



**Raies R. M. N. Dans les métaux organiques
(TMTSF)PF et (TMTSF)ClO : incommensurabilité de
l'onde de densité de Spin**

Zeno Toffano

► **To cite this version:**

Zeno Toffano. Raies R. M. N. Dans les métaux organiques (TMTSF)PF et (TMTSF)ClO : incommensurabilité de l'onde de densité de Spin . Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris Sud XI, 1985. Français. <tel-01330935>

HAL Id: tel-01330935

<https://hal-centralesupelec.archives-ouvertes.fr/tel-01330935>

Submitted on 13 Jun 2016

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

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

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3ème Cycle

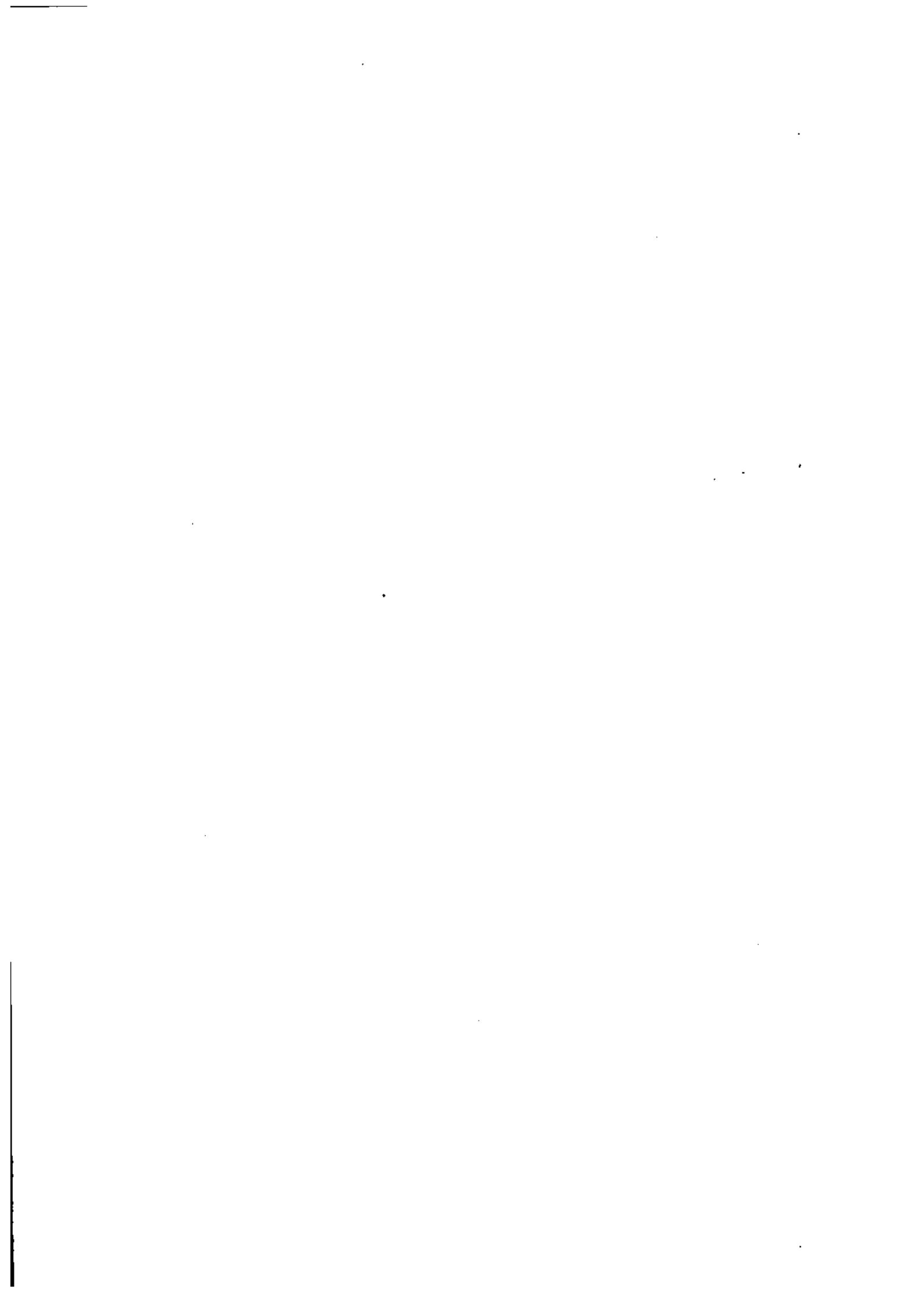
PAR

Zeno TOFFANO

SUJET : Raies R.M.N. dans les métaux organiques
(TMTSF)₂PF₆ et (TMTSF)₂ClO₄ ; incommensurabilité
de l'Onde de Densité de Spin .

soutenue le 8 Octobre 1985 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président
J.M. DELRIEU
D. JEROME Rapporteur
J. JOFFRIN
J.P. POUGET



NOM

TOFFANO

PRENOM

Zeno

TITRE

Raies R.M.N. dans les métaux organiques
(TMTSF)₂PF₆ et (TMTSF)₂ClO₄ ; incommensurabilité
de l'Onde de Densité de Spin .

