}_2$ ) et perpendiculaire à la direction des chaînes. De plus, dans la mesure où il existe deux atomes de cuivre dans la maille élémentaire, appartenant à des plans orientés différemment, ce vecteur change de direction d'une chaîne à l'autre (voir figure). Le vecteur résultant de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée est alors selon la direction  $a$ , car en première approximation, il n'y a pas de corrélation entre les chaînes. Par conséquent, la polarisation devrait tourner autour de l'axe  $a$  (équation 5.77). Ceci serait en accord avec ce qui a été observé expérimentalement. Par contre, ce mode de phonon est purement transverse : tous les déplacements atomiques ( $\perp c$ ) sont perpendiculaires au vecteur  $\vec{\kappa}$  ( $\parallel c$ ). Dans ce cas, selon l'équation (5.78), la composante transverse de la polarisation finale est alors nulle : un phonon transverse ne peut pas être impliqué dans l'effet de rotation.

Une analyse de tous les phonons à  $\vec{\kappa} = (0, 0, \pi)$  conduit à la même conclusion : les modes de phonons qui ne sont pas transverses (et qui, de ce fait, pourraient être impliqués dans ce mécanisme) ne créent pas d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée car ils ne satisfont pas les conditions de brisure de symétrie que cette interaction exige.

En conclusion, nous ne pouvons pas expliquer l'effet de rotation par une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée entre les spins des chaînes parce que les règles de sélection nécessitant des phonons longitudinaux ne sont pas satisfaites.

On peut alors revenir à l'hypothèse de Maleyev et considérer une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée *transverse*. L'effet doit par contre être, *a priori*, dix fois plus petit (en vertu de la faiblesse des corrélations transverses), c'est-à-dire de l'ordre de 0.5%. Malgré ce résultat qui semble par lui-même exclure ce mécanisme, complétons tout de même l'analyse de Maleyev.

Dans la direction transverse, il y a trois chemins de super-échange qui connectent les atomes de cuivre des chaînes adjacentes : deux chemins ( $\text{Cu} - \text{O}(2) - \text{Ge} - \text{O}(2) - \text{Cu}$ )

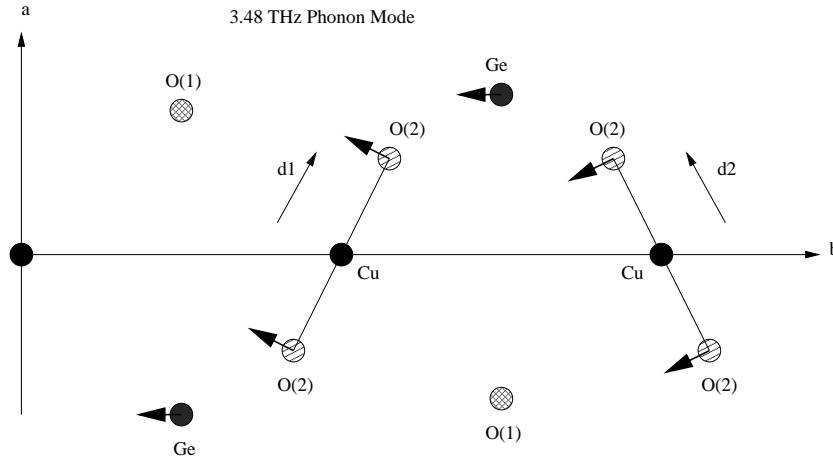


FIG. 5.5 – Mode de phonon à  $\kappa = (0, 0, \pi)$  d'énergie 3.48THz (14.3meV). Les déplacements atomiques sont indiqués par des flèches. Ils sont confinés dans le plan (ab). Le mouvement des atomes d'oxygène (dans la direction  $z$ , hors du plan d'équilibre  $\text{CuO}_2$ ) crée un vecteur de Dzyaloshinski-Moriya selon la direction  $y$ , noté  $d_1$  par exemple.

et un (Cu – O(1) – Cu). Nous ne savons pas *a priori* quel est le chemin qui contribue principalement à l'échange transverse. Prendre en compte tous les chemins conduit à une analyse particulièrement complexe pour déterminer l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dynamique. Maleyev s'est restreint au chemin (Cu – O(1) – Cu). Il existe effectivement un mode de phonon qui permet la rotation de la polarisation en accord avec le résultat expérimental. Il s'agit du phonon à 6.32 THz (26 meV) qui fait bouger l'oxygène 1 et les cuivres selon l'axe  $c$  dans des directions opposées. Par suite, le plan (Cu – O(1) – Cu) est tourné par rapport au plan (ab). Dans la mesure où le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est perpendiculaire à ce plan, il acquiert instantanément une petite composante selon la direction  $a$  de l'ordre de  $D_{\perp}(\lambda/a)$ . L'estimation de la composante perpendiculaire de la polarisation finale est alors donnée par :

$$\left(\frac{a_0}{\gamma r_0}\right) \left(\frac{\pi \lambda_{O_s}^c + \lambda_{Cu_s}^c}{a_c}\right) \left(\frac{D_{\perp}(\lambda_{O_s} + \lambda_{Cu_s})/a}{\Omega_s - \Delta}\right) \left(\frac{\Omega_s}{\Omega_s + \Delta}\right) \approx 10^{-3}\% \quad (5.80)$$

Ces processus conduisent à une rotation de la polarisation dont l'ordre de grandeur semble extrêmement faible. Par conséquent, il semble que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse, modulée par les phonons, ne puisse pas non plus expliquer l'ordre de grandeur de l'effet observé.

En conclusion, pour avoir un tel effet, il est nécessaire de coupler les degrés de liberté magnétiques et nucléaires. Dans le paragraphe (5.3.3), nous avons établi tout d'abord l'ordre de grandeur de la composante perpendiculaire de la polarisation, en oubliant les corrélations réelles du composé (équation (5.60)). Ci-dessus, nous avons calculé de plus ces corrélations, sur la base d'un modèle de chaîne alternée ; aucun phénomène d'augmentation des corrélations dues à la basse dimension du problème n'a pu résoudre le problème d'ordre



de grandeur. Cependant, un meilleur calcul prenant en compte la frustration, c'est à dire la proximité dans l'espace des paramètres du point critique quantique  $\alpha_c = 0.241$ , pourrait modifier ces conclusions.

En revanche, "l'oscillation" observée expérimentalement (voir figure (5.2)) s'accorde bien avec le mécanisme de couplage avec les phonons. En effet, le facteur  $\frac{\Omega_{\kappa s}}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2}$  prend deux valeurs selon la parité de  $Q_k$  dans  $q = (0, Q_k, 1/2)$ . Pour  $Q_k$  pair (respectivement impair), l'énergie du mode magnétique est 5.7meV (respectivement 2.1meV). Par conséquent, le facteur  $\frac{\Omega_{\kappa s}}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2}$  est petit pour  $Q_k$  impair et grand pour  $Q_k$  pair, en accord avec l'oscillation observée. En réalité, cet argument est un peu artificiel dans la mesure où il faudrait tenir compte aussi des variations des facteurs de forme pour estimer quantitativement les variations de la polarisation avec le vecteur  $q$ . Les facteurs de forme des phonons augmentent d'ailleurs avec  $q$ , contrairement à ce qui est observé expérimentalement.

### 5.4.2 Section efficace non spin-flip : comparaison avec l'expérience

La transition non spin-flip, observée récemment entre états magnétiques, apparaît dans la configuration  $\vec{\kappa} \parallel \vec{P}$  avec la section efficace donnée par l'expression (5.42) :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)^{NSF} = \frac{k'}{k} |\langle \Psi_{\kappa} | W_{\kappa} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{\kappa}) \quad (5.81)$$

$$W_{\kappa} = \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} (\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})) \quad (5.82)$$

En remplaçant l'élément de matrice ci-dessus par son expression calculée pour une chaîne de Heisenberg avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique  $D^z$  (équation (5.75)), il vient :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{triplet}^{NSF} = \left[ a_0 \sum_s \frac{\Omega_{\kappa s} a_s(\kappa)}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} \left( d_s^z - \frac{D^z}{J} g_s \right) \right]^2 \delta(\omega - \omega_{\kappa}) \quad (5.83)$$

Si on suppose qu'un mode de phonon participe principalement à la somme écrite ci-dessus, il vient :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{triplet}^{NSF} = \left[ \frac{\Omega_{\kappa s}}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} \left( d_s^z - \frac{D^z}{J} g_s \right) \right]^2 \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{phonon s}^{amplitude} \delta(\omega - \omega_{\kappa}) \quad (5.84)$$

La section efficace non-spin flip est réduite par rapport à la section efficace de création d'un phonon par le préfacteur écrit ci-dessus. L'estimation de Moriya de l'interaction  $[(d, D) \sim \frac{\Delta g}{g}(g, J)]$  donnerait, avec  $\frac{\Delta g}{g} \sim 0.1$ , un facteur 1/100. Dans la mesure où les sections efficaces de diffusion inélastique des phonons ne sont pas grandes ( $\sim 1/50$  fois la section efficace magnétique), une telle estimation du préfacteur ne peut expliquer l'effet. Dans l'estimation microscopique de ce couplage, nous avons vu qu'il est augmenté du fait de la proximité

avec un zéro de l'échange magnétique. Mais le problème d'ordre de grandeur persiste ; la section efficace non-spin flip expérimentale est de l'ordre de  $\sim 1/80$  fois la section efficace spin-flip, ce qui signifierait que le préfacteur est de l'ordre de l'unité. Or, pour avoir ce préfacteur de l'ordre de l'unité avec l'énergie du premier phonon à  $\Omega_{\kappa s} = 12\text{meV}$  et un facteur  $\frac{\Omega_{\kappa s}}{\Omega_{\kappa s}^2 - \omega_{\kappa}^2} \approx 1/10\text{meV}^{-1}$ , il faudrait un  $d_s^z$  de l'ordre de  $10\text{meV}$  : le passage d'un phonon créerait une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée de l'ordre de  $10\text{meV}$  ! Cette estimation, malgré le facteur d'augmentation trouvé au voisinage d'un zéro de l'échange, semble bien grande. Il semble donc difficile d'expliquer la section efficace observée expérimentalement dans le cadre d'un couplage faible avec les phonons.

Par ailleurs, nous savons à partir du spectre Raman qu'il existe une excitation singulet dont l'énergie est plus basse que l'énergie du continuum. Cette excitation devrait, compte tenu de ce que l'on vient de voir, être directement visible dans ce spectre de section efficace non spin-flip et *a fortiori* dans la section efficace totale. Son intensité est donnée par :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{singulet}}^{NSF} = \left[ \frac{\Omega_{\kappa s} g_s}{\Omega_{\kappa s}^2 - \Omega_{R,\kappa}^2} \right]^2 \left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{phonon s}}^{\text{amplitude}} \delta(\omega - \Omega_{R,\kappa}) \quad (5.85)$$

Comparée à l'intensité calculée de l'excitation triplet (5.84), celle-ci devrait être plus forte du fait de la présence de l'énergie  $g_s$  à la place de  $d_s \approx (\Delta g/g)g_s$ . Or, cette excitation singulet d'énergie  $4\text{meV}$  n'est pas vue dans le spectre des excitations de neutrons (voir figure (5.3)). Cela signifie soit que  $g_s$  est beaucoup plus faible que  $d_s$ , ce qui semble improbable ; soit, plus vraisemblablement, que l'élément de matrice avec le singulet (lorsqu'il est calculé) est en réalité très faible pour ce vecteur  $\kappa$ . L'autre possibilité, qui n'est pas à exclure, tient à la précision expérimentale d'obtention et d'analyse des faisceaux de neutrons polarisés : une section efficace non spin flip peut être obtenue expérimentalement de façon erronée si le rapport de *flipping* est mauvais (un certain nombre de neutrons avec le spin  $\downarrow$  sont comptés comme des spins  $\uparrow$ , contribuant à la section efficace non spin-flip).

En conclusion, puisque la section efficace non spin-flip semble être expérimentalement du même ordre de grandeur que la section efficace de création des phonons, cela signifie soit que l'effet est non-perturbatif dans le couplage spins-phonons, soit que les corrélations à quatre spins sont beaucoup plus fortes dans le composé réel que celles calculées à l'aide de l'approximation de dimérisation forte. Il est en effet fort possible qu'un meilleur calcul des corrélations

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle W_{\kappa}(t) W_{-\kappa}(0) \rangle \quad (5.86)$$

$$W_{\kappa} = \sum_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left( \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) \quad (5.87)$$

prenant en particulier en compte la faible dimérisation et la frustration, modifie les estimations données ci-dessus.

## Résumé des résultats de ce chapitre

Une tentative d'explication de cette expérience de rotation de polarisation avait été avancée de même par S.Maleyev, et le calcul perturbatif que nous avons entrepris est très similaire à celui qu'il a utilisé. En revanche, nous avons introduit un couplage spin-phonon plus général, d'une part en considérant aussi la partie isotrope du couplage spin-phonon (qui peut donner de même un effet en présence d'anisotropie de spins) et d'autre part en introduisant une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée dans la chaîne, ce qui aurait pu résoudre le problème d'ordre de grandeur rencontré par Maleyev. Nous avons calculé explicitement la polarisation finale en fonction d'éléments de matrice magnétiques (équation (5.56)) et donné les règles de sélection. Nous avons ensuite calculé ces éléments de matrice pour un modèle quantique de chaîne alternée fortement dimérisée. Les données de M.Braden *et al.* sur les phonons nous ont permis d'effectuer un calcul d'ordre de grandeur de l'effet et de tester les règles de sélection. Par ailleurs, nous avons relié cet effet à l'effet de transition non spin-flip et prédit que, si les états triplets sont effectivement visibles dans la section efficace non spin-flip (résultat expérimental), des états singulets doivent être observables dans la section efficace totale.



# Chapitre 6

## Transitions optiques “interdites” entre états magnétiques

Des transitions optiques entre l'état fondamental et un état excité triplet dans les composés de basse dimension avec gap peuvent être observées dans les expériences de résonance électronique de spins (ESR) ou d'absorption infrarouge. Dans ces expériences, une onde électromagnétique propage à travers le cristal et l'absorption est mesurée en fonction de la fréquence de l'onde, suivant différents procédés. Les expériences dites d'absorption infrarouge utilisent des sources laser de fréquence directement réglable. Par contre, les transitions des expériences dites de résonance électronique de spins sont obtenues en ajustant, à l'aide d'un champ magnétique externe, l'énergie de l'excitation triplet sur la fréquence du laser. Ce type de mesure permet d'avoir une excellente résolution en énergie et par conséquent une mesure très précise du gap. Cependant, une transition directe entre un état singulet et un état triplet est interdite par la loi de conservation du spin total pour un système parfaitement isotrope.

Des expériences de ce type ont été menées récemment sur des composés qui présentent un gap de spins provenant des fluctuations quantiques comme les systèmes de spins  $S=1/2$   $\text{CuGeO}_3$  (voir détails ci-dessous),  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [153],  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [124], ou le système de spins  $S=1$   $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (noté NENP) [156]. Des transitions entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet ont pourtant été observées dans tous ces cas. Ces expériences, outre l'intérêt qu'elles présentent du fait de la mesure précise du gap, posent la question de *l'origine de ces transitions*.

L'hypothèse la plus souvent avancée propose des transitions de type **dipolaire magnétique** impliquant le champ magnétique variable de l'onde. Le champ magnétique de l'onde se couple directement aux degrés de liberté magnétiques et la transition pourrait être *a priori* de type dipolaire magnétique. Dans ce cas, si le champ électrique est polarisé dans la direction  $\alpha$ , l'intensité de la transition à température nulle est donnée par l'élément de matrice :

$$I^\alpha = | \langle \Psi_f | \sum_i S_i^\alpha | \Psi_0 \rangle |^2 \quad (6.1)$$

où  $S_i^\alpha$  est la composante  $\alpha$  de l’opérateur de spin au site  $i$ , donnée par la direction du champ magnétique de l’onde polarisée ;  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  sont respectivement l’état fondamental et l’état excité dont la différence d’énergie doit être égale à la fréquence de l’onde. Pour un système purement isotrope, le spin total est un bon nombre quantique. L’opérateur qui intervient dans l’élément de matrice ci-dessus ne peut connecter deux états qui diffèrent par  $S_{tot}$  ; en particulier, il ne peut induire de transition entre un état singulet  $S_{tot} = 0$  et un état triplet  $S_{tot} = 1$ . Il est donc nécessaire de briser la règle de sélection et d’introduire des anisotropies de spins pour que de telles transitions soient autorisées. Dans ce cas, le système ne possédera plus la symétrie par rotation totale et  $S_{tot}$  ne sera plus un bon nombre quantique.

H.Nojiri et al. ont initialement supposé que les transitions étaient d’origine dipolaire magnétique. Ils ont énoncé plusieurs interactions permettant de briser la règle de sélection dans les systèmes de spins 1/2 :

- Interactions de Dzyaloshinski-Moriya :  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  (premier ordre en couplage spin-orbite)
- Différences de tenseurs  $g$  d’un site à l’autre :  $g_A^{\alpha\beta} H^\alpha S_A^\beta + g_B^{\alpha\beta} H^\alpha S_B^\beta + \dots$  (premier ordre en couplage spin-orbite). Un tel terme modifie en effet la forme de l’élément de matrice ci-dessus.
- Anisotropies dans l’échange magnétique :  $J^{zz} S_i^z S_j^z$  (deuxième ordre en couplage spin-orbite).
- Interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques (habituellement très faible).

Néanmoins, leur analyse s’est restreinte à cette proposition et ils n’ont pas étudié en détails quelle interaction pouvait être à l’origine des transitions observées. T.Sakai a proposé une explication pour les transitions observées dans le composé de chaînes de spins 1, noté NENP, en termes de différence de tenseurs  $g$  d’un site à l’autre [116]. En ce qui concerne  $\text{CuGeO}_3$ , G. Uhrig a montré que les premières expériences, dans lesquelles apparaissaient seulement le mode triplet de haute énergie, étaient compatibles avec une différence d’orientation, d’une chaîne à l’autre, des octaèdres entourant les atomes de cuivre (par suite, il existe de même une différence de tenseurs  $g$ ) [67]. Il n’a néanmoins pas donné d’estimation des intensités attendues. Son résultat est par ailleurs infirmé par de récents résultats expérimentaux [101], comme nous allons le voir en détails. Dans le chapitre 3, nous avons introduit l’anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya pour expliquer l’existence d’un second mode d’excitation, il est alors naturel de se demander si cette interaction peut aussi être responsable des transitions optiques observées, ou non.

Il est en outre intéressant de se demander si les transitions dipolaires magnétiques constituent le seul mécanisme possible pour les transitions optiques entre états magnétiques. Rien n’exclut en effet l’apparition de **transitions dipolaires électriques** entre états magnétiques si un couplage spins-phonons est présent. L’important est de savoir quel mécanisme donne l’intensité la plus forte. Une transition de ce type (assistée par les phonons) a été initialement proposée par Fleury et Loudon pour des états magnétiques finaux à deux magnons [30]. Plus récemment, J.Lorenzana et G.Sawatsky ont reconsidéré un tel mécanisme pour expliquer les transitions vers des états à deux magnons ( $\Delta S = 0$ ) observées

dans certains oxydes de cuivre [31].

L'intensité de ces transitions est donnée par l'élément de matrice impliquant l'opérateur dipôle électrique :

$$I^\alpha = \left| \langle \Psi_f | \sum_{id} q_d u_{id}^\alpha | \Psi_0 \rangle \right|^2 \quad (6.2)$$

où  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  sont respectivement l'état fondamental et l'état excité ;  $\sum_d q_d u_{id}^\alpha$  est le dipôle électrique de la maille élémentaire :  $q_d$  est la charge de l'ion  $d$  et  $u_{id}^\alpha$  son déplacement dans la direction  $\alpha$ . Pour soutenir la possibilité de transitions d'un état fondamental singulet à un état excité triplet ( $S = 1$ ), une généralisation de la théorie de Fleury-Loudon, prenant en compte à la fois le couplage spins-phonons et le couplage spin-orbite, est nécessaire.

Dans la première partie de ce chapitre, les résultats expérimentaux concernant CuGeO<sub>3</sub> sont présentés (les résultats analogues pour le composé SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont reportés au chapitre 7). Ensuite, suivant l'hypothèse généralement admise en ce qui concerne les transitions ESR, nous étudions la possibilité de transitions dipolaires magnétiques. Les règles de sélection et l'intensité de la transition sont calculées dans les deux cas *a priori* pertinents pour CuGeO<sub>3</sub> : différence de tenseurs  $g$  proposée par G. Uhrig [67] et anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya introduite dans le chapitre précédent et autorisée par la symétrie du cristal.

Ces deux modèles violant une des règles de sélection observée expérimentalement, il semble important de considérer d'autres mécanismes. Dans cette optique, la théorie des transitions optiques de Fleury-Loudon est généralisée en présence de couplage spin-orbite, autorisant des transitions dipolaires électriques entre états magnétiques qui diffèrent (à l'ordre zéro) par le spin total. L'application à CuGeO<sub>3</sub> est ensuite considérée.

## 6.1 Présentation des résultats expérimentaux sur CuGeO<sub>3</sub>

Les premières expériences de résonance électronique de spins dans CuGeO<sub>3</sub> ont été faites par Brill *et al.* [49]. L'absorption de l'onde électromagnétique a été observée pour des fréquences de  $5.7\text{meV}(64\text{K}) \pm g\mu_B H$  (voir figure (a) de (6.1)). Elle a été interprétée comme une transition de l'état fondamental vers un état excité à partir de la dépendance en température de l'intensité de cette transition (la décroissance avec la température indique en effet le peuplement progressif des états excités au détriment de l'état fondamental).

À partir des mesures de neutrons connues à l'époque, G. Uhrig a suggéré que le mode observé correspondait au mode triplet de vecteur d'ondes  $q = (0, 1) = (0, 2\pi/b)$ , vecteur qui n'est pas équivalent au vecteur  $(0,0)$  du point de vue des excitations de spins (pour ces dernières la taille de la maille élémentaire est  $b/2$ , en l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya). Cette transition est observable dans les expériences d'ESR à cause de la différence de tenseurs  $g$  d'un site à l'autre [67].

Dans les nouveaux résultats de diffusion inélastique de neutrons [81], un second mode d'excitation (dit mode "optique") a été mesuré dans une grande partie de la zone de Brillouin (voir chapitre 3). Il a précisément l'énergie  $5.7\text{meV}$  à  $q = (0, 0)$ . Par conséquent,

l'interprétation de ce résultat peut reposer sur plusieurs mécanismes : transition directe à  $q = (0, 0)$  ou transition à  $q = (0, 1)$  induite par la différence de facteur  $g$ .

Dans ces premières mesures, le mode "acoustique" (qui possède pourtant une intensité beaucoup plus forte que le mode "optique" dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons (dans la partie de la zone de Brillouin où il est mesurable)) n'a pas été détecté : aucune transition à  $2.1\text{meV}$  n'a été observée.

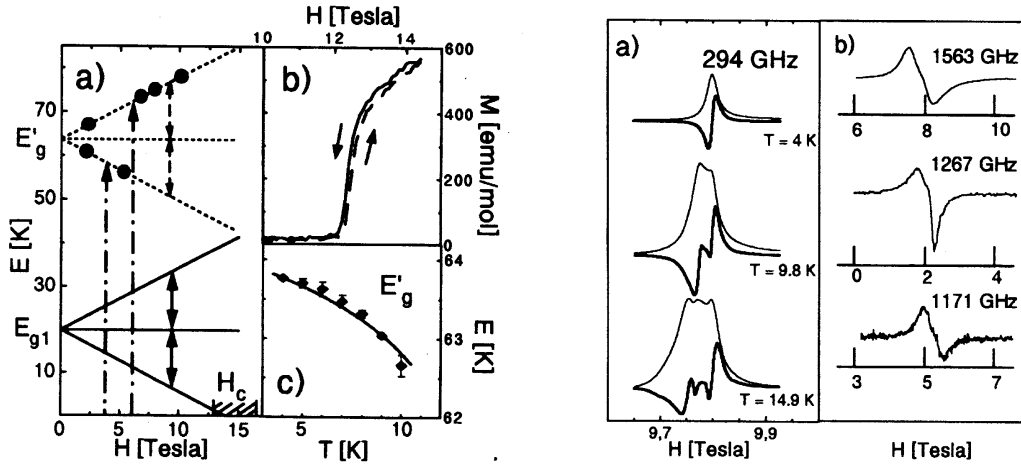


FIG. 6.1 – Absorption optique de l'état fondamental à l'état triplet, d'après [49]. Sur la figure de gauche (a), l'extrapolation des énergies en champ magnétique nul conduit à la valeur de  $64\text{K} \approx 5.7\text{meV}$ , correspondant au mode triplet. La figure de droite (b) donne les signaux correspondants.

D'autres expériences de ce type ont été effectuées depuis, et plusieurs informations complémentaires ont été apportées.

Par exemple, la composante  $S^z = 0$  ne peut être vue dans une expérience qui se sert du champ magnétique externe pour accorder la fréquence des composantes  $S^z = \pm 1$  du triplet sur la fréquence de l'onde. Une expérience, dans laquelle le laser infrarouge utilisé a une fréquence réglable, a été réalisée [100]. Elle permet en particulier d'effectuer la même mesure en champ magnétique externe nul. L'absorption correspondant au mode "optique" ( $44\text{cm}^{-1}$ ,  $5.7\text{meV}$ ) est toujours visible en champ magnétique nul (dernier spectre de la figure (6.2)). De plus, lorsque un champ magnétique externe est appliqué (en l'occurrence, il est orienté selon  $a$ ), l'absorption est observée pour les deux branches Zeeman  $S^z = \pm 1$  et non pour la branche centrale  $S^z = 0$ . Cette extinction de la branche centrale est une règle de sélection importante pour le choix d'un modèle théorique. Lors des premières mesures, cette règle de sélection ne pouvait être démontrée car l'état  $S^z = 0$  ne pouvait être observé du fait de la technique expérimentale même. De nouveau, notons qu'aucune absorption n'est détectée pour l'énergie du mode "acoustique" à  $17\text{cm}^{-1}$ .

Dans ces deux expériences, des ondes électromagnétiques *non-polarisées* ont été utilisées. Dans le travail de Damascelli *et al.* [101], une source d'ondes infrarouges *polarisées* a été employée et l'absorption optique a été étudiée pour deux polarisations différentes



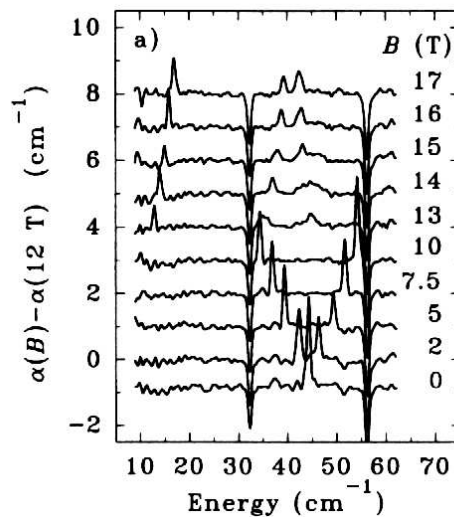


FIG. 6.2 – Spectres d’absorption optique en fonction d’un champ magnétique externe, d’après [100]. Dans le dispositif expérimental utilisé, la composante  $S^z = 0$  peut être vue le cas échéant. Levée de dégénérescence du mode à  $44\text{cm}^{-1} \approx 5.7\text{meV}$ . Le résultat en champ magnétique de  $12\text{T}$  est soustrait, laissant apparaître deux raies négatives aux énergies  $32\text{cm}^{-1}$  et  $56\text{cm}^{-1}$ . Une transition de phase à  $13\text{T}$  fait apparaître des raies supplémentaires.

des champs magnétiques et électriques de l’onde incidente. L’expérience est de nouveau effectuée en l’absence de champ magnétique externe. L’absorption à  $44\text{cm}^{-1}$  est observée dans la configuration ( $h(t) \parallel c, e(t) \parallel b$ ); aucune absorption n’a été détectée en revanche dans la configuration ( $h(t) \parallel b, e(t) \parallel c$ ) (voir figure (6.3)). Ce résultat donne une règle de sélection importante.

Dans toutes les études présentées ci-dessus, seul le mode d’énergie  $5.7\text{meV}$  a été observé. Dans la première expérience, le mode à  $2.1\text{meV}$  a pourtant été recherché mais il n’a pas été trouvé [83]; dans la seconde expérience, il apparaît de même très clairement sur la figure (6.2) qu’aucune absorption n’est détectée à l’énergie de  $2.1\text{meV}$  ( $17\text{cm}^{-1}$ ). Pourtant, cette transition a été observée récemment par H. Nojiri *et al.* [80] (figure (6.4)). Ce dernier rapporte de plus que le mode “acoustique” a une intensité “légèrement inférieure” au mode “optique” [102]. Cela semble en contradiction avec les études expérimentales précédentes, pour lesquelles aucune absorption n’est observée. Est-ce une question de configuration relative des champs électrique et magnétique par rapport au champ magnétique externe? Ce dernier point n’est pas éclairci d’un point de vue expérimental.

Notons par ailleurs que la pente de la levée de dégénérescence du mode triplet donne la valeur du facteur gyromagnétique  $g$ . Dans cette expérience, en orientant le champ magnétique externe selon les différents axes cristallographiques, les valeurs  $g_{aa} = 2.15$ ,  $g_{bb} = 2.25$ ,  $g_{cc} = 2.06$  ont pu être proposées, en accord avec les expériences de susceptibilité magnétique.

Dans la suite, plusieurs modèles théoriques incluant des anisotropies de spins sont

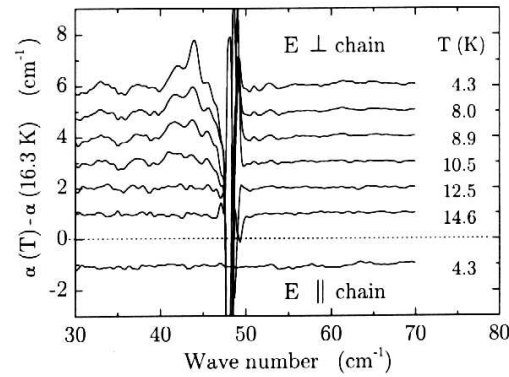


FIG. 6.3 – Spectre d’absorption optique utilisant des ondes électromagnétiques *polarisées* : les deux configurations ( $\vec{E} \parallel c, \vec{h} \parallel b$  et  $(\vec{E} \perp c, \vec{h} \parallel c)$ ) sont étudiées; d’après [101]. On voit clairement l’absorption à l’énergie  $44\text{cm}^{-1}$  ( $5.7\text{meV}$ ) pour  $\vec{E} \perp c$  (spectre du haut) et la diminution de l’intensité lorsque la température augmente, permettant d’interpréter le signal comme une transition entre l’état fondamental et un état excité. Le fort signal qui apparaît à ses cotés correspond à un phonon optique. Dans la configuration  $\vec{E} \parallel c$  (spectre du bas), une extinction de l’absorption est observée.

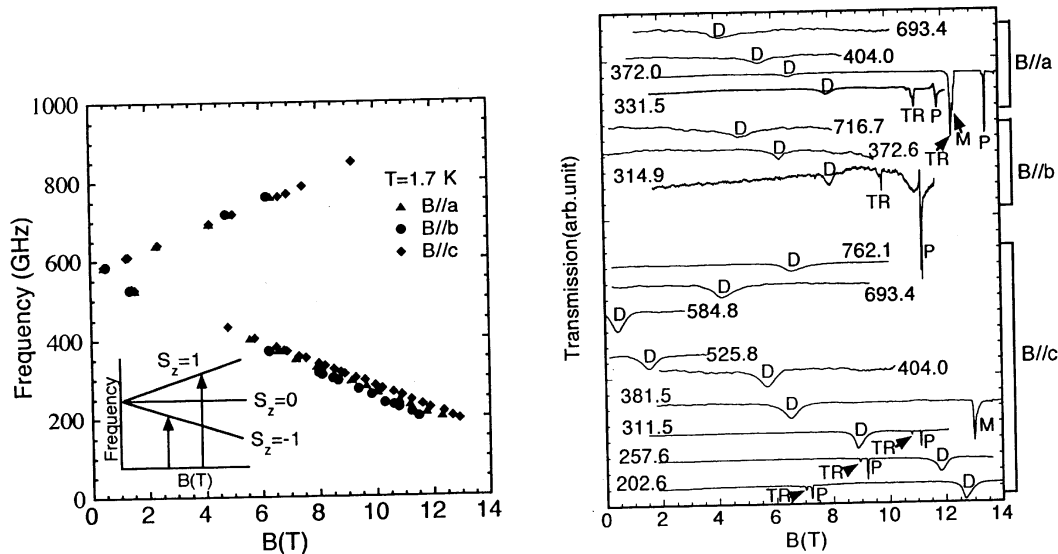


FIG. 6.4 – Résultats de résonance électronique de spins : observation d’une transition optique de l’état fondamental au premier état excité (dit "acoustique") contrairement à toutes les études précédentes; d’après [80]. L’extrapolation des énergies en champ magnétique nul donne la valeur  $570\text{GHz} \approx 2.1\text{meV}$ . Les signaux, repérés par la lettre D, sont donnés sur la figure de droite.

confrontés à ces résultats expérimentaux et aux différentes règles de sélection qui ont été énoncées.

## 6.2 Transition dipolaire magnétique

Dans cette partie, nous introduisons les deux corrections au hamiltonien du premier ordre dans le couplage spin-orbite (différence de tenseurs  $g$  et interaction de Dzyaloshinski-Moriya) afin de briser la symétrie par rotation totale et d'autoriser une transition dipolaire magnétique entre l'état fondamental singulet et les états excités triplets. Nous énonçons de plus les arguments de symétrie qui excluent du spectre certaines excitations triplets. Les intensités de ces transitions sont données par l'élément de matrice :

$$I^\alpha = |\langle \Psi_{q=0}^t | \mathcal{H}_Z | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (6.3)$$

$\mathcal{H}_Z$  est le couplage Zeeman (il vaut  $g\mu_B \sum_i S_i^\alpha$  si les sites sont équivalents). L'ordre de grandeur de ces intensités est grossièrement estimé dans la suite. Enfin, ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux sur  $\text{CuGeO}_3$  qui viennent d'être présentés.

### 6.2.1 Différence de tenseurs $g$

Une première tentative d'explication de ces expériences avait été avancée par G. Uhrig en termes de différence de tenseurs gyromagnétiques d'une chaîne à l'autre [67]. Afin de préciser son analyse, les tenseurs gyromagnétiques provenant de l'environnement octaédrique de l'ion cuivre sont calculés pour les différents sites de  $\text{CuGeO}_3$ . Ils ont déjà été introduits dans la thèse de S.Kokado pour analyser des données EPR [94], et nous présentons rapidement son calcul.

L'environnement cristallographique des ions de cuivre est différent d'une chaîne à l'autre. Chaque atome de cuivre est effectivement entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène dont l'orientation est différente selon la chaîne considéré (figure (6.5) et structure cristallographique (3.11)). Tous les ions de cuivre d'une même chaîne en revanche sont entourés d'un octaèdre identique.

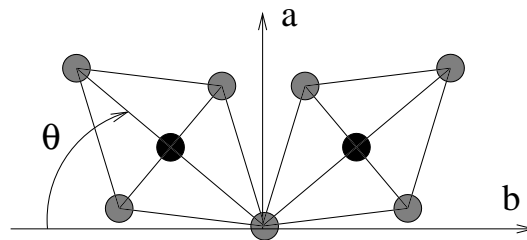


FIG. 6.5 – Environnement octaédrique des atomes de cuivre appartenant à des chaînes adjacentes. Les octaèdres sont tournés d'un angle  $\theta = \pm 33^\circ$ .

Or, le tenseur  $g$  dépend de l'environnement cristallographique à cause du couplage spin-orbite (partie (1.2.2) du chapitre 1). Il est par conséquent différent d'une chaîne à l'autre

et il est nécessaire d'introduire deux tenseurs  $g$  différents,  $g_A$  et  $g_B$ . Pour le spin  $\vec{S}$  d'un site de cuivre appartenant à un type de chaîne A par exemple, le couplage Zeeman s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Z,A} = -\mu_B g_A^{\alpha\beta} H^\alpha S_A^\beta \quad (6.4)$$

Dans la base des axes principaux de l'octaèdre (qui varient d'un type de chaîne à l'autre), le tenseur  $g$  est diagonal et peut s'écrire sous la forme :

$$g^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Pour le calculer dans la base des axes cristallographiques, il est nécessaire d'effectuer une rotation des octaèdres. La différence entre les sites A et B se traduit par une orientation différente des deux octaèdres dont les axes  $z$  respectifs font des angles  $\theta = \pm 33^\circ$  avec l'axe cristallographique  $b$ . Pour le site A, il vient alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Z,A} = & -\mu_B \left( \underbrace{(g_{zz} \cos^2 \theta + g_{yy} \sin^2 \theta)}_{\equiv g_{bb}} H^b + \underbrace{(g_{zz} - g_{yy}) \cos \theta \sin \theta}_{\equiv \Delta g_{ab}} H^a \right) S_A^b + \dots \\ & -\mu_B \left( \underbrace{(g_{zz} \cos^2 \theta + g_{yy} \sin^2 \theta)}_{\equiv g_{aa}} H^a + \underbrace{(g_{zz} - g_{yy}) \cos \theta \sin \theta}_{\equiv \Delta g_{ba}} H^b \right) S_A^a + \dots \\ & -\mu_B \underbrace{g_{yy}}_{\equiv g_{cc}} H^c S_A^c \end{aligned} \quad (6.6)$$

Tandis que pour le site B, il suffit de changer  $\theta$  en  $-\theta$ , ce qui change le signe des grandeurs notées  $\Delta g$ . En rassemblant les deux termes, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Z,A} + \mathcal{H}_{Z,B} = & -\mu_B g_{aa} H^a (S_A^a + S_B^a) - \mu_B g_{bb} H^b (S_A^b + S_B^b) - \mu_B g_{cc} H^c (S_A^c + S_B^c) + \dots \\ & -\mu_B \Delta g_{ab} H^a (S_A^b - S_B^b) - \mu_B \Delta g_{ab} H^b (S_A^a - S_B^a) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Les paramètres  $g_{aa}$ ,  $g_{bb}$  et  $g_{cc}$  intervenant dans cette expression sont directement mesurés dans les expériences de susceptibilité magnétique :  $g_{aa} = 2.16$ ,  $g_{bb} = 2.27$ ,  $g_{cc} = 2.07$  [114], valeurs en accord avec les mesures de résonance électronique de spins de H. Nojiri présentées ci-dessus (figure (6.4)).

D'après l'expression (6.7), un champ magnétique dans la direction  $a$  induit un champ qui alterne d'une chaîne à l'autre :  $\Delta g_{ab} H^a (S_1^b - S_2^b)$ . Les paramètres non-diagonaux  $\Delta g$  n'ont pas été directement mesurés (il faudrait pour cela mesurer l'aimantation dans la direction  $b$  induite par un champ orienté selon la direction  $a$ ). Un ordre de grandeur peut néanmoins être donné à partir de l'expression obtenue

$$\Delta g_{ab} = (g_{yy} - g_{zz}) \sin \theta \cos \theta \quad (6.8)$$

avec  $\theta = 33^\circ$ . Les paramètres  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$  peuvent être extraits des valeurs de  $g_{aa}$  et  $g_{bb}$  (connues expérimentalement) à partir des relations (6.6) :  $g_{yy} \approx 2.004$  et  $g_{zz} \approx 2.407$ . Il vient alors  $\Delta g_{ab} \approx 0.18$ . Le champ alterné est donc de l'ordre de 20 % du champ réel. En résumé, le couplage Zeeman pour  $\text{CuGeO}_3$  peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z = & - \mu_B \sum_{i,j} g_{aa} H^a S_{i,j}^a + g_{bb} H^b S_{i,j}^b + g_{cc} H^c S_{i,j}^c + \dots \\ & - \mu_B \sum_{i,j} \Delta g_{ab} (-1)^j (H^a S_{i,j}^b + H^b S_{i,j}^a) \end{aligned} \quad (6.9)$$

où la seconde ligne est la correction du premier ordre en spin-orbite au couplage Zeeman. L'origine physique de ce champ alterné provient en effet de l'anisotropie de l'environnement cristallographique qui se répercute sur les fonctions d'ondes de spins à cause du couplage spin-orbite. Dit autrement, c'est un couplage du moment orbital avec le champ magnétique induit par le couplage spin-orbite et le champ magnétique.

Notons que l'apparition d'un champ magnétique alterné transverse est tout à fait général, dès lors qu'il existe une différence d'orientation de l'environnement cristallographique. De tels couplages ont été par exemple introduits dans les composés benzoate de cuivre et NENP [16, 116]. Si la taille de l'octaèdre (et pas seulement son orientation) avait été différente d'un site à l'autre, alors il y aurait eu aussi une composante du champ magnétique alterné parallèle au champ magnétique appliqué.

La conséquence de ce champ alterné sur les transitions ESR sera discutée dans le paragraphe suivant, puisque le problème de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya que nous allons considérer va être transformé en un problème analogue de champ alterné. Ainsi, le couplage avec l'onde électromagnétique en présence d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse va se récrire exactement sous la forme donnée ci-dessus. L'élément de matrice (6.3) se réduit pour un champ magnétique orienté selon  $a$  à :

$$I^a = (\Delta g_{ab})^2 \left| \langle \Psi^t \left| \sum_{i,j} (-1)^j S_{i,j}^b \right| \Psi_0 \rangle \right|^2 \quad (6.10)$$

Du fait des règles de symétrie de cet élément de matrice, la transition a lieu à  $q = (0, \pi)$  et non à  $q = 0$  [116, 67]. Cela provient de la différence d'orientation des octaèdres d'une chaîne à l'autre dans la direction transverse, mais les octaèdres d'une même chaîne sont tous identiques. Pour  $\text{CuGeO}_3$ , cela signifie que seul le mode à 5.7meV serait observable [67]. Notons qu'une alternance dans les chaînes de l'orientation des octaèdres permettrait d'avoir des transitions à  $q = (\pi, 0)$ .

### 6.2.2 Interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse

Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse était responsable d'un second mode d'excitation, analogue à celui observé expérimentalement.

D’après les symétries du cristal, celle-ci doit compléter l’interaction transverse :

$$\mathcal{H}_t(S) = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i,j+1} + (-1)^j D_{\perp} \vec{c} \cdot (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1}) \quad (6.11)$$

Il est naturel alors de se demander si cette anisotropie peut aussi être responsable des transitions dipolaires magnétiques observées, dans la mesure où elle brise la symétrie par rotation totale. Pour calculer la probabilité de transition de l’état fondamental au premier état excité induite par une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, la rotation des spins introduite dans le premier chapitre est une transformation utile dans la mesure où elle permet d’éliminer l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya au profit d’un hamiltonien  $XXZ$ , approximativement isotrope. Dans la partie sur le mode ”optique”, nous avons montré que cette transformation conduit effectivement dans le cas quasi-2D de  $\text{CuGeO}_3$  à un hamiltonien isotrope en termes des nouveaux opérateurs de spins ( $S'_{ij}^{\pm} = e^{i\pm(-1)^j\theta/2} S_{ij}^{\pm}$ ,  $S'_{ij}{}^z = S_{ij}^z$  avec  $\tan \theta = D_{\perp}/J_{\perp}$ ) :

$$\mathcal{H}_{1D}(S') = \sum_{i,j} J(1 + \delta(-1)^{i+j}) \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i+1,j} + \alpha \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i+2,j} \quad (6.12)$$

$$\mathcal{H}_t(S') = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i,j+1} \quad (6.13)$$

Oshikawa et Affleck ont montré, qu’en présence d’un champ magnétique externe, cette rotation induit un champ magnétique alterné en termes des nouveaux opérateurs de spins [16].

Lorsque l’onde électromagnétique traverse le cristal, les spins sont couplés à son champ magnétique par une interaction Zeeman. En termes des opérateurs *tournés*, cette interaction prend par conséquent la forme d’un champ magnétique alterné dépendant du temps. Récrivons cet argument pour le cas qui nous concerne.

Le couplage instantané avec un champ magnétique variable orienté perpendiculairement au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (appelons  $x$  la direction du champ magnétique) s’écrit (on oublie ici le champ alterné statique introduit dans la partie précédente, tout comme l’anisotropie dans le facteur  $g$ ) :

$$\mathcal{H}_Z(t) = - \sum_{i,j} g\mu_B h^x(t) S_{i,j}^x \quad (6.14)$$

Ce couplage se réécrit en termes des nouveaux opérateurs :

$$\mathcal{H}_Z(t) = - \sum_{ij} g\mu_B h^x(t) \left( \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{x'} + (-1)^j \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{y'} \right) \quad (6.15)$$

Ainsi, l’élimination de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya introduit un champ dynamique alterné en termes des nouveaux opérateurs. La direction du champ alterné est orthogonale à la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. La probabilité de transition

par unité de temps induite par un champ magnétique orienté selon la direction  $x$  ( $\perp \vec{D}$ ) s'écrit donc dans cet espace :

$$I^x = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi'_q | \sum_{ij} g\mu_B h^x \left( \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{x'} + (-1)^j \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{y'} \right) | \Psi'_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q) \quad (6.16)$$

Le premier terme est forcément nul car il implique l'opérateur de spin total et du fait des règles de sélection déjà énoncées  $\Delta S' = 0$ . Il reste néanmoins la partie qui s'interprète comme un champ magnétique alterné :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B h^x)^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) |\langle \Psi'_q | \sum_{ij} (-1)^j S_{ij}^{y'} | \Psi'_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_q) \quad (6.17)$$

Du point de vue de la symétrie, l'élément de matrice qui intervient dans cette expression n'a pas de raison *a priori* d'être nul, à condition de prendre la composante  $q = (0, \pi)$  de l'état excité triplet. Ainsi, il vient en remplaçant de plus  $\sin^2(\frac{\theta}{2})$  par sa limite lorsque  $D_\perp \ll J_\perp$  :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B h^x)^2 \left( \frac{D_\perp}{2J_\perp} \right)^2 |\langle \Psi'_{q=(0,\pi)} | \sum_{ij} (-1)^j S_{ij}^{y'} | \Psi'_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{q=(0,\pi)}) \quad (6.18)$$

L'énergie du mode à  $q = (0, \pi)$  est, en général, différente du mode à  $q = (0, 0)$ . Par conséquent, une analyse rapide dirait qu'il est possible d'observer par ce mécanisme un autre point de l'espace réciproque que  $q = 0$ . En l'absence d'alternance de tenseur  $g$  d'un site à l'autre, cela n'est pas possible, et la transition a forcément lieu à  $q = 0$ . Ici, le calcul est effectué dans l'espace des variables tournées et c'est pour cela que la transition apparaît à  $q = (0, \pi)$ . Dans les variables originelles, il existe deux modes à  $q = 0$  dont l'un a l'énergie  $\omega_{q=(0,\pi)}$  (chapitre précédent) et la transition vers ce second mode a bien lieu à  $q = 0$ .

Pour  $\text{CuGeO}_3$ , la seule intensité *a priori* non nulle est donc celle du mode "optique" à la fréquence  $\omega_{q=(0,\pi)} = 5.7 \text{ meV}$ . La transition à basse fréquence (2.1 meV) est interdite dans le cadre de ce mécanisme. Notons que cet élément de matrice est absolument analogue à celui introduit dans le paragraphe précédent. La différence de facteurs  $g$  entraînait l'existence d'un champ alterné dans la direction perpendiculaire à l'axe  $c$ . Ici, dans la mesure où le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est parallèle à l'axe  $c$ , la rotation des spins ne peut créer de champ alterné que dans la direction perpendiculaire à  $c$ .

Les règles de sélection des deux mécanismes sont donc identiques.

Cependant, estimer quantitativement cette intensité nécessite un calcul plus élaboré que le calcul de la section efficace de diffusion inélastique des neutrons dans l'approximation de dimérisation forte. En effet, celle-ci conduit ici à un résultat nul même pour le mode "optique". Dans la limite de dimérisation forte, la fonction d'ondes est un produit de singlets et pour un état singlet :

$$\left( \vec{S}'_1 + \vec{S}'_2 \right) | s'_{12} \rangle = 0 \quad (6.19)$$

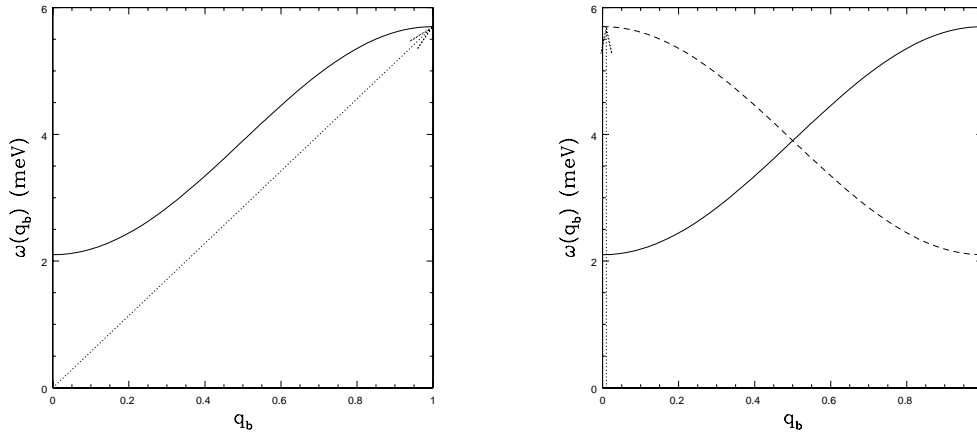


FIG. 6.6 – Transition dipolaire magnétique induite par l’anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya transverse. A gauche, espace des spins tournés : la maille élémentaire est deux fois plus petite et il n’apparaît qu’une seule valeur propre dans la zone de Brillouin. La transition à  $q = 0$  se trouve déplacée dans cet espace à  $q = \pi$  par suite de la rotation des spins. A droite, espace des spins originels : il apparaît deux valeurs propres dans la maille élémentaire (voir paragraphe sur le mode “optique”). Dans ce cas, le vecteur d’ondes  $q$  est réellement le vecteur  $q$  “physique” (modèle des vrais spins) et la transition apparaît bien à  $q = 0$  conformément à la règle de sélection  $\Delta q = 0$ .

Donc, dans cette approximation, la probabilité de transition est nulle. On pourrait penser que ce résultat est un artefact de la limite de forte dimérisation. Or, si on se restreint à une approche strictement unidimensionnelle qui prend en compte la faible dimérisation, le résultat reste nul. Pour des chaînes découplées, en effet, la règle de sélection pour un modèle isotrope ( $\Delta S' = 0$ ) implique que :

$$\langle \Psi_q'^A | \sum_i \vec{S}_i^A | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (6.20)$$

Malgré ces résultats, aucun argument général ne permet d’affirmer que cet élément reste nul dans le cas général bidimensionnel. Il apparaît donc que les couplages transverses sont importants pour expliquer une transition de ce type. L’élément de matrice est en effet au maximum de l’ordre de :

$$\langle \Psi_{q=(0,\pi)}^{\pm'} | \sum_{ij} (-1)^j S_{ij}^{y'} | \Psi_0 \rangle \sim \frac{J_{\perp}}{J} \quad (6.21)$$

Cela entraîne que l’intensité magnétique dipolaire (6.18) possède deux facteurs réducteurs : le facteur provenant de l’anisotropie de spins  $(D_{\perp}/2J_{\perp})^2 \approx (\Delta g/g)^2$  (anisotropie du premier ordre en couplage spin-orbite) et le rapport du couplage transverse sur le couplage principal. L’estimation s’écrit donc :



$$I \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 \left(\frac{J_{\perp}}{J}\right)^2 \quad (6.22)$$

### Résultat en champ magnétique externe nul

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau : Règle de sélection des intensités de l'absorption optique pour les deux modes d'excitations en champ magnétique externe nul et pour les deux configurations indépendantes du champ magnétique de l'onde :  $\vec{h}(t) \perp \parallel \vec{D}$ . Ce résultat n'est pas changé si un champ magnétique externe est orienté selon l'axe de  $\vec{D}$ .

Polarisation	Mode "acoustique"	Mode "optique"
$\vec{h}(t) \perp \vec{D}$	0	$\neq 0$
$\vec{h}(t) \parallel \vec{D}$	0	0

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus en champ magnétique externe nul. Or, dans les expériences de résonance de spins, un champ magnétique externe est présent de façon intrinsèque. En effet, l'onde utilisée possède une fréquence fixe qui n'est pas réglable de façon continue. Il est donc *a priori* impossible de détecter un état d'énergie dont la fréquence serait différente de la fréquence de l'onde. La technique de résonance de spins tire profit de l'application d'un champ magnétique externe pour accorder ces deux fréquences. En effet, les trois composantes dégénérées de l'état triplet se séparent en appliquant un champ magnétique (séparation Zeeman des niveaux). On peut donc régler continûment l'énergie des composantes  $S^z = \pm 1$  en réglant l'intensité du champ externe et accorder la fréquence correspondante sur la fréquence de l'onde. Par contre, la composante  $S^z = 0$  ne peut être détectée par cette technique précisément parce que sa fréquence est indépendante du champ externe.

Mais d'un autre point de vue, l'application de ce champ magnétique modifie l'état interne du système, en particulier, il modifie les règles de sélection. Dans le paragraphe suivant, ces résultats sont réanalysés en présence d'un champ magnétique. Deux configurations indépendantes sont à étudier selon la direction du champ magnétique externe par rapport au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya : champ magnétique parallèle ou perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya.

### Effet d'un champ magnétique parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya

L'effet d'un champ magnétique externe parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est très simple puisque le couplage Zeeman n'est pas modifié par la rotation des spins :

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_{ij} g\mu_B H^z S_{ij}^{z'} \quad (6.23)$$

La dégénérescence du triplet est alors levée par ce champ magnétique et  $S^z$  reste un bon nombre quantique. L'intensité de la transition vers l'état  $S^z = \pm 1$  est encore donnée par (pour le champ magnétique de l'onde polarisé selon  $x$  ou  $y$ ) :

$$I^{\pm 1} = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B \hbar^x)^2 \left( \frac{D_{\perp}}{2J_{\perp}} \right)^2 |\langle \Psi_{q=(0,\pi)}^{\pm 1'} | \sum_{ij} (-1)^j S_{ij}^{y'} | \Psi_0' \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{q=(0,\pi)} \pm g\mu_B H^z) \quad (6.24)$$

L'élément de matrice est égal dans les deux cas. Aussi, les deux triplets  $S^z = \pm 1$  apparaîtront avec la même intensité. Le tableau donné ci-dessus n'est donc pas modifié en présence d'un champ magnétique externe parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya.

### Effet d'un champ magnétique perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya

L'effet d'un champ transverse est plus complexe puisque, dans ce cas, le système n'est plus invariant par rotation autour d'un axe :  $S^z$  n'est plus un bon nombre quantique. D'autre part, dans le langage des nouveaux opérateurs, le couplage n'est plus un couplage Zeeman isotrope et un champ magnétique alterné statique est induit par le champ externe :

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_{ij} g\mu_B H^x \left( \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{x'} + (-1)^j \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) S_{ij}^{y'} \right) \quad (6.25)$$

Ainsi, sous champ magnétique transverse, la maille élémentaire du modèle isotrope (opérateurs  $S'$ ) est doublée selon la direction transverse. Par suite, il existe déjà deux branches dans la zone de Brillouin de l'espace isotrope des spins tournés. En particulier, il existe deux modes à  $q_{\perp} = \pi$ ,  $\Psi_{q=(0,\pi)}^1$  et  $\Psi_{q=(0,\pi)}^2$  d'énergie  $\omega_{q=(0,\pi)}$  et  $\omega_{q=(0,0)}$ . Ces deux modes peuvent être vus dans les expériences d'absorption optique. L'un aura une intensité beaucoup plus faible que l'autre, puisque la brisure de symétrie par translation est faible ( $\propto \theta g\mu_B H^x / J$ ).

Le tableau précédent est donc modifié en ceci que le mode “acoustique” peut apparaître avec une intensité non-nulle bien que beaucoup plus faible que celle du mode “optique”.

Tableau : Effet d'un champ magnétique externe perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\vec{H}_{\perp}$ ) : le mode “acoustique” peut alors être observé avec une intensité beaucoup plus faible que celle du mode “optique”.

Polarisation	Mode “acoustique”	Mode “optique”
$\vec{h}(t) \perp \vec{D}$	$\propto H_{\perp}$ , très faible	$\neq 0$
$\vec{h}(t) \parallel \vec{D}$	0	0

### 6.2.3 Règle de sélection expérimentale et désaccords

- Dans les premiers résultats expérimentaux obtenus par T. Brill *et al.* [49], une transition de l'état fondamental au mode “optique” a été observée, mais aucune transition

vers le mode "acoustique" n'a pu être détectée. Les ondes électromagnétiques utilisées n'étaient pas *polarisées* et les champs électriques et magnétiques avaient des composantes dans le plan  $bc$ , perpendiculaires au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (selon  $c$ ). Le champ magnétique externe était orienté selon  $a$ .

D'après la première ligne du tableau ci-dessus (situation en champ magnétique externe transverse au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya), une transition de l'état fondamental au mode "optique" est effectivement attendue. La transition vers le mode "acoustique" étant prévue très faible (d'ordre supérieur en spin-orbite, donc d'intensité  $\approx 100$  fois plus faible), cela n'est pas en contradiction avec le fait qu'elle n'ait pas été observée.

- Dans le travail de A. Damascelli *et al.* [101], l'étude de l'absorption d'ondes *polarisées* en champ magnétique externe nul a été effectuée. L'absorption était clairement visible dans la configuration ( $h(t) \parallel c, e(t) \parallel b$ ), mais absente pour ( $h(t) \parallel b, e(t) \parallel c$ ) (figure (6.3)).

Ceci est en contradiction avec les règles de sélection données ici. Nous avons vu dans un paragraphe antérieur que, d'après la symétrie du cristal, le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya devait être orienté selon l'axe  $c$ . Or, d'après l'étude présentée ici, lorsque le champ magnétique de l'onde est orienté perpendiculairement au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $h(t) \perp c$ ) une transition de l'état fondamental au mode "optique" est attendue. Or, expérimentalement, une extinction a été observée précisément dans cette configuration ( $\vec{h}(t) \perp c$ ). Ceci suggère que l'absorption observée ne peut provenir que d'un autre mécanisme.

Dans la mesure où il est prédit ici une absorption qui n'est pas observée, une contrainte sur les valeurs des paramètres pourrait être "en théorie" donnée. Il est cependant très difficile de fournir une estimation quantitative des intensités absolues puisque cela nécessite de connaître précisément quelle portion du cristal est illuminée. Il est vrai que l'intensité calculée ici est réduite par deux facteurs : l'un, incontournable, est le rapport de l'anisotropie sur l'échange ; l'autre est le rapport du couplage transverse sur le couplage principal. Ce dernier facteur réducteur qui apparaît au moins à la puissance 2 pourrait expliquer pourquoi l'absorption n'est pas observée dans la configuration attendue.

- De plus, dans ce mécanisme, l'intensité du mode "acoustique" est nulle ou très faible (beaucoup plus faible que celle du mode "optique"). Dans la première expérience réalisée sur ce composé [49], le mode "acoustique" n'a pas été détecté, comme il a été indiqué plus haut. Or, ce mode a été observé récemment dans des expériences de résonance électronique de spins par Nojiri *et al.* qui rapporte le fait que son intensité est légèrement inférieure à celle du mode "optique". Ceci ne peut pas être expliqué par le modèle proposé ici puisque l'estimation de son intensité conduit à un résultat de l'ordre de 100 fois plus faible. Cependant, ce résultat expérimental semble difficilement compatible avec le résultat expérimental de T. Brill *et al.*. Aussi, une clarification des résultats expérimentaux semble nécessaire.

### 6.2.4 Conclusion

Les modèles prenant en compte la différence de tenseurs  $g$  d'un site à l'autre et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, déduits de la structure cristallographique connue, autorisent une transition de l'état fondamental vers le mode "optique", mais ne permettent pas de transition vers le mode "acoustique". L'estimation de l'intensité de cette transition est identique pour les deux modèles :

$$I \sim \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 \left(\frac{J_{\perp}}{J}\right)^2 \quad (6.26)$$

Le rapport du couplage transverse sur le couplage principal intervient en effet dans ces deux mécanismes parce que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est transverse aux chaînes et que le champ magnétique alterne d'une chaîne à l'autre et non pas au sein d'une chaîne.

Seul le mode "optique" est observable dans le cadre de ces deux mécanismes. L'appellation mode "optique" prend alors tout son sens. L'intensité du mode "acoustique" est en effet rigoureusement nulle en champ magnétique nul et d'ordre supérieur en spin-orbite, donc beaucoup plus faible, lorsque le champ magnétique est non-nul. Ceci provient de la symétrie par translation de l'opérateur de la transition. Celui-ci alterne d'une chaîne à l'autre, ce qui entraîne, comme on l'a vu, que seul le triplet en antiphase (mode "optique") d'une chaîne à l'autre peut être observé.

Cependant, la règle de sélection établie ici ( $I = 0$  pour  $h(t) \parallel \vec{D} \parallel c$ ), valable aussi bien pour le champ magnétique alterné que pour l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya n'est pas vérifiée expérimentalement. Bien au contraire, l'absorption n'a été observée que dans cette configuration. Par contre, dans la configuration où théoriquement une absorption est attendue, une extinction a été observée. Le mécanisme proposé ici est donc en parfait désaccord avec ce résultat expérimental. Pour expliquer ce résultat expérimental, il semble donc important de proposer un autre mécanisme dont l'intensité est plus forte que celle qui a été calculée ici. Par ailleurs, cette intensité doit être plus faible que la résolution expérimentale afin de ne pas être en contradiction avec l'extinction observée. Dans la mesure où les intensités absolues sont difficiles à mesurer, ce dernier point est difficilement vérifiable.

En outre, le mode "acoustique" a lui aussi été observé. Ce fait suggère là-encore qu'un autre mécanisme est nécessaire.

L'hypothèse de l'existence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre des spins d'une même chaîne a plusieurs fois été soulevée par différents groupes japonais. L'existence d'une telle interaction permettrait peut-être de résoudre certaines des contradictions qui apparaissent ici. En particulier, l'intensité ne serait alors plus réduite par les corrélations transverses et devrait être beaucoup plus forte. Cependant, la structure cristallographique, telle qu'elle a été récemment vérifiée, ne permet pas, à cause de sa symétrie, l'existence d'une telle interaction. En l'absence de données supplémentaires, il est toujours possible de supposer que cette interaction est à l'origine de l'absorption observée. Aucune règle de

sélection ne peut cependant être proposée puisque la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya associé ne peut être connue.

Dans le chapitre précédent, une anisotropie dans l'échange a été trouvée à partir d'un calcul microscopique. Cette interaction, anisotrope, peut aussi être à l'origine d'une telle transition. D'après le critère de Moriya, elle apparaît au second ordre en spin-orbite et est *a priori* plus faible que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Il faut cependant garder à l'esprit que cette dernière est transverse. Autrement dit, une interaction transverse mais du premier ordre en spin-orbite peut être comparable à une interaction dans la chaîne mais du second ordre en spin-orbite. Ce mécanisme là n'est donc pas à exclure. Cependant, une telle anisotropie doit induire une levée de dégénérescence dans le spectre des excitations : le triplet d'excitations ne doit plus être exactement dégénéré. Naïvement, une levée de dégénérescence de l'ordre de  $\delta J^{zz}$  entre les composantes  $S^z = 0$  et  $S^z = \pm 1$  du triplet est attendue. Pourtant, expérimentalement, aucune levée de dégénérescence n'a été trouvée, tant par diffusion inélastique de neutrons que par des mesures ayant une meilleure résolution en énergie comme les mesures de résonance électronique de spins (ESR, EPR). Dans ce dernier cas, les transitions entre les états  $S^z = 0$  et  $S^z = +1$  et entre les états  $S^z = 0$  et  $S^z = -1$  semblent avoir la même énergie à la résolution de l'expérience près. Une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, du fait de son caractère plan facile, induit un gap qui reste en ordre de grandeur plus faible qu'une anisotropie dans l'échange qui aurait le même ordre de grandeur. Par conséquent, deux interactions d'échange anisotrope ou de Dzyaloshinski-Moriya, comparables en ordre de grandeur, auront des gaps d'ordre de grandeur différent. Cette contrainte expérimentale ( $\Delta \leq R \approx 10\text{GHz}$ ) est donc plus contraignante, d'un point de vue théorique, pour une anisotropie dans l'échange ( $\Delta \approx \delta J^{zz}$ ) que pour une interaction de Dzyaloshinski-Moriya ( $\Delta \approx D^2/J$ ).

D'un point de vue théorique, le calcul de l'effet d'une interaction dans l'échange dont l'axe principal varie d'une chaîne à l'autre est plus difficile, car, dans ce cas,  $S^z$  n'est plus un bon nombre quantique.

## 6.2.5 Compléments

### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée dans les deux directions

Dans ce paragraphe, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse (entre chaînes), dont le vecteur alterne à la fois dans la direction transverse et dans la direction des chaînes, est considérée. Sur la base de la structure cristallographique connue pour  $\text{CuGeO}_3$ , une telle interaction ne peut pas exister. Cependant, il est instructif de calculer de nouveau le hamiltonien transformé pour s'apercevoir que cette transformation ne peut conduire à l'élimination de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans n'importe quel cas. En effet, la rotation qui élimine l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya transverse induit dans ce cas une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la chaîne, dont l'ordre de grandeur est identique à celui qu'aurait une interaction de ce type le long de la chaîne.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1D} + \mathcal{H}_t \quad (6.27)$$

$$\mathcal{H}_{1D} = \sum_{i,j} J(1 + \delta(-1)^{i+j}) \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+1,j} + \alpha \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i+2,j} \quad (6.28)$$

$$\mathcal{H}_t = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}_{i,j} \cdot \vec{S}_{i,j+1} + (-1)^{i+j} D_{\perp} \vec{c} \cdot (\vec{S}_{i,j} \times \vec{S}_{i,j+1}) \quad (6.29)$$

En effectuant de nouveau une rotation des spins, il est possible d'éliminer l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya du hamiltonien transverse. Par contre, dans la mesure où la transformation n'agit pas de la même manière sur tous les spins d'une même chaîne, cette transformation va induire une interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans les chaînes.

$$S'_{ij}{}^{\pm} = e^{i\pm(-1)^{i+j}\theta/2} S_{ij}{}^{\pm} \quad (6.30)$$

$$S'_{ij}{}^z = S_{ij}{}^z \quad (6.31)$$

Dans ce cas, le hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_t(S') = \sum_{i,j} J_{\perp} \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i,j+1} \quad (6.32)$$

$$\mathcal{H}_{1D}(S') = \sum_{i,j} J(1 + \delta(-1)^{i+j}) \left( \vec{S}'_{i,j} \cdot \vec{S}'_{i+1,j} + (-1)^{i+j} \frac{D_{\perp}}{J_{\perp}} (\vec{S}'_{i,j} \times \vec{S}'_{i+1,j}) \right) \quad (6.33)$$

### Interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la chaîne

Considérons le modèle d'une chaîne de Heisenberg alternée avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya constante le long de la chaîne.

$$\mathcal{H} = \sum_i (1 + (-1)^i \delta) \left( J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) \quad (6.34)$$

Une rotation des spins de la chaîne d'un angle  $\kappa_0 R_i$  pour le spin  $i$  peut être effectuée (passage dans un référentiel tournant). Les nouveaux opérateurs sont alors définis par :

$$S'_i{}^{\pm} = e^{i\pm\kappa_0 R_i} S_i{}^{\pm} \quad (6.35)$$

$$S'_i{}^z = S_i{}^z \quad (6.36)$$

où  $\tan \kappa_0 = D/J$ , ce qui conduit là encore à un hamiltonien de Heisenberg alterné, isotrope au premier ordre.

$$\mathcal{H} = \sum_i J(1 + (-1)^i \delta) \vec{S}'_i \cdot \vec{S}'_{i+1} \quad (6.37)$$

Notons que dans ce cas la périodicité du modèle n'a pas changé, et les deux zones de Brillouin sont identiques. Par contre, la valeur des fonctions de corrélation dans le plan

perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est déplacée de  $\kappa_0$  dans la zone de Brillouin. L'élément de matrice qui intervient dans l'intensité de l'absorption s'écrit en fonction des nouveaux spins :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B h^x)^2 |\langle \Psi'_{q=\pm\kappa_0} | \sum_i e^{i\kappa_0 R_i} S_i^{+'} + e^{-i\kappa_0 R_i} S_i^{-'} | \Psi'_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{q=\pm\kappa_0}) \quad (6.38)$$

Cette expression met en jeu le même élément de matrice qui intervient dans la section efficace de diffusion inélastique de neutrons. Pour la résonance de spins, l'élément de matrice apparaît habituellement à  $q = 0$  ; il est ici déplacé à  $q = \kappa_0$  pour le modèle écrit en termes des opérateurs de spins tournés, qui ne sont pas les opérateurs "physiques". L'intensité ESR en présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme se réduit donc au calcul de la section efficace de la diffusion inélastique des neutrons du modèle isotrope pour  $q = \kappa_0$ . Dans l'approximation de dimérisation forte, la section efficace de la diffusion inélastique de neutrons est dominée en première approximation par le facteur de forme du singulet  $\sin^2(q/2)$ . Ainsi, dans la mesure où  $\kappa_0$  est petit, la probabilité des transition ESR devient (avec  $\kappa_0 = D/J$  et  $\omega_{q=\pm\kappa_0} = \omega_{q=0} + O(\kappa_0^2)$ ) :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B h^x)^2 \left( \frac{D}{2J} \right)^2 \delta(\omega - \omega_{q=0}) \quad (6.39)$$

L'approximation de Bogoliubov (voir chapitre d'introduction) permet de corriger quelque peu l'estimation de l'intensité dans la limite de faible dimérisation :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (g\mu_B h^x)^2 \left( \frac{D}{2J} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \delta(\omega - \omega_{q=0}) \quad (6.40)$$

L'intensité ESR est donc augmentée par la faible dimérisation, mais le gap tend par contre à s'annuler.

### 6.3 Transition dipolaire électrique

Les transitions dipolaires électriques sont habituellement invoquées pour expliquer la création de phonons optiques par absorption d'un photon, car le champ électrique de l'onde est directement couplé aux positions atomiques. En revanche, il n'est pas directement couplé aux degrés de liberté magnétiques. Cependant, une transition entre états magnétiques induite par le champ électrique n'est pas interdite dès lors qu'il existe un couplage entre les positions atomiques et les degrés de liberté magnétiques. Cette explication concurrente des transitions dipolaires magnétiques (dans le sens où l'un ou l'autre des deux mécanismes est *a priori* possible) est introduite ici en vue d'expliquer les résultats d'ESR-absorption infrarouge de  $\text{CuGeO}_3$ . Dans le paragraphe précédent, nous avons en effet montré que les anisotropies du premier ordre en couplage spin-orbite ne donnait pas de transition dipolaire magnétique du fait des symétries du problème.

La probabilité d’une transition dipolaire électrique entre l’état fondamental  $\Psi_0$  et un état excité  $\Psi_f$  est donnée à température nulle par :

$$|\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (6.41)$$

Pour un système isotrope dans l’espace des spins, les deux règles de sélection sont  $\Delta S = 0$  et  $\Delta S^z = 0$ . Rien n’interdit donc les transitions entre états singulets de spins, à condition d’avoir un couplage spins-phonons. En revanche, une transition entre un état singulet et un état triplet est, tout comme dans les transitions dipolaires magnétiques, interdite par cette règle de sélection. Des anisotropies de spins provenant du couplage spin-orbite doivent alors être introduites.

L’élément de matrice ci-dessus est calculé en intégrant sur les phonons par un calcul perturbatif au premier ordre. L’élément de matrice magnétique effectif obtenu est ensuite calculé pour  $\text{CuGeO}_3$  et le résultat est comparé de nouveau aux résultats expérimentaux présentés au début de ce chapitre.

### 6.3.1 Théorie des transitions dipolaires électriques entre états magnétiques

Nous effectuons le calcul de Fleury-Loudon en introduisant le couplage spin-phonon général suivant qui prend en compte en plus la correction anisotrope provenant du couplage spin-orbite (interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée). Le calcul est absolument identique au calcul de l’élément de matrice (5.63) qui intervenait à la fois dans la section efficace non spin-flip de diffusion inélastique des neutrons et dans l’effet de polarisation (chapitre précédent).

$$W = \sum_{id} g_d^\alpha u_{id}^\alpha \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} u_{id}^\alpha (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\beta \quad (6.42)$$

Le calcul en perturbation au premier ordre des états non-dégénérés (il existe un gap séparant l’état excité du fondamental et les phonons sont supposés avoir des énergies différentes des états magnétiques) donne l’élément de matrice écrit ci-dessus (6.41) :

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle = \sum_n \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_0^{(0)} \rangle}{\omega_0 - \omega_n} + \dots \quad (6.43)$$

$$+ \sum_n \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{\omega_f - \omega_n} \quad (6.44)$$

Les indices (0) repèrent les états à l’ordre 0 qui sont des produits tensoriels d’états de spins et de phonons. En intégrant complètement sur les phonons par un calcul similaire à celui effectué dans le chapitre précédent :



$$\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle = \sum_s \frac{\Omega_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E})}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \langle \Psi_f^{(0)} | \sum_i g_s \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (6.45)$$

où  $\vec{D}_s = \sum_d q_d \vec{\lambda}_{dsq=0}$  est l'amplitude du dipôle électrique instantané de la maille élémentaire en présence d'un mode de phonon  $s$  d'énergie  $\Omega_c = \Omega_{s\kappa=0}$ . L'état magnétique a l'énergie notée  $\omega_f$ .  $g_s = \sum_d g_d^\alpha \lambda_{ds}^\alpha$  est l'amplitude de la variation de l'énergie d'échange magnétique sous l'effet des distorsions atomiques dues au phonon  $s$ . De même,  $d_s^\alpha = \sum_d d_d^{\alpha\beta} \lambda_{ds}^\beta$  est l'amplitude du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya instantané sous l'effet du phonon  $s$ .

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_f^{(0)} | \sum_i \gamma(\omega_f) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta}(\omega_f) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (6.46)$$

Avec

$$\gamma(\omega_f) = \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} g_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \quad (6.47)$$

$$\vec{\delta}(\omega_f) = \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \vec{d}_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \quad (6.48)$$

En conclusion, la transition optique entre deux états magnétiques assistée par les phonons conduit à l'évaluation des éléments de matrice suivants (qui mettent en jeu uniquement les états de spins) :

$$I(\omega) = \sum_f |\langle \Psi_f | \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_f) \quad (6.49)$$

Le premier terme  $\gamma \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  est connu comme l'opérateur Raman. Le second terme est la correction du premier ordre en spin-orbite. Ce dernier possède une symétrie très différente du fait de son axe privilégié donné par  $\vec{\delta}$ , qui provient de l'anisotropie du cristal via le couplage spin-orbite. Notons que cet opérateur magnétique effectif est absolument identique dans sa forme à l'opérateur  $W_\kappa$  trouvé dans le chapitre précédent dans la section efficace non spin-flip de la diffusion inélastique des neutrons. Les coefficients  $\gamma$  et  $\vec{\delta}$  diffèrent néanmoins, car les opérateurs de base agissant sur les variables atomiques sont différents. A cause de la grande longueur d'ondes de la lumière, la transition a lieu ici à  $\kappa \sim 0$ . Rappelons cependant les règles de sélection.

Le premier terme est un opérateur singulet et la transition a nécessairement lieu à  $\Delta S_{tot} = 0$  où  $\Delta S_{tot}$  est la différence de nombre quantique de spin total entre l'état initial et l'état final. Seules des transitions entre états singulets peuvent de ce fait être induites par ce terme. C'est le résultat usuel des spectres optiques. Evidemment, si des anisotropies de spins existent,  $S_{tot}$  n'est plus conservé et des transitions entre des états apparemment singulet et triplet (à la précision de l'expérience près) peuvent avoir lieu.

Le second terme, en revanche, ne possède pas la symétrie par rotation et des transitions entre états de  $S$  différents sont autorisées. En particulier, une transition entre un état fondamental singulet et un état excité triplet peut avoir lieu. Si on appelle  $z$  la direction de  $\vec{\delta}$ , alors l'opérateur  $\sum_i \vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}$  ne peut pas changer le nombre quantique  $S^z$  et la transition a forcément lieu à  $\Delta S^z = 0$ . Un champ magnétique dans la même direction ne modifie pas la transition. Un champ magnétique dans une direction quelconque implique alors que  $S^z$  n'est plus un bon nombre quantique.

Les règles de sélection sont les suivantes :

- (i)  $(\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \neq 0$  : le phonon  $s$  doit créer des distorsions de la maille élémentaire qui génèrent instantanément un moment dipolaire électrique  $D_s$  satisfaisant cette condition. Dit autrement, le phonon virtuel  $s$  doit être optiquement actif.
- (ii)
  - $g_s \neq 0$  : les distorsions créées par le phonon  $s$  doivent moduler l'échange magnétique entre les spins. La transition à  $\Delta S_{tot} = 0$  est autorisée.
  - $\vec{d}_s \neq 0$  : les distorsions créées par le phonon  $s$  doivent briser instantanément la symétrie par centre d'inversion au milieu du lien qui sépare les spins voisins de telle sorte qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée, caractérisée par le vecteur  $\vec{d}_s$ , puisse être générée. La transition entre états de différents  $S_{tot}$  est autorisée.

Pour exprimer l'intensité de l'absorption en fonction de la fréquence  $\omega$  en termes de fonctions de corrélations, il suffit de sommer la probabilité de transition sur tous les états finaux possibles :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle W(t)W(0) \rangle \quad (6.50)$$

$$W = \sum_i \gamma(\omega) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta}(\omega) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (6.51)$$

### Termes croisés

Dans le calcul de la probabilité de transition, il est apparu des termes d'interférence entre les processus dipolaires magnétiques et dipolaires électriques :

$$H^\alpha E^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle M^\alpha(t) D^\beta(0) \rangle + \dots \quad (6.52)$$

$$+ E^\alpha H^\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle D^\alpha(t) M^\beta(0) \rangle \quad (6.53)$$

En introduisant en perturbation le couplage spins-phonons écrit ci-dessus, ces termes peuvent se récrire en termes des fonctions de corrélation du modèle purement magnétique :

$$\vec{H} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \left( \langle \vec{M}(t)W(0) \rangle + \langle W(t)\vec{M}(0) \rangle \right) \quad (6.54)$$

Avec

$$\vec{M} = \sum_i \vec{S}_i \quad (6.55)$$

$$W = \sum_i \gamma(\omega) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta}(\omega) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (6.56)$$

Les conséquences de ces termes croisés ne seront pas discutées ici car leur intensité  $\propto EH$  doit être comprise entre l'intensité des transitions purement électrique  $\propto E^2$  et purement magnétique  $\propto H^2$ . Ce ne peut être *a priori* l'intensité la plus forte.

### 6.3.2 Application à CuGeO<sub>3</sub>

Nous partons du résultat précédent qui donne l'élément de matrice pour la transition entre deux états magnétiques via un état de phonon virtuel.

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_f^{(0)} | \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0^{(0)} \rangle \quad (6.57)$$

Avec

$$\gamma = \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} g_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \quad (6.58)$$

$$\vec{\delta} = \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \vec{d}_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \quad (6.59)$$

Les états intervenant dans l'élément de matrice de gauche sont les états du problème complet, en présence de couplage spins-phonons, tandis que ceux de droite sont les états à l'ordre zéro, purement magnétiques. Les deux opérateurs magnétiques qui interviennent ont des symétries différentes :  $\sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  a la symétrie par rotation totale et ne peut pas changer le nombre quantique  $S_{tot}$  ; par contre,  $\sum_i \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})$  n'a pas la symétrie par rotation totale et peut changer par conséquent  $S_{tot}$ . Cela nous conduit à distinguer deux cas : soit le hamiltonien magnétique possède la symétrie par rotation totale, auquel cas  $S_{tot}$  est un bon nombre quantique et les transitions induites par le premier opérateur satisfont forcément  $\Delta S_{tot} = 0$  (transitions Raman) alors que les transitions induites par le second n'interdisent pas une transition à  $\Delta S_{tot} = 1$  ; soit le hamiltonien magnétique ne possède pas la symétrie par rotation.

Dans ce chapitre, nous cherchons à expliquer l'existence de transitions de l'état fondamental de CuGeO<sub>3</sub> au premier état excité triplet. Dans un premier temps, nous supposons que le hamiltonien magnétique possède la symétrie par rotation totale. Seul le second terme de l'élément de matrice ci-dessus est alors à considérer. Nous oublions dans la suite les indices (0), les états sont néanmoins les états calculés à l'ordre 0 en couplage spins-phonons.

$$\langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_{q=0}^0 | \sum_i \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle \quad (6.60)$$

Appelons  $z$  la direction du vecteur  $\vec{\delta}$  et prenons pour état fondamental approché le produit de singulets sur les liens forts.

$$\langle \Psi_{q=0}^0 | \sum_i \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2} \delta^z \quad (6.61)$$

Par conséquent, la probabilité de transition à l'énergie du mode triplet est donnée par :

$$| \langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle |^2 = \left[ \frac{1}{2} \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \vec{d}_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \right]^2 \quad (6.62)$$

Supposons qu'un seul mode de phonon  $s$  participe principalement à la somme. Nous savons par ailleurs que ce phonon apparaît dans le spectre d'absorption complet à l'énergie  $\Omega_{s\kappa=0}$  avec une intensité  $I_{\text{phonon } s} = (\vec{D}_s \cdot \vec{E})^2$  (équation (7.61)). Pour la transition qui nous intéresse ici, il vient donc :

$$I_e = \left[ \frac{1}{2} \frac{\Omega_s \vec{d}_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \right]^2 I_{\text{phonon } s} \quad (6.63)$$

En notant  $E$  l'ordre de grandeur de l'amplitude de la variation de l'énergie d'échange magnétique sous l'effet des phonons et d'après l'estimation de Moriya  $d_s \sim (\frac{\Delta g}{g})E$ , l'ordre de grandeur de l'intensité de la transition optique peut se récrire :

$$I_e \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \left[ \frac{\Omega_s E}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \right]^2 I_{\text{phonon } s} \quad (6.64)$$

En se rappelant que le premier terme  $\gamma$  (équation (6.62)) autorise une transition vers un état singulet, avec une intensité donnée par  $\left[ \frac{\Omega_s E}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \right]^2 I_{\text{phonon } s}$ , il vient que l'ordre de grandeur de la transition vers un état triplet est donnée par :

$$I_e^{\text{triplet}} \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 I_e^{\text{singulet}} \quad (6.65)$$

Nous supposons maintenant que la symétrie par rotation totale du hamiltonien magnétique est brisée par une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins des chaînes. Le premier terme de l'élément de matrice général (6.62) est alors non-nul. Le calcul est identique au précédent et le résultat est :

$$| \langle \Psi_f | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle |^2_D = \left[ \frac{D}{2J} \sum_s \frac{\Omega_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} g_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E}) \right]^2 \quad (6.66)$$

L'estimation (??) reste valable, mais la règle de sélection (ii) n'est plus nécessaire. Elle est à remplacer par la nécessaire existence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya statique entre les spins.

### Effet d'un champ magnétique

Sous champ magnétique, la dégénérescence du triplet  $\Psi_\kappa$  est levée. Lorsque  $\vec{H} \parallel \vec{\delta}$  (ou  $\vec{D}$ )  $\parallel z$ ,  $S^z$  est toujours un bon nombre quantique et la transition a lieu à  $\Delta S^z = 0$  : seul le mode  $S^z = 0$  du triplet peut être observé et son intensité ne dépend pas de la norme du champ magnétique externe. Par contre, lorsque  $\vec{H} \perp \vec{\delta}$ ,  $S^z$  n'est plus un bon nombre quantique et les nouveaux états propres du problème magnétique s'écrivent :

$$\Psi^{\pm'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi^0 \pm \left( \frac{H_\perp}{2 |H_\perp|} \Psi^{+1} + \frac{H_\perp^*}{2 |H_\perp|} \Psi^{-1} \right) \quad (6.67)$$

$$\Psi^{0'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{H_\perp^*}{|H_\perp|} \Psi^{-1} - \frac{H_\perp}{|H_\perp|} \Psi^{+1} \right) \quad (6.68)$$

La transition a donc lieu dans ce cas vers les états  $\Psi^{\pm'}$  de nombre quantique  $S^\perp = \pm 1$  et la branche centrale n'a pas d'intensité. Les intensités de ces modes sont égales et ne dépendent pas de la norme du champ magnétique.

### Comparaison avec les résultats expérimentaux sur $\text{CuGeO}_3$

Les phonons optiquement actifs qui vérifient la règle de sélection (i) ont été étudiés par Popov *et al.* [119]. Les distorsions de la maille élémentaire dues à ces phonons ont été calculées [119, 96] et sont données sur la figure (6.7). Seuls les phonons de basse énergie nous intéressent directement, car les autres donnent une intensité beaucoup plus faible à cause du dénominateur d'énergie. Remarquons que les moments dipolaires  $D_s$  peuvent être aussi calculés à partir des vecteurs propres.

Pour  $\text{CuGeO}_3$ , nous prenons  $D = 0$ , seul le terme impliquant l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée est à considérer. La règle de sélection (ii) est plus délicate à étudier. Considérons les modes polarisés selon  $a$  et  $b$ . Les deux phonons de plus basse énergie créent une distorsion du plan  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  : les atomes de cuivre et d'oxygènes ne sont plus dans le même plan. Sur la figure (5.4, p.158), nous avons considéré quelques distorsions possibles et les vecteurs de Dzyaloshinski-Moriya associés. La distorsion créée par ces deux modes de phonons correspond à la figure du milieu. Un vecteur de Dzyaloshinski-Moriya instantané  $\vec{d}_s$  est alors généré selon l'axe  $y$  (cet axe est en réalité tourné par rapport aux axes cristallographiques). Par suite, dans la configuration  $\vec{E} \parallel a, b$ , la règle de sélection (ii) est satisfaite et la transition est attendue. Considérons maintenant les modes polarisés selon  $c$  obtenus lorsque  $\vec{E} \parallel c$ . Il existe trois modes de phonons avec cette polarisation et ils sont représentés au milieu de la figure (6.7). Excepté le dernier mode de très haute énergie, les déplacements des atomes se font selon l'axe  $c$ , comme prévu dans cette configuration. Or, un amas  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  distordu de cette façon (figure (5.4), p.158), possède les deux symétries

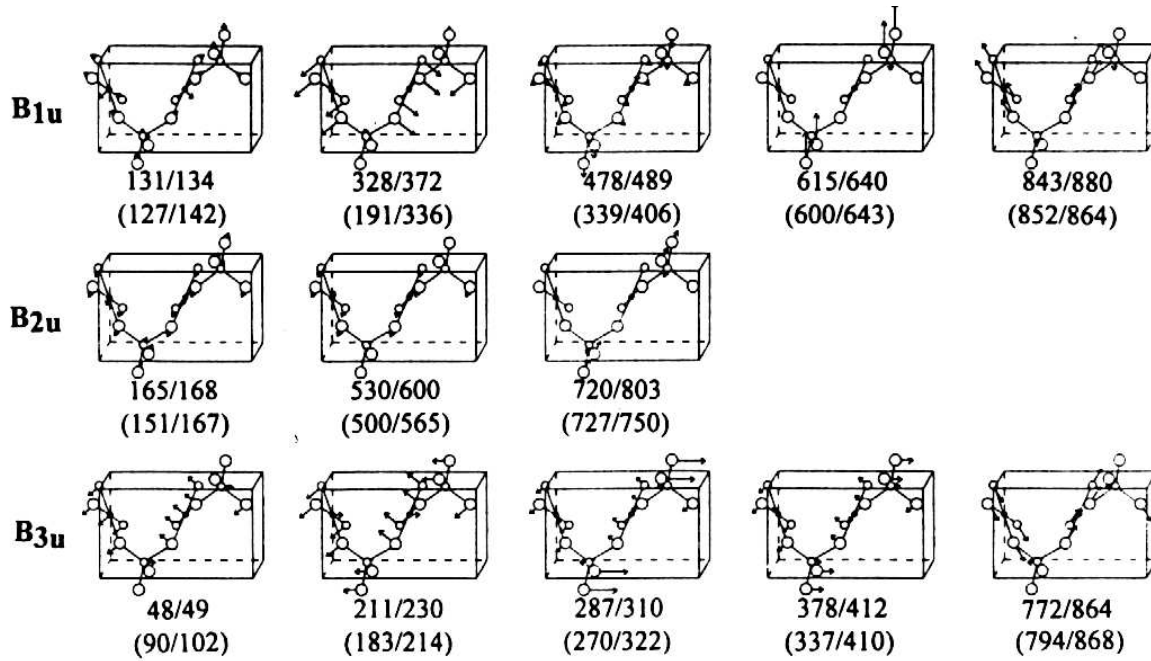


FIG. 6.7 – Modes de phonons à  $q = 0$  optiquement actifs ( $\vec{D}_s \neq 0$ ). Cinq modes du haut :  $\vec{D}_s \parallel a$ ; cinq modes du bas :  $\vec{D}_s \parallel b$ ; trois modes du milieu :  $\vec{D}_s \parallel c$ . Les énergies de chaque mode sont aussi notées en  $\text{cm}^{-1}$ ; d'après [119].

suivantes : plan miroir contenant tous les atomes et plan miroir contenant le lien Cu – Cu et perpendiculaire à ce dernier. Selon les règles de symétrie énoncées par Moriya, le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est alors nul :  $\vec{d}_s = 0$ . L'intensité de l'absorption dans la configuration  $\vec{E} \parallel c$  est par conséquent nulle.

Ces résultats sont en accord avec les expériences de Damascelli *et al.* dans lesquelles une transition a été observée dans la configuration  $\vec{E} \parallel b$  et une extinction pour  $\vec{E} \parallel c$ .

## 6.4 Comparaison des intensités des transitions dipolaires magnétiques et dipolaires électriques

Dans cette partie, on compare pour un même modèle les intensités dipolaires magnétiques et dipolaires électriques d'un mode triplet. Le modèle est celui d'une chaîne alternée à laquelle on ajoute une interaction de Dzyaloshinski-Moriya et un couplage spin-phonon isotrope. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya permet d'avoir une transition dipolaire magnétique (équation (6.40)) et le couplage spins-phonons une transition dipolaire électrique.

$$I_M^{triplet} = |\langle \Psi_{q=0} | \sum_i g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S}_i | \Psi_0 \rangle|^2 \sim (g\mu_B H)^2 \left( \frac{D}{J} \right)^2 \quad (6.69)$$

$$I_E^{triplet} = |\langle \Psi_{q=0} | \sum_{id} q_d \vec{u}_{id} \cdot \vec{E} | \Psi_0 \rangle|^2 \sim \sum_s (\vec{D}_s \cdot \vec{E})^2 \left( \frac{\Omega_s g_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \right)^2 \left( \frac{D}{J} \right)^2 \quad (6.70)$$

Pour le calcul d'ordre de grandeur suivant, un seul mode de phonon  $s$  est pris en compte. Le rapport de ces deux intensités est donc de l'ordre de :

$$\frac{I_E^{triplet}}{I_M^{triplet}} \sim \left( \frac{\vec{D}_s \cdot \vec{E}}{g\mu_B H} \right)^2 \left( \frac{\Omega_s g_s}{\omega_f^2 - \Omega_s^2} \right)^2 \sim \frac{I_E^{singulet}}{I_M^{singulet}} \quad (6.71)$$

Or  $E = cH$  où  $c$  est la vitesse de la lumière et le moment dipolaire électrique est donné en ordre de grandeur par  $D \sim e\lambda$  où  $\lambda \sim \sqrt{\frac{\hbar^2}{M\Omega}}$  est un déplacement atomique typique et  $e$  la charge de l'ion.

$$\frac{I_E}{I_M} \sim \left( \frac{ec\lambda}{g\mu_B} \right)^2 \left( \frac{\Omega g}{\omega_f^2 - \Omega^2} \right)^2 \quad (6.72)$$

avec les valeurs  $M_{Cu} = 63\text{g/mol}$  (ce qui donne  $M_{at} \sim 10^{-25}\text{kg}$ ),  $\Omega = 10\text{meV}$ , on trouve  $\lambda \sim 0.1\text{\AA}$ . D'autre part,  $g\mu_B = 120\mu\text{eV/T}$ , on prend pour l'énergie du mode magnétique  $\omega = 5\text{meV}$  et pour le couplage spins-phonons  $g = 2\text{meV}$ . Avec ces valeurs, on trouve :

$$\frac{I_E}{I_M} \sim 40 \quad (6.73)$$

Prenons néanmoins cette estimation avec réserve dans la mesure où toutes les grandeurs apparaissent à des puissances élevées. Une petite erreur sur les paramètres peut être très

amplifiée. Elle suggère néanmoins qu’il n’est pas possible d’oublier les transitions dipolaires électriques, contrairement à l’hypothèse couramment faite.

Expérimentalement, il est cependant possible de savoir si une transition est dipolaire électrique ou dipolaire magnétique en utilisant des ondes polarisées. En s’accordant sur la fréquence de la transition, il est possible d’étudier les variations de son intensité en tournant le cristal autour de l’axe du champ électrique par exemple. Si l’intensité varie, alors la transition est forcément dipolaire magnétique car le solide subit le même champ électrique. En répétant la même opération en tournant autour de champ magnétique de l’onde, on peut conclure de même, si l’intensité varie, que la transition est dipolaire électrique. Cela donne un moyen de différencier les deux effets. Notons que, malheureusement, l’utilisation de cavités résonantes dans lesquelles il existe des zones où le champ électrique (resp. magnétique) est fort (resp. faible) n’est pas vraiment possible à cause de la longueur d’onde.

### Résumé des résultats de ce chapitre

Nous avons reconsidéré l’interprétation de la transition optique observée dans  $\text{CuGeO}_3$  au regard des résultats plus récents. L’idée de G.Uhrig de transition dipolaire magnétique due à une différence de tenseurs  $g$  d’un site à l’autre est infirmée par les résultats de Damascelli *et al.* d’absorption d’ondes polarisées. Nous avons montré, sur la base d’arguments de symétrie, que l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya ne pouvait pas expliquer non plus l’absorption observée. Nous avons généralisé la théorie de Fleury-Loudon des transitions optiques dipolaires électriques en ajoutant le couplage spin-orbite (qui génère une interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée), et en étudiant les processus avec un phonon virtuel (en suivant Lorenzana et Sawatzky, dont le calcul est sans spin-orbite). Nous avons montré qu’un tel mécanisme autorise des transitions directes entre un état quasi-S=0 et un état quasi-S=1 et prédit une règle de sélection en accord avec celle observée expérimentalement.



# Chapitre 7

## Anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya dans le composé frustré $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

### 7.1 Frustration dans $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , synthétisé pour la première fois en 1991 [120], est l'objet depuis l'an dernier d'une multitude d'études à la fois expérimentales et théoriques. Si un tel engouement est apparu pour ce composé, c'est que celui-ci se présente comme un composé modèle de basse dimension avec une structure cristallographique relativement simple et dont la parenté avec les supraconducteurs à haute température critique est flagrante : il est lui aussi isolant de Mott, formé de plans de cuivres  $\text{CuBO}_3$ . Cela laisse présager de futures recherches de phases supraconductrices sous l'effet du dopage. Contrairement aux isolants de Mott bidimensionnels comme  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  par exemple,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ne présente pas de phase magnétique ordonnée à basse température. Cette propriété semble à ce jour plutôt exceptionnelle pour un composé bidimensionnel, et parmi cette famille de composés, seul un autre composé,  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [121], ne présente pas non plus de phase ordonnée. Très récemment, un gap de spins a été observé dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [122], conduisant à interpréter le magnétisme de ce composé comme un "liquide de spins". L'existence de cette phase semble expliquée par la frustration des interactions magnétiques due à la structure cristallographique très particulière. Cette propriété fait donc de  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  un des premiers exemples d'isolant de Mott bidimensionnel frustré.

Du fait de l'absence d'ordre magnétique, l'enjeu est de comprendre précisément les propriétés magnétiques (état fondamental, spectre des excitations, comportement sous champ magnétique) et l'influence de la frustration. De nombreuses expériences étudient maintenant les phases sous fort champ magnétique où des plateaux d'aimantation sont apparus [122, 123].

Expérimentalement, le gap dans le spectre des excitations de spins séparant le fondamental singulet du premier état excité triplet a été identifié par différentes techniques. En particulier, la susceptibilité magnétique s'annule à basse température, comportement caractéristique de l'existence d'un gap (voir figure (7.2)). L'extraction de sa valeur à par-

tir des mesures de susceptibilité nécessite néanmoins un modèle précis et il a été obtenu initialement par une autre technique. Initialement, en effet, des mesures du temps de relaxation spin-réseau par résonance magnétique nucléaire ont permis de mettre en évidence un comportement de type “activé” correspondant à un gap de l’ordre de 30K [122]. Cette valeur a ensuite été confirmée par des études de résonance électronique de spins [124] et par diffusion inélastique de neutrons [125].

Le composé a une maille élémentaire tétragonale et est formé de plans  $\text{CuBO}_3$  séparés par des plans de Sr (voir figure (7.1) de droite). Le cuivre a une valence  $2^+$ , ce qui correspond à une configuration  $d^9$  de l’ion. Il en résulte que chaque atome de cuivre possède un trou qui porte un spin  $S = 1/2$ . Le système est ainsi demi-rempli et donc de type isolant de Mott.

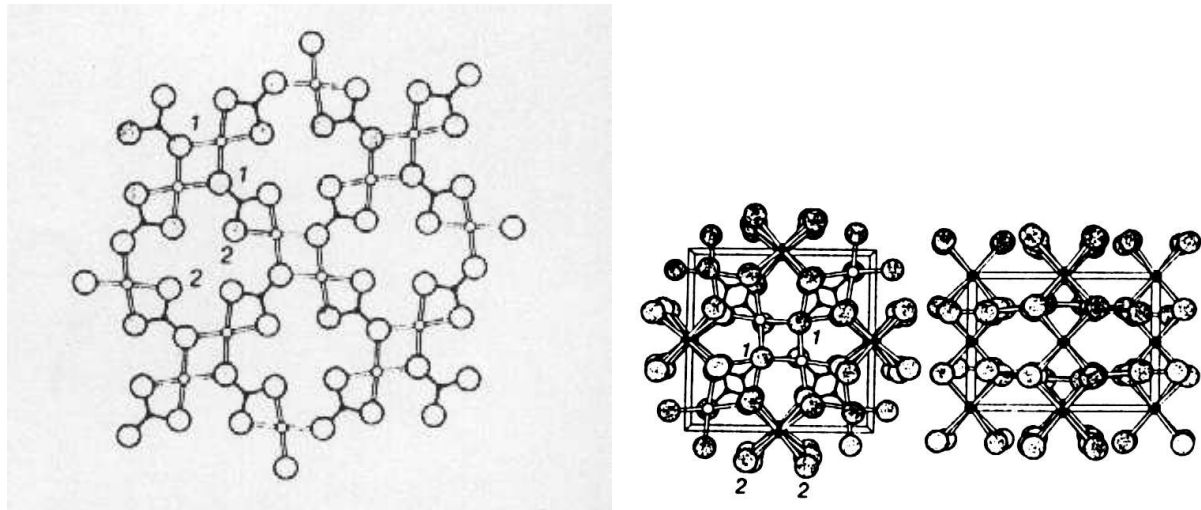


FIG. 7.1 – Structure cristallographique de  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , d’après [120]. Deux figures de gauche : représentations des plans (ab). Les atomes de cuivre sont représentés par les petits disques. Figure de droite : empilement des plans séparés par les atomes de Sr en noir.

A partir de la position des atomes, il est possible de proposer un modèle de spins en interaction, nécessaire pour analyser les différentes données en détail. Sur la représentation de la structure cristallographique (figure (7.1)), il apparaît nettement que chaque atome de cuivre (qui porte le spin) a un unique atome de cuivre comme voisin le plus proche. Ces deux atomes sont liés par deux liens symétriques  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ . Les deux liens permettent un super-échange qui se traduit par une interaction effective de type Heisenberg antiferromagnétique entre les deux spins.

Le dimère formé par ces deux spins est séparé des quatre dimères voisins (identiques mais tournés d’un angle de 90 degrés) par un triangle de  $\text{BO}_3$ . Le super-échange entre dimères voisins se fait par l’intermédiaire de ces plaquettes et génère là encore une interaction de type Heisenberg. Cependant, le lien  $\text{Cu}-\text{Cu}$  entre des dimères différents ne

possède pas de centre d'inversion. Par suite, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya est aussi générée par les processus de super-échange. Nous verrons que cette interaction permet d'expliquer en détail la *structure fine* de l'état triplet de basse énergie.

La nature frustrée de l'interaction d'échange entre dimères apparaît clairement. En effet, du fait de la géométrie triangulaire et de l'existence d'un plan miroir perpendiculaire au dimère et passant par le milieu de celui-ci, les deux cuivres d'un même dimère sont reliés par les mêmes chemins de super-échange à un cuivre appartenant à un dimère voisin. Il en résulte que l'interaction effective entre spins est identique pour les deux spins appartenant à un même dimère :  $W = J'(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{S}_3$ . Classiquement, l'interaction  $W$  est dite frustrée parce que les interactions entre dimères et entre les spins d'un même dimère ne peuvent être simultanément satisfaites en terme de gain d'énergie. Un anti-alignement des deux spins 1 et 2 ( $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{0}$ ) entraînerait en effet un gain d'énergie dû à l'interaction antiferromagnétique entre les spins 1 et 2, mais le spin 3 pourrait choisir indifféremment l'état  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

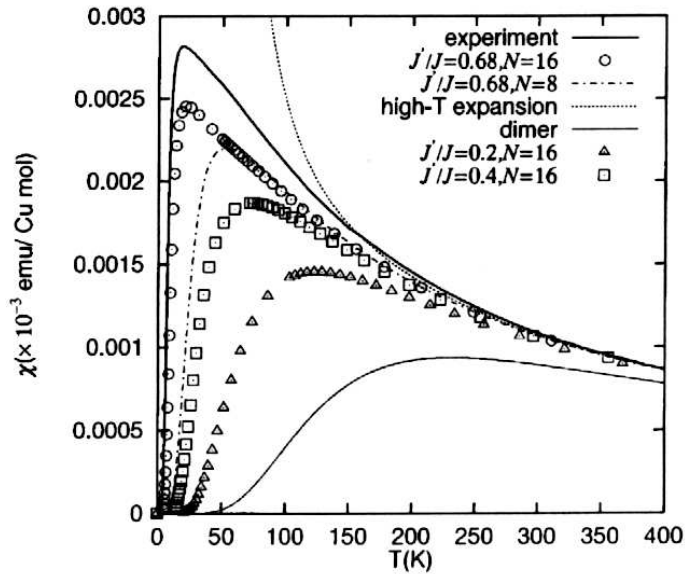


FIG. 7.2 – Susceptibilité magnétique en fonction de la température (ligne continue du haut), d'après [122], et calcul théorique de la susceptibilité de petits amas (points), d'après [126].

Miyahara et Ueda ont proposé un hamiltonien fondé sur ces considérations. Il s'écrit donc, en rassemblant les interactions entre les spins d'un même dimère (nn) et entre les dimères (nnn) (voir figure (7.3) pour le réseau) [126] :

$$\mathcal{H} = J \sum_{nn} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J' \sum_{nnn} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (7.1)$$

Etudié pour la première fois par Shastry et Sutherland, ce hamiltonien admet pour état fondamental exact le produit de singulets  $s_{i,i+1}$  sur chaque dimère pour toute une plage de valeurs de  $J'$  [127] :

$$\Psi_0 = \prod_i |s_{i,i+1}\rangle \quad (7.2)$$

$$|s_{i,i+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_i \downarrow_{i+1}\rangle - |\downarrow_i \uparrow_{i+1}\rangle) \quad (7.3)$$

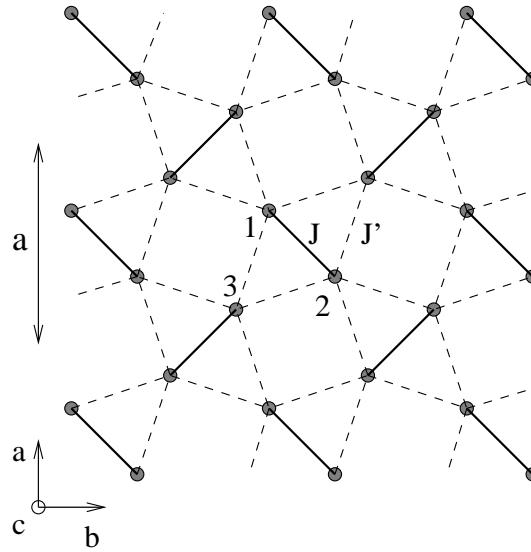


FIG. 7.3 – Modèle 2D de spins en interaction.

Il est effectivement facile de constater que cet état est un état propre du hamiltonien puisque (voir figure (7.3) pour les notations) :

$$\vec{S}_3 \cdot (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) |s_{12}\rangle = 0 \quad (7.4)$$

$$\left( J' \sum_{nnn} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right) \Psi_0 = 0 \quad (7.5)$$

L'énergie de cet état propre est alors l'énergie de  $N$  singulets de deux spins, soit  $E_0/N = -3J/4$ . Ce hamiltonien est pour cela considéré comme l'équivalent bidimensionnel de la chaîne de spins frustrés de Majumdar-Gosh [117],

$$\mathcal{H} = J \sum_i \left( \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \frac{1}{2} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+2} \right) \quad (7.6)$$

pour laquelle le fondamental est aussi un produit exact de singulet du fait du rapport 2 entre l'interaction entre plus proches voisins et seconds voisins. Le modèle de Shastry et Sutherland, par contre, admet ce fondamental exact pour toute une plage de paramètres.

Revenant à ce modèle bidimensionnel, pour  $J' = 0$ , le système est un ensemble de dimères découplés et le produit de singulets est, outre un état propre, l'état fondamental

du système. Les premiers états excités sont les états triplet localisés sur les dimères, dont l'énergie est séparée de celle de l'état fondamental par un gap d'énergie  $J$ . En branchant l'interaction  $J'$ , on couple les dimères, mais, d'après l'argument exact ci-dessus, l'état  $\Psi_0$  reste un état propre d'énergie constante. Par contre, l'état triplet localisé n'est plus un état propre exact et son énergie est modifiée par l'interaction. De ce fait, en augmentant  $J'$ , l'état  $\Psi_0$  reste l'état fondamental tant que l'interaction ne dépasse pas une valeur critique. Shastry et Sutherland ont donné un argument variationnel permettant de donner une borne inférieure de la valeur de l'interaction  $J'$  au delà de laquelle l'état fondamental n'est plus le produit de singulets. D'après leur argument, la borne inférieure est  $(J'/J)_c^{inf} = 0.5$ . On est donc certain que le fondamental du modèle est un produit de singulets tant que  $J'/J \leq 0.5$ .

Dans la limite où  $J' \gg J$  par contre, le modèle se réduit à un modèle de spins sur un réseau carré bidimensionnel dont le résultat est connu : le système est antiferromagnétique, ordonné à longue distance.

Ainsi, il doit exister au moins une transition entre ces deux phases lorsqu'on varie les paramètres : phase de liquide de spins pour un faible couplage et phase antiferromagnétique pour un couplage fort. S.Miyahara et K.Ueda ont estimé numériquement le point de transition par un calcul de diagonalisation exacte de petits amas [126], précisant ainsi la valeur critique estimée par Shastry et Sutherland. La valeur critique trouvée est  $(J'/J)_c = 0.7$ . Cette valeur donnait initialement une première contrainte sur les valeurs possibles de  $J'$ ,  $J' \leq 0.7J$ , puisque la phase observée dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  n'est pas ordonnée magnétiquement.

Or, A.Koga et N.Kawakami ont montré récemment que le modèle possède en réalité une seconde phase singulet entre la phase de Shastry-Sutherland et la phase de Néel pour des valeurs  $0.68 \leq J'/J \leq 0.86$  [128]. Cette phase est, selon eux, l'analogue de la phase "plaquette" trouvée dans  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ .

Par conséquent, il n'est pas évident de savoir *a priori* à laquelle de ces deux phases singulets le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  appartient. Une estimation quantitative des paramètres est donc particulièrement importante.

Dans le travail initial de Miyahara et Ueda, le gap de la phase liquide de spin a été estimé en fonction de  $J'/J$ . Il est tracé sur la figure (7.4) où on voit qu'il est fortement réduit en approchant la valeur critique  $J'/J \approx 0.7$ . En comparant le résultat pour 16 spins et 20 spins, il semble que les effets de taille finie soient faibles tant que le système est loin du point critique. Au delà, les effets de taille finie sont importants et la phase est probablement sans gap, ce qui correspondrait à la phase de Néel.

La courbe de la susceptibilité magnétique a été calculée à partir de la diagonalisation exacte d'amas. Il nécessite le calcul de tous les vecteurs propres (cela explique pourquoi seuls des petits systèmes sont envisageables) puis de la somme suivante :

$$\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{NT} \sum_{nm} e^{-\beta E_m} | \langle \Phi_n | S_{tot}^z | \Phi_m \rangle |^2 \quad (7.7)$$

Néanmoins, du fait des éventuels effets de taille finie, l'extraction des paramètres du modèle à partir du fit de la susceptibilité ne semble pas dans ce cas des plus aisée.

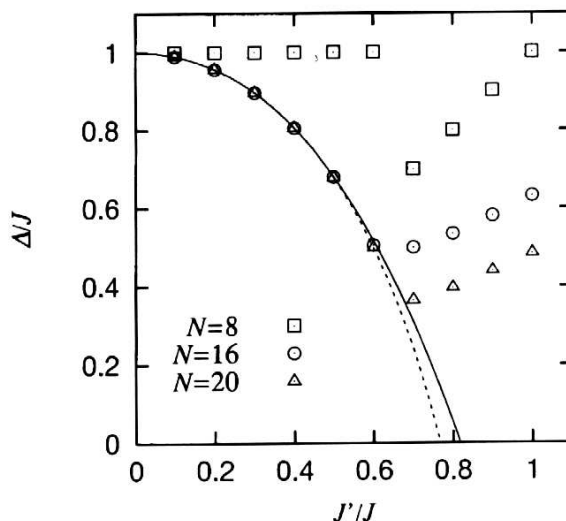


FIG. 7.4 – Gap de spins en unité de  $J$  en fonction du rapport  $J'/J$  pour différentes tailles  $N$  d'amas, d'après le calcul de diagonalisation exacte de Miyahara et Ueda [126].

Les deux valeurs proposées par Miyahara et Ueda,  $J = 100K$  et  $J' = 68K$ , ont été extraites de l'analyse combinée de la valeur du gap en fonction de  $J'$  (courbe ci-dessus  $\Delta = f(J, J')$ ) et du fit de la susceptibilité haute température par l'expression  $\chi(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{4T} \left( 1 - \frac{J+4J'}{4T} + \frac{-J^2+8JJ'+8J'^2}{16T^2} \right)$ .

Dans une analyse complémentaire de la susceptibilité [129], Miyahara et Ueda ont estimé de plus le couplage frustré entre plans. Pour cela, ils ont corrigé les calculs de la susceptibilité haute température en prenant en compte ce couplage entre plans et la susceptibilité basse température dans une approximation RPA. Ils ont trouvé un couplage entre plans  $J'' = 8K$ . Cela conduit aussi à modifier légèrement les valeurs des couplages ci-dessus :  $J = 85K$ ,  $J' = 54K$ , soit un rapport  $J'/J = 0.63$  et  $J''/J = 0.1$ .

En interprétant les résultats de Miyahara et Ueda obtenus à partir de l'analyse de la susceptibilité, le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  appartient à la phase de dimères exacts de Shastry-Sutherland ( $J'/J \leq (J'/J)_{crit} = 0.68$ ) et non à la phase "plaquette" récemment trouvée par Koga et Kawakami. Cependant, le composé est relativement proche dans l'espace des paramètres du point critique quantique ( $J'/J = 0.63$ ) et une petite erreur sur ce rapport peut donc conduire à une erreur sur la nature de la phase. Par conséquent, il semble important de fournir d'autres arguments qui montrent que le composé est effectivement dans la phase de Shastry-Sutherland.

## 7.2 Résultats expérimentaux complémentaires

Hormis l'existence d'un gap, des expériences complémentaires réalisées à très basse température ont montré qu'il existait d'autres excitations d'énergie plus basse que le seuil

de l'éventuel continuum attendu au double de l'énergie du triplet de plus basse énergie.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons [125] ont permis de mesurer les excitations de spins de basse énergie (voir figure (7.6)). Elles ont confirmé l'existence d'un gap de spins dont la valeur 3meV (30K) est conforme aux précédentes expériences (résonance magnétique nucléaire). L'énergie du premier mode d'excitation dépend extrêmement faiblement de  $q$  : le mode est peu dispersif et la largeur de bande est inférieure à 0.2meV. Elles montrent en outre sans ambiguïté l'existence d'une excitation de basse énergie supplémentaire, apparemment dispersive, dont l'énergie minimale est de l'ordre de 5meV. Des excitations très larges en énergie, caractéristiques peut-être d'un continuum (le premier état triplet d'énergie  $\Delta$  est en effet très peu dispersif, ce qui implique que le continuum dont le seuil est  $2\Delta$  devrait avoir une largeur très faible), apparaissent à plus haute énergie.

D'autres excitations, absentes du spectre de diffusion de neutrons, ont été trouvées dans une expérience de diffusion Raman aux énergies  $30\text{cm}^{-1}$ ,  $46\text{cm}^{-1}$ ,  $56\text{cm}^{-1}$  et  $70\text{cm}^{-1}$  (voir figure (7.5)) [130]. Ces quatre excitations dont les énergies ont été trouvées indépendantes du champ magnétique ont été interprétées comme des excitations singulets, conformément aux spectres habituels de diffusion Raman. Il a été suggéré qu'il s'agit d'états liés de triplets dont l'énergie est plus petite que celle du continuum à cause de la frustration.

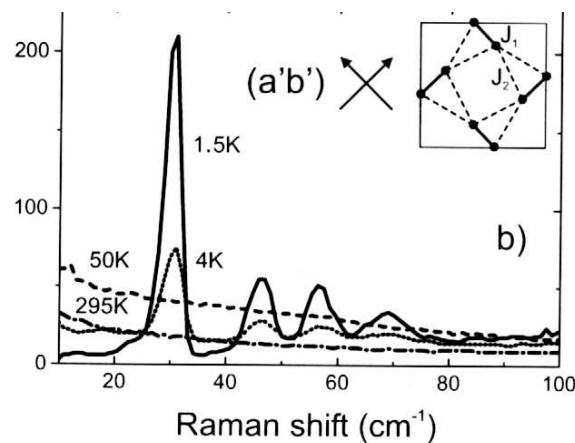


FIG. 7.5 – Résultats de diffusion Raman, d'après [130]. Excitations à  $30\text{cm}^{-1}$  (3.7meV),  $46\text{cm}^{-1}$  (5.9meV),  $56\text{cm}^{-1}$  (7.2meV) et  $70\text{cm}^{-1}$  (9meV). A titre de comparaison, l'excitation de plus basse énergie (qui n'apparaît pas dans ce spectre du fait des règles de sélection) a une énergie de 3meV (voir figure (7.6), d'après [125]).

Par ailleurs, des expériences de résonance électronique de spins (ESR) se sont concentrées sur l'étude de l'excitation de spins de plus basse énergie (3meV) [124]. Les résultats de l'énergie de ce mode en fonction du champ magnétique sont présentés sur la figure suivante (figure (7.7)). Il apparaît clairement qu'il possède une *structure fine* qui n'avait pas été trouvée dans les expériences précédentes : les études de diffusion de neutrons ont en effet montré la présence d'une unique excitation à cette énergie. L'excellente résolution en énergie des techniques de résonance de spins a permis de prévoir une levée de dégénérescence

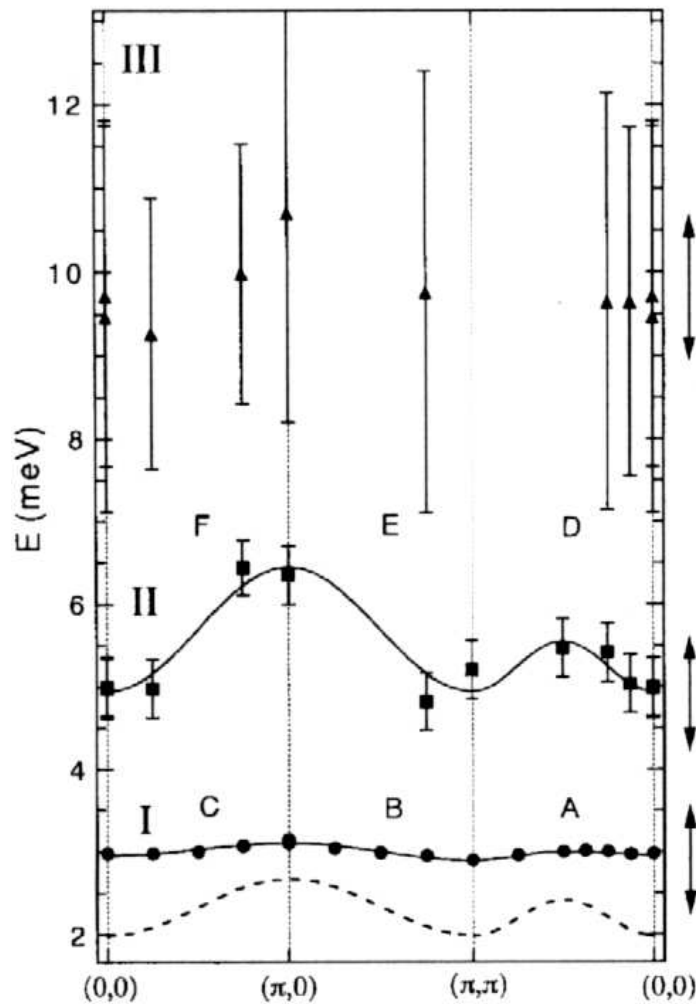
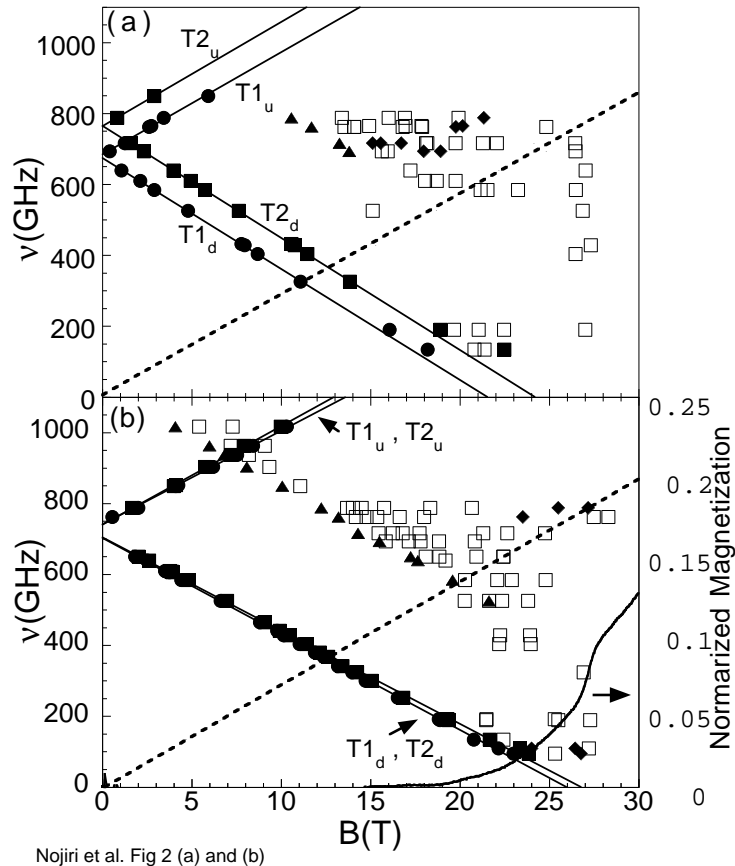


FIG. 7.6 – Dispersion des excitations vues par diffusion inélastique de neutrons, d'après [125]. Ronds noirs : absence de dispersion pour l'excitation triplet de plus basse énergie (3meV), à la résolution de l'expérience près. Carrés noirs : une (éventuellement deux) excitations triplet dispersives (éventuellement non-dispersives si on voit deux excitations). Triangles noirs : excitations larges en énergie. La courbe en pointillée est une estimation théorique de la dispersion, fondée sur un calcul perturbatif en  $J'$  qui surestime apparemment la largeur de bande [131].





Nojiri et al. Fig 2 (a) and (b)

FIG. 7.7 – Résultats de résonance électronique de spins [124]. Structure fine de l'excitation à 3meV ( $\approx 700$ GHz) (ronds et carrés noirs) : levée de dégénérescence en champ magnétique nul et influence d'un champ magnétique. Figure du haut :  $\vec{B} \parallel c$ . Figure du bas :  $\vec{B} \parallel a$ . Pour des raisons expérimentales, le mode Zeeman dont l'énergie ne dépend pas du champ magnétique ne peut pas être observé.

même en l'absence de champ magnétique. De plus, un comportement tout à fait anisotrope en fonction de la direction du champ magnétique appliqué a été trouvé, bien loin de la simple levée de dégénérescence Zeeman d'une excitation triplet ordinaire.

Cette dernière observation suggère la présence d'anisotropie de spins dans ce composé. D'autant que nous avons vu dans le chapitre introductif que les transitions directes de l'état fondamental "singulet" à un état excité "triplet" telles qu'elles sont observées dans cette expérience ne sont autorisées qu'en présence d'anisotropie de spins.

Dans la suite de ce chapitre, nous proposons une interprétation de ces résultats expérimentaux. Ces états apparaissent-ils dans la phase de dimères du modèle de Shastry et Sutherland? Peuvent-ils conduire à une estimation plus précise du rapport  $J'/J$  qui caractérise la proximité du point critique quantique? Quelles anisotropies peuvent expliquer la levée de dégénérescence et le comportement sous champ magnétique de l'excitation de basse énergie? Une bonne compréhension des états excités peut aider à établir quelles sont les interactions qui apparaissent dans ce composé.

### 7.3 Etats liés de deux triplets

Dans ce paragraphe, nous montrons que le modèle de Shastry et Sutherland restreint à quatre spins explique déjà qualitativement, en termes d'états liés, l'existence des excitations singulet et triplet supplémentaires (respectivement à  $E = 3.7\text{meV}$  et à  $E = 5\text{meV}$ ). L'amas considéré pour la diagonalisation est représenté sur la figure (7.8); le hamiltonien avec les conditions aux limites périodiques s'écrit (le facteur 2 devant  $J'$  prend en compte le nombre de liaisons) :

$$\mathcal{H}_0 = J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4) + 2J'(\vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4) + 2J'(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4) \quad (7.8)$$

Ce hamiltonien peut se réécrire :

$$\mathcal{H}_0 = J'(\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4)^2 + \frac{J - 2J'}{2} [(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 + (\vec{S}_3 + \vec{S}_4)^2] - \frac{3J}{2} \quad (7.9)$$

Sous cette forme, il est facile de trouver les valeurs propres. En remarquant que  $S_{tot}$ ,  $(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$ ,  $(\vec{S}_3 + \vec{S}_4)^2$  sont des bons nombres quantiques, et que l'addition de quatre spins 1/2 donne directement les états dans la base  $|S_{tot}; S_{tot}^z; S_{12}; S_{34}\rangle$  :

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = \underbrace{(0 \oplus 1)}_{S_{12}} \otimes \underbrace{(0 \oplus 1)}_{S_{34}} = \underbrace{0 \oplus 1 \oplus 1 \oplus 0 \oplus 1 \oplus 2}_{S_{tot}} \quad (7.10)$$

L'addition de quatre spins 1/2 donne deux singulets, trois triplets et un quintet. L'énergie d'un tel état propre s'écrit alors :

$$E = J'S_{tot}(S_{tot} + 1) + \frac{J - 2J'}{2} [S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1)] - \frac{3J}{2} \quad (7.11)$$

Les niveaux d'énergie sont représentés sur la figure suivante. Par suite de la symétrie par rotation autour de n'importe quel axe, les états de  $S^z$  différents qui ont le même nombre quantique  $S_{tot}$  ont la même énergie.

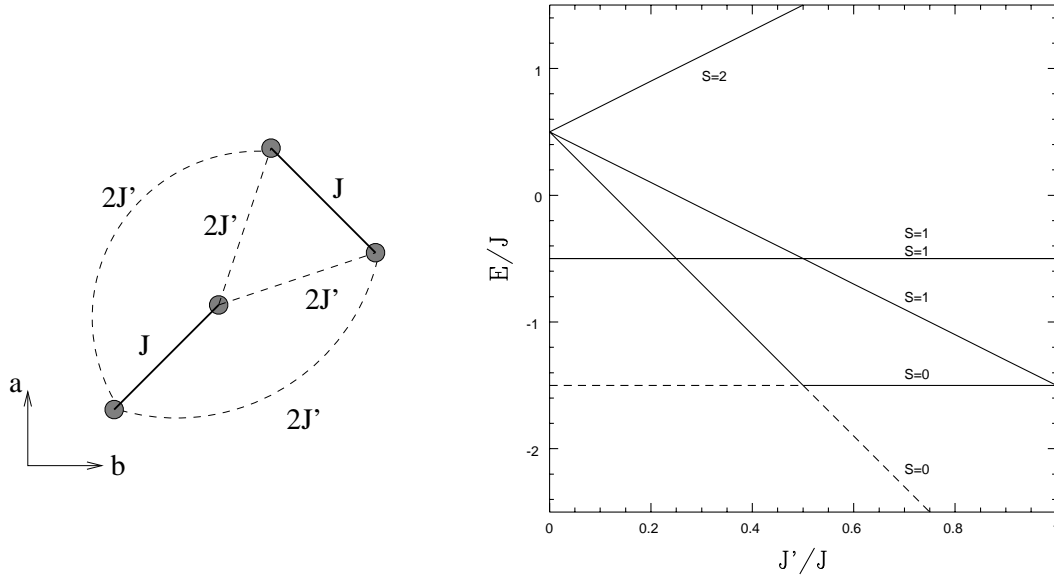


FIG. 7.8 – Modèle de quatre spins en interaction avec des conditions aux limites périodiques et énergies des états propres. L'état fondamental est repéré par la ligne en pointillée : une transition de phase entre deux phases  $S=0$  a lieu pour  $J'/J = 0.5$ .

Comme prévu, tant que  $J'$  reste petit ( $J' \leq J/2$ ), l'état fondamental est l'état  $S_{tot} = 0$  formé de deux singulets de spins sur les dimères adjacents ( $S_{tot} = 0, S_{12} = 0, S_{34} = 0$ ) :

$$\Psi_0 = s_{12}s_{34} \quad (7.12)$$

Dans cette équation et dans la suite,  $s = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  est le singulet de deux spins et  $t^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ ,  $t^{+1} = |\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $t^{-1} = |\downarrow\downarrow\rangle$  constituent l'état triplet. Par suite de la frustration, les deux états triplets d'énergie  $J$  restent dégénérés et localisés sur les deux liens forts. Ces deux états ( $S_{tot} = 1, S_{tot}^z = +1, S_{12} = 1, 0, S_{34} = 0, 1$ ) s'écrivent :

$$\Psi_1^m = t_{12}^m s_{34} \quad (7.13)$$

$$\Psi_2^m = s_{12} t_{34}^m \quad (7.14)$$

Habituellement, un couplage non frustrant entre dimères fournit un état résonnant (ou "liant")  $\frac{1}{\sqrt{2}}(t_{12}^m s_{34} + s_{12} t_{34}^m)$  et un état anti-résonnant (ou "anti-liant")  $\frac{1}{\sqrt{2}}(t_{12}^m s_{34} - s_{12} t_{34}^m)$ . Dans notre cas, à cause de la frustration, les deux états triplets restent localisés et il n'y a pas de gain d'énergie cinétique par délocalisation. Ainsi la bande de dispersion des excitations triplets (qui étant donné le nombre de spins considérés dans l'amas ne peut

contenir que les deux points  $q = 0$  et  $q = \pi$ ) est complètement plate. Pour l'amas considéré, ces résultats sont indépendants de la valeur de la frustration  $J'$ .

En revanche, il existe deux autres excitations, une excitation singulet ( $S_{tot} = 0$ ,  $S_{12} = S_{34} = 1$ ) ainsi qu'une autre excitation triplet ( $S_{tot} = 1$ ,  $S_{12} = S_{34} = 1$ ) dont les énergies diminuent lorsque la frustration  $J'$  augmente.

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( t_{12}^{+1} t_{34}^{-1} + t_{12}^{-1} t_{34}^{+1} - t_{12}^0 t_{34}^0 \right) \quad (S_{tot} = 0) \quad (7.15)$$

$$\Psi_4^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( t_{12}^{+1} t_{34}^{-1} - t_{12}^{-1} t_{34}^{+1} \right) \quad (S_{tot} = 1) \quad (7.16)$$

Ces états sont formés à partir de deux états triplets sur les dimères adjacents ( $S_{12} = S_{34} = 1$ ). Leur énergie est abaissée par rapport à l'énergie  $2J$  d'un facteur  $2J'$  pour le triplet et  $4J'$  pour le singulet. En effet, classiquement, l'état  $t^{+1}t^{-1}$  formé de deux spins  $\uparrow$  sur un dimère et de deux spins  $\downarrow$  sur un dimère voisin a une énergie plus basse que  $2J$  car il y a un gain d'énergie antiferromagnétique dû à l'interaction  $J'$ . Pour le cristal complet, cela revient à dire qu'il existe une attraction entre les excitations triplets puisque deux triplets sur deux dimères voisins voient leur énergie abaissée par l'interaction  $J'$ . Ainsi, pour le cristal complet, l'existence de cette interaction attractive conduit à la formation d'états liés de deux triplets d'énergies plus basses que  $2J$ .

Lorsque  $J' \geq J/2$ , l'état lié singulet devient l'état fondamental du système. Sa fonction d'onde est donnée par l'équation (7.15) et correspond exactement à la fonction d'onde "plaquette" formée sur un carré de quatre spins. Nous trouvons donc, qualitativement, la transition entre la phase singulet de dimères et la phase plaquette de Koga et Kawakami [128] lorsque la frustration augmente. La valeur du point de transition  $(J'/J)_{crit} = 0.5$  est, bien sûr, très approximative puisque le calcul est effectué à l'aide de quatre spins seulement. Pour estimer plus précisément ce point de transition, Koga et Kawakami sont partis d'une plaquette de quatre spins couplée aux plaquettes voisines. Ils ont calculé perturbativement l'effet de ce couplage entre plaquettes jusqu'au septième ordre et sont arrivés à une valeur beaucoup plus précise  $(J'/J)_{crit} = 0.68$ . Remarquons simplement que ce modèle à quatre spins donne déjà qualitativement une telle transition. L'état de Néel, lui, aurait une énergie  $E_{\text{Néel}} = J/2 - 2J'$  et serait responsable, dans ce modèle à quatre spins, d'une transition pour une valeur plus grande de l'interaction  $J'$ .

Dans le paragraphe précédent, des résultats expérimentaux ont été présentés. Une excitation  $S = 0$  a été observée par diffusion Raman à 3.7meV [130], tandis qu'une deuxième excitation triplet a été observée à 5meV à la fois par ESR [124] et par diffusion inélastique de neutrons [125]. Ces deux excitations apparaissent bien en deçà du continuum qui pourrait être caractérisé par les excitations larges en énergie vues dans cette dernière expérience (voir figure (7.6)). Ce dernier résultat peut paraître étonnant si on se restreint à ce modèle à quatre spins. En effet, l'opérateur de neutron  $S_q^+$  crée l'excitation triplet de basse énergie qui est orthogonale au second triplet. Par conséquent, l'intensité du deuxième triplet (état lié de triplet si  $J'/J \leq 0.5$ ) dans la section efficace de diffusion inélastique de neutrons est

exactement nulle dans ce modèle à quatre spins. En revanche, l'interaction frustrée  $J'$ , qui joue un rôle plus important dans les amas de plus grande taille, doit sans doute modifier ce dernier point dès lors que le système considéré a une taille supérieure.

Connaissant expérimentalement l'énergie des excitations singulet et triplet, le calcul théorique de ces énergies permet d'extraire les valeurs des deux paramètres  $J$  et  $J'$ . Cette question quantitative nécessite un calcul plus précis que celui fait à partir du modèle à quatre spins.

Le calcul des niveaux d'énergie sur un amas de plus grande taille va permettre, ultérieurement, de vérifier les valeurs de  $J$  et  $J'$  proposées par Miyahara et Ueda [126].

## 7.4 Interaction de Dzyaloshinski-Moriya

Les expériences de résonance électronique de spins (ESR) ont mis en relief l'existence d'une *structure fine* de l'excitation "triplet" de basse énergie à 3meV (voir paragraphe (7.2)), ainsi qu'un comportement anisotrope en fonction du champ magnétique. Nous montrons dans ce paragraphe que ce résultat peut être expliqué par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Il est pour cela nécessaire d'établir quelles sont les interactions de Dzyaloshinski-Moriya autorisées par la symétrie du cristal et de déterminer l'ensemble des vecteurs  $\vec{D}_{ij}$  qui caractérisent cette interaction. Notons que l'explication est en tout point analogue à celle avancée pour  $\text{CuGeO}_3$  sauf que dans le cas présent, nous disposons des résultats expérimentaux sur la dépendance en champ magnétique de l'excitation "triplet" dans deux directions perpendiculaires.

### 7.4.1 Règles de symétrie

Comme dans de nombreux oxydes isolants, l'échange magnétique provient certainement du mécanisme de super-échange via les deux chemins équivalents  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  pour l'échange intra-dimère et via les chemins  $\text{Cu}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{Cu}$  pour l'échange inter-dimère. La présence de centres d'inversion au milieu de chaque dimère exclut l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins d'un même dimère. En revanche, il est clair d'après la structure cristallographique (voir figure (7.1)) qu'il n'existe pas de centre d'inversion au milieu du lien  $\text{Cu}-\text{Cu}$  pour les Cu des dimères adjacents. Ainsi, une interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins des dimères adjacents,  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ , est autorisée par la symétrie du cristal. Selon la théorie de Moriya, l'ordre de grandeur de cette interaction est approximativement donné par  $\frac{\Delta g}{g} \times J'$  et est donc beaucoup plus faible que l'échange puisque la déviation du facteur gyromagnétique  $g$  est faible. Les valeurs de  $g$  sont connues des mesures de susceptibilité magnétique ou de résonance de spins (ESR). Dans ce cas précis,  $\Delta g_c = 0.28$  [124], et si l'estimation de  $J' \approx 54K$  [129] est correcte, cela donne pour l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya :  $D \approx 7K$ .

D'après les règles de symétrie énoncées par Moriya [2], on peut déterminer la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya dans ce cas précis. En effet, le plan des dimères est

un plan-miroir, ce qui entraîne une contrainte très forte sur la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. L'argument nécessite de savoir comment se transforme un pseudo-vecteur - par exemple, un moment angulaire - dans une symétrie par rapport à un plan ( $xy$ ) :

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ -r_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ -p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -L_x \\ -L_y \\ L_z \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

Par conséquent, pour un pseudo-vecteur seules les composantes parallèles au plan miroir changent de signes. Répétant alors l'opération avec l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya avec un vecteur  $\vec{D}$  *a priori* dans n'importe quelle direction  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) = \vec{D} \cdot \vec{S}_{12}$  :

$$\vec{S}_{12} = \begin{pmatrix} S_{12}^x \\ S_{12}^y \\ S_{12}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1^x \\ S_1^y \\ S_1^z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} S_2^x \\ S_2^y \\ S_2^z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -S_1^x \\ -S_1^y \\ S_1^z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -S_2^x \\ -S_2^y \\ S_2^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -S_{12}^x \\ -S_{12}^y \\ S_{12}^z \end{pmatrix} \quad (7.18)$$

L'énergie doit être inchangée dans cette transformation. Or,  $D^{x,y} S_{12}^{x,y}$  est transformé en  $-D^{x,y} S_{12}^{x,y}$ , ce qui entraîne que les composantes  $D^{x,y}$  du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya sont nulles. Le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est donc perpendiculaire au plan de symétrie cristallographique qui est le plan  $ab$ . Dans ce cas, il est donc parallèle à l'axe  $c$ . Des symétries supplémentaires permettent de relier ces vecteurs d'un lien à l'autre : le plan perpendiculaire au plan des dimères et contenant un type de dimères est aussi un plan-miroir. Cette symétrie permet de relier  $\vec{D}_{23}$  et  $\vec{D}_{24}$  (voir figure (7.9) pour les notations) : le spin 3 a pour image le spin 4 dans cette symétrie et la composante  $c$  du produit vectoriel, qui appartient au plan miroir, change de signe d'après les règles énoncées ci-dessus. Ainsi,  $\vec{D}_{23}^c \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_3)^c$  se transforme en  $-\vec{D}_{23}^c \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_4)^c$ . Il en résulte que  $\vec{D}_{24} = -\vec{D}_{23}$ . Le vecteur de Dzyaloshinski-Moriya change de signe d'un lien à l'autre. En utilisant enfin la symétrie par translation, l'ensemble des interactions de Dzyaloshinski-Moriya couplant les dimères sont déterminés :

$$\mathcal{H}_a = \sum_{nnn} \pm D \vec{e}_c \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (7.19)$$

où les  $\pm$  donnent le sens du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (voir figure (7.9) et  $\vec{e}_c$  est le vecteur unitaire dans la direction  $c$ , perpendiculaire au plan.

Contrairement à l'échange isotrope entre dimères, on peut voir que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya n'est pas frustrée. Classiquement, si la structure était ordonnée, l'ordre magnétique serait non-colinéaire d'un dimère à l'autre. Les spins s'ordonneraient dans le plan  $ab$  (caractère "plan facile" de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya), la direction des spins variant d'un angle de 90 degrés d'un dimère à l'autre, pour satisfaire l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya en l'absence de l'interaction  $J'$  (figure (7.10)). En présence de  $J'$ , on sait que la structure est aussi non-colinéaire : pour  $J' = J$ , les spins

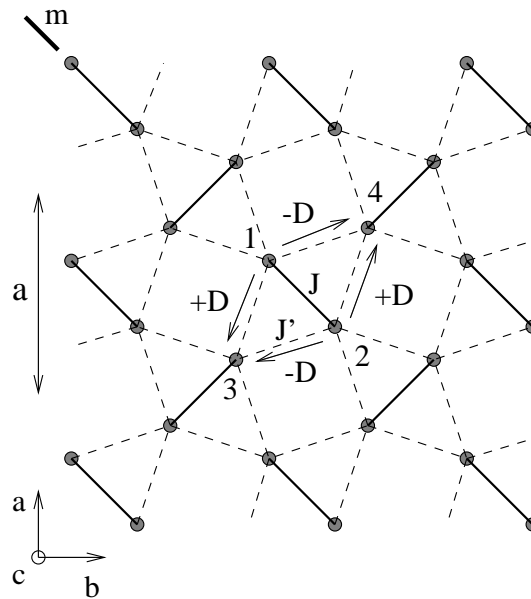


FIG. 7.9 – Modèle de spins incluant les interactions de Dzyaloshinski-Moriya entre dimères, déduites des règles de symétries. Une flèche de 1 vers 3 indique que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins 1 et 3 s'écrit  $\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_3)$ . Les vecteurs  $\vec{D}$  ne sont pas indiqués car ils sont tous perpendiculaires au plan, les signes indiquant le sens.

s'ordonnent dans une structure à 120 degrés. L'interaction  $D$  a alors pour effet de diminuer un peu cet angle mais ne modifie pas qualitativement l'ordre.

Dans la mesure où la structure n'est pas ordonnée magnétiquement, seules des corrélations non-colinéaires peuvent apparaître à basse température. Cet argument énergétique laisse entrevoir néanmoins que la fonction de corrélation  $\langle \vec{S}_1 \times \vec{S}_3 \rangle$ , où  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_3$  sont des spins appartenant à des dimères plus proches voisins, est non-nulle. De ce fait, le fondamental n'est plus un produit exact de singulets et la longueur de corrélation peut alors s'étendre sur plusieurs dimères.

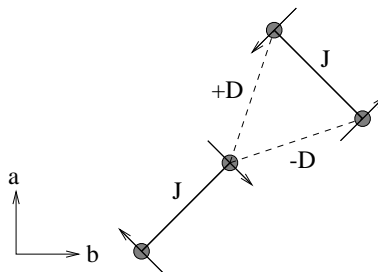


FIG. 7.10 – Deux dimères couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, non frustrée par suite du changement d'orientation du vecteur  $\vec{D}$  d'un lien à l'autre. Cela tend à induire des corrélations non-colinéaires entre les spins des dimères voisins.

### 7.4.2 Effet sur la susceptibilité

L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est assez faible, comparée aux interactions isotropes. Quelle est néanmoins son influence sur la susceptibilité? Un calcul de la susceptibilité haute température, analogue à celui effectué par Miyahara et Ueda peut être fait en incluant l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya. Il est alors nécessaire de distinguer entre susceptibilité longitudinale  $\chi_{\parallel}(T)$  et susceptibilité transverse  $\chi_{\perp}(T)$ . Notons que, du fait de la symétrie globale  $\vec{D} \rightarrow -\vec{D}$ , seuls des termes de second ordre en  $D^2$  peuvent apparaître dans la susceptibilité. D'après le théorème de fluctuation-dissipation, la susceptibilité par spin est reliée aux fonctions de corrélation :

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{C}{T} \sum_{ij} \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle \quad (7.20)$$

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{C}{T} \sum_{ij} \langle \sigma_i^x \sigma_j^x \rangle \quad (7.21)$$

C est la constante de Curie qui vaut  $(g\mu_B)^2/4Nk_B = 0.0938\text{emu.K/mol}$  pour des spins 1/2. La fonction de corrélation s'écrit comme une trace :

$$\sum_{ij} \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle = \sum_{ij} \frac{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}} \sigma_i^z \sigma_j^z)}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})} \quad (7.22)$$

Le calcul de cette fonction de corrélation à haute température est fondé sur le développement de l'exponentielle :

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = 1 - \beta\mathcal{H} + \frac{\beta^2}{2}\mathcal{H}^2 + \dots \quad (7.23)$$

En notant que  $\text{Tr}(\sigma_i^z \sigma_j^z) = \delta_{ij}$ , la fonction de corrélation peut se récrire :

$$\sum_{ij} \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle = N + \sum_{i \neq j} \frac{-\beta \text{Tr}(\sigma_i^z \mathcal{H} \sigma_j^z) + \beta^2/2 \text{Tr}(\sigma_i^z \mathcal{H}^2 \sigma_j^z) + \dots}{\text{Tr}(1) - \beta \text{Tr}(\mathcal{H}) + \beta^2/2 \text{Tr}(\mathcal{H}^2) + \dots} \quad (7.24)$$

A l'ordre 0, le résultat est indépendant du modèle de spins puisque tous les spins sont découplés (haute température). La susceptibilité par spin prend la forme de la loi de Curie :  $\chi(T) = (g\mu_B)^2/4T$ .

Les ordres supérieurs sont donnés par le terme de droite. On note tout d'abord que  $\text{Tr}(\mathcal{H}) = 0$  (un hamiltonien de spins 1/2 n'a pas d'interactions sur site et pour les termes qui connectent des sites  $i$  et  $j$  différents  $\text{Tr}(\sigma_i^z \sigma_j^z) = 0$ ). D'autre part, on peut oublier le terme  $\beta^2 \text{Tr}(\mathcal{H}^2)$  dans un développement restreint au second ordre. Pour les deux premiers ordres, il suffit par conséquent de calculer :

$$\sum_{ij} \langle \sigma_i^z \sigma_j^z \rangle = N + \sum_{i \neq j} -\beta \text{Tr}(\sigma_i^z \mathcal{H} \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) + \text{Tr}(\sigma_i^z \beta^2 \mathcal{H}^2 \sigma_j^z) / 2 \text{Tr}(1) + \dots \quad (7.25)$$



Dans le cas d'un hamiltonien isotrope entre voisins les plus proches  $\mathcal{H} = \frac{1}{4} \sum_{kl} J_{kl} \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_l$ , le premier ordre est donné par l'expression :

$$\sum_{i \neq j} \text{Tr}(\sigma_i^z \frac{1}{4} \sum_{kl} [\vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_l] \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) \quad (7.26)$$

Pour calculer cette trace, il suffit de remarquer que seuls les termes de la somme  $(k, l) = (i, j)$  sont non-nuls :

$$\text{Tr}(\sigma_i^z (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j) \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) = 1 \quad (7.27)$$

La représentation diagrammatique est commode [132] : il suffit d'écrire ce terme comme un diagramme partant de  $i$  et arrivant à  $j$  en passant par la liaison définie par le couplage  $J_{ij}$  (ordre 1). Les ordres suivants, par contre, impliquent des diagrammes à plus longue portée. Dans le modèle de Shastry et Sutherland défini par (7.1), p.209, un spin  $i$  donné est couplé à un voisin  $j$  par l'interaction  $J$  et à quatre voisins par l'intermédiaire de  $J'$  (voir figure (7.11)). Cinq "diagrammes" contribuent donc à l'ordre 1, d'où il résulte que :

$$-\sum_{i \neq j} \text{Tr}(\sigma_i^z \beta \mathcal{H} \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) = -N \frac{\beta J}{4} - 4N \frac{\beta J'}{4} \quad (7.28)$$

Or, nous voulons étudier aussi l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya,  $\mathcal{H} = \frac{1}{4} \sum_{kl} \vec{D}_{kl} \cdot (\vec{\sigma}_k \times \vec{\sigma}_l)$ . Il est donc nécessaire d'étendre la représentation diagrammatique à des interactions en produit vectoriel. A l'ordre 1, il faut calculer des diagrammes dont le poids est :

$$\text{Tr}(\sigma_i^\alpha (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_j)^\beta \sigma_j^\gamma) / \text{Tr}(1) = -\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \quad (7.29)$$

où  $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} = +1$  si  $(\alpha, \beta, \gamma)$  sont dans l'ordre direct. Pour la susceptibilité diagonale  $\alpha = \gamma$ , il n'y a donc pas de correction au premier ordre.

De même, le calcul d'ordre 2 nécessite de considérer tous les termes de :

$$\sum_{i \neq j} \text{Tr}(\sigma_i^z \frac{1}{4} \sum_{kl} [J_{kl} \vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_l + \vec{D}_{kl} \cdot (\vec{\sigma}_k \times \vec{\sigma}_l)] \frac{1}{4} \sum_{mn} [J_{mn} \vec{\sigma}_m \cdot \vec{\sigma}_n + \vec{D}_{mn} \cdot (\vec{\sigma}_m \times \vec{\sigma}_n)] \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) \quad (7.30)$$

L'ensemble des chemins partant du site  $i$  est représenté sur la figure (7.11). Les poids de tous les diagrammes sont donnés par les identités suivantes :

$$\text{Tr}(\sigma_i^z (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_k) (\vec{\sigma}_k \cdot \vec{\sigma}_j) \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) = 1 \quad (7.31)$$

$$\text{Tr}(\sigma_i^z (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j)^2 \sigma_j^z) / \text{Tr}(1) = -2 \quad (7.32)$$

$$\text{Tr}(\sigma_i^\alpha (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_k) (\vec{\sigma}_k \times \vec{\sigma}_j)^\beta \sigma_j^\gamma) / \text{Tr}(1) = -\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \quad (7.33)$$

$$\text{Tr}(\sigma_i^\alpha (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_k)^\gamma (\vec{\sigma}_k \times \vec{\sigma}_j)^\beta \sigma_j^\beta) / \text{Tr}(1) = \delta^{\alpha\beta} (\delta^{\alpha\gamma} - 1) \quad (7.34)$$

$$\text{Tr}(\sigma_i^\alpha (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_k)^\gamma (\vec{\sigma}_i \times \vec{\sigma}_k)^\beta \sigma_j^\beta) / \text{Tr}(1) = -2 \delta^{\alpha\beta} \delta^{\alpha\gamma} \quad (7.35)$$

Il existe toujours deux diagrammes du type (7.31) et (7.34) car on peut intervertir les deux termes provenant des hamiltoniens. Les termes de type (7.33) n'interviennent pas dans les susceptibilités diagonales. En tenant compte de ce facteur 2 et en comptant le nombre de diagrammes de type (7.31), on trouve un terme  $2(12J'^2 + 8JJ')$ . Pour les diagrammes de type (7.32), on trouve  $-2(J^2 + 4J'^2)$ .

Pour les termes de Dzyaloshinski-Moriya, les signes des vecteurs, tous orientés selon l'axe  $z$ , sont importants. Ils dépendent en outre de l'orientation du lien. Sur la figure (7.11), nous avons indiqué ces signes pour des chemins qui partent du site  $i$ . Les deux types de diagrammes (7.34) et (7.35) donnent tous les deux un terme  $-2 \times 4D^2$  qui intervient dans la susceptibilité longitudinale pour l'un et dans la susceptibilité transverse pour l'autre. En rassemblant l'ensemble de ces termes, en multipliant par  $1/16$  (équation (7.30)) et par  $\beta^2/2$  (équation (7.25)), le deuxième ordre s'écrit donc  $\beta^2(-J^2 + 8JJ' + 8J'^2 - 4D^2)/16$ .

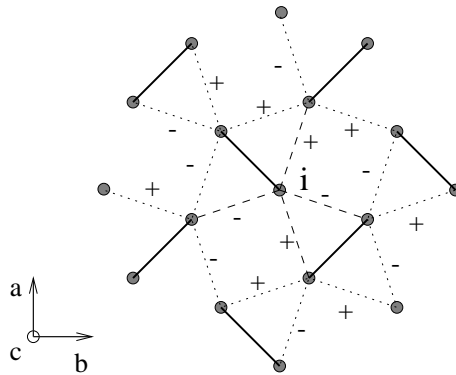


FIG. 7.11 – Représentation graphique pour le calcul des termes de la susceptibilité dans un développement haute température.

En conclusion, les susceptibilités longitudinales et transverses sont accidentellement identiques au deuxième ordre. Elles s'écrivent :

$$\chi_{\perp,\parallel}(T) = \frac{(g\mu_B)^2}{4T} \left( 1 - \frac{J + 4J'}{4T} + \frac{-J^2 + 8JJ' + 8J'^2 - 4D^2}{16T^2} \right) \quad (7.36)$$

La correction à la susceptibilité due à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est de l'ordre  $4D^2/J^2 \approx 0.001$  (comme nous le verrons plus loin,  $D \approx 0.1\text{meV}$ ,  $J \approx 7\text{meV}$ ). Elle est donc absolument négligeable. L'analyse fondée sur un modèle isotrope est donc justifiée et les paramètres introduits par Miyahara et Ueda ne doivent pas être renormalisés du fait de l'existence de cette interaction.

### 7.4.3 Effet sur le spectre des excitations de spins

En présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, l'état produit de singulets sur les liens forts n'est plus le fondamental exact du système puisque l'application de l'opérateur

$$\left( \sum_{nnn} \pm D \vec{e}_c \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \right) \quad (7.37)$$

sur le produit de singulets génère des états proportionnels à des produits de deux triplets sur les dimères voisins :

$$\frac{D}{J} \sum_{\langle a,b \rangle} (t_a^{+1} t_b^{-1} - t_a^{-1} t_b^{+1}) \quad (7.38)$$

La longueur de corrélation n'est alors plus restreinte à la taille du dimère. On s'attend de plus à ce que la nature non-frustrante de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya modifie quelque peu les conclusions concernant la position du point critique quantique  $(J'/J)_{crit}$  présentées dans [126]. Dans ce paragraphe, cependant, nous nous restreignons à l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya sur la dispersion des excitations.

### Modèle à quatre spins

Nous calculons numériquement les valeurs propres du modèle à quatre spins en présence de cette interaction et en fonction de la direction du champ magnétique.

L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya brise la symétrie par rotation totale. Dans la mesure où les vecteurs de Dzyaloshinski-Moriya sont tous orientés selon la direction  $c$ , la symétrie par rotation autour de l'axe  $c$  est maintenue. Par suite,  $S^z$  ( $z \parallel c$ ) est toujours un bon nombre quantique et on peut diagonaliser le hamiltonien précédent en présence de la partie anisotrope  $\mathcal{H}_a$  dans la base  $|m_1; m_2; m_3; m_4\rangle$  ( $m_i$  désigne  $S_i^z$ ) et dans chaque sous-espace de  $S^z$  différent.

$$\mathcal{H}_a = \vec{D} \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_3) - \vec{D} \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_4) + \underbrace{\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_3) - \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_4)}_{\text{conditions aux limites périodiques}} \quad (7.39)$$

Sous forme matricielle le hamiltonien complet est écrit ci-dessous. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a pour effet d'ajouter une partie complexe à l'échange  $J'$ .

- Secteur  $S^z = -1$ , base ( $|---\rangle; |--+\rangle; |-+-\rangle; |+-\rangle$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & \alpha + i\delta & \alpha - i\delta \\ 1 & 0 & \alpha - i\delta & \alpha + i\delta \\ \alpha - i\delta & \alpha + i\delta & 0 & 1 \\ \alpha + i\delta & \alpha - i\delta & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

- Secteur  $S^z = +1$ , base ( $|+++ \rangle; |++-\rangle; |+-++ \rangle; | - + ++ \rangle$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & \alpha - i\delta & \alpha + i\delta \\ 1 & 0 & \alpha + i\delta & \alpha - i\delta \\ \alpha + i\delta & \alpha - i\delta & 0 & 1 \\ \alpha - i\delta & \alpha + i\delta & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.41)$$

- Secteur  $S^z = 0$ , base ( $| + - + - \rangle$ ,  $| + - - + \rangle$ ,  $| + + - - \rangle$ ,  $| - + + - \rangle$ ,  $| - + - + \rangle$ ,  $| - - + + \rangle$ )

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & \alpha - i\delta & 1 & 0 & \alpha + i\delta \\ 1 & -1 & \alpha + i\delta & 0 & 1 & \alpha - i\delta \\ \alpha + i\delta & \alpha - i\delta & 1 - 2\alpha & \alpha - i\delta & \alpha + i\delta & 0 \\ 1 & 0 & \alpha + i\delta & -1 & 1 & \alpha - i\delta \\ 0 & 1 & \alpha - i\delta & 1 & -1 & \alpha + i\delta \\ \alpha - i\delta & \alpha + i\delta & 0 & \alpha + i\delta & \alpha - i\delta & 1 - 2\alpha \end{pmatrix} \quad (7.42)$$

Dans cette écriture, l'échange principal  $J$  est pris égal à 2,  $\alpha = J'/J$  et  $\delta = D/J$ . Le champ magnétique  $h^z$  renormalise les énergies par secteurs tandis que  $h^x$  couple les différents secteurs, conduisant à une matrice  $16 \times 16$  à diagonaliser. Le résultat de la diagonalisation numérique est indiqué sur la figure (7.12). Le comportement sous champ magnétique dépend de la direction du champ puisque l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est anisotrope. Ce résultat sera détaillé dans le paragraphe suivant où le modèle ne sera pas restreint à quatre spins.

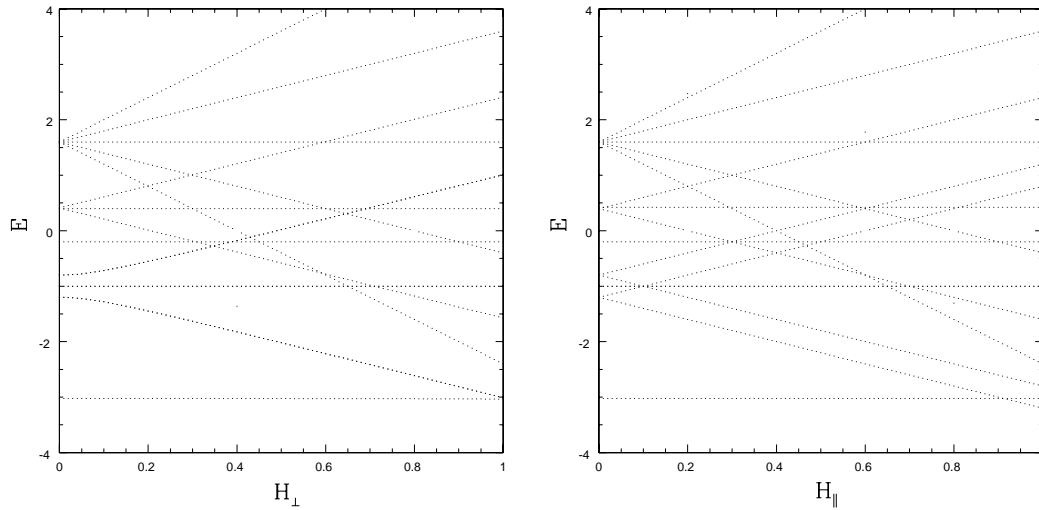


FIG. 7.12 – Énergies des états du modèle à quatre spins en fonction d'un champ magnétique. En l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, les niveaux d'énergies sont constitués (par ordre d'énergie croissante) d'un fondamental singulet, d'un état triplet doublement dégénéré ( $E = J$ ), d'un état lié singulet ( $E = 2J - 2J'$ ), d'un état lié triplet ( $E = 2J - J'$ ) et d'un quintuplet ( $E = 2J + J'$ ). L'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est de lever la dégénérescence du triplet de plus basse énergie; le comportement sous champ magnétique dépend des orientations relatives de ce dernier et du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Figure de gauche :  $\vec{H} \perp \vec{D}(\parallel c)$ , Figure de droite :  $\vec{H} \parallel \vec{D}(\parallel c)$ .

Même en champ magnétique nul, l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est particulièrement important sur les deux états triplets dégénérés de plus basse énergie.

En l'absence d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, les deux triplets sont localisés sur chaque dimère et sont dégénérés. Ainsi, l'effet au premier ordre de cette interaction est de lever la dégénérescence et de créer un triplet cohérent (ou “liant”) et un triplet anti-cohérent (ou “anti-liant”) d'énergies différentes. Le paragraphe suivant propose un traitement complémentaire qui prend comme point de départ le cristal dans son ensemble mais restreint le nombre des états aux états triplets (approche perturbative des états dégénérés).

Il est étonnant de constater que la situation la moins symétrique (dans la situation  $\vec{H} \perp \vec{D}$ , la symétrie par rotation autour de l'axe  $z$  est brisée par le champ magnétique, c'est donc la situation la moins symétrique) est, dans ce cas, celle qui possède le plus de dégénérescence : les états triplets de basse énergie se séparent en trois branches et gardent une dégénérescence 2 (il y a un triplet sur chaque lien fort) dans la situation la moins symétrique, tandis qu'ils se séparent en cinq branches dans le cas où le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya.

### Traitement perturbatif

Dans ce paragraphe, nous utilisons l'approche de dimérisation forte. Elle complète l'analyse précédente en partant du modèle complet de  $N$  spins mais en traitant perturbativement l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Partant d'un hamiltonien à l'ordre 0 qui ne prend en compte que l'interaction d'échange intra-dimère, on traite en perturbation les interactions couplant les dimères. A l'ordre 0, le fondamental est un produit de singulets de spins sur chaque lien, qui est exact même en présence de l'interaction  $J'$ . Le premier état excité est un triplet séparé de l'état fondamental par l'énergie d'échange  $J$ . L'espace de Hilbert est ensuite restreint aux  $N$  états triplets dégénérés et les couplages sont traités en perturbation. Le problème est ainsi ramené à la diagonalisation d'un hamiltonien de type “liaisons fortes” pour les excitations triplets. En introduisant les deux types de triplets  $A$  ou  $B$  selon le dimère (il existe deux dimères non-équivalents tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle de  $90^\circ$ ), on note :

$$|\Psi_q^{m,A,B}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} \prod_{i \neq j} |s_i\rangle |t_j^{m,A,B}\rangle \quad (7.43)$$

$$|s_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (7.44)$$

$$|t_i^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (7.45)$$

$$|t_i^{\pm 1}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (7.46)$$

La projection du hamiltonien dans cet ensemble d'états est ensuite calculée. L'équation du mouvement est différente pour les états  $S^z = \pm 1$  et pour les états  $S^z = 0$  qui ne sont pas couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. En effet, cette dernière étant anisotrope, les trois composantes du triplet sont différemment affectées. Pour les états  $S^z = \pm 1$ , l'équation du mouvement s'écrit (notons que cette expression est en tout point

similaire à celle obtenue pour  $\text{CuGeO}_3$  à ceci près qu'ici  $J_\perp = 0$  du fait de la frustration, voir chapitre précédent) :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} |\Psi_q^{\pm 1, A}\rangle \\ |\Psi_q^{\pm 1, B}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J & \mp 2iD \cos(q_a a/2) \cos(q_b a/2) \\ \pm 2iD \cos(q_a a/2) \cos(q_b a/2) & J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_q^{\pm 1, A}\rangle \\ |\Psi_q^{\pm 1, B}\rangle \end{pmatrix} \quad (7.47)$$

La diagonalisation de cette matrice donne les états propres et les énergies de ces états. Pour un nombre quantique  $S^z = +1$ , il y a deux états propres notés  $\pm$  dont les dispersions s'écrivent :

$$\omega_q^{S^z=+1, \pm} = J \pm 2D \cos(q_a a/2) \cos(q_b a/2) \quad (7.48)$$

Le résultat est identique pour  $S^z = -1$ ,  $\omega_q^{S^z=-1, \pm} = \omega_q^{S^z=+1, \pm}$ , du fait de la symétrie par renversement du temps. Tandis que les états de  $S^z = 0$  restent sans dispersion dans cette approximation :

$$\omega_q^{S^z=0} = J \quad (7.49)$$

Les vecteurs propres correspondants s'écrivent par exemple (toute combinaison linéaire des états  $\Psi_q^{0, A}$  et  $\Psi_q^{0, B}$  est permise puisque ces états restent dégénérés) :

$$\begin{aligned} \Psi_q^{+1, \pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_q^{+1, A} \mp i\Psi_q^{+1, B} \right) \\ \Psi_q^{0, \pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_q^{0, A} \mp i\Psi_q^{0, B} \right) \\ \Psi_q^{-1, \pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Psi_q^{-1, A} \pm i\Psi_q^{-1, B} \right) \end{aligned} \quad (7.50)$$

Notons la quadrature de phase entre les triplets  $A$  et  $B$  avec un signe différent selon le nombre quantique  $S^z = +1$  ( $\phi = +\pi/2$ ) ou  $S^z = -1$  ( $\phi = -\pi/2$ ). Dans cette approche, le gap trouvé  $J$  n'est pas en accord avec le gap expérimental parce que le triplet n'est pas un état propre exact et le gap est réduit par l'existence de l'interaction inter-dimère frustrée  $J'$  [126]. Ici, à l'ordre considéré, cette interaction n'a aucun effet et seul un calcul à l'ordre supérieur pourrait améliorer ce point.

L'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya qui est non-frustrée est de lever la dégénérescence des deux premiers états excités triplets de nombre quantique  $S^z = \pm 1$  et de leur donner une dispersion de largeur  $4D$  (équation (7.48)), tout en laissant les états triplets de  $S^z = 0$  sans dispersion (fig. (7.13))

#### 7.4.4 Effet d'un champ magnétique

Le comportement sous champ magnétique de cette excitation supplémentaire dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport au vecteur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya puisque cette dernière est anisotrope.

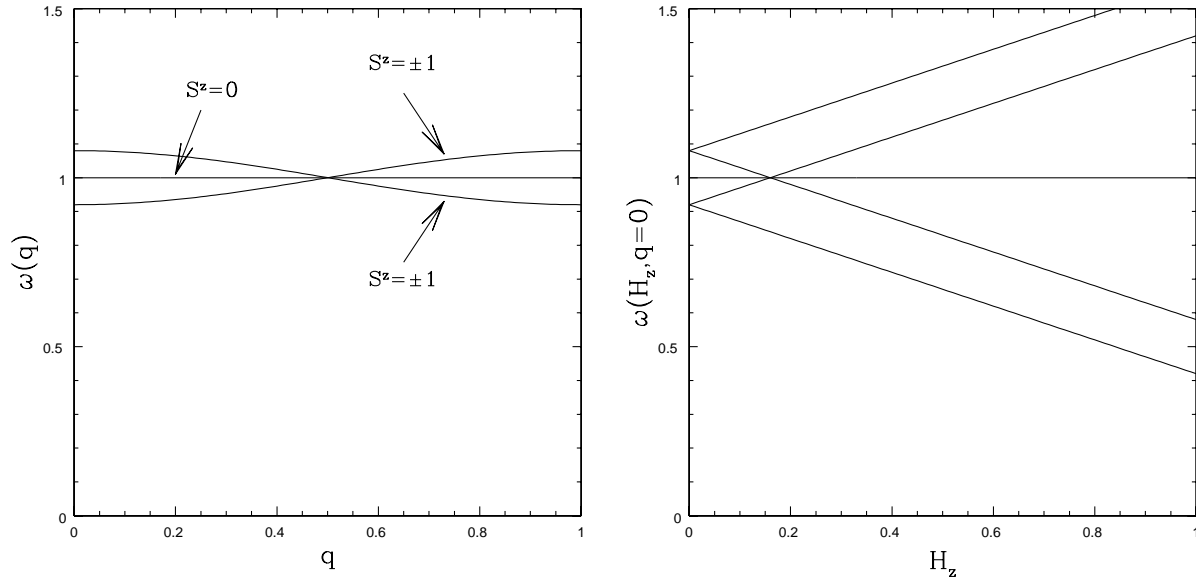


FIG. 7.13 – Dispersion des états triplets en fonction de  $q_a$  pour  $q_b = 0$  (à gauche) et comportement en fonction du champ magnétique orienté selon la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (à droite).

### Champ magnétique $\vec{H} \parallel \vec{D}$

En appliquant un champ magnétique selon l'axe  $z$  qui est l'axe du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (axe  $c$ ), l'état de plus grande énergie ( $E = J - 2D$  pour  $q = 0$ ) (ou de plus basse énergie ( $E = J + 2D$ )) qui est un état doublet de  $S^z = \pm 1$  se sépare en deux branches sous l'effet du champ magnétique. Par contre, l'état d'énergie intermédiaire ( $E = J$ ), état de  $S^z = 0$ , n'est pas modifié par le champ magnétique. L'image des excitations sous un champ magnétique appliqué dans la direction de  $\vec{D}$  est donc constituée de cinq raies Zeeman ; la raie qui ne dépend pas du champ étant exactement au milieu des quatre autres (figure (7.13)).

### Champ magnétique $\vec{H} \perp \vec{D}$

L'effet sur l'excitation triplet d'un champ perpendiculaire à la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya est un peu différent. Dans cette partie, l'approche utilisée est identique à celle de la partie précédente. Le champ magnétique couple maintenant des états de  $S^z$  différents puisqu'il brise la symétrie par rotation autour de  $z$  qui est l'axe du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Le couplage avec un champ magnétique dans une direction  $x$  (perpendiculaire à  $\vec{D}$ ) s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_i g_i^{xx} \mu_B H^x S_i^x \quad (7.51)$$

Le facteur gyromagnétique  $g$  dépend du spin considéré car l'environnement des différents sites de cuivre qui portent le spin est différent. Ainsi, il existe deux tenseurs  $g$  différents pour les deux types de dimères  $A$  et  $B$ , ce qui définit le champ alterné. Dans la base des états triplets, le hamiltonien devient :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} J & -2iDf(\vec{q}) & H_A & 0 & 0 & 0 \\ 2iDf(\vec{q}) & J & 0 & H_B & 0 & 0 \\ H_A & 0 & J & 0 & H_A & 0 \\ 0 & H_B & 0 & J & 0 & H_B \\ 0 & 0 & H_A & 0 & J & 2iDf(\vec{q}) \\ 0 & 0 & 0 & H_B & -2iDf(\vec{q}) & J \end{pmatrix} \quad (7.52)$$

Dans cette matrice,  $f(\vec{q})$  est la fonction déjà utilisée dans le paragraphe précédent :  $f(\vec{q}) = \cos(q_a a/2) \cos(q_b a/2)$ , et  $H_{A,B} = \frac{1}{\sqrt{2}} g_{A,B} \mu_B H^x$ . En passant dans la base des états propres en champ nul (7.50), on peut exprimer ce hamiltonien sous une forme simplifiée. Dans l'écriture ci-dessous du hamiltonien, les trois premiers vecteurs correspondent à  $\Psi_m^+$  (définis en (7.50)) avec  $m$  décroissant et les trois suivants à  $\Psi_m^-$ .  $H = (H_A + H_B)/2$  est le champ moyen et  $H_{st} = (H_A - H_B)/2$  le champ alterné.

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \omega^+ & H & 0 & 0 & H_{st} & 0 \\ H & J & H & H_{st} & 0 & H_{st} \\ 0 & H & \omega^- & 0 & H_{st} & 0 \\ 0 & H_{st} & 0 & \omega^- & H & 0 \\ H_{st} & 0 & H_{st} & H & J & H \\ 0 & H_{st} & 0 & 0 & H & \omega^+ \end{pmatrix} \quad (7.53)$$

Ainsi, si  $H_{st} = 0$ , cette matrice se scinde en deux blocs équivalents qui possèdent les mêmes valeurs propres. Chaque branche, pour un  $q$  donné sera donc deux fois dégénérée. Les trois valeurs propres différentes sont :

$$\omega_q^\pm = J \pm \sqrt{4D^2 f(\vec{q})^2 + 2H^2} \quad (7.54)$$

$$\omega_q^0 = J \quad (7.55)$$

La dépendance en champ magnétique est représentée sur la figure suivante en traits pleins. Comparant alors les figures (7.14) ( $\vec{H} \perp \vec{D}$ ) et (7.13) ( $\vec{H} \parallel \vec{D}$ ), il apparaît que les énergies des deux modes dépendent différemment de la norme du champ magnétique. Cinq lignes Zeeman apparaissent dans le cas du champ parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, tandis que trois branches seulement sont obtenues pour un champ perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Dans ce dernier cas, il reste une dégénérescence qui peut-être levée par la prise en compte du champ alterné d'un dimère à l'autre. En effet, ce champ couple les deux blocs de la matrice précédente, conduisant à l'ouverture de gaps supplémentaires. On peut comprendre cette levée de dégénérescence d'une autre façon. Considérons en effet le domaine de champ magnétique fort pour lequel l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est une faible correction. Dans l'approximation de dimérisation forte



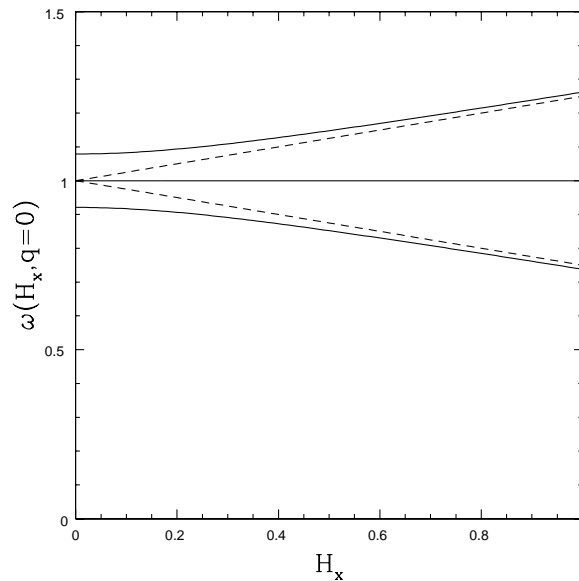


FIG. 7.14 – Effet d’un champ magnétique perpendiculaire sur les deux excitations triplets. Les traits en pointillés indiquent le résultat en l’absence de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya : le système est alors une collection de dimères isotropes découplés et on trouve simplement la levée de dégénérescence de l’état triplet sous champ magnétique.

utilisée jusqu’à présent, du fait de la frustration, les dimères sont alors complètement découplés. Dans ce cas, les triplets localisés de type A réagissent au champ magnétique avec un facteur gyromagnétique  $g_A$ , la pente de la raie Zeeman est alors donnée par  $g_A\mu_B$  tandis que les triplets localisés de type B réagissent avec un facteur gyromagnétique différent  $g_B$  et la raie Zeeman associée a alors une pente différente  $g_B\mu_B$ . On obtiendrait alors dans ce cas une levée de dégénérescence des triplets A ou B de nombre quantique  $S^z = \pm 1$  et les trois lignes obtenues précédemment en champ fort se sépareraient alors en cinq lignes.

## 7.5 Discussion des expériences

Depuis les expériences de résonance électronique de spins (ESR) de Nojiri *et al.* [124], l’accent a été mis sur l’existence d’anisotropies dans ce composé : les raies Zeeman trouvées dans ces expériences sont en effet très différentes selon la direction du champ magnétique externe. Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit l’interaction anisotrope de Dzyaloshinski-Moriya sur la base de la structure cristallographique et calculé la levée de dégénérescence du mode de plus basse énergie en champ magnétique nul, puis son comportement en fonction du champ magnétique. Du fait de l’interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée, nous avons trouvé un deuxième mode “triplet” d’énergie extrêmement proche du premier mode, contrairement à ce qui était connu des mesures de diffusion inélastique de neutrons, mais en accord avec les résultats plus précis de résonance électronique de spins.

### 7.5.1 Expérience d'ESR : états sous champ magnétique

D'après le modèle présenté ici, lorsque le champ magnétique est parallèle au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, les deux modes à  $q = (0, 0)$  se séparent en cinq lignes Zeeman conformément à la figure (7.13). Le mode  $S^z = 0$  reste deux fois dégénéré car il n'est pas couplé par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Ce résultat est en accord avec les mesures de Nojiri lorsque le champ est appliqué selon l'axe  $c$  (figure (7.7) du haut) qui est précisément la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya. Rappelons que, dans cette expérience, la branche Zeeman horizontale ne peut être observée.

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya, le modèle montre que le mode doit se séparer seulement en trois branches (figure (7.14)) et une dégénérescence 2 subsiste pour chaque branche. Dès que  $g\mu_B H \gg D$ , les modes extrêmes atteignent asymptotiquement les droites caractéristiques d'un mode triplet ordinaire. L'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya n'est donc visible qu'en faible champ magnétique. Là encore, il y a un bon accord avec les données expérimentales de Nojiri (figure (7.7)). Il était de toute façon nécessaire que les modes en champ magnétique nul aient la même énergie quel que soit le point de départ ( $\vec{H} \parallel c \rightarrow 0$  et  $\vec{H} \perp c \rightarrow 0$ ) et les droites utilisées par Nojiri, extrapolées en champ magnétique nul, ne vérifiaient pas cette propriété. Les expressions proposées ici permettent de résoudre ce problème.

En outre, en champ magnétique fort, une très faible levée de dégénérescence des deux modes extrêmes est observable. Nous montrons dans le paragraphe suivant que celle-ci peut s'expliquer par un raffinement du modèle en introduisant une différence de tenseurs  $g$  d'un dimère à l'autre, différence qui est autorisée par la cristallographie du système.

#### Valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya

Dans la mesure où le modèle semble reproduire le comportement pour tout champ magnétique, nous pouvons extraire la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya de la levée de dégénérescence des triplets en champ nul. Les mesures, extrapolées en champ nul, donnent une levée de dégénérescence de l'ordre de 90GHz (figure (7.7)). Dans le modèle présenté ici, ce gap est relié à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya par  $\Delta_a = 4D$ , ce qui donne  $D$  de l'ordre de 0.1meV. Notons que cette valeur est plus petite que l'estimation qu'en donne l'expression de Moriya :  $D \approx \left(\frac{\Delta g}{g}\right) J' \approx 0.7\text{meV}$  en utilisant  $J' = 54\text{K}$ . Une renormalisation de  $D$  sous l'effet de  $J'$  pourrait expliquer cette différence dans la mesure où le gap lui-même est fortement renormalisé par  $J'$ . Cependant, un calcul de diagonalisation exacte d'un amas de 16 spins en présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a montré que, pour cette valeur de  $J'$ , la renormalisation était faible. L'estimation  $\Delta_a = 4D$ , et par conséquent la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya proposée ci-dessus, semble donc correcte.

## 7.5.2 Expériences d'ESR : Intensités

Nous venons de voir que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya explique bien la levée de dégénérescence du triplet de basse énergie et son comportement sous l'effet d'un champ magnétique. Cependant, les transitions observées dans cette expérience - de l'état fondamental singulet à un état excité triplet - sont normalement interdites par la loi de conservation du spin total (voir chapitre 2). L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya qui brise cette loi de conservation peut-elle être responsable aussi de l'intensité de cette transition ?

Dans le chapitre 6, nous avons étudié de même le cas particulier de  $\text{CuGeO}_3$  et montré que deux hypothèses pouvaient *a priori* être envisagées. Les transitions peuvent être en effet de type dipolaire magnétique, ou de type dipolaire électrique. Dans ce dernier cas, nous avons montré que l'hypothèse d'une transition dipolaire magnétique et l'introduction d'anisotropies de spins ne pouvait pas expliquer, du moins avec des interactions du premier ordre en couplage spin-orbite, l'existence de ces transitions. Nous avons montré en outre que l'hypothèse d'une transition dipolaire électrique conduisait à un accord avec les règles de sélection observées expérimentalement. La même problématique se pose dans le cas présent : la transition est-elle d'origine dipolaire électrique ou dipolaire magnétique ? Dans cette partie, nous reprenons ces deux hypothèses appliquées à  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

### Transition dipolaire magnétique

L'explication en termes de transition dipolaire magnétique nécessite la présence d'anisotropie de spins ou d'un champ magnétique alterné. Pour  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , nous venons de montrer qu'il existe une interaction de Dzyaloshinski-Moriya (7.4) et nous allons montrer dans la partie (7.7) qu'il existe aussi un champ alterné. L'hypothèse d'anisotropie dans l'échange n'est pas non plus à exclure dans la mesure où aucune symétrie particulière n'interdit cette interaction.

Considérons tout d'abord un champ magnétique alterné. D'après le paragraphe (7.7), le couplage avec le champ magnétique peut être différent d'un dimère à l'autre mais est identique au sein d'un même dimère. La partie pertinente de l'opérateur de la transition s'écrit donc :

$$H = \sum_{i \in A} S_i^+ - \sum_{i \in B} S_i^+ \quad (7.56)$$

Or, la fonction d'ondes du fondamental s'écrit exactement comme un produit de singulets (on néglige la partie provenant de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, car on effectue ici un calcul au premier ordre dans le couplage spin-orbite). Dans la mesure où  $(S_1^+ + S_2^+)_{s_{12}} = 0$ , l'application de cet opérateur sur le fondamental donne exactement zéro. L'intensité de la transition est donc exactement nulle. Le mécanisme de champ alterné ne peut donc expliquer la transition observée.

Une anisotropie dans l'échange conduit aussi à un résultat nul. En effet, la fonction d'ondes de l'état fondamental n'est pas modifiée par une anisotropie dans l'échange  $\delta\mathcal{H} = \sum_{nn} \delta J^{zz} S_i^z S_j^z + \sum_{nnn} \delta J^{zz'} S_i^z S_j^z$ . Dans ce cas, pour la même raison que ci-dessus, l'intensité de la transition reste nulle.

Considérons maintenant l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Si le champ magnétique de l'onde est polarisé selon la direction du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya ( $\parallel c$ ), alors l'intensité de la transition doit être nulle à cause de la symétrie par rotation autour de  $z$  (voir par exemple le chapitre 2). Pour une polarisation transverse, en revanche, l'intensité n'a pas de raison *a priori* d'être nulle puisque l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya brise la conservation du spin total. L'élément de matrice de la transition s'écrit :

$$\langle \Psi^{+1,\pm} | \sum_i S_i^+ | \Psi_0 \rangle \quad (7.57)$$

Nous allons montrer cependant que ce modèle possède des symétries particulières qui font que l'élément de matrice ci-dessus est en fait exactement nul. Considérons pour cela la réflexion par rapport au plan ( $xz$ ) perpendiculaire au plan des dimères et contenant un type de dimères. Ce plan est un plan miroir et constitue donc une symétrie du hamiltonien. Les composantes du spin se transforment de la façon suivante dans cette opération :  $S^{x,z}$  changent de signe tandis que  $S^y$  reste inchangé (voir (7.18)). Donc,  $S^+$  se transforme en  $-S^-$ . En outre,  $\Psi_0$  ne change pas de signe dans cette transformation, car il est adiabatiquement connecté au produit de singulets. De même,  $\Psi^{+1,\pm}$  se transforme en  $\Psi^{-1,\pm}$ . Il vient donc :

$$\langle \Psi^{+1,\pm} | \sum_i S_i^+ | \Psi_0 \rangle = -\langle \Psi^{-1,\pm} | \sum_i S_i^- | \Psi_0 \rangle \quad (7.58)$$

Considérons de plus la symétrie par rotation de  $\pi$  autour de l'axe  $x$  (qui est l'axe tourné de 45 degrés par rapport à l'axe  $a$ ). Dans cette transformation,  $S^x$  reste inchangé et  $S^{y,z}$  sont changés en leurs opposés ; ce qui implique que  $S^- \rightarrow S^+$ . Or, de même,  $\Psi_0$  reste inchangé et  $\Psi^{-1,\pm}$  se transforme de nouveau en  $\Psi^{+1,\pm}$ . En utilisant le membre de droite de l'expression ci-dessus, il vient :

$$\langle \Psi^{+1,\pm} | \sum_i S_i^+ | \Psi_0 \rangle = -\langle \Psi^{-1,\pm} | \sum_i S_i^- | \Psi_0 \rangle = -\langle \Psi^{+1,\pm} | \sum_i S_i^+ | \Psi_0 \rangle \quad (7.59)$$

Par conséquent,  $\langle \Psi^{+1,\pm} | \sum_i S_i^+ | \Psi_0 \rangle = 0$ . L'existence de cette symétrie implique que l'intensité de la transition reste exactement nulle. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ne permet donc pas d'expliquer le résultat expérimental.

En conclusion, ni le champ alterné, ni l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, ni l'anisotropie dans l'échange ne permettent d'expliquer l'existence d'une intensité non-nulle de la transition de l'état fondamental au premier état excité triplet. De nouveau, nous sommes conduit à invoquer les transitions dipolaires électriques pour expliquer les transitions observées.

### Transition dipolaire électrique

Dans le chapitre 6, nous avons introduit un mécanisme de transition entre un état singulet et un état triplet via un état virtuel de phonon. L'opérateur effectif entre états purement magnétiques (une fois que les phonons ont été intégrés) s'écrit (6.62) :

$$I(\omega) = \sum_f |\langle \Psi_f | \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_f) \quad (7.60)$$

où  $\gamma$  et  $\vec{\delta}$  sont des grandeurs qui dépendent des phonons. Nous considérons l'application de cette formule à  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  et en particulier à une transition vers le premier état excité triplet. Dans ce cas, il suffit de se limiter au calcul de l'élément de matrice :

$$\langle \Psi_q^0 | \sum_{nn} \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) | \Psi_0 \rangle \quad (7.61)$$

Or, comme dans le paragraphe précédent, l'opérateur  $\sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  est symétrique dans la double symétrie de réflexion par rapport au plan et de rotation d'un angle  $\pi$  autour de l'axe  $x$ . Par conséquent, le premier opérateur donne une contribution nulle, pour une raison analogue à celle exprimée dans le paragraphe précédent.

Le deuxième terme qui provient de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée donne quant à lui une contribution au premier ordre en  $\delta$ . En effet, du fait de la taille de la maille élémentaire, on peut introduire deux vecteurs  $\vec{\delta}_1$  et  $\vec{\delta}_2$  sur les deux types de dimères orthogonaux. Supposons, pour simplifier, que ces deux vecteurs soient parallèles et appelons  $z$  leur direction commune. En limitant le fondamental  $\Psi_0$  au produit de singulets (on néglige la correction due à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya), il vient :

$$\left[ \sum_{nn} \vec{\delta}_1 \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) + \vec{\delta}_2 \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \right] | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2} \left( \delta_1^z | \Psi_{q=0}^{0,A} \rangle + \delta_2^z | \Psi_{q=0}^{0,B} \rangle \right) \quad (7.62)$$

Il n'existe pas *a priori* de relation entre la direction définie par le vecteur  $\vec{\delta}$  et la direction du vecteur  $\vec{D}$ . Par conséquent, il faut faire attention à ne pas utiliser les relations (7.50) donnant les états excités du problème en présence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Pour donner un exemple d'intensité, nous considérons des vecteurs dans la même direction. Ainsi, il vient bien une intensité non-nulle :

$$\langle \Psi_q^{0,A} | \sum_{nn} \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) | \Psi_0 \rangle = -\frac{i}{2} \delta_1^z \quad (7.63)$$

Il est par contre difficile de considérer le cas général pour lequel  $\vec{\delta}_1$  et  $\vec{D}$  sont dans des directions différentes, auquel il faudrait ajouter d'ailleurs une autre direction privilégiée donnée par le champ magnétique externe.

En conclusion, nous avons montré que les anisotropies de spins ne permettent pas, dans l'hypothèse de transition dipolaire magnétique, d'expliquer les transitions optiques observées par Nojiri *et al.*. Nous avons trouvé un mécanisme en termes de transition dipolaire électrique due à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée. Notons que si ces calculs suggèrent que la transition est de type dipolaire électrique, ce point peut être vérifié expérimentalement en utilisant des ondes polarisées (voir chapitre 6).

### 7.5.3 Expérience de diffusion inélastique de neutrons

Des expériences de diffusion inélastique de neutrons réalisées à l'ILL ont permis de mesurer l'énergie des deux modes  $S^z = 0$  (où  $z$  est l'axe  $c$ ) qui ne dépendent pas du champ magnétique [133]. Ces deux modes sont dégénérés et se trouvent être exactement au milieu des quatre autres branches (figure (7.15)) en accord avec la figure (7.13) du modèle proposé ci-dessus. Notons que l'existence de deux triplets aurait pu provenir d'une petite différence d'énergie d'échange d'un dimère à l'autre ( $J_A$  et  $J_B$ ); mais, dans ce cas, le modèle serait resté isotrope et les raies Zeeman  $S^z = 0$  se seraient alors trouvées au milieu des deux raies supérieures et inférieures, formant deux triplets exacts. Le fait que ces raies soient au contraire confondues et au milieu des quatre autres, confirme de façon très directe que le modèle à considérer doit être anisotrope (nous le savions déjà du fait de la différence de comportement selon la direction du champ magnétique) et valide de plus le modèle proposé ici.

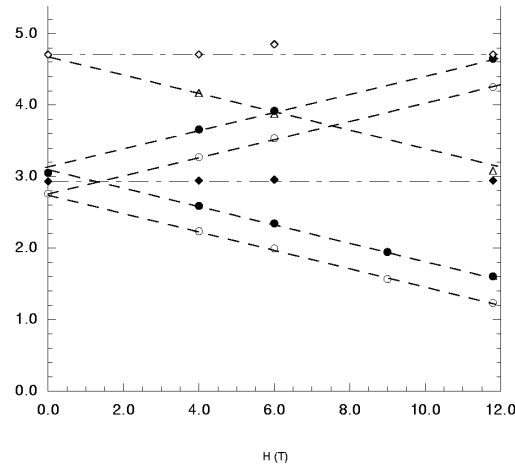


FIG. 7.15 – Energies des deux modes triplets à  $Q = (1, 0, 0)$  en fonction d'un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe  $c$ , d'après [133]. Complémentaires des résultats de Nojiri *et al.*, ces résultats montrent en outre que le mode  $S^z = 0$  a une énergie exactement comprise entre celles des autres modes. Le triplet de plus haute énergie apparaît aussi.

D'après l'équation (7.48), pour les points du réseau réciproque tels que  $q_a = n\pi/a$  ou  $q_b = m\pi/a$  avec  $n$  et  $m$  entiers, la dégénérescence des modes est rétablie. Expérimentalement, une dégénérescence a effectivement été observée pour  $q = (3\pi/a, \pi/a)$ . L'ensemble des points du réseau réciproque où le mode est prédit dégénéré est représenté en pointillés sur la figure (7.16) (la notation utilisée dans l'expérience (unités r.l.u) est adoptée pour cette figure).

La section efficace de diffusion inélastique des neutrons restreinte aux états triplets s'écrit :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \sum_{m,\pm} I^{m,\pm}(\vec{q}) \delta(\omega - \omega_q^{m,\pm}) \quad (7.64)$$

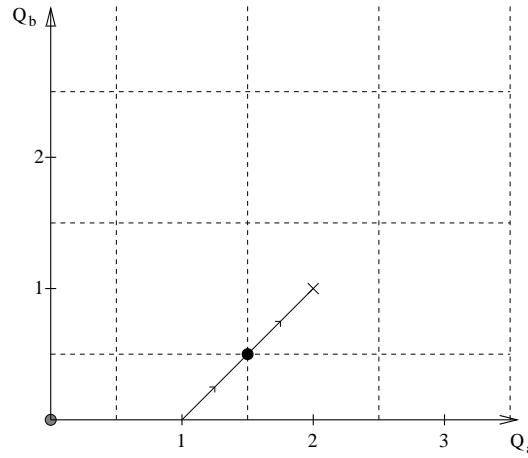


FIG. 7.16 – Réseau réciproque ( $Q_a = q_a a / (2\pi)$ ,  $Q_b = q_b a / (2\pi)$ ). Les lignes en pointillés représentent l'ensemble des points du réseau réciproque pour lesquels le triplet est exactement dégénéré. Pour tous les autres points, la levée de dégénérescence doit exister. Expérimentalement, la dispersion a été mesurée entre (1,0) et (2,1) (ligne) et la levée de dégénérescence a bien été observée sauf pour le point noir, en accord avec le modèle. Le point gris représente le point de l'espace réciproque où les énergies sont mesurées par ESR et où la levée de dégénérescence a été mesurée très précisément.

$$I^{m,\pm}(\vec{q}) = \sum_{\alpha} (1 - \hat{q}_{\alpha}^2) |\langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^{\alpha} | \Phi_0 \rangle|^2 \quad (7.65)$$

$\hat{q}_{\alpha}$  est la composante  $\alpha$  du vecteur de diffusion  $q$  normalisé.  $m$  repère les différentes valeurs propres,  $\pm$  l'un ou l'autre des deux triplets.

Pour  $q = (1, 0, 0)$ , il vient  $\hat{q}_a = 1$  et par conséquent  $I^{m,\pm}(\vec{q}) = |\langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^x | \Phi_0 \rangle|^2 + |\langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^z | \Phi_0 \rangle|^2$  où  $x = b$  et  $z = c$ . En champ magnétique, la dégénérescence des modes est levée et l'intensité de chaque mode est observable séparément.

$$\begin{aligned} I^{m,\pm}(\vec{q}) &= |\langle \Psi_q^{m,\pm} | S_q^x | \Phi_0 \rangle|^2 = \frac{1}{4} [\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{\delta}) + \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{\delta}')] \\ I^0(\vec{q}) &= |\langle \Psi_q^{0,A} | S_q^z | \Phi_0 \rangle|^2 + |\langle \Psi_q^{0,B} | S_q^z | \Phi_0 \rangle|^2 = [\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{\delta}) + \sin^2(\vec{q} \cdot \vec{\delta}')] \end{aligned} \quad (7.66)$$

où  $\vec{\delta} = (\delta, \delta, 0)$  et  $\vec{\delta}' = (\delta, -\delta, 0)$  dans la base  $(abc)$  et  $\delta$  est la longueur du dimère ( $\delta = a/3$ ). L'intensité du mode  $S^z = 0$  est donc quatre fois plus forte que celle du mode  $S^z = +1$  dont la dégénérescence avec le mode  $S^z = -1$  est levée par le champ magnétique. Ce rapport 1/4 est observé expérimentalement (fig. (7.17)).

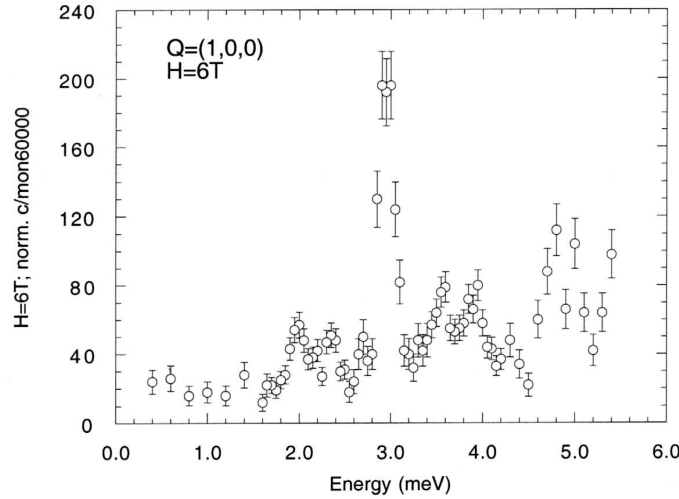


FIG. 7.17 – Signal de diffusion inélastique de neutrons, d'après [133]. Levée de dégénérescence en champ magnétique des deux modes triplets : cinq modes à 2, 2.4, 3, 3.5 et 3.8 meV. Le triplet de plus haute énergie est aussi visible autour de 5 meV. Le rapport entre l'intensité des satellites à 2, 2.4, 3.5 et 3.8 meV ( $\Psi_q^{\pm 1, \pm}$ ) et le mode principal à 3 meV ( $\Psi_q^0$ ) est approximativement égal à quatre, en accord avec la théorie présentée ci-dessus (équations (7.66)).

## 7.6 Analogie avec $\text{CuGeO}_3$

L'explication des deux modes triplets proposée ici en terme d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée est tout à fait similaire à celle développée pour expliquer le deuxième mode de  $\text{CuGeO}_3$  (chapitre 3). Dans les deux cas, la prise en compte de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée double la taille de la maille élémentaire et donne de ce fait un second mode d'excitations. En revanche, le spectre de  $\text{CuGeO}_3$  (figure (3.13)) paraît bien différent de celui trouvé dans ce chapitre 3 (figure 7.13). L'existence d'une interaction frustrée entre dimères modifie effectivement le spectre, et tout revient, dans l'approximation de dimérisation forte, à écrire que les dimères ne sont couplés que par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ( $J' \equiv 0$  à cause de la frustration).

Dans les deux cas, les énergies des deux modes à  $q = 0$  par exemple sont données par :

$$\begin{aligned}
 \omega(q = 0)^{\pm 1, +} &= \Delta + z\sqrt{J^2 + D^2} \\
 \omega(q = 0)^0 &= \Delta - zJ \\
 \omega(q = 0)^{\pm 1, -} &= \Delta - z\sqrt{J^2 + D^2}
 \end{aligned} \tag{7.67}$$

où  $\Delta$  est le gap,  $J$  et  $D$  sont les interactions couplant les dimères.  $z$  dépend du nombre de couplage entre voisins. Ces énergies sont représentées en fonction de  $J$  sur la figure (7.18). Pour  $\text{CuGeO}_3$ ,  $J = J_{\perp} \gg D = D_{\perp}$  et  $z = 1$  (équations (3.77) et (3.78)). Pour  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ,



$J = 0$  à cause de la frustration et  $z = 2$  (équations (7.48) et (7.49)). La différence d'énergie entre le doublet de plus basse énergie et l'état de  $S^z = 0$  est donnée par  $z(\sqrt{J^2 + D^2} - J)$ . Pour  $\text{CuGeO}_3$ , cette différence est très faible et vaut approximativement  $D_{\perp}^2/2J_{\perp}$ ; l'état de plus basse énergie est par conséquent très proche d'un triplet dégénéré. Pour  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  par contre, la limite  $D/J = \infty$  est atteinte du fait de la frustration et cette différence est donnée par  $zD = 2D$ .

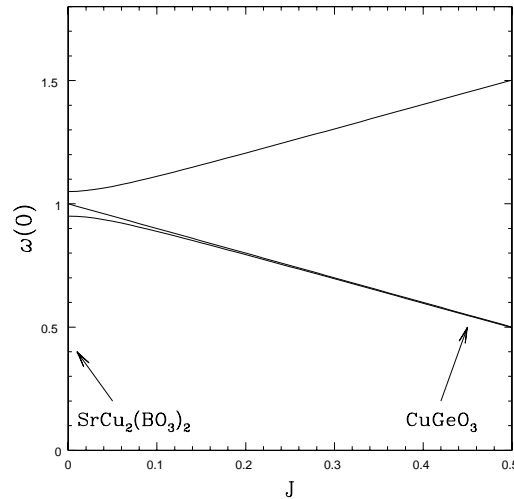


FIG. 7.18 – Résumé du comportement de l'énergie des deux modes triplets en fonction de l'échange entre dimères avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Parmi les six états de cette figure, les états doublets  $S^z = \pm 1$  (supérieurs et inférieurs) restent deux fois dégénérés du fait de la symétrie par renversement du temps; et les deux états  $S^z = 0$  (énergie intermédiaire) restent eux-aussi dégénérés car ils ne sont pas couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  apparaît comme un composé où l'échange effectif (du point de vue de la propagation des excitations) entre dimères est nul ( $J \equiv 0$ ) du fait de la frustration. La levée de dégénérescence du triplet est directement proportionnelle à  $D$ .  $\text{CuGeO}_3$ , pour lequel le même mécanisme a été proposé dans le chapitre précédent, se trouve au contraire dans la limite où l'échange (non-frustré) est largement plus grand que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ( $J = J_{\perp} \gg D = D_{\perp}$ ). La levée de dégénérescence du mode triplet de plus basse énergie est alors beaucoup plus faible  $\approx D^2/2J$  et le mode de basse énergie est quasiment un triplet dégénéré.

## 7.7 Effet de la différence des facteurs $g$ dans le plan

Dans le paragraphe précédent, on a vu que l'effet d'un champ alterné d'un dimère à l'autre était de lever la dégénérescence des valeurs propres. Dans ce paragraphe, on se propose de rendre plus quantitatives les considérations précédentes. Afin de mener les calculs de façon analytique, il faut se restreindre au domaine de champ magnétique fort, limite largement atteinte expérimentalement et pour laquelle on voit précisément cette levée de dégénérescence.

On a vu dans le chapitre d'introduction que le couplage avec le champ magnétique d'un spin dans un environnement octaédrique s'écrivait à l'aide de tenseurs gyromagnétiques diagonaux dans la base des axes principaux de l'octaèdre. Dans le cas présent, quatre oxygènes formant un rectangle entourent un atome de cuivre (voir figure (7.19)), il est donc nécessaire d'introduire trois couplages  $g^{\alpha\alpha}$  différents ( $\alpha = x, y, z$  où  $x, y$  sont dans le plan basal,  $z$  est la direction perpendiculaire au plan ( $c$ )).

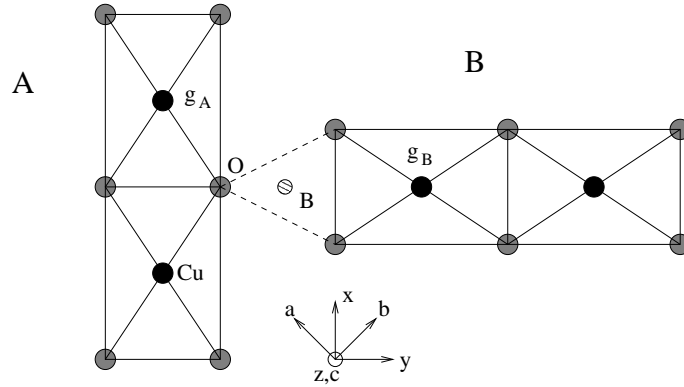


FIG. 7.19 – Environnement cristallographique des deux types de dimères A et B. Les rectangles d'oxygènes sont tournés d'un angle de  $90^\circ$  d'un dimère à l'autre, nécessitant l'introduction de deux tenseurs  $g$  différents,  $g_A$  et  $g_B$ . Les tenseurs sont identiques pour les deux spins d'un même dimère.

De plus, ce rectangle est tourné d'un angle de  $90^\circ$  autour de l'axe  $z$  d'un dimère à l'autre. Par conséquent,  $g_B^{xx} = g_A^{yy}$  et  $g_B^{yy} = g_A^{xx}$ . Par contre,  $g_A^{zz} = g_B^{zz}$ . Les deux tenseurs peuvent donc s'écrire :

$$g_A = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad g_B = \begin{pmatrix} g_{yy} & 0 & 0 \\ 0 & g_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (7.68)$$

Le champ magnétique est maintenant choisi dans une direction quelconque du plan faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$ .

$$\mathcal{H}_Z = - \sum_i g_i^{\alpha\alpha} \mu_B H^\alpha S_i^\alpha \quad (7.69)$$

Dans ce cas, le hamiltonien restreint aux états triplets peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} J & -2iDf(\vec{q}) & H_A^*(\theta) & 0 & 0 & 0 \\ 2iDf(\vec{q}) & J & 0 & H_B^*(\theta) & 0 & 0 \\ H_A(\theta) & 0 & J & 0 & H_A^*(\theta) & 0 \\ 0 & H_B(\theta) & 0 & J & 0 & H_B^*(\theta) \\ 0 & 0 & H_A(\theta) & 0 & J & 2iDf(\vec{q}) \\ 0 & 0 & 0 & H_B(\theta) & -2iDf(\vec{q}) & J \end{pmatrix} \quad (7.70)$$

avec  $H_{A,B}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}}\mu_B H(g_{A,B}^{xx} \cos(\theta) + ig_{A,B}^{yy} \sin(\theta))$ . Il est aisé de diagonaliser cette matrice numériquement et de constater que l'existence d'une différence de facteurs  $g$  d'un dimère à l'autre conduit à une levée de dégénérescence sous un champ magnétique appliqué dans le plan. Par exemple, pour  $\vec{q} = 0$ , la figure suivante donne le résultat de la diagonalisation en fonction de  $H$ . Dans les paragraphes suivants, la levée de dégénérescence  $\Delta\omega(\theta)$  (voir figure) est calculée analytiquement dans l'approximation de champ magnétique fort.

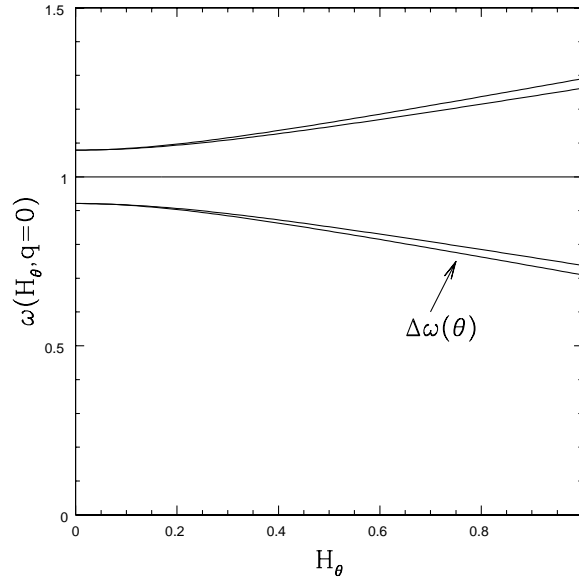


FIG. 7.20 – Effet sur les deux excitations triplets d'un champ magnétique transverse faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $x$ . Levée de dégénérescence des deux modes extrêmes due au champ alterné (différence de facteurs  $g$ ). A comparer avec la figure (7.14) pour laquelle le champ magnétique alterné a été négligé.

### 7.7.1 Limite de champ magnétique fort (ordre 0)

Il est possible de comprendre facilement la levée de dégénérescence en se plaçant dans la limite de champ magnétique fort ( $g\mu_B H \gg D$ , ce qui correspond numériquement à  $H \gg$

1T). L'explication qualitative de l'existence de la levée de dégénérescence a déjà été donnée à la fin de la partie (7.4). Dans ce paragraphe, nous exprimons cela plus quantitativement. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est donc, dans un premier temps, négligeable ( $D = 0$ ) et les états triplets ne dépendent plus de  $q$ . Dans ce cas, le hamiltonien prend une forme plus simple permettant de conduire à leur terme l'ensemble des calculs. La matrice se scinde en deux blocs correspondant aux deux types de dimères différents. Ainsi, en se restreignant aux trois états  $(\Psi_A^{-1}, \Psi_A^0, \Psi_A^{+1})$ , la matrice devient :

$$\begin{pmatrix} J & H_A^*(\theta) & 0 \\ H_A(\theta) & J & H_A^*(\theta) \\ 0 & H_A(\theta) & J \end{pmatrix} \quad (7.71)$$

dont les valeurs propres sont :

$$\begin{aligned} \omega_A^\pm &= J \pm \mu_B H \sqrt{(g_A^{xx} \cos \theta)^2 + (g_A^{yy} \sin \theta)^2} \\ \omega &= J \\ \omega_B^\pm &= J \pm \mu_B H \sqrt{(g_B^{xx} \cos \theta)^2 + (g_B^{yy} \sin \theta)^2} \end{aligned} \quad (7.72)$$

Ces relations indiquent cinq énergies différentes sous champ magnétique fort. Il existe en effet une faible différence d'énergie entre  $\omega_A^+$  et  $\omega_B^+$  (et identiquement entre  $\omega_A^-$  et  $\omega_B^-$ ) du fait de la faible différence de tenseurs  $g$  ( $g_A$  ou  $g_B$ ). En notant  $\Delta g$  la faible différence entre  $g_A^{xx}$  et  $g_B^{xx}$  (rappelons que  $g_B^{xx} = g_A^{yy}$  et  $g_B^{yy} = g_A^{xx}$ ), et en ne gardant que le premier ordre, on obtient pour le gap qui sépare les deux branches supérieures :

$$\Delta\omega^{(0)}(\theta) = |\omega_A^\pm - \omega_B^\pm| \approx \Delta g \mu_B H |\cos(2\theta)| \quad (7.73)$$

Dans la situation où le champ magnétique est orienté dans la direction symétrique (direction  $a$  qui fait un angle  $\theta = \pi/4$  avec l'axe  $x$ ), les deux dimères subissent un champ identique et ont donc des états triplets identiques. Ainsi, les deux branches du haut, tout comme les deux branches du bas d'ailleurs, restent dégénérées pour cet angle. Expérimentalement, un gap a pourtant été observé dans cette configuration. Il est donc nécessaire d'aller au delà de cette approximation de dimères complètement découplés.

Notons que les vecteurs propres sont simplement les trois composantes du triplet dans la base choisie  $\Psi_A^m$  (axe de quantification  $z$  selon  $\vec{D}$ ) :

$$\begin{aligned} \Psi_A^{\pm l} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_A^0 \pm \left( \frac{H_A}{2 |H_A|} \Psi_A^{+1} + \frac{H_A^*}{2 |H_A|} \Psi_A^{-1} \right) \\ \Psi_A^{0'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{H_A^*}{|H_A|} \Psi_A^{-1} - \frac{H_A}{|H_A|} \Psi_A^{+1} \right) \end{aligned} \quad (7.74)$$

### 7.7.2 Réintroduction perturbative de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la limite de champ magnétique fort (ordre 1)

L'existence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya précédemment introduite modifie effectivement ce dernier point. En effet, tant qu'aucune interaction ne couple les deux types de dimères, ces derniers sont complètement équivalents. Dès lors que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya est présente, les deux triplets de type A et B, dégénérés dans la situation précédente sont désormais couplés. En l'absence de champ alterné, les deux branches sont dégénérées. Si le champ alterné est présent en l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, la dégénérescence subsiste dans la situation où le champ est orienté de façon symétrique. Seule alors la prise en compte de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya lève cette dégénérescence.

Dans ce paragraphe, nous calculons perturbativement la différence d'énergie  $\Delta\omega(\theta)$  séparant les deux modes de plus forte (ou plus faible) énergie. Considérons le domaine de champ magnétique fort pour lequel l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya  $\mathcal{H}_a$  est une faible perturbation. Ainsi, les deux niveaux inférieurs (ou supérieurs), d'énergies respectives à l'ordre 0,  $\omega_A^+$  et  $\omega_B^+$ , peuvent être isolés des autres niveaux triplets. A l'ordre 0, les vecteurs propres ont été notés  $\Psi_A^{+'}$  et  $\Psi_B^{+'}$  et exprimés en fonction des états triplets avec l'axe de quantification dans la direction  $z$  (équation (7.74)). Les deux états  $\Psi_A^{+'}$  et  $\Psi_B^{+'}$  sont désormais couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. En utilisant explicitement l'expression de ces deux états (7.74), il vient :

$$\langle \Psi_B^{+'} | \mathcal{H}_a | \Psi_A^{+'} \rangle = -D \frac{\text{Im}(H_B^* H_A)}{|H_A H_B|} \quad (7.75)$$

En remplaçant les champs réduits  $H_{A,B}$  par leurs valeurs (définis en (7.70)), et en notant  $g_{xx} = g_A^{xx}$ ,  $g_A^{yy} = g_{yy}$ , on trouve :

$$\langle \Psi_B^{+'} | \mathcal{H}' | \Psi_A^{+'} \rangle = D \frac{(g_{xx}^2 - g_{yy}^2) \sin(2\theta)}{\sqrt{4g_{xx}^2 g_{yy}^2 \cos^2(2\theta) + (g_{xx}^2 + g_{yy}^2)^2 \sin^2(2\theta)}} \quad (7.76)$$

Cet élément prend une forme très simple puisque  $\Delta g = g_{xx} - g_{yy} \ll g_{xx}$  et  $g = 2$  à cet ordre :

$$\langle \Psi_B^{+'} | \mathcal{H}' | \Psi_A^{+'} \rangle = \frac{1}{2} D \Delta g \sin(2\theta) \quad (7.77)$$

Le hamiltonien restreint à ces deux états prend la forme :

$$\mathcal{H}_{\Psi_A^{+'}, \Psi_B^{+'}} = \begin{pmatrix} \omega_A^+ & \frac{1}{2} D \Delta g \sin(2\theta) \\ \frac{1}{2} D \Delta g \sin(2\theta) & \omega_B^+ \end{pmatrix} \quad (7.78)$$

Le gap recherché  $\Delta\omega(\theta)$  est précisément la différence d'énergie entre les deux états de plus grande énergie. Par conséquent, il est donné par la différence entre les deux valeurs propres de cette matrice :

$$\Delta\omega(\theta) = \sqrt{(\omega_A^+ - \omega_B^+)^2 + (D\Delta g)^2 \sin^2(2\theta)} \quad (7.79)$$

Remplaçant alors  $\omega_A^+ - \omega_B^+$  par la valeur précédente (7.73), il vient :

$$\Delta\omega(\theta) = \Delta g \sqrt{\mu_B^2 H^2 \cos^2(2\theta) + D^2 \sin^2(2\theta)} \quad (7.80)$$

Cette formule s'applique dans la limite où le champ magnétique est fort par rapport à l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya ( $\mu_B H \gg D$ ). Ainsi, la différence d'énergie entre les deux branches supérieures (ou inférieures) est proportionnelle à la différence de facteur  $g$  dans le plan basal :  $\Delta g = g_{xx} - g_{yy}$ .

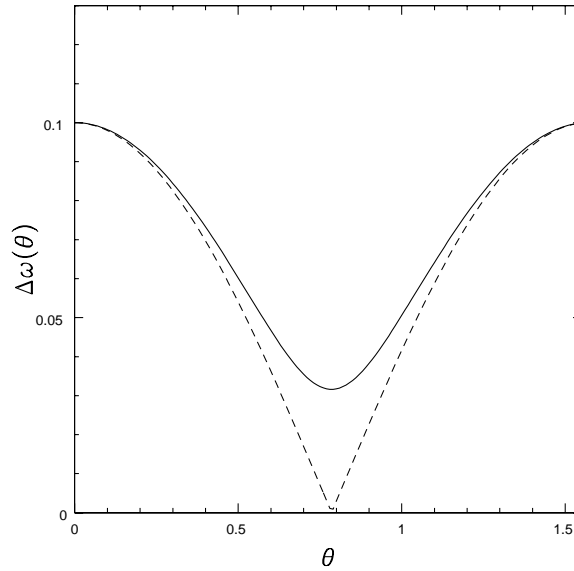


FIG. 7.21 – Différence d'énergie  $\Delta\omega(\theta)$  entre les deux modes extrêmes quasi-dégénérés (voir figure (7.20)) : approximation de champ magnétique fort. La courbe en pointillée provient du modèle de deux dimères indépendants, en l'absence de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

La dépendance dans l'angle  $\theta$  - l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $x$  - est symétrique par rapport à  $\theta = \pi/4$  (direction  $a$ ), conséquence naturelle du rôle symétrique joué par cet axe par rapport aux deux types de dimères. En outre, en l'absence d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, cette différence d'énergie s'annule précisément pour cet angle : les deux dimères subissent en effet tous les deux l'effet d'un champ magnétique tourné à  $45^\circ$  et ont donc des états de même énergie. Dès lors que ces états sont couplés par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, un gap donné par  $\Delta g D$  s'ouvre pour  $\theta = \pi/4$ . Dans la limite de champ fort ( $g\mu_B H \gg D$ ), cette différence d'énergie  $\Delta g D$  ne dépend pas du champ magnétique en ce point particulier. Sur la figure (7.22), nous présentons le résultat de  $\Delta\omega(\theta = \pi/4)$  en fonction de  $H$  à partir de la diagonalisation du hamiltonien (7.70). Nous

retrouvons que ce gap est indépendant du champ en champ fort et trouvons son comportement en champ faible.

Reprenant alors les données de Nojiri *et al.*, il semble effectivement que le gap en champ fort soit indépendant du champ (cf. figure 1 de [124]). Par contre, pour un angle  $\theta = 0$ , nous avons trouvé que le gap augmente avec le champ comme  $\Delta g \mu_B H$ . Ainsi le rapport de ces deux gaps est entièrement déterminé :

$$\frac{\Delta\omega(0)}{\Delta\omega(\pi/4)} = \frac{\mu_B H}{D} \quad (7.81)$$

Pour un champ de 10T, compte-tenu de la valeur de  $D \approx 0.1\text{meV}$  et de  $\mu_B = 80\mu\text{eV/T}$ , ce rapport doit être de l'ordre de 10 et augmente linéairement avec le champ.

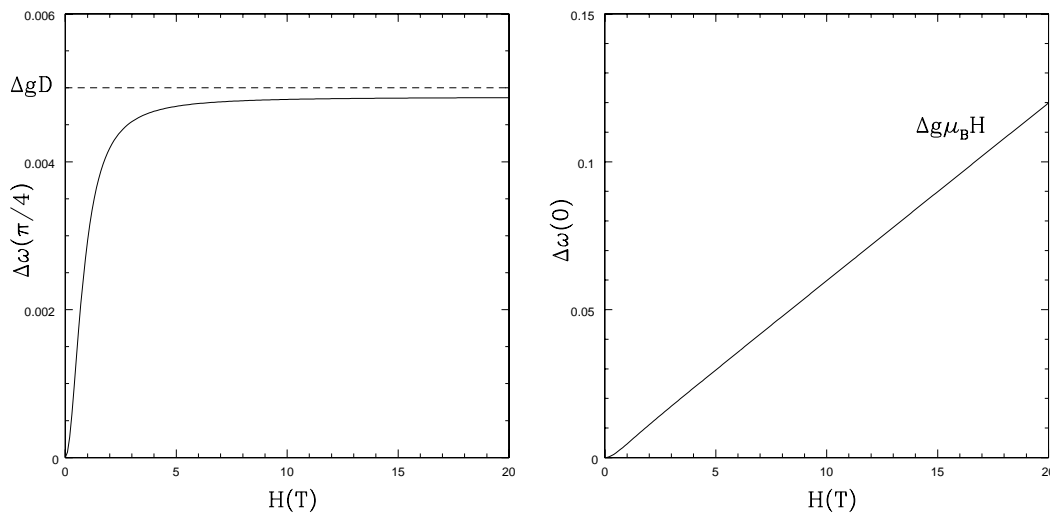


FIG. 7.22 – Différence d'énergie  $\Delta\omega$  entre les deux modes extrêmes quasi-dégénérés (voir figure (7.20)) en fonction du champ magnétique orienté selon  $a$  (figure de gauche) ou à  $45^\circ$  de cet axe (figure de droite). Résultat de la diagonalisation du hamiltonien (7.70). L'axe des abscisses est gradué en Tesla.

Pour le cas symétrique ( $\theta = \pi/4$ ), étudié expérimentalement, on trouve les deux vecteurs propres des deux modes extrêmes dont la dégénérescence est maintenant levée (dans la limite de champ fort) : un état résonnant  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A^{+'} - \Psi_B^{+'})$  et un état anti-résonnant  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A^{+'} + \Psi_B^{+'})$  apparaissent à des points différents de l'espace des  $q$ . Ainsi, dans la diffusion de neutrons par exemple, seule une des deux branches serait observable à un  $q$  donné (néanmoins, il semble difficile de résoudre les deux modes). Ce résultat n'est pas *a priori* directement transposable aux intensités qui apparaissent dans les mesures d'ESR puisque le mécanisme de la transition optique de l'état fondamental vers l'état excité n'est pas encore établi. En revanche, si on admet qu'il est possible de voir un point de l'espace réciproque par ESR (seul le mécanisme peut dire lequel), les deux modes n'apparaîtront pas simultanément.

## 7.8 Et la phase plaquette ?

Dans l'introduction, nous avons rappelé que Koga et Kawakami ont montré l'existence d'une phase intermédiaire entre la phase de dimères et la phase de Néel dans le modèle de Shastry-Sutherland.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  est un composé dont les paramètres sont extrêmement proches du point critique quantique  $(J'/J)_{crit} = 0.68$  qui sépare la phase dimère de cette phase intermédiaire. D'après l'analyse de susceptibilité, en effet, le rapport  $(J'/J)$  vaut 0.63, indiquant que le composé doit appartenir à la phase de dimères. Néanmoins, du fait de cette proximité et de l'erreur possible sur les paramètres, il est important de donner d'autres arguments permettant de confirmer ce premier résultat.

Dans la partie (7.3), en trouvant les états du modèle à quatre spins, nous avons montré que le fondamental changeait de nature pour  $(J'/J) = 0.5$ . L'état fondamental est un produit de deux singulets (7.12) en deça de ce point critique et un singulet produit de deux états triplets (7.15) au dessus. Lorsque l'on considère des amas de plus grande taille, ces conclusions doivent être modifiées. En diagonalisant numériquement un amas de 20 spins, nous avons recalculé les énergies et les vecteurs propres du hamiltonien. Tout d'abord, nous avons retrouvé les résultats de Miyahara et Ueda tracés sur la figure (7.4). Nous nous sommes ensuite concentrés sur le voisinage du point critique. Les énergies dans ce voisinage sont tracées sur la figure (7.23). Il apparaît qu'un état singulet vient croiser l'état de Shastry-Sutherland, conduisant à une transition de phase qui s'apparente à la phase trouvée par Koga et Kawakami. Dans cette phase, il existe de nombreux états excités singulets et triplets. Pour des valeurs supérieures du rapport  $J'/J$ , le premier état excité est triplet. Ceci pourrait s'interpréter comme le début de la tour d'états qui est la signature d'un système ordonné de Néel dans la limite thermodynamique [135]. Néanmoins, ces considérations mériteraient une étude des effets de taille finie.

Nous avons montré que la dispersion de l'état triplet observée expérimentalement était bien expliquée par l'effet de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans la phase de Shastry-Sutherland. Cependant, nous pouvons nous demander si la dispersion pourrait être aussi bien expliquée dans la phase intermédiaire. D'après les énergies des états calculés par diagonalisation exacte, le premier état excité triplet semble posséder une dispersion assez grande dans cette phase, ce qui exclurait que le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  appartienne à cette phase. Peut-on comprendre ce résultat ? Pour cela, nous partons de l'analyse de Koga et Kawakami qui consiste à introduire un couplage supplémentaire  $\lambda J'$  (voir figure (7.24)). Le modèle de Shastry et Sutherland correspond à  $\lambda = 1$ . Partant de  $\lambda = 0$ , l'état fondamental est construit à partir de l'état fondamental d'une plaquette de quatre spins. Ils ont calculé ensuite l'énergie de cet état en traitant perturbativement le couplage entre plaquettes jusqu'à la valeur  $\lambda = 1$ , correspondant au modèle de Shastry-Sutherland. Dans la mesure où ils appliquent un traitement perturbatif ( $\lambda \rightarrow 0$ ) dans une région de couplage fort ( $\lambda = 1$ ), ils ont calculé des ordres de perturbation élevés (septième ordre). Par ce calcul, ils ont montré que l'énergie de l'état plaquette était plus basse que l'énergie de l'état de Shastry-Sutherland pour  $J'/J \geq 0.68$ . En utilisant cette méthode, nous voulons calculer aussi la dispersion de l'état triplet. Nous ne prenons pas en compte l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans ce calcul au premier ordre.



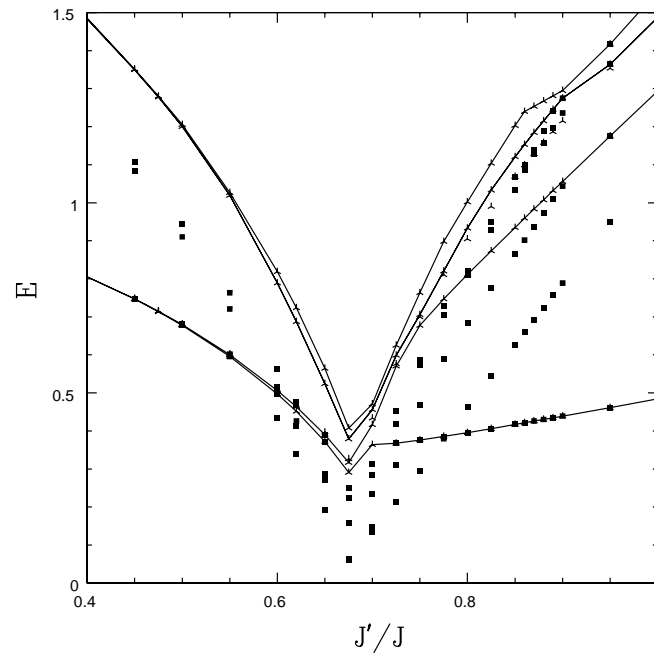


FIG. 7.23 – Energies des premiers états excités obtenues par diagonalisation exacte d'un système de 20 spins. Les lignes indiquent les états triplets. Il apparaît clairement qu'un état singulet (carrés) croise l'état triplet, puis le fondamental pour  $J'/J \approx 0.68$ .

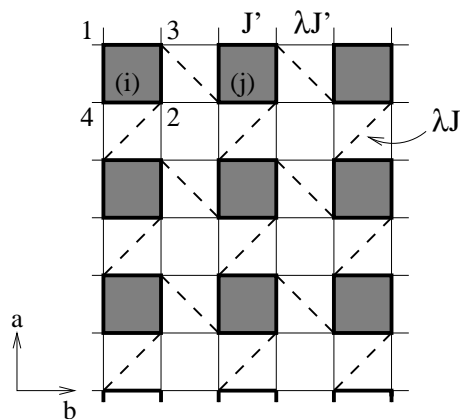


FIG. 7.24 – Modèle de spins de Shastry-Sutherland avec un paramètre supplémentaire  $\lambda$ . Le modèle de Shastry et Sutherland correspond à  $\lambda = 1$ . Dans ce cas, pour petit  $J'$ , des singlets de deux spins se forment sur les liens en pointillés. Dans le cas où  $\lambda$  est faible, par contre, le modèle se réduit à un produit de singlets sur les plaquettes.

Pour  $\lambda = 0$ , les énergies des états de la plaquette sont données sur la figure (7.8). Pour  $J' \geq \lambda J/2$ , l'état fondamental et le premier état excité triplet sont donnés par (7.15) et (7.16) :

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( t_{12}^{+1} t_{34}^{-1} + t_{12}^{-1} t_{34}^{+1} - t_{12}^0 t_{34}^0 \right) \quad (S_{tot} = 0) \quad (7.82)$$

$$\Psi_4^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( t_{12}^{+1} t_{34}^{-1} - t_{12}^{-1} t_{34}^{+1} \right) \quad (S_{tot} = 1) \quad (7.83)$$

En suivant Koga et Kawakami, nous avons construit l'état produit de  $\Psi_3$  sur toutes les plaquettes et considéré les états triplets dégénérés pour lesquels une unique plaquette  $i$  est dans l'état  $\Psi_4^m$ . L'effet perturbatif au premier ordre en  $\lambda$  est de lever la dégénérescence de ces états triplets et de former une bande d'excitations. En calculant les différents éléments de matrice  $\langle \Psi_4^m(i) \Psi_3(j) | W | \Psi_3(i) \Psi_4^m(j) \rangle$  (où  $W$ , d'ordre  $\lambda$ , contient les interactions entre plaquettes), nous obtenons la dispersion de cette excitation :

$$\omega_q = J' + \frac{\lambda}{3} (J - 2J') (\cos(q_a a) + \cos(q_b a)) \quad (7.84)$$

Par conséquent, il n'y a qu'un seul état triplet et celui-ci est dispersif. Un calcul identique a été effectué par O.Starykh *et al.* pour la phase plaquette du composé  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [134]. D'après ce calcul, la largeur de bande est donnée par  $\frac{4\lambda}{3}(J - 2J')$ . Ceci contraste fortement avec la phase de Shastry et Sutherland dans laquelle la dispersion est faible et dominée par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Par conséquent, ce calcul, combiné avec les résultats sur l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya constitue un argument supplémentaire pour dire que ce composé appartient à la phase de Shastry et Sutherland et non à la phase plaquette.

Notons qu'il existe une instabilité  $\omega_q \leq 0$  pour  $J' \geq 2J$ . Ceci peut être la signature de la transition de phase vers l'état de Néel. Compte-tenu du caractère très approximatif de ce calcul perturbatif, la valeur  $J'/J = 2$  n'est pas en accord avec les calculs à plus haut ordre réalisés par Koga et Kawakami qui proposent une valeur beaucoup plus faible  $J'/J \approx 0.86$ .

En résumé, nous trouvons schématiquement trois phases à partir du modèle à quatre spins : la phase de Shastry-Sutherland pour  $J'/J \leq \lambda/2$ , la phase plaquette et la phase de Néel. Pour grand  $J'/J$ , nous savons effectivement que l'état de Néel est l'état fondamental du système. A partir de l'annulation de  $\omega_q$ , nous trouvons une ligne d'instabilité  $\lambda(2 - J/J') = 3/2$ . Rappelons que Koga et Kawakami ont fait une étude beaucoup plus précise de ce diagramme de phase en développant à des ordres supérieurs. Nous voulions montrer ici que nous obtenons déjà ce diagramme de phase de façon schématique à partir d'un calcul au premier ordre, d'une part, et surtout que le premier état excité triplet a, dans la phase plaquette, une largeur de bande qui exclue que le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  appartienne à cette phase.

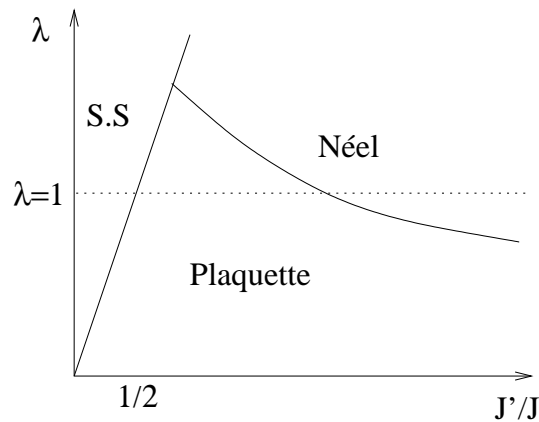


FIG. 7.25 – Diagramme de phases schématisé pour le modèle de Shastry-Sutherland ( $\lambda = 1$ ). Koga et Kawakami ont obtenu des valeurs beaucoup plus précises des frontières entre les phases. Nous voulions simplement montrer que le calcul au premier ordre donne qualitativement les différentes phases. Le fait que le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  possède une dispersion faible dominée par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya montre, semble-t-il, que ce composé appartient à la phase de dimères de Shastry-Sutherland (S.S).

### Résumé des résultats de ce chapitre

Dans ce chapitre, nous avons introduit l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans le composé  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  et montré qu'elle est responsable, en particulier, de la levée de dégénérescence des deux modes triplets qui ont été observés dans les expériences de résonance électronique de spins. En prenant en compte de plus l'alternance des tenseurs  $g$ , nous avons pu expliquer, semble-t-il, l'ensemble du spectre ESR. La question de la transition optique a été étudiée et nous avons montré à partir d'arguments de symétrie que les processus dipolaires magnétiques ne peuvent expliquer les transitions. En revanche, le mécanisme de transition dipolaire électrique développé dans le chapitre précédent s'accorde bien avec l'existence de la transition, suggérant de nouveau que les transitions sont en réalité dipolaires électriques. Par ailleurs, les prédictions sur la levée de dégénérescence des états triplets en fonction de  $q$  semblent être vérifiées par les expériences de diffusion inélastique de neutrons.

L'étude des autres états excités a aussi été entreprise. Le modèle à quatre spins permet d'étudier qualitativement la structure des premiers états excités et de donner un diagramme de phase très approximatif. Pour donner des résultats plus précis, nous avons calculé les premiers états excités par diagonalisation exacte. En accord avec les résultats de Koga et Kawakami, il semble qu'une phase intermédiaire singulet apparaisse dans le modèle de Shastry-Sutherland. Néanmoins, une étude de taille finie serait nécessaire afin de conclure précisément sur ce point.

La comparaison de la dispersion calculée, à la fois dans la phase de Shastry-Sutherland (dominée par l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya) et dans la phase plaquette, avec la faible dispersion expérimentale semble confirmer que le composé appartient bien à la phase

de Shastry-Sutherland.

# Chapitre 8

## Ordre de charge et excitations de spins dans $\text{NaV}_2\text{O}_5$

Quelle est l'origine de la transition de phase et du gap quantique observés dans l'oxyde de vanadium de basse dimension  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ? Le composé est-il de type Spin-Peierls ou l'ordre de charge indiqué par les expériences de résonance magnétique nucléaire joue-t-il un rôle important ? Les techniques expérimentales, en particulier les expériences de diffraction des rayons-x, n'ont pas permis, à ce jour, de déterminer l'ordre de charges qui apparaît dans la phase basse température. Nous montrons que celui-ci est "visible" dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons qui viennent d'être réalisées [137]. Les neutrons interagissent en effet directement avec les spins des charges dont on cherche la position : analyser la dynamique de spins de basse énergie, énergie à laquelle les degrés de liberté de charge sont gelés, permet de remonter à l'ordre de charge.

### 8.1 Transition Spin-Peierls ou ordre de charge ?

Les propriétés physiques du composé  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  à basse température ont été étudiées pour la première fois par Isobe et Ueda [136]. Ils ont observé dans la susceptibilité magnétique un changement brutal à  $T = 34\text{K}$  et une décroissance rapide en deçà de cette valeur (figure (8.1)). Ils ont fait l'hypothèse que ce comportement pouvait être la signature du second composé inorganique présentant une transition de type Spin-Peierls après  $\text{CuGeO}_3$ .

Un ion  $\text{V}^{4+}$  possède un électron dans la configuration  $3d^1$  et porte donc un spin  $1/2$ , tandis qu'un vanadium  $\text{V}^{5+}$  n'a pas d'électron sur ses couches externes. D'après la stœchiométrie,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est un composé présentant une valence moyenne de 4.5, impliquant donc un électron pour deux sites de vanadium (valence mixte). Ceci correspond à un système quart-rempli, naïvement métallique dans la limite de couplage faible. Pour expliquer le caractère isolant de ce composé, Carpy et Galy [138] avaient supposé initialement que les électrons sont en fait localisés sur un des deux types de sites de vanadium, qui, d'après leur analyse de la structure cristallographique, semblaient différer par d'environnement. Ces sites A et B forment, de plus, des chaînes dans la direction  $b$  (voir figure

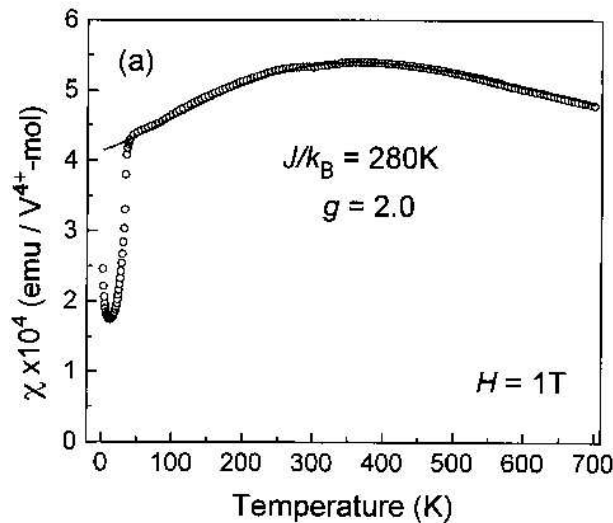


FIG. 8.1 – Susceptibilité magnétique en fonction de la température, d’après [136]. L’observation d’une décroissance rapide en dessous de  $T=34\text{K}$  a été interprétée comme une possibilité de transition Spin-Peierls.

(8.2)). La structure serait donc constituée de chaînes de  $\text{V}^{4+}$  possédant les électrons, et par conséquent magnétiques, et de chaînes de  $\text{V}^{5+}$  non-magnétiques [138].

Par ailleurs, cette interprétation s’accordait bien avec la première mesure de la susceptibilité magnétique [139] dans une gamme de température allant de 80K à 397K, puisque celle-ci semblait en accord avec les prédictions du modèle unidimensionnel de Heisenberg.  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est donc considéré, dans cette optique, comme un système de basse dimension

La découverte d’une transition de phase à basse température, confirmée par les mesures de chaleur spécifique [140], suscite un intérêt particulier dû au caractère quasi-1D du composé. La transition de type spin-Peierls est un candidat possible. Afin de tester cette hypothèse qui implique des distorsions du cristal, des mesures de diffraction de rayons-x à basse température ont été réalisées [141]. La transition à 34K entraîne effectivement l’apparition de pics de Bragg supplémentaires indiquant une structure cristallographique de symétrie plus basse dans la phase basse-température et des distorsions du réseau [141]. D’autre part, les expériences de diffusion inélastique de neutrons ont permis de mesurer les excitations de spins dans la phase basse-température et, en particulier, un gap qui sépare l’état fondamental du premier état excité triplet [142]. Ces deux résultats - distorsions du réseau et phase magnétique de basse température avec un gap de spins - soulignent à première vue l’analogie entre  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

Contrairement à  $\text{CuGeO}_3$ , cependant,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est quart-rempli. La question de la répartition des charges (rappelons qu’il n’y a qu’un seul électron pour deux sites de vanadium d’après la stœchiométrie), et par suite du modèle de spins, est donc plus complexe que dans  $\text{CuGeO}_3$ . L’hypothèse initiale de Carpy et Galy de deux sites de vanadium cristallographiquement différents et avec une valence 4+ et 5+ a été testée de nouveau par deux

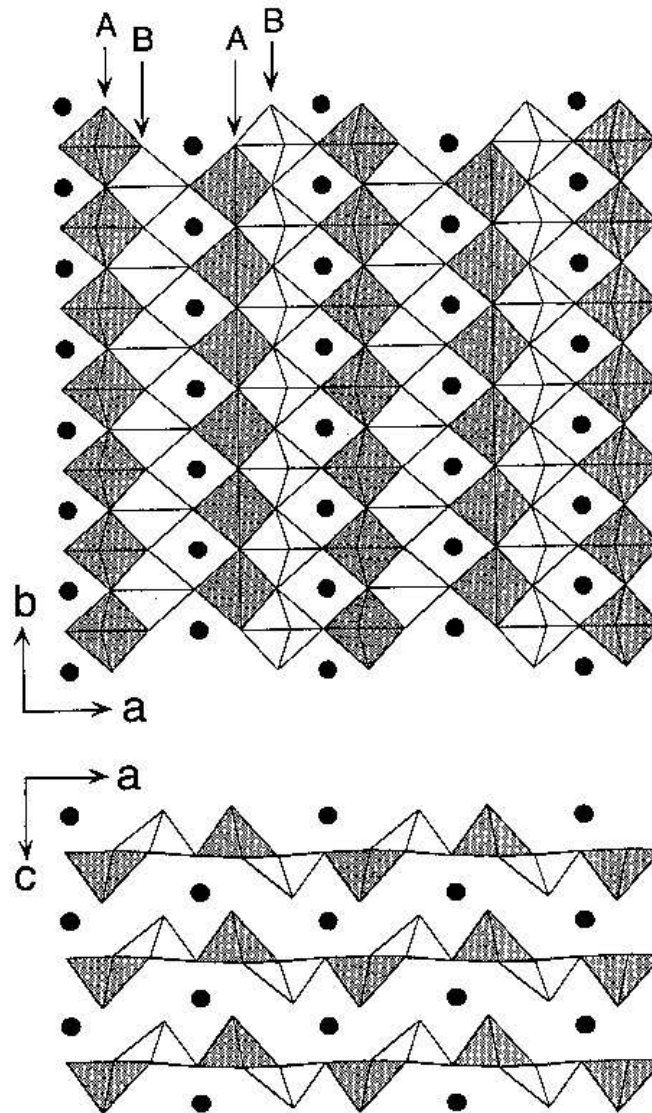


FIG. 8.2 – Structure cristallographique à température ambiante proposée par Carpy et Galy [138]. En haut, plans  $(ab)$  de la structure. En bas, les plans  $(ab)$  sont séparés par des atomes de sodium représentés en noir. Le système était considéré comme constitué de chaînes magnétiques A de  $V^{4+}$  ( $S=1/2$ ) et de chaînes non-magnétiques B de  $V^{5+}$ , formant une structure quasi-unidimensionnelle s'accordant avec les mesures de susceptibilité.

expériences de diffraction de rayons-x dans la *phase haute température* [143, 144]. Elles ont permis de conclure indépendamment à l'existence d'un seul site de vanadium dans la phase haute température. De même, une expérience de résonance magnétique nucléaire (RMN) [145] a montré que tous les sites de vanadium devaient être dans le même état d'oxydation  $\text{V}^{4.5+}$  dans la phase haute température, infirmant l'hypothèse de Carpy et Galy, et indiquant que deux sites de vanadium doivent partager un même électron.

L'analyse théorique de chimie quantique [143, 146] a montré que l'orbitale  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  sur un barreau des échelles (voir figure (8.3) pour comprendre la position des échelles) semblait de loin la plus liante et séparée de l'orbitale anti-liante par un gap important, expliquant le caractère isolant. La phase haute température serait donc constituée d'électrons délocalisés sur les deux sites de vanadium des barreaux des échelles (figure (8.3)). Pour la phase haute température, le modèle de spins le plus approprié pour tenir compte du bon accord observé avec la susceptibilité magnétique qui indique un comportement unidimensionnel serait donc un modèle de chaînes de spins (chaînes orientées dans la direction  $b$ ) formées d'électrons délocalisés dans des orbitales  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ . Notons aussi que les couplages entre chaînes effectives sont frustrés du fait de la structure cristalllographique.

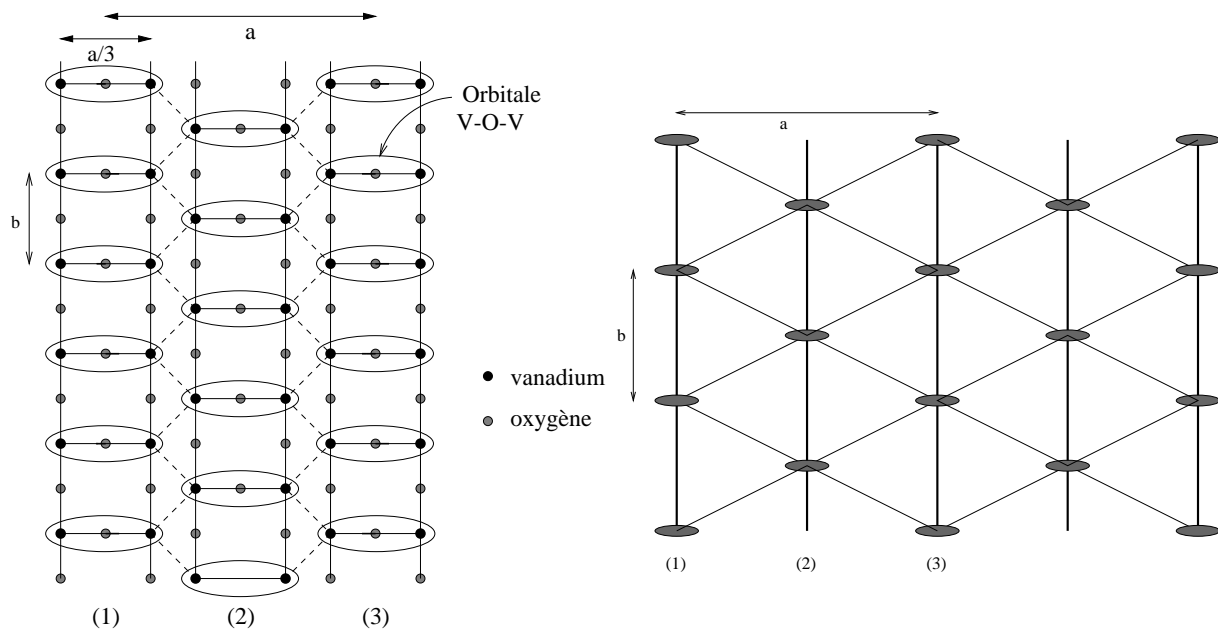


FIG. 8.3 – Phase haute température : délocalisation des électrons dans des orbitales  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  sur les barreaux des échelles, d'après les mesures récentes de cristallographie [143, 144], de RMN [145] et l'analyse de chimie quantique [143, 146]. À droite, schéma du modèle de spins pour la phase haute température. Les barreaux des échelles ne sont pas représentés et la délocalisation des électrons est schématisée par une ellipse.

Les mêmes mesures de RMN [145] ont montré que la transition à  $T = 34\text{K}$  était en fait aussi associée à une modification de l'environnement électronique des noyaux et par conséquent à un *ordre de charge* : une différence de charge sur les deux sites du barreau apparaît



dans la *phase basse température*  $n_{\pm} = (1 \pm \Delta_c)/2$ . La transition ne peut donc se réduire simplement à une transition Spin-Peierls. Le rôle de cet ordre de charge et son ordre de grandeur ne sont pas précisément connus. Plusieurs groupes ont proposé des distributions spatiales de charges pour la phase basse température, revenant soit à l'hypothèse initiale de Carpy et Galy de chaînes vides  $V^{5+}$  et de chaînes magnétiques  $V^{4+}$  ( $\Delta_c = 1$  identique pour tous les barreaux), soit à des modèles de type *zigzag* avec un transfert de charge partiel (les électrons sont délocalisés sur le barreau avec un poids plus fort alternativement à droite ou à gauche) sur lesquels nous reviendrons. L'hypothèse d'un transfert de charge complet ( $\Delta_c = 1$ ) d'une chaîne à l'autre semble être mise en doute par d'autres mesures de RMN [147] qui ont trouvé deux sites de vanadium de valence différente  $4.5 \pm \Delta_c/2$ , mais avec  $\Delta_c \ll 1$ . L'ordre de charge *zigzag* semble par ailleurs renforcé par des analyses d'absorption anormale de rayons-x [148, 149]. Dans ces expériences, l'intensité d'un pic de Bragg de structure est analysé en fonction de l'énergie du photon incident. Le facteur de forme qui intervient dans l'intensité a en effet une dépendance en fonction de l'énergie du photon qui dépend de la valence de l'ion vanadium. Par conséquent, une comparaison des intensités expérimentales avec les intensités attendues pour telle distribution de valence des ions (rappelons que la valence moyenne est 4.5) permet de confirmer ou d'infirmer tel ordre de charge.

$\text{NaV}_2\text{O}_5$  semble donc être un composé particulièrement complexe puisque la transition de phase mêle ordre de charge, distorsions du réseau et magnétisme.

Un modèle théorique de spins a été proposé [150] avant que la structure cristallographique de basse température ne soit connue : l'hypothèse Spin-Peierls conduisait par analogie avec  $\text{CuGeO}_3$  à expliquer les gaps et - effet plus intéressant - l'ordre de charge *zigzag*, qui lève la frustration des couplages transverses, permettait d'expliquer l'observation d'une dispersion transverse des excitations dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons [142].

La structure cristallographique de la phase basse température a été mesurée récemment [151] et jette un doute sur l'origine Spin-Peierls des gaps (partie suivante).

Nous montrons dans la suite que la mesure précise du facteur de forme de diffusion inélastique de neutrons (c'est-à-dire des corrélations entre spins) permet de démontrer l'existence d'un ordre de charge de type *zigzag* et de donner une estimation du paramètre d'ordre  $\Delta_c$ . Cet ordre de charge permet de définir un modèle de spins pour la phase basse température. Il confirme la levée de la frustration des couplages transverses introduite par Gros et Valenti [150] dans le but d'expliquer la dispersion transverse des excitations de spins telle qu'elle avait été mesurée initialement [142]. Ce dernier modèle est néanmoins à reconsidérer pour deux raisons : la meilleure résolution en énergie des nouvelles expériences de diffusion inélastique de neutrons [137] a montré que les deux modes d'excitations étaient en réalité séparés par un gap pour toutes les valeurs de  $q_a$ , et non exclusivement pour le milieu de zone comme il avait été observé initialement. De plus, dans ce modèle, l'origine du gap est attribuée à l'alternance des couplages magnétiques résultant des distorsions du réseau. Or, les mesures récentes de diffraction de rayons-x [151] dans la phase basse-température semble infirmer, comme on va le voir, l'existence de distorsions sur les deux chaînes. La question de l'origine du gap dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  n'est donc pas résolue.

## 8.2 Distorsions de la phase basse-température

Dans la phase basse-température, une étude de diffraction par rayons-x a permis de proposer un schéma des distorsions de la structure [151]. Ce schéma est représenté sur la figure (8.4).

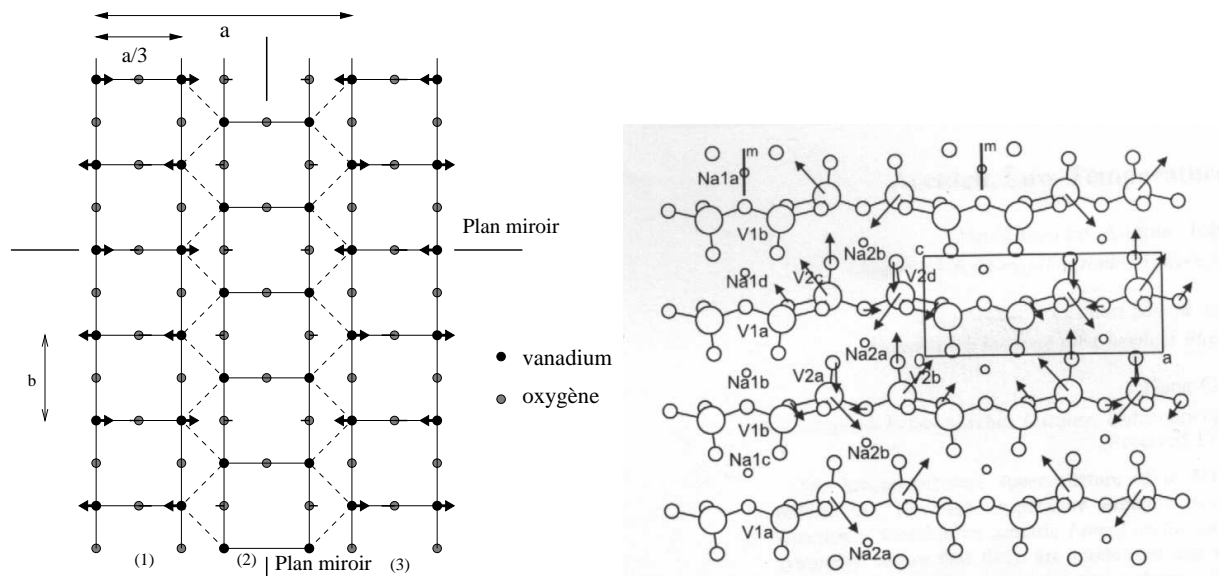


FIG. 8.4 – Phase basse température : schéma des distorsions mesurées par diffraction de rayons-x et indiquées par des flèches, d’après [151]. Tous les atomes ne sont pas exactement dans le même plan. A droite, empilement des plans représentés à gauche (plans (ab)).

Sur l’échelle centrale (voir figure de gauche), les atomes de vanadium ne bougent pas et seuls les atomes d’oxygène subissent une distorsion. Cette distorsion modifie légèrement (et de façon différente) les deux liens  $\text{V} - \text{O} - \text{V}$  orientés dans la direction  $b$  de part et d’autre du barreau. Les deux chemins de super-échange étant de ce fait différents, il en résulte une différence dans l’échange magnétique, modélisée par un terme  $J(1 \pm \delta)\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$  (où  $\vec{S}_i$  est l’opérateur de spins qui agit sur l’électron dans l’orbitale  $\text{V} - \text{O} - \text{V}$ ) pour la chaîne centrale. En revanche, la seconde échelle, dont les atomes de vanadium bougent, possède des plans de symétrie (ac) contenant les barreaux. Ainsi, l’échange magnétique de part et d’autre des barreaux doit être le même, excluant ainsi l’alternance qui avait été initialement proposée [150]. En l’absence d’ordre de charge, l’ensemble des couplages compatibles avec ces distorsions est représenté sur la figure (8.5). Le système est ainsi constitué de chaînes avec un couplage alterné et de chaînes de Heisenberg uniformes couplées par des couplages frustrés. Il est important alors de noter que l’approche strictement unidimensionnelle ne permet donc pas d’expliquer le gap de spin, compte-tenu de la structure cristallographique connue, puisque le système possède des chaînes de Heisenberg uniformes, sans gap.

Une approche quasi-unidimensionnelle qui consiste à coupler perturbativement trois chaînes ne permet pas non plus de justifier l’apparition d’un gap dans un tel système. Ainsi, rien ne permet d’affirmer que  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est un pur composé spin-Peierls pour lequel le gap

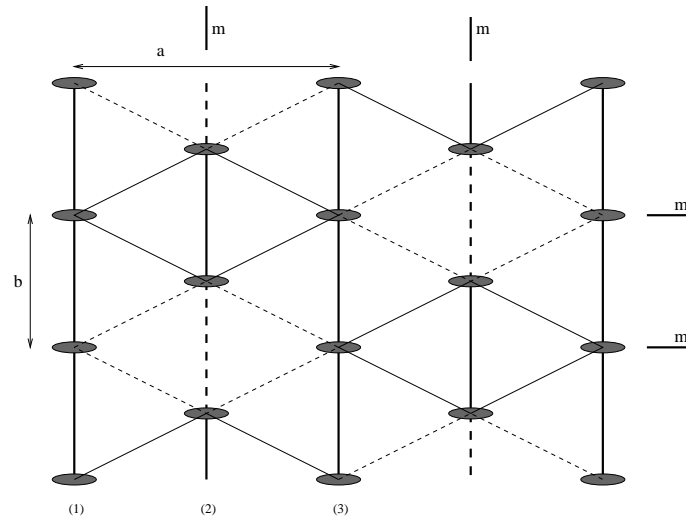


FIG. 8.5 – Phase basse température : modèle d'échanges magnétiques entre spins compatible avec la structure cristallographique, en l'absence d'ordre de charge, *hypothèse de transition Spin-Peierls pure*. Les chaînes, orientées dans la direction  $b$ , sont supposées faiblement couplées par des interactions d'échanges frustrées. Les ellipses pleines symbolisent l'électron délocalisé sur le barreau de l'échelle. Les échelles et les barreaux ne sont plus représentés. Ils restent des chaînes sans alternance de couplage, conduisant, dans une approche unidimensionnelle, à l'absence de gap pour le système, contrairement à ce qui est observé. Ceci met en doute l'hypothèse de transition Spin-Peierls.

de spin proviendrait d'une alternance des couplages magnétiques suite aux distorsions du réseau, comme c'est le cas par exemple dans  $\text{CuGeO}_3$ .

L'existence d'une dispersion transverse des excitations de spins de l'ordre de 1meV, mesurée pour la première fois par Yosihama *et al.* [142] est un autre résultat expérimental surprenant au vue de la structure cristallographique. Les couplages transverses sont en effet frustrés tant dans la phase haute température que dans la phase basse température. Gros et Valenti [150] ont montré qu'une levée de la frustration des couplages transverses était nécessaire afin, précisément, d'expliquer l'existence d'une telle dispersion. Ils ont proposé de plus que l'ordre de charge qui apparaît à basse température pourrait être à l'origine de cette levée de frustration. Cependant, la mesure d'une dispersion transverse n'est pas une preuve directe de l'existence de l'ordre de charge puisque les distorsions du réseau peuvent elles-aussi en levant éventuellement la frustration créer la dispersion. Munis maintenant du schéma des distorsions dans la phase basse température, on peut en effet exclure que cette levée de dégénérescence provienne des distorsions du réseau cristallin. En effet, comme il a été remarqué précédemment, le plan (ac) contenant un type de barreaux est un plan de symétrie ; cela entraîne l'égalité des couplages transverses de part et d'autre de ce plan de symétrie et donc la frustration de ces couplages.

La question de l'origine du gap reste donc ouverte : l'hypothèse de transition Spin-Peierls, pour laquelle le gap de la phase basse température est la conséquence des distorsions du réseau, ne semble pas compatible avec le schéma des distorsions connues dans la phase basse-température.

### 8.3 Modèle de spins et ordre de charge

Les distorsions mesurées dans la phase basse température ont permis dans le paragraphe précédent de préciser les échanges magnétiques et en particulier l'alternance des couplages magnétiques dans les chaînes *en l'absence d'ordre de charge*. La figure (8.5) montre l'ensemble des différents couplages magnétiques. Avec ce **modèle Spin-Peierls** (en oubliant l'ordre de charge), deux problèmes sont apparus clairement :

- La présence de chaînes de Heisenberg uniformes (sans alternance des couplages) pose un problème pour la justification du gap.
- La frustration des couplages transverses semble incompatible avec l'existence d'une dispersion transverse.

Pour ces deux problèmes, l'existence d'un plan miroir (*ac*) est un point crucial. Expérimentalement, il semble qu'il n'y ait pas d'ambiguïtés au sujet de l'existence de ce plan miroir. L'hypothèse d'une interaction frustrante entre seconds plus proches voisins ne semble pas non plus pouvoir expliquer le gap : il n'y a pas d'écart important à la susceptibilité magnétique du modèle de Heisenberg dans la phase haute température (contrairement à  $\text{CuGeO}_3$ ) et le calcul microscopique de ce paramètre à partir du modèle  $t - J$  présenté à la fin de ce chapitre a montré qu'il était en réalité extrêmement faible.

Par ailleurs, l'hypothèse des **anisotropies de spins** pour justifier le gap [152] semble difficile à admettre. En effet, les anisotropies proviennent du couplage spin-orbite qui est particulièrement faible dans ce composé (le vanadium est en effet un des premiers atomes de la série  $d$  et le couplage spin-orbite augmente comme  $Z^4$ ). L'écart du facteur gyromagnétique permet de donner un ordre de grandeur de ce couplage, les mesures de résonance électronique de spins (ESR) ont données  $\Delta g \approx 0.03$  [153]. D'après l'estimation de Moriya :  $J^{zz} \approx (\Delta g/g)^2 J$ . Or, nous avons calculé dans le premier chapitre le gap induit par une anisotropie axe facile de l'ordre du centième de l'échange et trouvé que celui-ci était de l'ordre de  $10^{-14} J$  ! Il est vrai cependant que la question des anisotropies n'est pas résolue pour ce composé et le caractère triplet de la deuxième excitation, même s'il est attendu du fait de l'isotropie de spins de ces composés, n'a jamais été complètement déterminé.

La prise en compte de l'**ordre de charge** semble donc importante pour résoudre cette difficulté. Mostovoy et Khomskii [154] ont suggéré que l'alternance de couplages - et par suite le gap de spin - pouvait provenir de l'ordre de charge lui-même. L'ordre de charge peut effectivement briser spontanément la symétrie de réflexion par rapport au plan (ac) contenant un des barreaux et moduler l'échange sur les chaînes du fait des chemins de super-échange par les chaînes voisines. La figure suivante donne un exemple d'ordre de charges induisant une telle alternance. La chaîne centrale, pour laquelle aucune alternance due au réseau n'est prévue, voit un ordre de charge sur les deux chaînes voisines qui varie d'un lien à l'autre. Cela induit une alternance effective des couplages magnétiques le long de cette chaîne.

Nous faisons donc l'hypothèse que l'ordre de charge est responsable d'une alternance de couplage dans les chaînes et par suite du gap observé. Nous montrons que l'ordre de charge supposé a une signature claire dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons (paragraphes (8.3.1) et (8.3.4)). Les propriétés de translation des résultats de diffusion de neutrons permettent de plus de préciser la répartition des charges parmi les différentes possibilités (8.3.2).

Pour traiter le problème des chaînes alternées, nous avons vu dans les chapitres précédents que la limite de dimérisation forte dans laquelle l'état fondamental est un produit de singulets était souvent un bon point de départ. Il est par conséquent important d'écrire le facteur de forme d'un tel singulet dans la diffusion inélastique des neutrons.

### 8.3.1 Facteur de forme d'un singulet avec un ordre de charge

Nous montrons que l'unité formée par 4 sites et deux électrons délocalisés sur les deux barreaux formant un singulet de spins conduit à un facteur de forme qui dépend du paramètre d'ordre de charge  $\Delta_c$ .

La fonction d'onde d'un électron de spin  $\sigma$  délocalisé sur un barreau avec deux sites notés 1,2 s'écrit (le point désigne un site vide) :

$$\Psi_{\sigma}^{12}(\Delta_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{1 - \Delta_c} | \cdot 1 \sigma_2 \rangle + \sqrt{1 + \Delta_c} | \sigma_{1 \cdot 2} \rangle \right] \quad (8.1)$$

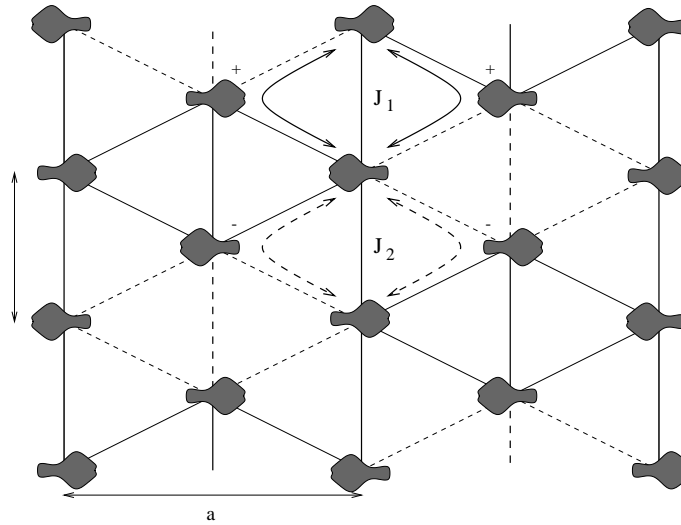


FIG. 8.6 – Exemple d'ordre de charge *zigzag* pour la phase basse température impliquant une alternance des couplages entre spins dans les deux chaînes. Les chemins de super-échange passant par les chaînes voisines présentent en effet une alternance du fait de la position des électrons.

La densité électronique sur les deux sites est dans ce cas  $n_{\pm} = \frac{1 \pm \Delta_c}{2}$  ;  $\Delta_c = 1$  correspond à un transfert de charge complet sur le site 1, l'ion 1 a alors une valence 4+ et l'ion 2 5+.

### Ordre de charge *zigzag*

La fonction d'onde singulet de spins sur l'amas *zigzag* s'écrit (le caractère *zigzag* intervient dans le choix du signe du paramètre d'ordre  $+\Delta_c$  pour un barreau et  $-\Delta_c$  pour le barreau suivant) :

$$|s(\Delta_c)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\downarrow}^{34}(-\Delta_c) - \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\uparrow}^{34}(-\Delta_c) \right] \quad (8.2)$$

$$|t^0(\Delta_c)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\downarrow}^{34}(-\Delta_c) + \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\uparrow}^{34}(-\Delta_c) \right] \quad (8.3)$$

$$|t^+(\Delta_c)\rangle = \Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\uparrow}^{34}(-\Delta_c) \quad (8.4)$$

$$|t^-(\Delta_c)\rangle = \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\downarrow}^{34}(-\Delta_c) \quad (8.5)$$

Contrairement à un singulet classique pour lequel les électrons qui portent le spin sont localisés,  $|s(\Delta_c)\rangle$  est un peu particulier puisque les électrons sont délocalisés sur un barreau de façon dissymétrique. Le singulet est donc légèrement tourné dans la direction perpendiculaire aux chaînes  $a$ . Rappelons que le facteur de forme (qui intervient dans la diffusion inélastique de neutrons) d'un singulet de deux électrons localisés est simplement  $f(\vec{q}) = |\langle t^+ | S_q^+ | s \rangle|^2 = f_{at}(q) \sin^2(q_b b/2)$  où  $S_q^+ = \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} S_i^+$  et  $f_{at}(\vec{q})$  est le facteur de

forme magnétique atomique. Le facteur de forme du singulet pour les fonctions d'ondes écrites ci-dessus se calcule de même :

$$f(\vec{q}) = |\langle t^+(\Delta_c) | S_q^+ | s(\Delta_c) \rangle|^2 = f_{at}(\vec{q}) [\cos(q_a \rho a/2) \sin(q_b b/2) + \Delta_c \sin(q_a \rho a/2) \cos(q_b b/2)]^2 \quad (8.6)$$

$\Delta_c$ , le transfert de charge (voir plus haut), apparaît explicitement.  $\rho a \approx a/3$  est la taille du barreau. Si  $\Delta_c = 0$ , il n'y a pas d'ordre de charge : l'électron est complètement délocalisé sur le barreau. Dans ce cas, le facteur de forme s'écrit  $f_{at}(\vec{q}) \cos^2(q_a \rho a/2) \sin^2(q_b b/2)$ . On retrouve la partie habituelle d'un singulet de spins localisés  $\sin^2(q_b b/2)$ , à laquelle est multipliée le facteur  $\cos(q_a \rho a/2)$  qui prend en compte les processus d'interférences possibles avec le même électron délocalisé sur un barreau. En revenant à  $\Delta_c \neq 0$  pour  $q_b = \pi/b$ , le facteur de forme vaut  $f_{at}(\vec{q}) \cos^2(q_a \rho a/2)$ , grandeur qui s'annule pour  $q_a = \pi/\rho a$ . Cette annulation provient précisément d'une interférence avec le même électron délocalisé sur un barreau. Pour  $q_b = 0$  en revanche, l'intensité est directement proportionnelle à  $\Delta_c^2$  et est maximum en  $q_a = \pi/\rho a$ . Ainsi, contrairement à ce qui est attendu, le facteur de forme d'un singulet de spins est non-nul même pour  $q_b = 2n\pi/b$  avec  $n$  entier. En fait, les électrons étant délocalisés sur un barreau de façon dissymétrique, le singulet est ainsi en quelque sorte tourné par rapport à l'axe  $b$ , ce qui annule la cohérence dans la direction  $b$  responsable de l'interférence destructive habituelle.

Ainsi, la mesure du rapport des intensités,

$$\frac{I(q_a = \pi/\rho a, q_b = 0)}{I(q_a = 0, q_b = \pi/b)} = \left( \frac{f_{at}(q_a = \pi/\rho a, q_b = 0)}{f_{at}(q_a = 0, q_b = \pi/b)} \right) \Delta_c^2 \quad (8.7)$$

permet de mesurer le paramètre d'ordre  $\Delta_c$ ; les facteurs de forme atomique étant connus par ailleurs. Les deux facteurs de forme sont tracés sur la figure (8.7). La comparaison avec les résultats expérimentaux est donnée par les lignes pleines de la figure (8.13) et l'accord est satisfaisant. Le point faible de cette approche est de considérer le facteur de forme d'un singulet isolé. La fonction d'ondes réelle, dans cette limite de dimérisation forte, est en fait assez différente d'un produit de singulet, ce qui pourrait modifier cette estimation. *Nous montrons dans le paragraphe (8.3.4) qu'il est possible dans une certaine mesure de se passer de cette approximation et de confirmer ces résultats.*

### Ordre de charge en ligne

Comme il a été remarqué par Gros et Valenti, un ordre de charge de type linéaire comme celui proposé initialement par Carpy et Galy (tous les électrons ont un poids supérieur sur le site de gauche du barreau par exemple) conduit à un facteur de forme très différent pour le singulet. Dans ce cas, les fonctions d'ondes peuvent être écrites :

$$|s(\Delta_c)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\downarrow}^{34}(\Delta_c) - \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c) \Psi_{\uparrow}^{34}(\Delta_c)] \quad (8.8)$$

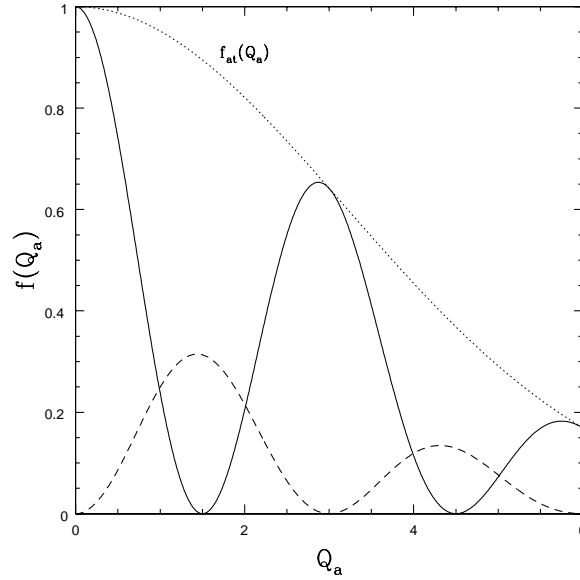


FIG. 8.7 – Facteurs de forme d'un singulet avec un ordre de charge *zigzag*, en fonction de  $Q_a = q_a a / (2\pi)$  pour les deux valeurs de  $Q_b = q_b b / (2\pi)$  :  $Q_b = 0$  (ligne brisée) et  $Q_b = 0.5$  (ligne pleine). Le facteur de forme atomique est aussi représenté approximativement.

$$|t^0(\Delta_c)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c)\Psi_{\downarrow}^{34}(\Delta_c) + \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c)\Psi_{\uparrow}^{34}(\Delta_c)] \quad (8.9)$$

$$|t^+(\Delta_c)\rangle = \Psi_{\uparrow}^{12}(\Delta_c)\Psi_{\uparrow}^{34}(\Delta_c) \quad (8.10)$$

$$|t^-(\Delta_c)\rangle = \Psi_{\downarrow}^{12}(\Delta_c)\Psi_{\downarrow}^{34}(\Delta_c) \quad (8.11)$$

Le facteur de forme s'écrit alors :

$$f(\vec{q}) = |\langle t^+(\Delta_c) | S_q^+ | s(\Delta_c) \rangle|^2 = f_{at}(\vec{q}) \sin^2(q_b b / 2) [\cos(q_a \rho a / 2) + \Delta_c \sin(q_a \rho a / 2)]^2 \quad (8.12)$$

Dans ce cas, pour  $q_b = 2n\pi/b$  avec  $n$  entier, ce facteur de forme est toujours nul, ce qui est en contradiction avec ce qui est observé expérimentalement. Cette annulation vient du fait que le triplet est dans ce cas complètement orienté selon l'axe  $b$ . Dans le cas précédent, du fait de l'ordre de charge, le triplet est un peu incliné et il n'y a plus d'annulation. D'autre part, pour  $q_b = n\pi/b$  avec  $n$  entier, le facteur de forme ne s'annule plus en  $q_a = \pi/\rho a$  du fait de l'absence d'interférence entre les deux barreaux. Ceci est aussi en contradiction avec l'expérience (figure (8.13)).

Ainsi, les mesures de facteur de forme permettent d'exclure l'ordre de charge linéaire initialement proposé par Carpy et Galy.



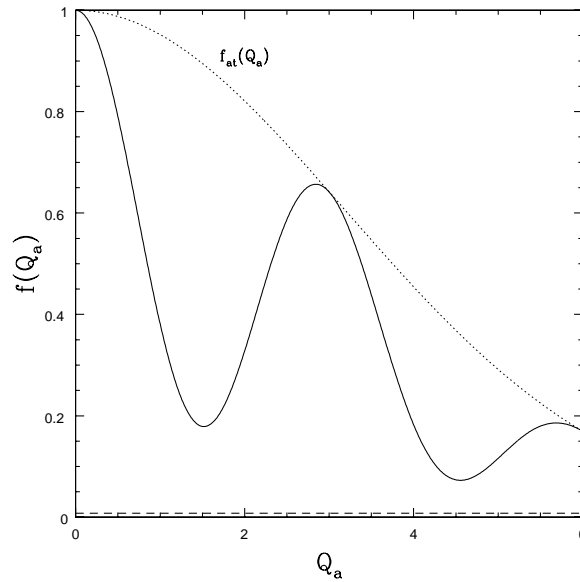


FIG. 8.8 – Facteurs de forme pour un singlet avec un ordre de charge *en ligne* en fonction de  $Q_a = q_a a / (2\pi)$  pour les deux valeurs de  $Q_b = 0.5$  (ligne pleine) et  $Q_b = 0$  (ligne pointillée). Dans le premier cas  $Q_b = 0.5$ , il n’y a plus d’interférence destructive en  $Q_a = 1.5$  contrairement à l’ordre de charge *zigzag*. Dans le second cas  $Q_b = 0$ , le facteur de forme est strictement nul. Ces deux propriétés sont toutes les deux contraires à l’expérience (figure (8.13)), excluant ainsi l’ordre de charge *en ligne*. Le facteur de forme atomique est aussi représenté.

### 8.3.2 Contraintes expérimentales sur l'ordre de charge et modèle théorique

Nous venons de montrer que l'ordre de charge *zigzag* est celui qui semble compatible avec les résultats expérimentaux de diffusion inélastique de neutrons. Quels sont néanmoins les différentes possibilités d'ordre de charge *zigzag* et quelles contraintes expérimentales peut-on apporter ?

Tout d'abord, d'après les mesures de résonance magnétique nucléaires, il semble qu'il existe dans la phase basse température seulement deux sites de valence différente [145], même s'il existe plusieurs sites d'environnement cristallographique différent. Dans le modèle précédent, nous avons considéré un barreau avec deux sites de valence  $4.5 \pm \Delta_c/2$ . Ce résultat expérimental suggère de considérer le même transfert de charge  $\Delta_c$  sur tous les barreaux du cristal. Sur la figure (8.10), des distributions de charges *zigzag* avec seulement deux sites différents sont représentées.

A partir des mesures de diffusion inélastique de neutrons [137], le réseau réciproque pour les excitations de spins est connu. Il est tracé sur la figure suivante (figure (8.9)). Connaissant le réseau réciproque pour les excitations de spins, il est alors possible d'énoncer les propriétés de translation du hamiltonien magnétique. Cela permet en particulier de fixer sans ambiguïtés les liens sur les chaînes pour lesquels l'échange magnétique est fort.

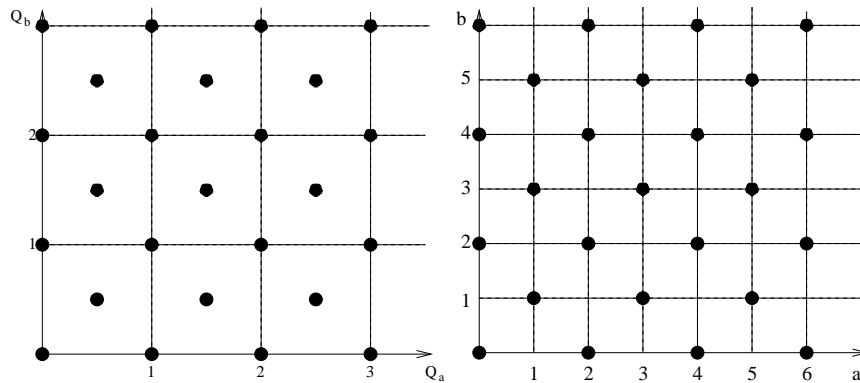


FIG. 8.9 – Réseau réciproque carré centré pour les excitations de spins. (figure de gauche). Le réseau direct associé (figure de droite) permet donc de déduire la taille de la maille élémentaire et de préciser ainsi la symétrie par translation du hamiltonien. Dans le cadre d'un modèle de dimérisation forte, cela permet aussi de trouver l'emplacement des singulets de spins dans le cristal. Les deux vecteurs de la maille sont donc dans ce cas  $(a, b)$  et  $(a, -b)$ . L'existence de deux branches d'excitations s'explique par l'existence de deux singulets dans cette maille élémentaire, ce qui va être précisé par la suite.

D'après les résultats expérimentaux [137], et bien que tout l'espace  $q$  n'ait pas été testé, il apparaît que les propriétés de translation dans le réseau réciproque sont les suivantes : une translation d'un vecteur  $q_a = 2\pi/a$  laisse inchangée la courbe de dispersion, en revanche une translation de  $q_b = \pi/b$  la modifie. Ainsi, les plus petits vecteurs dans l'espace des  $q$

qui laissent invariants les courbes de dispersion sont  $(\pi/a, \pm\pi/b)$ . Le réseau réciproque est donc de type *carré centré* (figure (8.9)). Le réseau direct est alors facilement calculable et dans ce cas, il est aussi de type *carré centré* avec des vecteurs de la maille élémentaire  $(a, \pm b)$ . Ainsi, si un échange magnétique fort apparaît sur une des chaînes, un échange magnétique identique doit apparaître sur le lien translaté du vecteur  $(a, \pm b)$ .

Seuls certains ordres de charge *zigzag* parmi ceux présentés ci-dessous (figure (8.10)) assurent cette périodicité  $(a, \pm b)$  dans les échanges magnétiques.

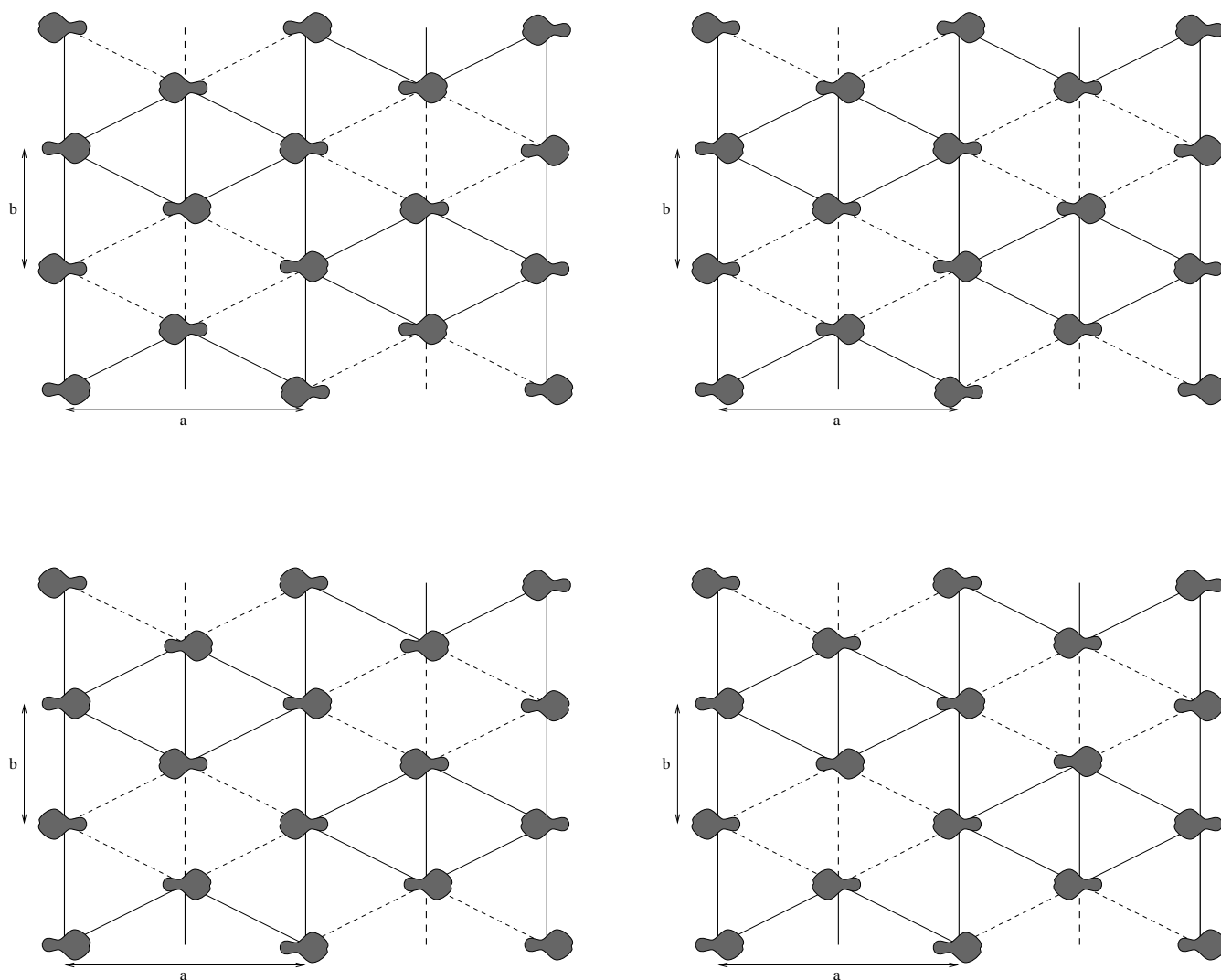


FIG. 8.10 – Différents modèles d'ordre de charge *zigzag*. Dans les modèles du bas, l'ordre de charge n'a pas la périodicité  $(a, \pm b)$ , par suite les couplages magnétiques (qui sont affectés par l'ordre de charge) n'auront pas non plus cette périodicité. Ces deux modèles peuvent donc être exclus. Par contre dans les deux modèles du haut, cette périodicité est présente, et on ne peut dire *a priori* quel est le modèle correct.

D'après la figure (8.10), les ordres de charges du bas ne sont pas compatibles avec la

périodicité proposée puisqu'ils induisent des couplages magnétiques qui n'ont pas cette périodicité. En revanche, les deux du haut sont compatibles et sont en réalité équivalents. En effet, dans celui de gauche, en passant d'une chaîne à l'autre les liens forts sont décalés de  $(a/2, -b/2)$ , tandis que dans celui de droite, les liens forts sont décalés de  $(a/2, b/2)$ .

Par conséquent, il reste un unique modèle d'ordre de charge *zigzag* compatible avec la périodicité observée expérimentalement et les résultats de RMN. Dans ce modèle, l'ordre de charge induit bien une alternance des couplages dans les deux chaînes et donc un gap.

En outre, du fait de l'existence d'une alternance supplémentaire due aux distorsions du réseau, les deux alternances sur les deux chaînes doivent être différentes : il est nécessaire d'introduire des couplages  $(J_1^A, J_2^A)$  pour la chaîne A, différents de ceux de la chaîne B  $(J_1^B, J_2^B)$ . De même, il faut introduire quatre couplages transverses  $J'$ .

Ces considérations permettent de proposer un modèle de spins, représenté sur la figure (8.11).

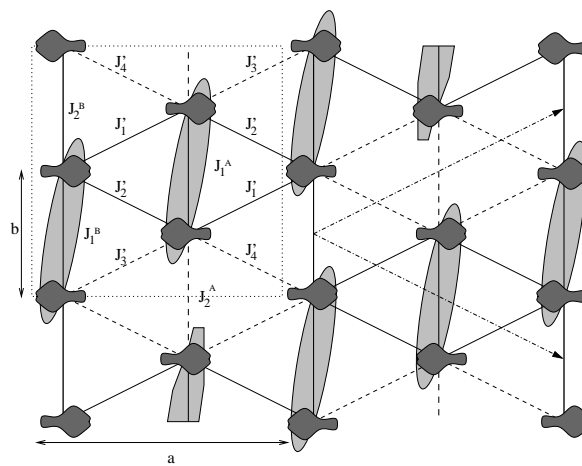


FIG. 8.11 – Modèle magnétique avec les positions des singlets fixées par la périodicité  $(a, \pm b)$  observée expérimentalement dans la dispersion des excitations. L'alternance  $J_1^B, J_2^B$  sur les chaînes B provient ici de l'ordre de charge sur les chaînes voisines.

### 8.3.3 Calcul de la dispersion des excitations de spins

Le modèle respectant la symétrie par translation observée expérimentalement est représenté sur la figure (8.11). Il existe une alternance sur les deux chaînes (et par suite un gap) à cause de l'ordre de charge. Le calcul est effectué dans l'approximation de *dimérisation forte* de façon identique à celui fait précédemment pour un modèle similaire [150] ou pour prendre en compte le caractère bidimensionnel de  $\text{CuGeO}_3$  [52]. Le fondamental est alors un produit de singlets sur les liens les plus forts (voir figure (8.11)) et les premières excitations sont des triplets délocalisés. Le hamiltonien est projeté dans l'espace des excitations triplets. Il en ressort un hamiltonien de type liaison forte pour les excitons. Les deux branches d'excitations proviennent de l'existence de deux dimères par maille élémentaire, A et B. Du fait de l'isotropie de spins du système, les trois composantes  $S^z$  du triplet sont dégénérées.

Il suffit donc de calculer la propagation de la composante  $S^z = +1$ . La projection du hamiltonien dans l'espace  $(\Psi_q^A, \Psi_q^B)$  s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_A(q_b) & \Delta_q \\ \Delta_q^* & E_B(q_b) \end{pmatrix} \quad (8.13)$$

où  $\Delta_q$  contient les termes de couplages entre les chaînes (figure (8.11)) :

$$\Delta_q = (J'_1 - J'_2 + J'_3) \cos(q_a a/2 - q_b b/2) - J'_4 \cos(q_a a/2 + 3q_b b/2) \quad (8.14)$$

Les grandeurs  $E_{A,B}(q_b)$  sont les dispersions de chaque chaîne, qui peuvent s'écrire à l'aide de l'approximation de Bogoliubov :

$$E_{A,B}(q_b) = \sqrt{(J_1^{A,B})^2 - J_1^{A,B} J_2^{A,B} \cos(2q_b)} \quad (8.15)$$

Pour les deux valeurs de  $q_b$  étudiées expérimentalement,  $q_b = 0, \pi$ , l'élément de couplage entre les chaînes prend une forme très simple :

$$q_b = 0 \quad \Delta_q = \delta J \cos(q_a a/2) \quad (8.16)$$

$$q_b = \pi \quad \Delta_q = \delta J \sin(q_a a/2) \quad (8.17)$$

où  $\delta J = J'_1 - J'_2 + J'_3 - J'_4$ . Dans le modèle, cette différence entre les couplages  $J'$  provient aussi de l'ordre de charge, comme dans celui proposé par Gros et Valenti [150]. En l'absence de l'ordre de charge et avec les distorsions de la structure connues,  $J'_1 = J'_2$  et  $J'_3 = J'_4$  (voir figure (8.11)), ce qui entraîne que  $\delta J = 0$ . Par suite les deux chaînes sont découplées et il n'y a pas de dispersion transverse.

Avec  $\delta J \neq 0$ , les dispersions des deux modes triplets s'écrivent :

$$\epsilon^\pm(q_a, q_b) = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \Delta_q^2} \quad (8.18)$$

Pour  $q_b = \pi/b$  :

$$\epsilon^\pm(q_a, \pi/b) = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \delta J^2 \sin^2(q_a a/2)} \quad (8.19)$$

Tandis que pour  $q_b = 0$ , il vient :

$$\epsilon^\pm(q_a, 0) = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \delta J^2 \cos^2(q_a a/2)} \quad (8.20)$$

Dans ce modèle, la dispersion transverse est donc différente selon la valeur de  $q_b$ . Ces dispersions sont tracées sur la figure (8.12) où le résultat expérimental [137] est aussi donné. Les paramètres tirés de cette analyse sont  $E_A = 10.1\text{meV}$ ,  $E_B = 9.1\text{meV}$  et  $\delta J = 1\text{meV}$ . Le gap à  $q_b = 0$  (et  $q_a = 0$ ) a aussi été mesuré par ESR [153]. La valeur de  $8.1\text{meV}$  est en effet plus petite que le gap mesuré par neutrons à  $q_b = \pi/b$  (et  $q_a = 0$ ). Elle est en revanche égale

à l'énergie mesurée en ( $q_b = \pi/b, q_a = \pi/a$ ). Dans ce modèle, cette égalité sort naturellement de la position des dimères, qui sont décalés d'une demi maille élémentaire d'une chaîne à l'autre. Notons que pour des valeurs intermédiaires de  $q_b$ , l'énergie de ces excitations augmente considérablement, mais la largeur de bande des excitations transverses augmente aussi.

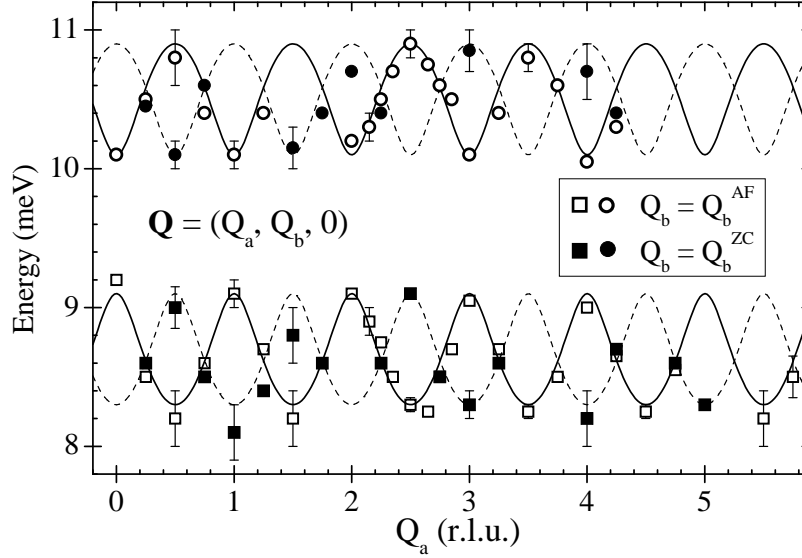


FIG. 8.12 – Dispersion des deux excitations de spins en fonction de  $Q_a = q_a a / (2\pi)$  pour deux valeurs de  $Q_b = q_b b / (2\pi)$  :  $Q_b = 0.5$  (ligne pleine),  $Q_b = 0$  (ligne pointillée). Les données expérimentales sont de [137].

La section efficace de diffusion inélastique de neutrons pour ces deux modes peut être calculée à partir des vecteurs propres :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) \propto I^\pm(q) \delta(\omega - \omega_q^\pm) \quad (8.21)$$

$$I^\pm(q) = |\langle \Psi_q^\pm | S_q^+ | \Phi_0 \rangle|^2 \quad (8.22)$$

Le fondamental est en première approximation un produit de singulets et les deux états excités triplets s'écrivent :

$$|\Psi_q^\pm\rangle = \alpha_q^\pm |\Psi_q^A\rangle + \beta_q^\pm |\Psi_q^B\rangle \quad (8.23)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta_q}{E_A - \epsilon^\pm}\right)^2}} \left( |\Psi_q^B\rangle - \frac{\Delta_q}{E_A - \epsilon^\pm} |\Psi_q^A\rangle \right) \quad (8.24)$$

Dans le paragraphe (8.3.1), le calcul du facteur de forme du singulet en présence d'un ordre de charge *zigzag* a été effectué :

$$\tilde{f}(q, \Delta_c) = \langle t^+(\Delta_c) | S_q^+ | s(\Delta_c) \rangle = -2i [\cos(q_a \rho a/2) \sin(q_b b/2) + \Delta_c \sin(q_a \rho a/2) \cos(q_b b/2)] \quad (8.25)$$

Donc

$$S_q^+ | \Phi_0 \rangle = \tilde{f}(q, \Delta_c^A) | \Psi_q^A \rangle + \tilde{f}(q, \Delta_c^B) | \Psi_q^B \rangle \quad (8.26)$$

En introduisant cette expression dans (8.22), l'intensité devient :

$$I^\pm(q) = | \alpha_q^\pm \tilde{f}(q, \Delta_c^A) + \beta_q^\pm \tilde{f}(q, \Delta_c^B) |^2 \quad (8.27)$$

En remplaçant les coefficients  $\alpha_q^\pm$  et  $\beta_q^\pm$  par les expressions données par (8.23), et en se limitant à un transfert de charge identique sur les deux chaînes ( $\Delta_c^A = \Delta_c^B$ ), il vient :

$$I^\pm(q) = | \tilde{f}(q, \Delta_c) |^2 \frac{| 1 \mp \frac{\Delta_q}{E_A - \epsilon^\pm} |^2}{1 + \left( \frac{\Delta_q}{E_A - \epsilon^\pm} \right)^2} \quad (8.28)$$

Pour un modèle restreint aux seules excitations triplets, une règle de somme sur les intensités des modes peut être écrite :  $S_b(q) = I^+(q) + I^-(q) = \langle \Phi_0 | S_q^- S_q^+ | \Phi_0 \rangle$  est égal au facteur de forme du singulet  $| \tilde{f}(q, \Delta_c) |^2$ , dans l'approximation du produit de singulets pour la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette somme, ainsi que les intensités individuelles de chaque mode, pour  $\Delta_c^2 = 0.35$  sont tracées sur la figure (8.13) et comparées aux résultats expérimentaux.

L'accord est excellent pour  $q_b = 0$  (figure du bas) avec un paramètre d'ordre de charge  $\Delta_c^2 = 0.35$ . L'intensité des deux modes est en effet bien reproduite sans aucun paramètre libre (les trois paramètres du modèle sont fixés à partir des dispersions). Par contre, pour  $q_b = \pi$  (figure du haut), un désaccord survient et seule la somme des deux intensités continue à être bien reproduite.

Dans les deux cas, la somme  $S_b(q)$  semble correcte. Le désaccord observé provient donc de la fraction qui intervient dans l'équation (8.28) qui traduit les processus d'interférence au sein de la maille élémentaire.

Ce désaccord peut avoir plusieurs origines. On peut penser tout d'abord qu'il provient de l'approximation de dimérisation forte utilisée. En effet, nous avons vu que l'approximation de dimérisation forte surestime largement les gaps. Pour reproduire les gaps expérimentaux dans cette approximation, il est alors nécessaire de prendre des valeurs plus faibles de l'alternance des couplages  $\delta_A = J_1^A - J_2^A < \delta_A^{reel}$  et  $\delta_B = J_1^B - J_2^B < \delta_A^{reel}$ . Or, si la symétrie par translation d'un dimère à l'autre est faiblement brisée, on est proche d'une situation où il n'y a qu'un seul dimère par maille élémentaire, situation dans laquelle il n'y aurait qu'une seule branche d'excitation. Par conséquent, dans le cas d'une faible brisure de symétrie, il existe un mode de forte intensité et un mode d'intensité presque nulle qui s'annule lorsque la symétrie par translation est exacte. Si elle est fortement brisée, en revanche, les deux modes doivent avoir une intensité comparable. La seule différence entre les chaînes A et B provient précisément de la différence de couplages alternés  $\delta_A$  et  $\delta_B$ , qui

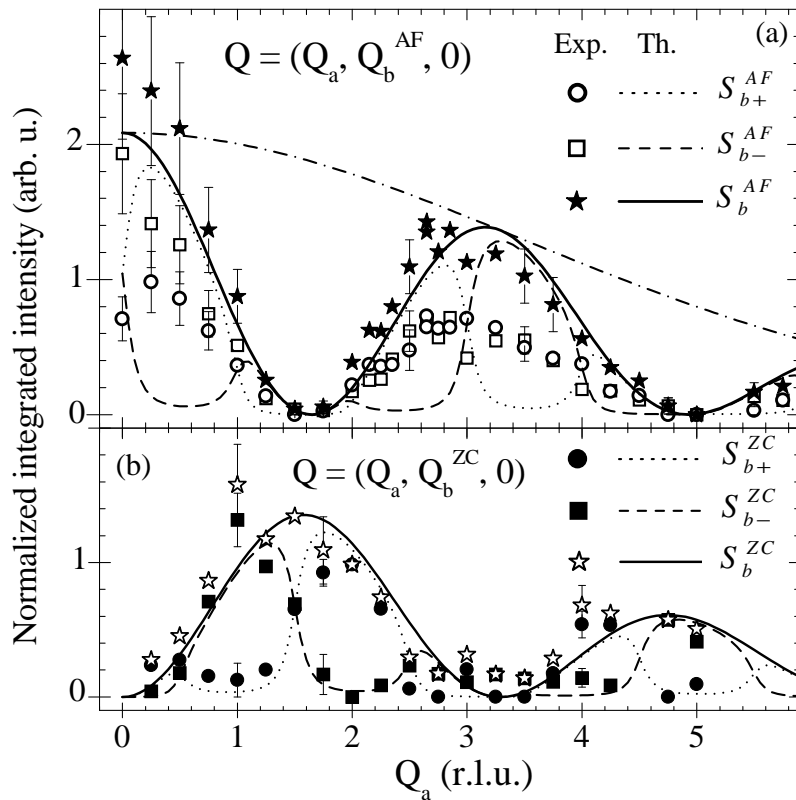


FIG. 8.13 – Intensité des deux modes d'excitations en fonction de  $Q_a = q_a a / (2\pi)$  pour les deux points  $Q_b = 0$  (centre de zone) et  $Q_b = 0.5$  (point antiferromagnétique). Les courbes théoriques sont tracées en fixant le paramètre d'ordre de charge à la valeur  $\Delta_c^2 = 0.35$ . Il n'y pas d'autres paramètres libres.



sont sous estimées. Par conséquent, la symétrie par translation est plus faiblement brisée qu'elle n'est en réalité et, parmi les deux modes, un mode a une intensité plus faible et l'autre a une intensité plus forte qu'en réalité. Un meilleur calcul doit conduire à moyenner quelque peu les intensités des deux modes. Néanmoins, en se passant de l'approximation de dimérisation forte dans le paragraphe (8.3.4), nous montrerons qu'un certain désaccord persiste. Ce désaccord peut provenir d'un ordre de charge qui posséderait plus que deux sites non-équivalents. Nous avons considéré effectivement le même  $\Delta_c$  sur les deux chaînes A et B, guidés par les résultats de RMN.

Néanmoins, le bon accord sur la somme des intensités des deux modes semble indiquer que l'ordre de charge est du type *zig-zag* et que le transfert de charge est assez important  $\Delta_c^2 = 0.35$ . Il serait intéressant expérimentalement de mesurer cette somme en fonction de la température pour voir si celle-ci s'annule bien à la transition. Nous avons donné de plus l'ordre de grandeur de l'alternance des couplages transverses  $\delta J = 1\text{meV}$ . Celui-ci est directement relié à l'ordre de charge comme l'avaient proposé Gros et Valenti [150]. En se servant de la relation  $\delta J \approx J_\perp \Delta_c^2$  [150], nous pouvons estimer le couplage moyen entre chaînes  $J_\perp \approx 2.4\text{meV}$ . Le rapport  $J_\perp/J$  est donc de l'ordre de 0.04, faisant de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  un assez bon système unidimensionnel. Remarquons que la frustration transverse est levée par l'ordre de charge, conduisant à un couplage effectif (du point de vue de la propagation des excitations) entre chaînes,  $\delta J = 1\text{meV}$ , légèrement plus faible que le couplage transverse couplant réellement les spins.

### 8.3.4 Relation entre facteur de forme et ordre de charge

Le calcul du facteur de forme présenté ci-dessus suppose que l'état fondamental peut s'écrire comme un produit de singulets. Cette approximation n'est en réalité pas nécessaire pour analyser l'ordre de charge et les résultats présentés ci-dessous, s'appuyant sur les propriétés de translation observées expérimentalement, sont dans une large mesure exacts. La fonction d'onde de l'électron délocalisé sur un barreau avec une densité  $n_\pm = \frac{1 \pm \Delta_c}{2}$  s'écrit :

$$\Psi_\sigma^{12}(\Delta_c) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{1 - \Delta_c} | \cdot_1 \sigma_2 \rangle + \sqrt{1 + \Delta_c} | \sigma_{1,2} \rangle \right] \quad (8.29)$$

On peut calculer le facteur de forme partiel pour l'orbitale d'un barreau  $i$  :

$$f(q_a, \Delta_c) = \langle \Psi_\uparrow^{12}(\Delta_c) | \left( e^{-iq_a \rho a/2} S_1^+ + e^{iq_a \rho a/2} S_2^+ \right) | \Psi_\downarrow^{12}(\Delta_c) \rangle \quad (8.30)$$

$$= \cos(q_a \rho a/2) - i \Delta_c \sin(q_a \rho a/2) \quad (8.31)$$

Rappelons que  $\rho a$  correspond à la taille d'un barreau. Néanmoins,  $\Delta_c$  peut varier d'un barreau à l'autre et on introduit alors le paramètre  $\Delta_{ij}$ . Ceci permet de récrire l'opérateur de spins :

$$S_q^+ = \sum_{ij} f(q_a, \Delta_c^{ij}) e^{iq \tilde{R}_{ij}} \tilde{S}_{ij}^+ \quad (8.32)$$

où  $\tilde{R}_{ij}$  est la position du milieu du barreau  $(i, j)$ ,  $\Delta_c^{ij}$  son transfert de charge et  $\tilde{S}_{ij}^+$  l'opérateur de spin qui agit sur un électron fictif localisé au milieu du barreau : la dépendance en  $q_a$  du fait de la délocalisation de l'orbitale est prise en compte par le facteur  $f(q_a, \Delta_c)$ . En utilisant l'expression (8.31), l'opérateur peut se récrire :

$$S_q^+ = \cos(q_a \rho a / 2) \tilde{S}_q^+ - i \sin(q_a \rho a / 2) \sum_{ij} \Delta_c^{ij} e^{iq \tilde{R}_{ij}} \tilde{S}_{ij}^+ \quad (8.33)$$

Il est maintenant nécessaire de spécifier une distribution des charges d'un barreau à l'autre  $\Delta_c^{ij}$ . Considérons premièrement **l'ordre de charge en ligne** :  $\Delta_c^{ij} = \Delta_c$ . L'opérateur s'écrit alors :

$$S_q^+ = [\cos(q_a \rho a / 2) - i \Delta_c \sin(q_a \rho / 2)] \tilde{S}_q^+ \quad (8.34)$$

Dans ce cas, la fonction de corrélation entre spins se réduit à :

$$S(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle S_q^+(t) S_q^-(0) \rangle = |f(q_a, \Delta_c)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle \tilde{S}_q^+(t) \tilde{S}_q^-(0) \rangle = |f(q_a, \Delta_c)|^2 \tilde{S}(\vec{q}, \omega) \quad (8.35)$$

Par conséquent, les corrélations entre spins s'écrivent :

$$S(\vec{q}, \omega) = [\cos^2(q_a \rho a / 2) + \Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho / 2)] \tilde{S}(\vec{q}, \omega) \quad (8.36)$$

Expérimentalement, et à la précision de l'expérience, il est apparu que les deux vecteurs de translation sont  $(a, \pm b)$ . Le point  $(2\pi/a, 2\pi/b)$  est donc équivalent au point de centre de zone  $(0, 0)$ . Pour ce point, une intensité nulle est attendue du fait de la conservation du spin total. Cela implique que  $\tilde{S}(2\pi/a, 2\pi/b, \omega_q) = 0$ . D'après l'équation ci-dessus, l'intensité des deux modes triplets devrait être nulle en ce point particulier :  $S(2\pi/a, 2\pi/b, \omega_q^\pm) = 0$ . L'intensité observée expérimentalement - non-nulle - pour ce point (figure (8.13)) exclue par conséquent l'ordre de charge *en ligne*. Un autre argument, qui rejoint celui-ci, part d'une analyse unidimensionnelle : pour une chaîne orientée dans la direction  $b$ ,  $\tilde{S}(q_a, q_b)$  ne dépend pas de  $q_a$  et s'annule exactement pour  $q_b = 0$  du fait de la conservation du spin total. Pour  $q_b = 2\pi/b$ , équivalent à  $q_b = 0$ , l'approximation unidimensionnelle donne donc une intensité nulle quel que soit  $q_a$ .

Considérons deuxièmement **l'ordre de charge zigzag**. Le paramètre d'ordre  $\Delta_c$  alterne de barreau en barreau et, pour respecter la symétrie de translation observée expérimentalement, il est nécessaire que le barreau translaté de  $(a, \pm b)$  ait le même paramètre  $\Delta_c$ . Nous introduisons donc  $\Delta_c^{ij} = (-1)^{i+j} \Delta_c$ , où  $(-1)^i$  traduit l'alternance *zigzag* dans une chaîne et  $(-1)^j$  la périodicité  $(a, \pm b)$ . Sur les chaînes B, le paramètre d'ordre de charge est supposé présenter la même alternance.

$$S_q^+ = \cos(q_a \rho a / 2) \tilde{S}_q^+ - i \Delta_c \sin(q_a \rho a / 2) \tilde{S}_{q_a + \pi, q_b + \pi}^+ \quad (8.37)$$

En calculant la fonction de corrélation définie comme ci-dessus, il vient dans le cas de l'ordre de charge *zigzag* :

$$S(\vec{q}, \omega) = \cos^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(\vec{q}, \omega) + \Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a + \pi, q_b + \pi, \omega) \quad (8.38)$$

où  $\tilde{S}(\vec{q}, \omega)$  est la section efficace pour des charges positionnées au centre des barreaux. Par suite de la périodicité, il existe deux dimères dans la maille élémentaire, et par suite deux excitations triplets :

$$\tilde{S}(\vec{q}, \omega) = \mathcal{Z}_q^+ \delta(\omega - \omega_q^+) + \mathcal{Z}_q^- \delta(\omega - \omega_q^-) \quad (8.39)$$

Les corrélations entre spins pour les deux points particuliers de l'espace réciproque étudiés expérimentalement s'écrivent :

$$S(q_a, \pi, \omega) = \cos^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a, \pi, \omega) + \Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a + \pi, 0, \omega) \quad (8.40)$$

$$S(q_a, 0, \omega) = \cos^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a, 0, \omega) + \Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a + \pi, \pi, \omega) \quad (8.41)$$

Expérimentalement, on peut déduire de (8.40) que  $\tilde{S}(q_a + \pi, 0, \omega)$  est très faible pour les excitations triplets (c'est exactement zéro dans l'approximation unidimensionnelle), de telle sorte que (8.40) et (8.41) peuvent s'écrire :

$$S(q_a, \pi, \omega) = \cos^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a, \pi, \omega) \quad (8.42)$$

$$S(q_a, 0, \omega) = \Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \tilde{S}(q_a + \pi, \pi, \omega) \quad (8.43)$$

En utilisant alors l'expression (8.39), on trouve :

$$S(q_a, \pi, \omega) = \underbrace{\cos^2(q_a \rho a / 2) \mathcal{Z}_{q_a, \pi}^+}_{\equiv I^+(q_a, \pi)} \delta(\omega - \omega_{q_a, \pi}^+) + \underbrace{\cos^2(q_a \rho a / 2) \mathcal{Z}_{q_a, \pi}^-}_{\equiv I^-(q_a, \pi)} \delta(\omega - \omega_{q_a, \pi}^-) \quad (8.44)$$

$$S(q_a, 0, \omega) = \underbrace{\Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \mathcal{Z}_{q_a + \pi, \pi}^+}_{\equiv I^+(q_a, 0)} \delta(\omega - \omega_{q_a + \pi, \pi}^+) + \underbrace{\Delta_c^2 \sin^2(q_a \rho a / 2) \mathcal{Z}_{q_a + \pi, \pi}^-}_{\equiv I^-(q_a, 0)} \delta(\omega - \omega_{q_a + \pi, \pi}^-) \quad (8.45)$$

Les grandeurs  $\mathcal{Z}_q^\pm$  ne sont pas connues et sont difficiles à calculer. La périodicité des  $\mathcal{Z}_q^\pm$  en  $q_a$  est de  $4\pi$ . Ainsi, sur la base uniquement de l'ordre de charge supposé et pour chacun des deux modes triplets ( $\pm$ ) :

$$R^\pm(q_a) = \frac{I^\pm(q_a - \pi, 0)}{I^\pm(q_a, \pi)} = \Delta_c^2 \frac{\sin^2(\frac{q_a \rho a}{2} - \frac{\pi \rho}{2})}{\cos^2(\frac{q_a \rho a}{2})} \quad (8.46)$$

La courbe  $R^\pm(q_a)/(1 + R^\pm(q_a))$ , ainsi que ce même rapport calculé à partir des intensités expérimentales, est tracée sur la figure suivante.

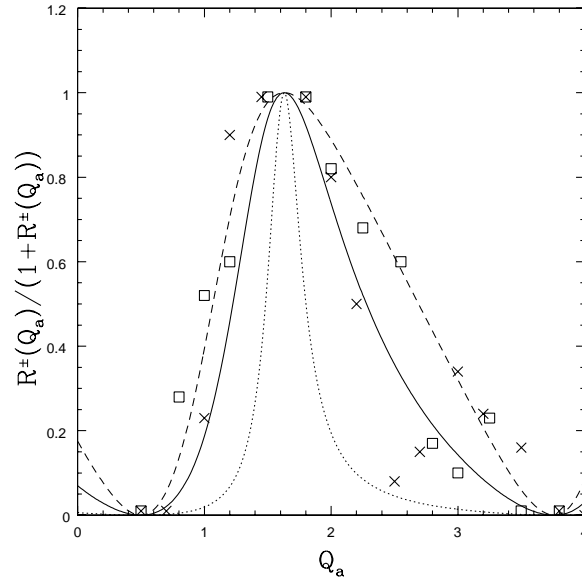


FIG. 8.14 – Courbe  $R^\pm(q_a)/(1+R^\pm(q_a))$  où  $R^\pm(q_a)$  est donné par le rapport des intensités (équation 8.46). Ligne pleine :  $\Delta_c^2 = 0.35$ , ligne brisée :  $\Delta_c^2 = 1$  et ligne pointillée :  $\Delta_c^2 = 0.03$ . Les points sont les données expérimentales pour le mode acoustique (croix) et pour le mode optique (carrés), d'après [137]. Cette courbe n'est pas très sensible au paramètre  $\Delta_c$ , mais a l'avantage d'être exacte. Elle démontre l'existence d'un ordre de charge *zig-zag* indépendamment de l'approximation de dimérisation forte. La valeur  $\Delta_c^2 = 0.35$  conduit à une comparaison satisfaisante.

L'accord est particulièrement bon au voisinage des zéros de l'intensité en  $Q_a = 0.5, 1.7, 3.8$ . En revanche, pour des valeurs intermédiaires, par exemple au voisinage de  $Q_a = 2.5$ , le rapport théorique semble assez éloigné de la valeur expérimentale. Ce désaccord, déjà remarqué dans l'approximation de dimérisation forte, semble provenir par conséquent de l'ordre de charge lui-même. Dans cette dérivation, aucune hypothèse sur le hamiltonien magnétique n'a été faite : seules les propriétés de translation ont permis de faire l'hypothèse de l'ordre de charge et la dérivation ci-dessus est exacte dans l'approximation unidimensionnelle, qui semble bien vérifiée expérimentalement. Dans la dérivation ci-dessus, nous avons fait une seconde hypothèse sur l'ordre de charge. Nous avons supposé que celui-ci était identique sur les deux chaînes A et B, en accord avec les résultats de RMN. Cette hypothèse est peut-être à remettre en cause au vue de ces résultats. Cependant, la dérivation n'est alors pas aussi simple que celle utilisée ci-dessus.

## 8.4 Modèle $t - J$ et gap

### 8.4.1 Définition du modèle et modèle effectif de spins

Un hamiltonien  $t - J$  s'appliquant à  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  a été proposé sur la base de calcul de chimie quantique [146] :

$$\mathcal{H} = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (8.47)$$

L'opérateur  $c_{i,\sigma}^\dagger$  crée un électron sur le site  $i$  dans l'état de spin  $\sigma$ . Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, tandis que le second représente une interaction spin-spin provenant de plusieurs origines : interaction de Hund (ferromagnétique) et effet de la répulsion de Coulomb sur site (antiferromagnétique). L'opérateur  $\vec{S}_i$  est l'opérateur de spin  $c_{i,\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i,\beta}$ . Dans ce hamiltonien, les états doublement occupés sont interdits puisque le modèle  $t - J$  provient de l'élimination de ces états d'un hamiltonien électronique plus général.

La diagonalisation exacte de ce hamiltonien par l'algorithme de Lanczös permet de trouver l'état fondamental et les premiers états excités. Le problème est restreint à un petit amas de huit sites et quatre électrons (voir figure (8.15)) pour des raisons de taille de la matrice. La base est donc  $|i : n_i, \sigma_i\rangle$ , où  $n_i$  représente le taux d'occupation du site  $i$  0 ou 1 et  $\sum_i n_i = 4$ .

Les états de basse énergie obtenus à partir de la diagonalisation du modèle  $t - J$  sont analysés à l'aide du modèle effectif de quatre spins représenté sur la figure (8.16), ce qui permet d'extraire les paramètres d'échanges magnétiques effectifs.

L'énergie des six premiers états est donnée sur la figure (8.17). En utilisant le modèle de spins effectif, les paramètres sont  $J = 41\text{meV}$ ,  $J' = 0.9\text{meV}$  ( $J'$  est ferromagnétique),  $J'' = 0.0015\text{meV}$ .

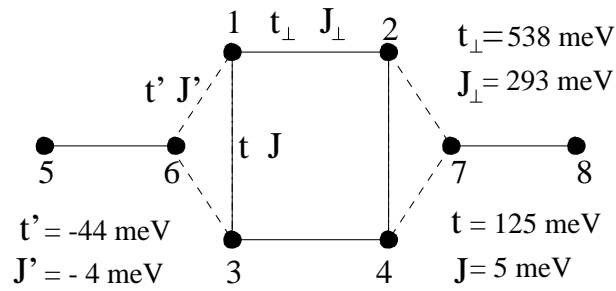


FIG. 8.15 – Modèle  $t - J$  avec huit sites et quatre électrons. Les paramètres de saut et les interactions spin-spin proviennent des calculs de chimie quantique [146].

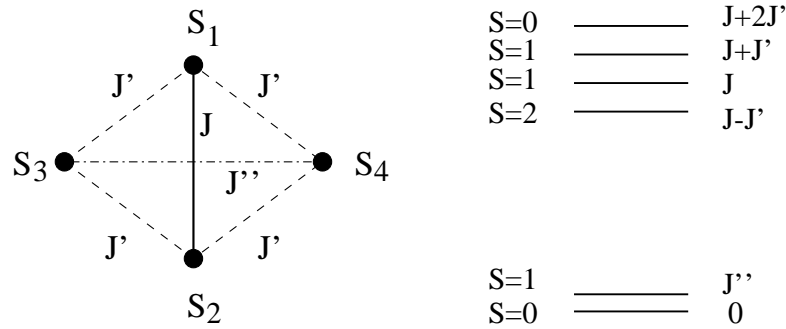


FIG. 8.16 – Modèle de spins effectif pour analyser les excitations de basse énergie du modèle  $t - J$  (à gauche) et niveaux d'énergie (à droite). Le calcul des énergies du modèle à quatre spins a été effectué dans le chapitre 7, p.216.

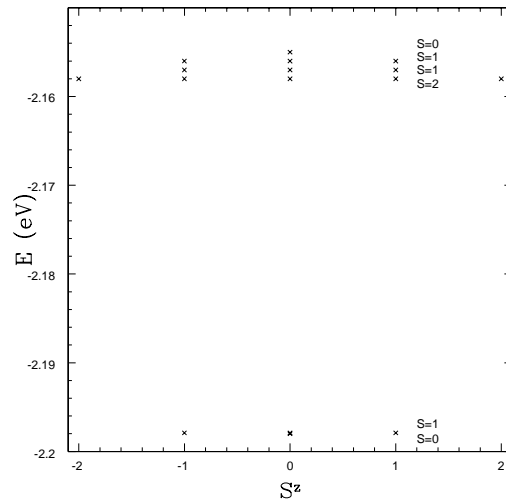


FIG. 8.17 – Énergies des premiers états obtenus par diagonalisation exacte de l'hamiltonien  $t - J$  dont l'amas et les paramètres sont donnés sur la figure (8.15).

### 8.4.2 Ordre de charge et influence sur les échanges magnétiques

Un système fini tel que celui considéré ici ne peut présenter une brisure de symétrie et un ordre de charge spontané. Par contre, il est possible de forcer la brisure de symétrie en introduisant un couplage au paramètre d'ordre. Dans un système de spins d'Ising en interaction par exemple, le traitement champ moyen fournit l'état d'aimantation  $+M$  dégénéré avec l'état d'aimantation  $-M$ . Seul un couplage avec un champ magnétique externe qui est la variable conjuguée du paramètre d'ordre permet de forcer la brisure de symétrie et de trouver un fondamental qui possède une aimantation.

La variable directement conjuguée au paramètre d'ordre densité est l'énergie sur site. Ainsi en introduisant des énergies sur-sites différentes selon le site, on peut forcer l'ordre de charge. Notons qu'une telle procédure a déjà été employée pour simuler l'ordre de charge [155]. L'objectif ici est de calculer l'effet de l'ordre de charge sur les échanges magnétiques et d'estimer l'alternance des échanges dans les chaînes (et par suite le gap) en fonction de l'ordre de charge. Le terme à ajouter est donc :

$$W = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_A c_{iA,\sigma}^\dagger c_{iA,\sigma} + \varepsilon_B c_{iB,\sigma}^\dagger c_{iB,\sigma} \quad (8.48)$$

où  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont ajustés numériquement pour avoir un transfert de charge  $\Delta_c = n_A - n_B$ . Les deux amas qui se succèdent dans la direction des chaînes sont représentés sur la figure (8.18).

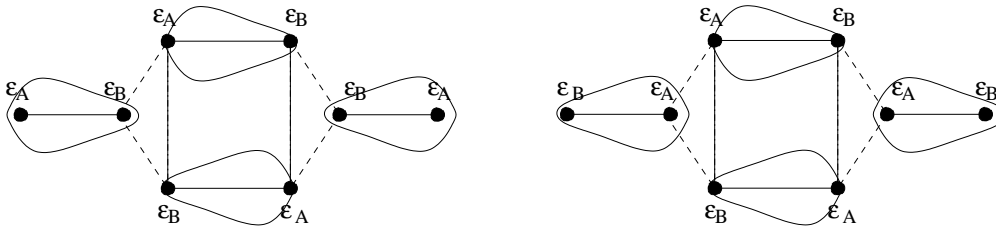


FIG. 8.18 – Ordre de charge induit dans le modèle  $t - J$  par un potentiel alterné  $\varepsilon_A, \varepsilon_B$  permettant de calculer l'alternance d'échange magnétique effectif entre les spins des chaînes :  $J(1 + \delta)$  pour l'amas de gauche,  $J(1 - \delta)$  pour celui de droite.

La diagonalisation exacte du hamiltonien (8.47) en présence de l'énergie sur-site (8.48) permet d'obtenir les premiers niveaux d'énergies. En comparant ces énergies à celles du modèle à quatre spins considéré dans le paragraphe précédent (figure (8.16)), nous en déduisons les échanges magnétiques. En particulier, l'amas de gauche donne une interaction principale entre les spins le long des chaînes  $J(1 + \delta)$  et l'amas de droite  $J(1 - \delta)$ . La courbe de l'évolution de ces deux échanges en fonction du paramètre d'ordre de charge est tracée sur la figure (8.19). La différence  $2J\delta$  provient ici uniquement de l'ordre de charge *zig-zag* et pour  $\Delta_c = 0$ , on a bien  $\delta = 0$ . La décroissance globale des deux courbes s'explique par l'éloignement progressif des deux électrons lorsque le transfert de charge *zig-zag* devient de plus en plus grand.

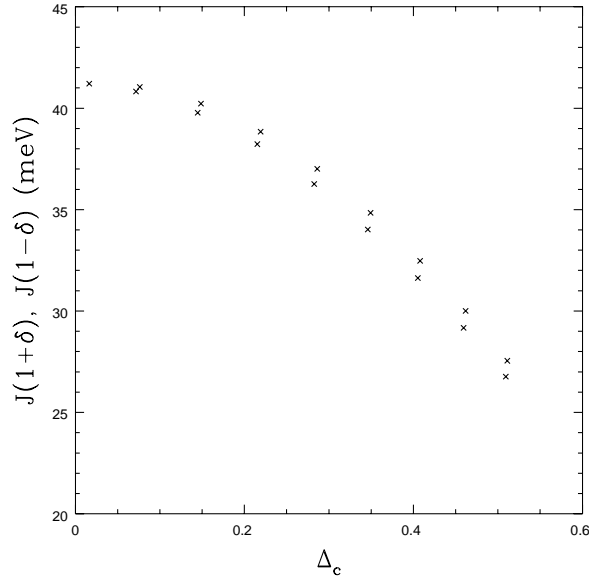


FIG. 8.19 – Echanges magnétiques  $J(1 \pm \delta)$  en fonction du transfert de charge  $\Delta_c$  pour deux liens successifs.

D'après les résultats expérimentaux de diffusion inélastique de neutrons, nous avons estimé un transfert de charge assez fort  $\Delta_c \approx 0.6$ . Pour cette valeur du transfert de charge, le paramètre d'alternance  $2\delta$  vaut approximativement  $1/25 \approx 0.02$ . Or, pour un modèle de chaîne alternée, le gap de la chaîne est relié à  $\delta$  par (à des corrections logarithmiques près) :

$$\Delta \sim J\delta^{\frac{2}{3}} \quad (8.49)$$

ce qui donne un gap de l'ordre de  $6\text{meV}$ , en accord avec le résultat expérimental. Nous avons utilisé la valeur expérimentale de  $J \approx 60\text{meV}$ , estimée dans la phase basse température par diffusion inélastique de neutrons [137], et non sa valeur théorique calculée ci-dessus qui semble sous-estimée. Les calculs théoriques s'appuient en effet sur des paramètres de la phase haute température. Notons que le calcul du gap d'une chaîne alternée pour des valeurs supérieures à  $\delta = 0.03$  a été fait récemment par diagonalisation exacte, en prenant en compte les effets de taille finie [158]. Le résultat pour  $\delta = 0.03$  est  $\Delta = 0.13J$ , ce qui donne  $\Delta = 8\text{meV}$  pour  $J = 60\text{meV}$ . Ceci est en accord avec l'estimation effectuée ci-dessus. Par conséquent, le gap observé peut être la conséquence de l'ordre de charge seul.

En conclusion, les conséquences d'un tel ordre de charge sur les propriétés magnétiques de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sont d'ouvrir un gap dans le spectre des excitations de spins et de lever la frustration des couplages transverses, permettant une dispersion des excitations. De plus,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  apparaît être un assez bon système unidimensionnel, bien meilleur en tout cas que  $\text{CuGeO}_3$  puisque l'analyse a conduit à un rapport  $J_{\perp}/J \approx 0.04$ .



### Résumé des résultats de ce chapitre

Nous avons établi un modèle pour la phase basse-température de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  en étudiant les résultats de diffusion inélastique de neutrons. Pour cela, nous avons étudié au départ quelles pouvaient être les explications pour le gap et pour les dispersions des excitations et montré en particulier que les seules distorsions du réseau ne pouvaient expliquer le gap dans une approche unidimensionnelle.

Dans la mesure où l'ordre de charge est supposé jouer un rôle important dans ce composé, une signature expérimentale claire de cet ordre de charge était importante pour établir le modèle. Nous avons montré que la distribution spatiale des charges apparaissait explicitement dans les facteurs de structure des expériences de diffusion inélastique de neutrons, ce qui nous a permis d'extraire l'ordre de grandeur du transfert de charge et de montrer que celui-ci est assez important.

Ceci nous a permis d'établir un modèle magnétique de chaînes alternées faiblement couplées. Nous avons calculé les dispersions des excitations de spins de ce modèle et montré qu'elles expliquaient bien les résultats expérimentaux. Les intensités présentent en revanche un désaccord qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail. Il est difficile de dire à ce stade s'il est dû à l'approximation de dimérisation forte.

Dans la mesure où cette théorie relie l'alternance des couplages (et par suite le gap) au transfert de charge, il était important d'estimer l'ordre de grandeur de l'effet de l'ordre de charge sur l'alternance. Pour cela, nous avons calculé numériquement l'échange à partir d'un modèle  $t - J$  défini sur deux amas successifs des chaînes. La différence entre ces deux échanges nous donne précisément l'alternance des couplages et le gap. Le résultat présente un accord raisonnable avec l'observation.



# Conclusion

Dans les composés de spins  $1/2$ , oxydes de métaux de transition, les anisotropies prennent la forme, au premier ordre, d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya et, au second ordre, d'anisotropies dans l'échange. Nous avons rappelé les effets de ces anisotropies sur les systèmes présentant un ordre magnétique et nous nous sommes concentrés ensuite sur les systèmes de basse dimension dans lesquels les fluctuations quantiques détruisent l'ordre magnétique. Pour une chaîne de spins, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya, uniforme ou alternée, modifie les corrélations entre spins, mais n'ouvre pas de gap dans le spectre des excitations. Le quasi-ordre qui en résulte est analogue à l'ordre classique qui surviendrait dans des systèmes de plus grande dimension : l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya uniforme crée un quasi-ordre hélicoïdal et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée un quasi-ordre ferromagnétique faible. Localement, dans les deux cas, les spins ont tendance à former un angle de l'ordre de  $D/J$  où  $D$  est l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et  $J$  l'échange magnétique. De plus, nous avons exposé quelques signatures expérimentales de cette interaction dans les chaînes de spins  $1/2$  et noté la présence de trois continus de spinons décalés de  $q = \pm D/J$  dans le cas d'une interaction uniforme. Dans les deux cas, de plus, l'énergie exacte de l'état fondamental a pu être donnée. Elle est abaissée par rapport à celle de la chaîne de Heisenberg d'un facteur  $-0.56D^2/J$ . La connaissance de l'énergie exacte de la chaîne en présence d'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya a permis de considérer une transition Spin-Peierls qui se traduirait par des distorsions du réseau brisant la symétrie par centre d'inversion. Nous avons montré qu'une telle transition n'est, en réalité, pas favorable énergétiquement ; la perte d'énergie élastique est en effet plus forte que le gain d'énergie magnétique obtenu en générant une interaction de Dzyaloshinski-Moriya.

Plusieurs résultats expérimentaux nous ont motivé pour étudier les anisotropies du composé quasi-bidimensionnel  $\text{CuGeO}_3$  : les propriétés de polarisation des expériences de diffusion inélastique de neutrons et les résultats d'absorption optique, notamment. En analysant la structure cristallographique de  $\text{CuGeO}_3$  à l'aide des règles de Moriya, nous avons montré qu'une interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée est autorisée par les symétries de ce composé. L'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée double la taille de la maille élémentaire du point de vue des excitations de spins. Dans le cas de systèmes de spins avec une excitation dispersive séparée du fondamental par un gap dans le spectre des excitations (c'est le cas de  $\text{CuGeO}_3$ ), nous avons montré que cela se traduisait par l'existence d'un mode d'excitation supplémentaire, qui apparaît dans les expériences de

diffusion inélastique de neutrons soit comme un doublet, soit comme un triplet selon la direction du champ magnétique externe. De plus, en effectuant la transformation des spins introduite par Oshikawa et Affleck, nous avons vu qu'il est possible d'extraire exactement la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya en considérant le rapport des intensités des deux modes à deux points différents de l'espace réciproque.

Dans la phase de basse température du composé de type Spin-Peierls  $\text{CuGeO}_3$ , un second mode d'excitation a justement été observé. L'explication en termes d'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée semble plus naturelle que celle avancée par G. Bouzerrar *et al.* car elle n'invoque pas l'existence de distorsions supplémentaires de la structure cristallographique. Ce mécanisme semble de plus favorisé dans la mesure où l'expérience en champ transverse a montré que les trois modes du triplet avaient des intensités très différentes. En revanche, suivant la prédiction du modèle, on devrait s'attendre à une levée de dégénérescence en un doublet d'excitations lorsque le champ magnétique est parallèle à  $c$ . Ce test expérimental, qui n'a pas été effectué à ce jour, permettrait de conclure réellement à la pertinence de cette explication pour  $\text{CuGeO}_3$ .

Par contre, nous avons proposé une explication similaire pour le composé frustré quasi-2D  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  pour lequel le résultat des expériences dans différentes configurations du champ magnétique est connu. Contrairement à l'échange magnétique, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans ce composé n'est pas frustrée. De ce fait, il apparaît qu'elle est responsable de la dispersion des deux états triplets de basse énergie. Ce modèle explique les niveaux observés par résonance électronique de spins et par diffusion inélastique de neutrons. Dans ce dernier cas, les intensités calculées et observées s'accordent parfaitement. Récemment, Koga *et al.* ont montré l'existence d'une phase intermédiaire dans l'espace des paramètres pouvant éventuellement s'appliquer à  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . La comparaison de la dispersion calculée avec la dispersion expérimentale permet d'exclure que le composé appartienne à cette phase.

En conclusion, l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya alternée peut donc être responsable d'un second mode d'excitation doublet ou triplet. Nous avons montré en outre que dans un composé frustré, l'anisotropie de Dzyaloshinski-Moriya peut lever partiellement la frustration et être responsable de la dispersion.

Par ailleurs, nous avons dérivé l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya d'un hamiltonien électronique de Hubbard en suivant l'approche du super-échange de Moriya, appliquée à une géométrie du lien  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  proche de 90 degrés. En l'absence du couplage spin-orbite, les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson s'appliquent. Dans ce cas, l'échange magnétique est fortement réduit pour un angle de 90 degrés à cause d'un processus d'interférence destructive et peut même être ferromagnétique en présence du couplage de Hund. Nous avons modifié ces règles en prenant en compte le couplage spin-orbite. Il est apparu en effet que l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya et l'anisotropie dans l'échange ont des effets "anormalement" grands du fait de la réduction de l'échange principal. Rappelons que pour une géométrie approximativement linéaire du lien  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ , les estimations de Moriya semblent correctes et donnent :  $D/J \sim \Delta g/g$ . Nous avons montré que pour une géométrie proche de 90 degrés, il est nécessaire de corriger cette estimation du fait de la proximité

de l'angle  $\eta_0 \approx 90$  degrés :

$$\frac{D}{J} \sim \left( \frac{\Delta g}{g} \right) \frac{1}{\eta - \eta_0} \quad (8.50)$$

En étudiant les fonctions de corrélation à deux spins, nous avons montré qu'au voisinage de  $\eta = 90$  degrés, il existe une région dans laquelle les deux spins sont très non-colinéaires (et perpendiculaires pour deux angles particuliers). Les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson qui préconisent un état ferromagnétique peuvent donc parfaitement être violées et des états fortement non-colinéaires peuvent apparaître pour de telles structures.

Ainsi, malgré la faiblesse du couplage spin-orbite, nous avons ici un exemple qui souligne son éventuelle importance.

Ce résultat ne s'applique pas directement à  $\text{CuGeO}_3$  car ce composé possède deux chemins symétriques de super-échange. En revanche, il serait transposable à d'autres oxydes dont la structure ne posséderait qu'un seul chemin. Une telle anomalie serait détectable dans de nombreuses expériences : pic de Bragg magnétique très déplacé par rapport à  $\pi$  ou moment ferromagnétique faible anormalement grand dans le cas des composés ordonnés ; dans le cas des composés désordonnés avec un gap : grand déplacement des excitations magnétiques dans l'espace  $q$  ou second mode d'excitation d'intensité comparable au premier (cf.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  pour lequel  $D/J'$  est infini du point de vue de la propagation des excitations et du fait de la frustration), susceptibilité résiduelle pour  $T \rightarrow 0$  lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au vecteur de Dzyaloshinski-Moriya (malgré la présence d'un gap dans le système), absorption optique anormalement grande...

Pour en revenir à  $\text{CuGeO}_3$ , cette analyse a permis de calculer microscopiquement l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée qui est créée par les phonons qui brisent instantanément la symétrie par centre d'inversion. En se servant du résultat exact pour l'énergie d'une chaîne avec une interaction de Dzyaloshinski-Moriya, ceci a permis d'évaluer le gain d'énergie magnétique d'une distorsion statique de la structure. Ce gain est en réalité compensé par l'énergie élastique de déformation du réseau et, finalement, de telles distorsions ne sont pas favorables énergétiquement. Cela peut être un contre-argument à la proposition de Yamada *et al.* pour lesquels des distorsions du réseau dans la phase basse-température, non observées par d'autres groupes, génèreraient une interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Nous avons montré ici que de telles distorsions ne peuvent pas être la conséquence d'un gain d'énergie magnétique.

Les résultats du calcul de diagonalisation exacte des couplages magnétiques par la théorie du superéchange suggèrent que l'application d'une pression hydrostatique externe se traduit par une augmentation du paramètre de frustration. Ce résultat semble être confirmé par une analyse phénoménologique des résultats expérimentaux combinés de diffusion Raman et de diffusion inélastique de neutrons.

Nous avons aussi étudié les résultats de polarisation de neutrons et d'absorption optique qui suggèrent eux-aussi la présence d'anisotropie de spins. Dans le premier cas, l'effet de rotation de la polarisation est imputable à une fonction de corrélation impliquant degrés de liberté magnétiques et structuraux. Nous avons calculé cette fonction de

corrélation en introduisant un couplage spin-phonon général, incluant en particulier l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya instantanée. De même, les transitions non spin-flip entre états magnétiques nécessitent un couplage de ce type. Dans les deux cas, nous avons montré que cela implique l'élément de matrice effectif :

$$\langle \Psi_f | \sum_i e^{i\kappa R_i} \left( \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \right) | \Psi_0 \rangle \quad (8.51)$$

Sans restreindre le modèle magnétique, nous avons établi les règles de sélection de ces transitions et estimé les ordres de grandeur. Nous avons montré en particulier que les excitations magnétiques singulets pouvaient apparaître dans le spectre de diffusion inélastique de neutrons grâce à ces processus impliquant des phonons virtuels. L'application à  $\text{CuGeO}_3$  a été faite en considérant un modèle magnétique simple de chaîne alternée dans l'approximation de dimérisation forte. Il semble difficile d'expliquer l'ordre de grandeur observé expérimentalement. La proximité du composé  $\text{CuGeO}_3$  dans l'espace des paramètres du point critique quantique (ce qui fait que les fonctions de corrélations sont différentes de celles obtenues par un calcul de dimérisation forte) pourrait être un élément d'explication de ce désaccord.

Dans le même esprit, nous avons étudié les expériences d'absorption optique entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet. L'hypothèse de transition dipolaire magnétique émise par d'autres groupes, associée à différentes anisotropies magnétiques, n'a pas permis d'expliquer les transitions observées dans  $\text{CuGeO}_3$  et  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Or, dans le cadre de la théorie de Fleury-Loudon, des transitions dipolaires électriques sont possibles. Nous avons généralisé ces résultats pour avoir des transitions à  $\Delta S = 1$  en prenant en compte le couplage spin-orbite et le couplage spin-phonon dans un calcul analogue à celui effectué dans le cadre de l'analyse des résultats de polarisation de neutrons. Cela conduit à un opérateur magnétique effectif pour la transition dipolaire électrique entre états magnétiques :

$$I(\omega) = \sum_f |\langle \Psi_f | \sum_i \gamma \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{\delta} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_f) \quad (8.52)$$

Nous avons alors analysé les expériences d'absorption optique au regard de ces résultats et montré que la règle de sélection s'accordait bien avec le résultat expérimental de Damascelli *et al.* sur  $\text{CuGeO}_3$ . De même, de telles transitions sont autorisées dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Ceci suggère que la transition est de type dipolaire électrique. Ce point doit être facilement vérifiable dans les expériences d'absorption d'ondes polarisées.

Dans les trois cas (effet de polarisation des neutrons, effet de transition non spin-flip et absorption optique), on obtient l'effet en calculant soit la fonction de corrélation magnétique-nucléaire, soit nucléaire-nucléaire, soit dipôle électrique-dipôle électrique, corrigées par les fluctuations magnétiques.

Enfin,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  est un composé qui présente une transition de phase assez analogue à celle de  $\text{CuGeO}_3$ . Or, récemment, des expériences de résonance magnétique nucléaire ont montré l'apparition d'un ordre de charge dans la phase basse-température. Dans le dernier

chapitre, nous avons étudié les derniers résultats de diffusion inélastique des neutrons et montré comment l'analyse de l'intensité des excitations de spins pouvait permettre de remonter à l'ordre de charge. Nous avons établi un résultat exact sur le rapport des intensités à différents points de l'espace réciproque pour l'ordre de charge *zig-zag* qui semble prendre place dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . En calculant ensuite les interactions magnétiques à partir d'un modèle  $t - J$  fondé sur les résultats de chimie quantique, nous avons montré que le gap observé pouvait provenir de l'ordre de charge seul. De plus, nous avons montré que l'ordre de charge lève la frustration des couplages transverses, conduisant à la dispersion observée. Nous avons quantifié le caractère unidimensionnel de ce composé en donnant le rapport  $J_{\perp}/J \approx 0.04$ . En conclusion de cette analyse,  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ne semble pas rentrer dans la catégorie des oxydes de type spin-Peierls dont  $\text{CuGeO}_3$  reste, à ce jour, l'unique exemple.





# Calcul perturbatif de l'hamiltonien anisotrope de spins

## Définition du modèle de Hubbard utilisé

On part du hamiltonien non-perturbé :

$$\mathcal{H}^{(0)} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_d d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \sum_{\alpha,i,\sigma} \epsilon_p p_{i,\sigma}^{\alpha\dagger} p_{i,\sigma}^\alpha + U \sum_i n_{i,\uparrow}^d n_{i,\downarrow}^d$$

dont les fonctions d'ondes propres sont des orbitales localisées  $d$  et  $p$  sur les sites du cuivre et de l'oxygène. Les opérateurs  $d_{i,\sigma}^\dagger$ ,  $p_{i,\sigma}^{\alpha\dagger}$  créent un électron dans l'orbitale  $d$  et  $p^\alpha$  ( $\alpha = x, y$ ). On traite en perturbation l'hamiltonien de saut défini par :

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{\alpha,\sigma,\sigma'} t_{1\alpha}^{\sigma,\sigma'} d_{1,\sigma}^\dagger p_{\sigma'}^\alpha + (t_{1\alpha}^{\sigma,\sigma'})^* p_{\sigma'}^{\alpha\dagger} d_{1,\sigma} + t_{2\alpha}^{\sigma,\sigma'} d_{2,\sigma}^\dagger p_{\sigma'}^\alpha + (t_{2\alpha}^{\sigma,\sigma'})^* p_{\sigma'}^{\alpha\dagger} d_{2\sigma}$$

Les intégrales de transfert  $t_{i\alpha}^{\sigma,\sigma'}$  ont été données en fonction de l'angle du lien Cu – O – Cu dans le corps du texte (chapitre 4).

## Traitement de l'énergie cinétique en perturbation

On va traiter ici le cas d'une liaison Cu – O – Cu, des arguments de symétrie pourront fournir les résultats dans le cas de deux atomes d'oxygène. Pour qu'il y ait un échange effectif cuivre-cuivre, il faut utiliser la théorie de perturbation au quatrième ordre, c'est-à-dire calculer tous les éléments de matrice dans le sous-espace dégénéré des variables de spins. On obtient ainsi un hamiltonien effectif n'agissant plus que sur les variables de spins. Charge ensuite de le diagonaliser.

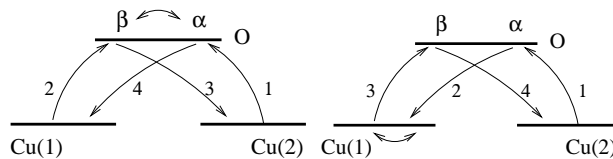
$$E_n^{(4)} = \langle \phi_n^{(0)} | \mathcal{H}^{(1)} - E_n^{(1)} | 3 \rangle - E_n^{(2)} \langle \phi_n^{(0)} | 2 \rangle - E_n^{(3)} \langle \phi_n^{(0)} | 1 \rangle$$

Cette expression se simplifie un peu car le premier et le troisième ordre en énergie est nul. Le deuxième terme est non nul (l'ordre 2 est non-nul) mais vient exactement annuler une partie du premier terme. on trouve finalement que :

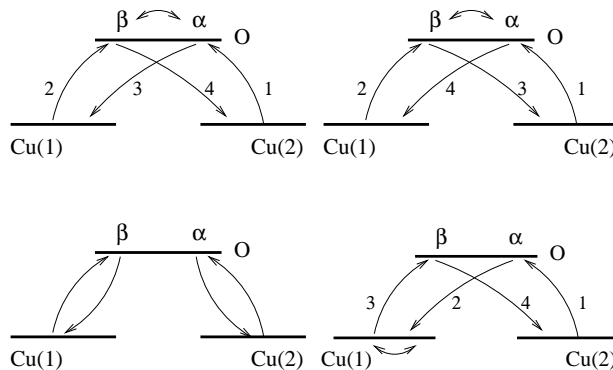
$$E_n^{(4)} = \sum_{lmp} \frac{\mathcal{H}_{ml}^{(1)} \mathcal{H}_{lp}^{(1)} \mathcal{H}_{pn}^{(1)} \mathcal{H}_{nm}^{(1)}}{\omega_{nl} \omega_{np} \omega_{nm}}$$

## Application à une liaison Cu-O-Cu : les deux orbitales de O étant dégénérées

En analysant les sauts possibles entre les cuivres 1 et 2 via l'oxygène, on se rend compte qu'il y a deux processus principaux représentés ci-dessous. La présence du couplage spin-orbite permet des retournements de spins lors des sauts sur les sites voisins.



Il faut aussi dénombrer les différentes possibilités, ce qui est représenté ci-dessous :



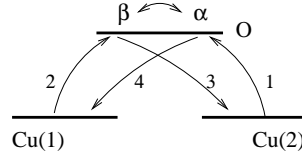
Dans le processus (1), le premier état excité où un électron a sauté sur le site de l'oxygène, a une énergie  $\Delta$ , le second état excité  $2\Delta$  (ou s'il existe des interactions sur le site de l'oxygène  $2\Delta + U_O$ ) et le troisième  $\Delta$  d'où un dénominateur d'énergie  $2\Delta^3$ . Dans le processus (2), il y a deux états intermédiaires d'énergie  $\Delta$  et un état d'énergie  $U$  d'interaction sur le site du cuivre d'où un dénominateur  $\Delta^2 U$  et un hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{eff} = -\frac{1}{2\Delta^3} P_0 \mathcal{H}^{(1)} P_p \mathcal{H}^{(1)} P_{2p} \mathcal{H}^{(1)} P_p \mathcal{H}^{(1)} P_0 - \frac{1}{\Delta^2 U} P_0 \mathcal{H}^{(1)} P_p \mathcal{H}^{(1)} P_{2d} \mathcal{H}^{(1)} P_p \mathcal{H}^{(1)} P_0$$

où  $\Delta$  désigne la différence d'énergie entre l'orbitale  $d$  considérée et une des orbitales  $p$ .  $U$  désigne l'interaction sur le site du cuivre. Les  $P$  sont des projecteurs :  $P_0$  est le projecteur sur l'état fondamental,  $P_p$  sur l'état avec un oxygène occupé... En plus des deux processus précédemment considéré, il faut aussi considérer que les sauts peuvent se faire d'abord soit du  $Cu(1)$  soit du  $Cu(2)$  et qu'il y a deux orbitales  $p$  pour lesquelles les éléments de sauts sont différents :  $t_{1p_x}$ ,  $t_{1p_y}$ .

## Premier processus via l'oxygène

Il correspond aux sauts suivants :



### Premier sous-processus

$$-\frac{1}{2\Delta^3} \sum_{\sigma\alpha\beta} [t_{1\alpha}^{\sigma_5\sigma_1} d_{1\sigma_5}^\dagger p_{\sigma_1}^\alpha] [t_{2\beta}^{\sigma_4\sigma_3} d_{2\sigma_4}^\dagger p_{\sigma_3}^\beta] [(t_{1\beta}^{\sigma_2\sigma_3})^* p_{\sigma_3}^{\beta\dagger} d_{1\sigma_2}] [(t_{2\alpha}^{\sigma_0\sigma_1})^* p_{\sigma_1}^{\alpha\dagger} d_{2\sigma_0}]$$

On pourrait se demander pourquoi on a choisit dans les sauts finaux l'indice 2 plutôt que 1 et pourquoi  $\beta$  plutôt que  $\alpha$ . L'un de ces quatre sous-processus conduit au même résultat que celui écrit ci-dessus quant aux deux autres il faudra aussi les examiner ensuite. Simplifions l'écriture de ce premier sous-processus écrit ci-dessus en éliminant les orbitales  $p$  :

$$-\frac{1}{2\Delta^3} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma_3\beta} [t_{2\beta}^{\sigma_4\sigma_3} (t_{1\beta}^{\sigma_2\sigma_3})^*] \sum_{\sigma_1\alpha} [t_{1\alpha}^{\sigma_5\sigma_1} (t_{2\alpha}^{\sigma_0\sigma_1})^*] d_{1\sigma_5}^\dagger d_{2\sigma_4}^\dagger d_{1\sigma_2} d_{2\sigma_0}$$

On définit :

$$\tau_{12}^{\alpha\beta} = \sum_{\sigma\gamma} t_{1\gamma}^{\alpha\sigma} (t_{2\gamma}^{\beta\sigma})^* = \left( \sum_{\gamma} t_{1\gamma} t_{2\gamma}^\dagger \right)_{\alpha\beta}$$

ce qui permet de réécrire la ligne précédente (on note que l'échange a introduit un facteur-) :

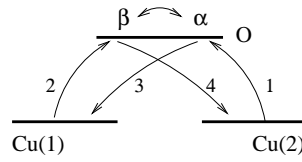
$$\frac{1}{2\Delta^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{21}^{\gamma\beta} \tau_{12}^{\alpha\delta} d_{1\alpha}^\dagger d_{1\beta} d_{2\gamma}^\dagger d_{2\delta}$$

On utilise maintenant l'identité :

$$d_{1\alpha}^\dagger d_{1\beta} = \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right)_{\beta\alpha}$$

ce qui permet d'écrire ce premier sous-processus sous la forme d'une trace :

$$\mathcal{H}^{1a} = \frac{1}{2\Delta^3} \text{Tr} \left[ \tau_{21} \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right) \tau_{12} \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma} \right) \right]$$



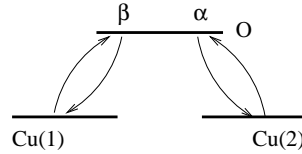
### Deuxième sous-processus

$$-\frac{1}{2\Delta^3} \sum_{\sigma\alpha\beta} [t_{2\beta}^{\sigma_5\sigma_3} d_{2\sigma_5}^\dagger p_{\sigma_3}^\beta] [t_{1\alpha}^{\sigma_4\sigma_1} d_{1\sigma_4}^\dagger p_{\sigma_1}^\alpha] [(t_{1\beta}^{\sigma_2\sigma_3})^* p_{\sigma_3}^{\beta\dagger} d_{1\sigma_2}] [(t_{2\alpha}^{\sigma_0\sigma_1})^* p_{\sigma_1}^{\alpha\dagger} d_{2\sigma_0}]$$

Ce processus conduit au même résultat que le terme précédent :

$$\mathcal{H}^{1b} = \frac{1}{2\Delta^3} \text{Tr}[\tau_{21}(\frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma}) \tau_{12}(\frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma})]$$

### Troisième sous-processus



$$-\frac{1}{2\Delta^3} \sum_{\sigma\alpha\beta} [t_{1\beta}^{\sigma_5\sigma_3} d_{1\sigma_5}^\dagger p_{\sigma_3}^\beta] [t_{2\alpha}^{\sigma_4\sigma_1} d_{2\sigma_4}^\dagger p_{\sigma_1}^\alpha] [(t_{1\beta}^{\sigma_2\sigma_3})^* p_{\sigma_3}^{\beta\dagger} d_{1\sigma_2}] [(t_{2\alpha}^{\sigma_0\sigma_1})^* p_{\sigma_1}^{\alpha\dagger} d_{2\sigma_0}]$$

$$\mathcal{H}^{1b} = -\frac{1}{2\Delta^3} \text{Tr}[\tau_{11}(\frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma})] \text{Tr}[\tau_{22}(\frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma})]$$

Montrons maintenant que ce sous-processus 1b est nul. En effet,

$$\tau_{11} = \sum_{\gamma} t_{1\gamma} t_{1\gamma}^\dagger$$

$$\tau_{11} = \sum_{\gamma} (t_{1\gamma} + i\vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{\sigma})(t_{1\gamma} - i\vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{\sigma})$$

$$\tau_{11} = \sum_{\gamma} (t_{1\gamma}^2 + \vec{t}_{1\gamma}^2)$$

donc  $\tau_{11}$  ne dépend pas de  $\vec{\sigma}$ , donc ce processus est indépendant de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ .

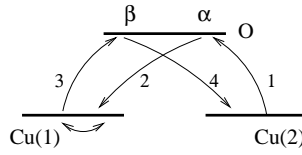
### Conclusion du premier processus

Dans le cas où un des états intermédiaires est l'oxygène doublement occupé, l'hamiltonien effectif se réduit aux processus symétriques a et b. Il faut néanmoins multiplier ce résultat par 2 pour tenir compte des processus symétriques de départ : sauts en partant du Cu(1) ou du Cu(2) :

$$\mathcal{H}^1 = \frac{2}{\Delta^3} \text{Tr}[\tau_{21}(\frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma})\tau_{12}(\frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma})]$$

### Deuxième processus via le cuivre

Dans ce cas, un électron saute sur l'oxygène puis sur le cuivre, s'échange, puis fait chemin inverse.



Il faudra multiplier le résultat final par deux pour tenir compte du processus où un électron part de l'autre cuivre que celui considéré ci-dessous.

$$-\frac{1}{\Delta^2 U} \sum_{\sigma\alpha\beta} [t_{1\beta}^{\sigma_5\sigma_4} d_{1\sigma_5}^\dagger p_{\sigma_4}^\beta] [(t_{2\beta}^{\sigma_3\sigma_4})^* p_{\sigma_4}^{\beta\dagger} d_{2\sigma_3}] [t_{2\alpha}^{\sigma_2\sigma_1} d_{2\sigma_2}^\dagger p_{\sigma_1}^\alpha] [(t_{1\alpha}^{\sigma_0\sigma_1})^* p_{\sigma_1}^{\alpha\dagger} d_{1\sigma_0}]$$

Processus qui mène au même résultat, en tenant compte du facteur 2 du processus symétrique, il vient :

$$\mathcal{H}^2 = \frac{2}{\Delta^2 U} \text{Tr}[\tau_{21}(\frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma})\tau_{12}(\frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma})]$$

### Résultat des deux processus

En rassemblant les deux précédents résultats, on trouve :

$$\mathcal{H} = (\frac{2}{\Delta^3} + \frac{2}{\Delta^2 U}) \text{Tr}[\tau_{21}(\frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma})\tau_{12}(\frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma})]$$

$$\tau_{12} = \sum_{\gamma} t_{1\gamma} t_{2\gamma}^\dagger$$

avec  $t_{1\gamma}$  une matrice  $2 \times 2$  :

$$t_{1\gamma} = t_{1\gamma} + i\vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{\sigma}$$

$$t_{2\gamma}^\dagger = t_{2\gamma} - i\vec{t}_{2\gamma} \cdot \vec{\sigma}$$

Le produit de ces deux matrices donne  $\tau_{12}$  :

$$\tau_{12} = \sum_{\gamma} (t_{1\gamma} t_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{t}_{2\gamma}) + i \sum_{\gamma} (t_{2\gamma} \vec{t}_{1\gamma} - t_{1\gamma} \vec{t}_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \times \vec{t}_{2\gamma}) \cdot \vec{\sigma}$$

On pose donc :

$$\tau_{12} = A_{12} + i\vec{B}_{12} \cdot \vec{\sigma}$$

$$\tau_{21} = A_{21} + i\vec{B}_{21} \cdot \vec{\sigma}$$

avec les relations :  $A_{12} = A_{21}$  et  $\vec{B}_{12} = -\vec{B}_{21}$ . On note que  $A_{12}$  contient des termes d'ordre 0 et d'ordre 2 en spin-orbite tandis que  $\vec{B}_{12}$  contient l'ordre 1 et 2.

## Calcul de la trace

Compte tenu des résultats de la section précédente, le hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \left( \frac{2}{\Delta^3} + \frac{2}{\Delta^2 U} \right) \text{Tr}[(A_{21} + i\vec{B}_{21} \cdot \vec{\sigma}) \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_1 \cdot \vec{\sigma} \right) (A_{12} + i\vec{B}_{12} \cdot \vec{\sigma}) \left( \frac{1}{2} + \vec{S}_2 \cdot \vec{\sigma} \right)]$$

En se servant des cinq relations de trace suivantes :

$$\text{Tr}1 = 2$$

$$\text{Tr}\sigma^{\alpha} = 0$$

$$\text{Tr}(\sigma^{\alpha} \sigma^{\beta}) = 2\delta^{\alpha\beta}$$

$$\text{Tr}(\sigma^{\alpha} \sigma^{\beta} \sigma^{\gamma}) = 2i\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$$

$$\text{Tr}(\sigma^{\alpha} \sigma^{\beta} \sigma^{\gamma} \sigma^{\delta}) = 2(\delta^{\alpha\beta} \delta^{\gamma\delta} - \delta^{\alpha\gamma} \delta^{\beta\delta} + \delta^{\alpha\delta} \delta^{\beta\gamma})$$

On arrive à l'hamiltonien spin-spin suivant :

$$\mathcal{H} = \kappa((A_{12}A_{21} - \vec{B}_{12} \cdot \vec{B}_{21})\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + (A_{21}\vec{B}_{12} - A_{12}\vec{B}_{21}) \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + (\vec{B}_{21} \cdot \vec{S}_1)(\vec{B}_{12} \cdot \vec{S}_2) + (\vec{B}_{21} \cdot \vec{S}_2)(\vec{B}_{12} \cdot \vec{S}_1))$$

avec  $\kappa = 4\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right)$ . C'est le résultat du calcul de la trace. Dans la mesure où les coefficients sont reliés par  $A_{12} = A_{21}$  et  $\vec{B}_{12} = -\vec{B}_{21}$  on peut simplifier cette écriture :

$$\mathcal{H} = C^{ste} + \left( J - \frac{\vec{D}^2}{4J} \right) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + \frac{1}{2J} (\vec{D} \cdot \vec{S}_1) (\vec{D} \cdot \vec{S}_2) \quad (53)$$

$$J = 4\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right) A_{12}^2$$

$$\vec{D} = 8\left(\frac{1}{\Delta^3} + \frac{1}{\Delta^2 U}\right) A_{21} \vec{B}_{12}$$

On rappelle que :

$$A_{12} = \sum_{\gamma} (t_{1\gamma} t_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \cdot \vec{t}_{2\gamma})$$

$$\vec{B}_{12} = \sum_{\gamma} (t_{2\gamma} \vec{t}_{1\gamma} - t_{1\gamma} \vec{t}_{2\gamma} + \vec{t}_{1\gamma} \times \vec{t}_{2\gamma})$$

## Cas d'un modèle avec plusieurs orbitales

Le cas de  $\text{CuGeO}_3$  peut être considéré comme un modèle multi-orbitales dans la mesure où les deux orbitales de l'oxygène ont des énergies légèrement différentes du fait de l'hybridisation avec le germanium. La simplification qui consiste à considérer que les états excités ont une énergie indépendante de l'orbitale n'est donc pas correcte.

Il faut, dans ce cas, reprendre l'ensemble des processus. Les paramètres sont alors modifiés :

$$J = 2 \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha}^2} + \frac{1}{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) + \frac{1}{U\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) (A_{12}^{\alpha} A_{21}^{\beta} - \vec{B}_{12}^{\alpha} \cdot \vec{B}_{21}^{\beta})$$

$$\vec{D} = 2 \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha}^2} + \frac{1}{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) + \frac{1}{U\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) (A_{21}^{\beta} \vec{B}_{12}^{\alpha} - A_{12}^{\alpha} \vec{B}_{21}^{\beta})$$

Quant à la partie possédant les anisotropies dans l'échange, elle ne peut se réduire à un produit de vecteurs  $\vec{D}$  :

$$\mathcal{H}^{(1)} = 2 \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\alpha}^2} + \frac{1}{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) + \frac{1}{U\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} \right) ((\vec{B}_{21}^{\beta} \cdot \vec{S}_1)(\vec{B}_{12}^{\alpha} \cdot \vec{S}_2) + (\vec{B}_{21}^{\beta} \cdot \vec{S}_2)(\vec{B}_{12}^{\alpha} \cdot \vec{S}_1))$$

Si les sommes sur les indices  $\alpha$  et  $\beta$  étaient séparables, alors on pourrait se ramener au même type d'anisotropie du modèle à une bande. Dans cette écriture :

$$A_{12}^{\alpha} = t_{1\alpha} t_{2\alpha} + \vec{t}_{1\alpha} \cdot \vec{t}_{2\alpha}$$

$$\vec{B}_{12}^{\alpha} = t_{2\alpha} \vec{t}_{1\alpha} - t_{1\alpha} \vec{t}_{2\alpha} + \vec{t}_{1\alpha} \times \vec{t}_{2\alpha}$$





# Paramètres du modèle de Hubbard pour le calcul des échanges de $\text{CuGeO}_3$

Tableau I : Paramètres de saut indépendants du spin entre l'orbitale  $i$  (colonne) et l'orbitale  $j$  (ligne). Les valeurs sont en eV. Les paramètres  $t_{dp}$  entre le cuivre et l'oxygène sont données en fonction de l'angle structural  $\eta$  par les équations (4.7) et (4.21).

	$\text{Cu}_1$	$O(2)_1$	Ge				$O(2)_2$	$\text{Cu}_2$
	$d_{xy}$	$p_x$ $p_y$	$s$	$p_a$	$p_b$	$p_c$	$p_{x'}$ $p_{y'}$	$d_{x'y'}$
$e_i$	-0.5	2.6	1.0	-5			2.6	0.5
$d_{xy}$		$t_{dp_x}$ $t_{dp_y}$						
$p_x$	$t_{dp_x}$		0	0	0	1.2		
$p_y$	$t_{dp_y}$		2.35	-1.4	2.7	0		
$s$		0 2.35					0 2.35	
$p_a$		0 -1.4					0 -1.4	
$p_b$		0 2.7					0 -2.7	
$p_c$		1.2 0					1.2 0	
$p_{x'}$			0	0	0	1.2		$t_{dp_x}$
$p_{y'}$			2.35	-1.4	-2.7	0		$t_{dp_y}$
$d_{x'y'}$							$t_{dp_x}$ $t_{dp_y}$	

Tableau II : Page suivante : Paramètres de saut d'une orbitale à l'autre  $\vec{t}$ , dépendants du spin. Les vecteurs sont indiqués en colonne et seuls les composantes non-nulles sont écrites. Les conventions d'orientation des liens sont les suivantes :  $\text{Cu}_1 \rightarrow O_1$ ,  $O_1 \rightarrow \text{Ge}$ ,  $O_2 \rightarrow \text{Ge}$ ,  $\text{Cu}_2 \rightarrow O_2$  (ceci est important à cause du signe de ces grandeurs). Les valeurs numériques ont été données dans le chapitre 4, page 122.

	$\text{Cu}_1$	$O(2)_1$			Ge				$O(2)_2$			$\text{Cu}_2$
	$d_{xy}$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$s$	$p_a$	$p_b$	$p_c$	$p_{x'}$	$p_{y'}$	$p_{z'}$	$d_{x'y'}$
$d_{xy}$		$t_{dp_x}^a$ $t_{dp_x}^b$ 0	$t_{dp_y}^a$ $t_{dp_y}^b$ 0	$t_{dp_z}^a$ $t_{dp_z}^b$ 0								
$p_x$	$t_{dp_x}^a$ $t_{dp_x}^b$ 0				0	0	$t_{p_b p_x}^a$	0				
$p_y$	$t_{dp_y}^a$ $t_{dp_y}^b$ 0				0	0	0	$t_{p_c p_y}^a$ $t_{p_c p_y}^b$				
$p_z$	$t_{dp_z}^a$ $t_{dp_z}^b$ 0				0	0	0	$t_{p_c p_z}^a$ $t_{p_c p_z}^b$				
$s$		0	0	0					0	0	0	
$p_a$		0	0	0					0	0	0	
		$t_{p_a p_x}^b$ 0	0	0					$t_{p_a p_x}^b$	0	0	
		0	$t_{p_a p_y}^c$	$t_{p_a p_z}^c$					0	$-t_{p_a p_y}^c$	$t_{p_a p_z}^c$	
$p_b$		$t_{p_b p_x}^a$ 0	0	0					$t_{p_b p_x}^a$	0	0	
		0	$t_{p_b p_y}^c$	$t_{p_b p_z}^c$					0	$t_{p_b p_y}^c$	$t_{p_b p_z}^c$	
$p_c$		0	$t_{p_c p_y}^a$	$t_{p_c p_z}^a$					0	$-t_{p_c p_y}^a$	$t_{p_c p_z}^a$	
		0	$t_{p_c p_y}^b$	$t_{p_c p_z}^b$					0	$t_{p_c p_y}^b$	$t_{p_c p_z}^b$	
		0	0	0					0	0	0	
$p_{x'}$					0	0	$t_{p_b p_x}^a$	0				$t_{dp_x}^a$ $t_{dp_x}^b$ 0
					0	$t_{p_a p_x}^b$	0	0				
					0	0	0	0				
$p_{y'}$					0	0	0	$-t_{p_c p_y}^a$ $t_{p_c p_y}^b$				$t_{dp_y}^a$ $t_{dp_y}^b$ 0
					0	0	0	$t_{p_c p_y}^b$				
					0	$-t_{p_a p_y}^c$	$t_{p_b p_y}^c$	0				
$p_{z'}$					0	0	0	$t_{p_c p_z}^a$ $t_{p_c p_z}^b$				$t_{dp_z}^a$ $t_{dp_z}^b$ $t_{dp_z}^c$
					0	$t_{p_a p_z}^c$	$t_{p_b p_z}^c$	0				
$d_{x'y'}$									$t_{dp_x}^a$ $t_{dp_x}^b$ 0	$t_{dp_y}^a$ $t_{dp_y}^b$ 0	$t_{dp_z}^a$ $t_{dp_z}^b$ $t_{dp_z}^c$	

# Utilisation du formalisme des fonctions de Green

La composante de la polarisation finale perpendiculaire à la polarisation initiale s'écrit à l'aide des fonctions de corrélation :

$$\vec{P}'_{\alpha P, \vec{k} \parallel \vec{P}} \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0 a_0) \frac{k'}{k} \frac{i}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \left( \langle \beta_{\kappa}(t) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle - \langle \vec{S}_{\kappa}(t) \beta_{-\kappa}(0) \rangle \right) \times \vec{P} \quad (54)$$

Il est possible d'utiliser le formalisme des fonctions de Green en utilisant une forme généralisée du théorème de fluctuation-dissipation (chapitre 2). L'expression ci-dessus peut se récrire à l'aide des fonctions de Green avancée et retardée  $\chi^{\pm}(\kappa, \omega)$  :

$$\vec{P}' \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right) = (\gamma r_0 a_0) \frac{k'}{k} \frac{2}{\pi(1 - e^{-\beta\omega})} \text{Re} \left( \vec{\chi}^+(\kappa, \omega) - \vec{\chi}^-(\kappa, \omega)^* \right) \times \vec{P} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \vec{\chi}^+(\kappa, \omega) &= i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) \langle [\beta_{\kappa}(t), \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle \\ \vec{\chi}^-(\kappa, \omega) &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(-t) \langle [\beta_{\kappa}(t), \vec{S}_{-\kappa}(0)] \rangle \end{aligned} \quad (56)$$

Il est commode d'introduire alors la fonction de Green de Matsubara

$$\vec{\mathcal{G}}(\kappa, i\omega_n) = - \int_0^{\beta} e^{i\omega_n \tau} \langle T_{\tau} \beta_{\kappa}(\tau) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle \quad (57)$$

et d'effectuer le calcul perturbatif de cette fonction de Green, avant d'obtenir par prolongement analytique ( $i\omega_n \rightarrow \omega \pm i\eta$ ) les fonctions de Green retardée et avancée  $\vec{\chi}^{\pm}(\kappa, \omega)$  à température nulle. Enfin, en utilisant la relation (56), nous pouvons obtenir la fonction de corrélation ci-dessus. Dans les deux types de modèles (anisotropie dans le couplage spins-phonons ou anisotropie dans les interactions magnétiques), le couplage spin-phonon

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{id} g_d^{\alpha} u_{id}^{\alpha} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_d^{\alpha\beta} u_{id}^{\alpha} (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^{\beta} \quad (58)$$

est traité en perturbation au premier ordre. La fonction de Green de Matsubara s'écrit donc à cet ordre :

$$\vec{\mathcal{G}}(\kappa, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau d\tau_1 e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau \beta_\kappa(\tau) \mathcal{H}^{(1)}(\tau_1) \vec{S}_{-\kappa}(0) \rangle_{(0)} \quad (59)$$

$$\vec{\chi}^\pm(\kappa, \omega) = \vec{\mathcal{G}}(\kappa, i\omega_n \rightarrow \omega \pm i\eta) \quad (60)$$

Le résultat de ce calcul perturbatif n'est pas détaillé ici, car il est similaire à celui effectué directement avec les éléments de matrice dans le chapitre 5. Il vient, à température nulle :

$$\begin{aligned} \vec{\chi}^\pm(\kappa, \omega) = & \frac{i}{N} \sum_s \left( \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{ds}(\kappa)) \right) \mathcal{D}_s(\kappa, \omega) \times \dots \\ & \dots \times \left( \pm i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(\pm t) \sum_{i\alpha} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left\langle \left[ \left( \sum_{\alpha d} g_d^\alpha \lambda_{ds}^\alpha(\kappa) \right) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \left( \sum_{\beta d} d_d^{\alpha\beta} \lambda_{ds}^\beta(\kappa) \right) (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\alpha(t), \vec{S}_{-\kappa}(0) \right] \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (61)$$

où  $\mathcal{D}_s(\kappa, \omega) = \pm i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(\pm t) \langle [A_{\kappa s}(t), A_{-\kappa s}(0)] \rangle = \frac{1}{\omega - \Omega_{qs} \pm i\eta} - \frac{1}{\omega + \Omega_{qs} \mp i\eta}$  dont le signe  $\pm$  dépend de la fonction de Green retardée ou avancée.  $A_{\kappa s}$  est la notation usuelle pour  $(a_{\kappa s} + a_{-\kappa s}^\dagger)$ . Nous avons omis d'écrire l'indice "ret" ou "av". Le calcul des fonctions de corrélation comme  $\langle [\beta_\kappa(t), u_{id}^\beta(0)] \rangle$  introduit un facteur dit de Debye-Waller noté  $W_d$ . Remarquons que la première parenthèse apparaît au carré dans la création directe d'un phonon par diffusion inélastique de neutrons. Ici, la puissance 1 provient de la linéarité en  $\beta$  dans la fonction de corrélation.

Appellons  $d_s^\alpha(\kappa) = \sum_{\beta d} d_d^{\alpha\beta} \lambda_{ds}^\beta(\kappa)$ . L'interprétation physique de ce vecteur est simple : c'est l'amplitude de la composante  $\alpha$  du vecteur de Dzyaloshinski-Moriya dépendant du temps créé par les déformations de la maille élémentaire par un mode de phonon  $s$  qui possède le vecteur d'onde  $\kappa$ . A partir de cette expression, nous notons de même  $g_s(\kappa) = \sum_{\alpha d} g_d^\alpha \lambda_{ds}^\alpha(\kappa)$  qui s'interprète comme l'amplitude de la variation d'énergie d'échange due aux déformations du réseau par le passage du phonon  $s$  de vecteur d'onde  $\kappa$ .

En récrivant cette expression :

$$\begin{aligned} \vec{\chi}^\pm(\kappa, \omega) = & \frac{i}{N} \sum_s \left( \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{ds}(\kappa)) \right) \mathcal{D}_s^\pm(\kappa, \omega) \times \dots \\ & \dots \times \left( \pm i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(\pm t) \sum_{i\alpha} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{R}_i} \left\langle [g_s(\kappa) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + d_s^\alpha(\kappa) (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1})^\alpha(t), \vec{S}_{-\kappa}(0)] \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (62)$$

Nous introduisons alors les notations :

$$\vec{\chi}^\pm(\kappa, \omega) = \frac{i}{N} \sum_s \mathcal{A}_s(\kappa) \mathcal{D}_s^\pm(\kappa, \omega) \vec{\mathcal{G}}_s^\pm(\kappa, \omega) \quad (63)$$

$$\mathcal{A}_s(\kappa) = \sum_d a_d \exp(-W_d) \exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{u}_d) (\vec{\kappa} \cdot \vec{\lambda}_{ds}(\kappa)) \quad (64)$$

$$\mathcal{D}_s^\pm(\kappa, \omega) = \frac{1}{\omega - \Omega_{qs} \pm i\eta} - \frac{1}{\omega + \Omega_{qs} \mp i\eta} \quad (65)$$

$$g_s(\kappa) = \sum_{\alpha d} g_d^\alpha \lambda_{ds}^\alpha(\kappa) \quad (66)$$

$$d_s^\alpha(\kappa) = \sum_{\beta d} d_d^{\alpha\beta} \lambda_{ds}^\beta(\kappa) \quad (67)$$

$$\vec{\mathcal{G}}_s^\pm(\kappa, \omega) = \pm i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \theta(\pm t) \sum_{ij} e^{i\vec{\kappa} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle [W_i(t), \vec{S}_j(0)] \rangle \quad (68)$$

$$W_i = g_s(\kappa) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + \vec{d}_s(\kappa) \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+1}) \quad (69)$$

L'interférence magnétique nucléaire est réduite à un produit de deux fonctions de Green. La première ligne concerne les phonons avec les règles de sélection habituelles (terme entre parenthèses), tandis que la seconde ligne concerne la réponse magnétique. Il est donc possible de mesurer des fonctions de Green à trois spins dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons.

Aucune des deux fonctions de Green ne sont réelles, et il est nécessaire à ce stade de considérer un modèle magnétique particulier pour effectuer le calcul complet de la polarisation finale.



# Bibliographie

- [1] I. Dzyaloshinski : J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [2] T. Moriya : Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960), Phys. Rev. **120** 91 (1960).
- [3] A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura : Phys. Rev. Lett. **78** 4857 (1997).
- [4] D. Coffey, K.S. Bedell, S.A. Trugman, Phys. Rev. B **42**, 6509 (1990).
- [5] D. Coffey, T. M. Rice, F. C. Zhang : Phys. Rev. B, **44**, 10112 (1991).
- [6] Y. Endoh, K. Yamada, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbale, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone, T. R. Thurston, J. M. Tranquada, G. Shirane, Phys. Rev. B, **37**, 7443 (1988).
- [7] S.-W. Cheong, J. D. Thompson, Z. Fisk : Phys. Rev. B, **39**, 4395 (1989).
- [8] P. W. Anderson : Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [9] A. Messiah : *Mécanique quantique*.
- [10] Communication de P. Carra.
- [11] A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A. B. Harris : *Dynamical Properties of Unconventional Magnetic Systems*, 281-305, Kluwer Academic Publishers (1998).
- [12] L. Shekhtman, O. Entin-Wohlman, A. Aharony : Phys. Rev. Lett. **69** 836 (1992).
- [13] W. Koshibae, Y. Ohta, S. Maekawa : Phys. Rev. Lett. **71** 467 (1993).
- [14] L. P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*, Interéditions (1997).
- [15] O. Kahn, *Molecular Magnetism*.
- [16] M. Oshikawa, I. Affleck : Phys. Rev. Lett. **79**, 2883 (1997).
- [17] C. N. Yang, C. P. Yang, Phys. Rev. **151**, 258 (1966), C. N. Yang, C. P. Yang, Phys. Rev. **150**, 327 (1966).
- [18] A. Zheludev, S. Maslov, G. Shirane, I. Tsukada, T. Masuda, K. Uchinokura, I. Zaliznyak, R. Erwin, L. P. Regnault : Phys. Rev. B **59** 11432 (1999).
- [19] R. M. Moon, T. Riste, W. C. Koehler, **181**, 920 (1969).
- [20] F. Tasset Physica B **157**, 627 (1989), P. J. Brown, J. B. Forsyth, F. Tasset Proc. R. Soc. Lond. A **442** 147 (1993).
- [21] M. Blume, Phys. Rev. **130**, 1670 (1963).

- [22] S. V. Maleyev, V. G. Baryakhtar, R. A. Suris, *Sov. Phys. Solid State* **4** 2533 (1963).
- [23] W. Marshall and S.W. Lovesey : *Theory of Neutron Thermal Scattering*, Oxford University Press (1971).
- [24] S.W. Lovesey : *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Oxford University Press (1984).
- [25] G. L. Squires : *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press (1978).
- [26] S.V. Maleyev, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4682 (1995).
- [27] M. Blume : *Physica B* **267-268** 211 (1999).
- [28] M. Lavagna : Cours de DEA, *Fonctions de Green pour le problème à N corps*.
- [29] T. Sakai, O. Cépas, T. Ziman : *J. Phys. Soc. Jpn* (2000).
- [30] P. A. Fleury, R. Loudon : *Phys. Rev.* **166**, 514 (1968).
- [31] J. Lorenzana, G. A. Sawatzky : *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1867 (1995); *Phys. Rev. B* **52**, 9576 (1995).
- [32] Hase, Terasaki, Uchinokura : *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- [33] H. Völlenkne, A. Wittmann, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **98**, 1352 (1967).
- [34] J. W. Bray *et al.* : *Phys. Rev. Lett.* **35**, 744 (1975).
- [35] I. S. Jacobs *et al.* : *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976).
- [36] S. Huinziga *et al.* : *Phys. Rev. B* **19**, 4723 (1979).
- [37] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhahlenne et A. Revcholevschi : *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4037 (1994).
- [38] O. Kamimura, M. Terauchi, M. Tanaka, O. Fujita, J. Akimitsu : *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 2467 (1994).
- [39] M. Nishi : *J. Phys. Condens. Matter* **6**, L19 (1994).
- [40] J. E. Lorenzo, K. Hirota, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, Y. Shibuya : *Phys. Rev. B*, **50**, 1278 (1994).
- [41] H. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, K. Hirota, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, Y. Shibuya : *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 736 (1994).
- [42] M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana, M. Aïn, G. J. McIntyre, M. Behruzi, G. Heger, G. Dhahlenne, A. Revcholevschi : *Phys. Rev. B* **54**, 1105 (1996).
- [43] L. P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, G. Dhahlenne et A. Revcholevschi : *Phys. Rev. B* **53**, 5579 (1996).
- [44] I. Yamada, M. Nishi, J. Akimitsu : *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 2625 (1996).
- [45] M. Hidaka, M. Hatae, I. Yamada, M. Nishi, J. Akimitsu : *J. Phys. Condens. Matter* **9** 809 (1997), I. Yamada, M. Hidaka, M. Nishi, J. Akimitsu : *J. Magn. Mater.* 177-181 703 (1998).



- [46] M. Braden, E. Ressouche, B. Buchner, R. Kessler, G. Heger, G. Dhalenne, A. Revcolevschi : Phys. Rev. B **57**, 11497 (1998).
- [47] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu : Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).
- [48] K. Hirota, G. Shirane, Q. J. Harris, Q. Feng, R. J. Birgeneau, M. Hase, K. Uchinokura : Phys. Rev. B **52**, 15412 (1995).
- [49] T.M. Brill, J.P. Boucher, J. Voiron, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J.P. Renard : Phys. Rev. Lett. **73** 1545 (1994).
- [50] M. C. Cross, D. S. Fisher : Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- [51] M. Braden, B. Hennion, W. Reichardt, G. Dhalenne, A. Revcholevschi : Phys. Rev. Lett. **80**, 3634, (1998).
- [52] G. Bouzerar, Ö. Legeza, T. Ziman : Phys. Rev. B, **60**, 15278 (1999).
- [53] G. Bouzerar, A. P. Kampf, G. J. Japaridze : Phys. Rev. B, **58**, 3117 (1998).
- [54] J. C. Bonner, M. E. Fisher, Phys. Rev. **135**, A 640 (1964).
- [55] G. Castilla, S. Chakravarty, V.J. Emery : Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- [56] K. Fabricius, A. Klümper, U. Löw, B. Büchner, T. Lorenz, G. Dhalenne, A. Revcholevschi : Phys. Rev. B **57**, 1102 (1998).
- [57] J. Riera, A. Dobry : Phys. Rev. B **51**, 16098 (1995).
- [58] E. Pytte : Phys. Rev. B **10**, 4637 (1974).
- [59] B. Douçot : Cours de D.E.A., *Etats quantiques condensés à basse dimensionalité*.
- [60] A. Luther, I. Peschel : Phys. Rev. B, **12**, 3908 (1975).
- [61] J. M. Luttinger : J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963).
- [62] I. Affleck, D. Gepner, H. Schulz, T. Ziman : J. Phys. A : Math. Gen. **22**, 511 (1989).
- [63] F. D. M. Haldane : Phys. Rev. B, **25**, 4925 (1982).
- [64] R. Jullien et F. D. M. Haldane : Bull. Am. Phys. Soc. **28**, 344 (1983).
- [65] C. K. Majumdar, D. P. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).
- [66] B. S. Shastry, B. Sutherland : Phys. Rev. Lett. **47** 964 (1981).
- [67] G. Uhrig : Phys. Rev. Lett. **79**, 163 (1997).
- [68] R. Chitra, S. Pati, H. R. Krishnamurthy, D. Sen, S. Ramasesha : Phys. Rev. B **52**, 6581 (1995).
- [69] T. Barnes, J. Riera, D. A. Tennant : Phys. Rev. B., **59**, 11384 (1999)
- [70] H. Kuroe, T. Sekine, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, Y. Shibuya : Phys. Rev. B **50**, 16468 (1994).
- [71] D. Augier, E. Sorensen, J. Riera, D. Poilblanc : Phys. Rev. B, **60**, 1075 (1999).
- [72] S. Sachdev, R. N. Bhatt, Phys. Rev. B, **41**, 9323 (1990).
- [73] A. Chubukov, T. Jolicoeur : Phys. Rev. B, **44**, 12050 (1991).

- [74] W.A. Harrison : *Electronic Structure and the Properties of Solids* (1979).
- [75] D. E. Cox, T. Iglesias, K. Hirota, G. Shirane, M. Matsuda, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida : *Phys. Rev. B*, **57**, 10750 (1998).
- [76] L. P. Regnault, J. P. Boucher, H. Moudden, J. E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhalenne et A. Revcholevschi : *Phys. Rev. B* **59**, 1055 (1999).
- [77] M. Matsuda, T. Yosihama, K. Kakurai, G. Shirane : *Phys. Rev. B*, **59**, 1060 (1999).
- [78] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J.C. Calabrese, R.L. Harlow : *Mat. Res. Bull.* **23**, 1366 (1988).
- [79] D. Grempel : non publié.
- [80] H. Nojiri, H. Ohta, S. Okubo, O. Fujita, J. Akimitsu, M. Motokawa : *J. Phys. Soc. Jpn*, **68**, 3417 (1999).
- [81] J. E. Lorenzo, L.P. Regnault, J.P. Boucher, B. Hennion, G. Dhalenne, A. Revcolevschi : *Europhys. Lett.*, **45**, 619 (1999).
- [82] M. Oshikawa, I. Affleck : *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5136 (1999).
- [83] J.P. Boucher.
- [84] W. Geertsma, D. Khomskii : *Phys. Rev. B* **54**, 3011 (1996).
- [85] A. R. Volkel, F. G. Mertens, A. R. Bishop, G. M. Wysin : *Ann. Physik* **2**, 308 (1993).
- [86] L. Shekhtman, A. Aharony, O. Entin-Wohlman : *Phys. Rev. B* **47**, 174 (1993).
- [87] S. Tornow, O. Entin-Wohlman, A. Aharony : *Phys. Rev. B*, **60**, 10206 (1999).
- [88] V. Y. Yushankai, R. Hayn : *cond-mat/9902106*.
- [89] R. Werner, C. Gros, M. Braden *Phys. Rev. B* **59** 14356 (1999).
- [90] B. Grenier : Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
- [91] L.P. Regnault, F. Tasset, J.E. Lorenzo, T. Roberts, G. Dhalenne, A. Revcolevschi : *Physica B* **267-268** 227 (1999).
- [92] L.P. Regnault, "Feuille Rouge" du C.E.A.
- [93] S. V. Maleyev : *Physica B* **267-268** 236 (1999).
- [94] S. Kokado : Thèse de doctorat, Université d'Osaka (1999).
- [95] Données de H. Nojiri dans *ibid.*.
- [96] Communication de M. Braden.
- [97] I. Terasaki, R. Itti, N. Koshizuka, M. Hase, I. Tsukada, K. Uchinokura : *Phys. Rev B* **52** 295 (1995).
- [98] L. F. Mattheiss : *Phys. Rev. B* **49** 14050 (1994).
- [99] G. Uhrig : *Phys. Rev. B* R14004 **57** (1998).
- [100] P. H. M. van Loosdrecht, S. Huant, G. Martinez, G. Dhalenne, A. Revcolevschi : *Phys. Rev. B*, **54**, R3730 (1996).

- [101] A. Damascelli, D. van der Marel, F. Parmigiani, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **56**, R11374 (1997).
- [102] Communication de H. Nojiri.
- [103] W. Koshibae, Y. Ohta, S. Maekawa : *Phys. Rev. B*, **50**, 3767 (1994).
- [104] M. Nishi, O. Fujita, J. Akimitsu, K. Kakurai, Y. Fujii : *Phys. Rev. B*, **52**, R6959 (1995).
- [105] Communication de K. Kakurai.
- [106] L. Devoile : Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier (2000).
- [107] M. Braden, B. Büchner, S. Klotz, W. G. Marshall, M. Behruzi, G. Heger : *Phys. Rev. B*, **60**, 9616 (1999).
- [108] P. H. M. van Loosdrecht, J. Zeman, G. Martinez, G. Dhalenne, A. Revcolevschi : *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 487 (1997).
- [109] S. Bräuningner, U. Schwarz, M. Hanfland, T. Zhou, R. K. Kremer, K. Syassen : *Phys. Rev. B*, **56**, R11357 (1997).
- [110] H.H Otto, M. Meibohm, *Z. Kristallogr.* **214**, 558 (1999).
- [111] M. Baenitz, C. Geibel, M. Dischner, G. Sparn, F. Steglich, H. H. Otto, M. Meibohm, A. A. Gippius : *Phys. Rev. B*, **62**, 12201 (2000).
- [112] H. J. Schulz, T. Ziman et D. Poilblanc, *J. de Physique* **6**, 675 (1996).
- [113] D. Khomskii, W. Geertsma, M. Mostovoy : *Czech. Journ. of Phys. cond-mat/9609244*.
- [114] S. Oseroff, S.W. Cheong, A. Fondado, B. Aktas, Z. Fisk : *J. Appl. Phys.* **75**, 6819 (1994).
- [115] K. Le Dang, G. Dhalenne, J. P. Renard, A. Revcholevschi, P. Veilet, *Solid State Comm.* **91**, 927 (1994).
- [116] T. Sakai et H. Shiba : *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 867 (1994).
- [117] C. K. Majumdar et D. K. Gosh : *J. Math. Phys.* **10**, 1388 (1969), C. K. Majumdar : *J. Phys. C* **3**, 911 (1970).
- [118] K. Okamoto, K. Nomura, *Phys. Lett. A* **169**, 433 (1992).
- [119] Z. V. Popovic, S. Devic, V. N. Popov, G. Dhalenne, A. Revcholevschi : *Phys. Rev. B* **52**, 4185 (1995).
- [120] R. W. Smith, D. A. Keszler, *J. Solid State Chem.* **93**, 430 (1991).
- [121] S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani, K. Sano : *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2758 (1995).
- [122] H. Kageyama, K. Yosimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda : *Phys. Rev. Lett.* **82**, 15, 3168 (1999).
- [123] K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Ueda, T. Goto : *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1016 (2000).

- [124] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Motokawa : J. Phys. Soc. Jpn., **68**, 2906 (1999).
- [125] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama, K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai, Y. Ueda : Phys. Rev. Lett. **84**, 5876 (2000).
- [126] S. Miyahara, K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 18, 3701 (1999).
- [127] S. Shastry, B. Sutherland Physica 108B 1069 (1981).
- [128] A. Koga, N. Kawakami : Phys. Rev. Lett. **84**, 4461 (2000).
- [129] S. Miyahara, K. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, Suppl. B, 72 (2000).
- [130] P. Lemmens, M. Grove, M. Fischer, G. Guntherodt, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, ECES 99, Nagano; P. Lemmens, M. Grove, M. Fischer, V. N. Kotov, G. Guntherodt, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda : Phys. Rev. Lett., **85**, 2605 (2000)
- [131] Z. Weihong, C.J. Hamer, J. Oitmaa : Phys. Rev. B, **60**, 6608 (1999).
- [132] T. Dombre : Cours de D.E.A., *Transitions de phases et brisure de symétrie*.
- [133] Communication de K. Kakurai et L. P. Regnault.
- [134] O. A. Starykh, M. E. Zhitomirsky, D. I. Khomskii, R. R. P. Singh, K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **77**, 2558 (1996).
- [135] P. W. Anderson, Phys. Rev. **86**, 694 (1952).
- [136] M. Isobe, Y. Ueda : J. Phys. Soc. Jpn, **65**, 1178 (1996).
- [137] B. Grenier, L. P. Regnault, J. E. Lorenzo, J. P. Boucher, A. Hiess, T. Chatterji.
- [138] P. A. Carpy, J. Galy, Acta Crystallogr. B **31**, 1481 (1975).
- [139] P. A. Carpy, A. Casalot, M. Pouchard, J. Galy, P. Hagen-muller : J. Solid State Chem. **5**, 229 (1972).
- [140] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klumper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, P. C. Canfield, Phys. Rev. B, **61**, 9558 (2000)
- [141] T. Chatterji et al. Solid State Com. **108**, 23 (1998).
- [142] T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe, C.Kagami, Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 744 (1998).
- [143] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden, C. Geibel : Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998).
- [144] H. G. von Schnering, Yu. Grin, M. Kaupp, M. Somer, R. K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji, M. Weiden : Z. Kristallogr. **213**, 246 (1998).
- [145] T. Ohama et al. : Phys. Rev. B, **59**, 3299 (1999).
- [146] N. Suaud, M-B. Lepetit : Phys. Rev. B, **62**, 402 (2000).
- [147] Y. Fagot-Revurat, M. Mehring, R. K. Kremer : Phys. Rev. Lett. **84**, 4176 (2000).
- [148] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, Y. Ueda, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, J. C. Woicik, I. Koyama, Y. Murakami cond-mat/0003129.

- [149] J. E. Lorenzo et al. : à paraître.
- [150] C. Gros, R. Valenti Phys. Rev. Lett. **82**, 976 (1999).
- [151] J. Ludecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Morr e, C.Geibel, H.-G. Krane Phys. Rev. Lett. **82**, 3633 (1999).
- [152] P. Thalmeier, A. N. Yaresko : Eur. Phys. J. B **14** 495-508 (2000).
- [153] S. Luther, H. Nojiri, M. Motokawa, M. Isobe, Y. Ueda : J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3715 (1998).
- [154] M. Mostovoy et D. Khomskii, cond-mat/9806215.
- [155] J. Riera, D. Poilblanc : Phys. Rev. B **59**, 2667 (1999).
- [156] W. Lu, J. Tuchendler, M. von Ortenberg, J. P. Renard : Phys. Rev. Lett. **67**, 3716 (1991).
- [157] M. Lohmann, H.-A. Krug von Nidda, M. V. Eremin, A. Loidl : Phys. Rev. Lett., **85** 1742 (2000)
- [158] D. Augier, D. Poilblanc, S. Haas, A. Delia, E. Dagotto : Phys. Rev. B, **56**, R5732 (1997).

## RÉSUMÉ EN FRANÇAIS :

Les oxydes modèles de basse dimension, comme les composés de spins 1/2  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ou  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , soulèvent de nombreuses questions sur la nature de l'antiferromagnétisme de la phase basse-température, désordonné par les fluctuations quantiques. Cette thèse porte sur la description théorique des propriétés magnétiques de ces composés, en lien avec les nombreux résultats expérimentaux. En particulier, des résultats inattendus ont été observés dans deux expériences originales : effet de rotation de la polarisation dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons et transitions optiques "interdites". Pour expliquer ces effets, nous avons été amenés à considérer des interactions anisotropes entre spins comme l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya. Nous avons étudié les effets de cette interaction dans les systèmes quantiques sans ordre magnétique et expliqué la structure fine de l'excitation triplet observée dans  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . L'effet de rotation de polarisation permet d'étudier les interférences entre excitations magnétiques et phonons et est intimement lié à la présence d'anisotropie. Nous avons établi les règles de sélection dans le cadre d'une théorie perturbative dans le couplage spin-phonon et comparé avec les résultats expérimentaux. De même, nous avons étudié les règles de sélection des transitions optiques, en examinant non seulement l'effet de l'opérateur dipolaire magnétique, mais aussi celui de l'opérateur dipolaire électrique en généralisant la théorie de Fleury-Loudon. L'ordre de grandeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya - statique et dynamique - a été reconsidéré pour la géométrie de ces composés sur la base de la théorie du superéchange. Nous avons montré qu'elle pouvait devenir, de façon étonnante *a priori*, plus grande que l'échange principal.

## ABSTRACT

The spin 1/2 magnetic oxides such as  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  and  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  raise many interesting questions as to the low-temperature phases, which are disordered by the quantum fluctuations. In this thesis, we study magnetic properties of these compounds in relation with experiments. In particular, unexpected results have been seen by two novel experimental techniques : the rotation of the polarisation in inelastic neutron scattering measurements and forbidden optical transitions. In order to explain these results, we needed to consider anisotropic spin interactions, such as the Dzyaloshinski-Moriya interaction. We studied the effects of such an interaction on quantum-disordered systems and explained the fine structure of the triplet excitation in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . The rotation effect of the polarisation is due to a magnetic-nuclear interference and is related to the anisotropy of the system. We found the selection rules with a perturbative calculation in the spin-phonon coupling and compared with experimental results. Similarly, we calculated the selection rules for optical transitions, considering not only the magnetic dipolar operator, but also the electric dipolar operator, thus generalising the Fleury-Loudon theory. The question of estimating the Dzyaloshinski-Moriya interaction, both static and dynamic, is revisited for the special geometry of these compounds within the superexchange theory. It is shown that

---

such an interaction, in certain cases, can be as large as the exchange.