RESUME

Dans l'état onde de densité de spin (ODS) des conducteurs organiques (TMTSF)₂ClO₄ et (TMTSF)₂PF₆ , l'amplitude du paramètre d'ordre et le vecteur de nesting \vec{Q} sont déterminés à partir d'une analyse détaillée de la forme de raie R.M.N. des protons des groupes méthyles, pour diverses orientations du champ. Dans l'état métallique (paramagnétique) la rotation rapide par effet tunnel de deux groupes méthyles inéquivalents donne une raie centrale et deux paires de satellites avec des déplacements variables suivant l'orientation du champ magnétique, en bon accord avec la théorie. Dans l'état onde de densité de spin, les champs locaux dus à la structure magnétique ordonnée entraînent un élargissement important de la raie. Par une étude approfondie de la forme de raie et de son évolution en fonction de l'orientation du champ, nous prouvons que, pour ces deux composés, l' ODS est incommensurable; nous déterminons les champs locaux correspondant à chaque groupe méthyle et séparons la contribution dipolaire du terme de contact hyperfin; nous déduisons l'amplitude δ et le vecteur d' onde \vec{Q} de l' ODS. L'amplitude $\delta = 8 \pm 2\%$ (en unité μ_B par molécule) pour PF₆ est très supérieure à certaines estimations antérieures. La composante du vecteur de nesting suivant le vecteur de base \vec{b}^* du réseau réciproque $\vec{Q}_b = (0.20 + 0.05) \vec{b}^*$ pour PF₆ est en contradiction avec les modèles théoriques simples conduisant à $\vec{Q}_b = 0$ ou $\vec{Q}_b = 0.5 \vec{b}^*$, mais correspond aux résultats d'un calcul de bande réaliste, dans l'approximation des liaisons fortes. Le vecteur \vec{Q} est différent dans (TMTSF)₂ClO₄ , en accord avec les prédictions théoriques suivant lesquelles \vec{Q} dépend de la nature de l' anion et des conditions expérimentales (pression).

MOTS CLES :

Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)
Conducteur Organique
Groupe Méthyle (CH₃)
Onde de Densité de Spin (O.D.S.)
Nesting
Incommensurable



REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au CEA à l'Orme des Merisiers dans le Service de Physique du Solide et Résonance Magnétique.

Elle est l'aboutissement d'un travail entrepris sous la direction de J.M. Delrieu en étroite collaboration avec M. Roger.

Je remercie donc particulièrement J.M. Delrieu qui a toujours su proposer les choix techniques et scientifiques adaptés et résoudre les problèmes épineux aboutissant à des mesures originales et à une interprétation cohérente de celles-ci. Je suis très reconnaissant à M. Roger qui par une analyse numérique très soignée des résultats expérimentaux a permis d'évaluer et interpréter avec grande précision beaucoup de résultats présentés dans cette thèse.

Je remercie Mr. Le Professeur J. Friedel d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse et aussi Mr. Le Professeur J. Joffrin qui a suivi les travaux de cette thèse et a accepté de faire partie du Jury.

D. Jerome a soutenu cette étude en mettant à ma disposition les monocristaux organiques, synthétisés par K. Bechgaard et A. Moradpour, sur lesquels les mesures ont été effectuées. J'en lui suis reconnaissant.

J.P. Pouget a été intéressé par les résultats présentés dans cette thèse et a accepté de faire partie du Jury, j'en lui suis reconnaissant.

Je suis reconnaissant à Mr. P. Favvel qui a construit le moyennneur multicanaux grâce auquel des spectres très résolus ont été obtenus.

Je remercie enfin Mme V. Lambert qui a très gentiment accepté de taper cette thèse.

J'associe à ces remerciements les responsables du DEA de Physique des Solides des Universités parisiennes qui m'ont permis d'obtenir une allocation du Ministère de l'Industrie et de la Recherche pendant les deux années du travail de Thèse.

Abstract

For the first time, in the S.D.W. state of the organic conductors $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ and $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, the amplitude δ of the order parameter and the nesting vector \vec{Q} are determined, from a detailed analysis of the methyl proton N.M.R. line-shape for various magnetic field orientations. In the paramagnetic metallic state, the fast rotational tunneling of the two unequivalent methyl groups splits the line into one central line and two pairs of satellites with shifts depending on field orientation, in good agreement with theory. In the S.D.W. state, the local fields due to the ordered magnetic-structure lead to an important broadening of the line. By a careful analysis of the lineshape and its evolution in terms of field orientation, we prove, for both compounds, that the S.D.W. is incommensurate; we are able to determine the local fields at each methyl site and separate the dipolar contribution from the hyperfine contact term; we deduce both the amplitude δ and wave vector \vec{Q} of the S.D.W.. The amplitude $\delta = 8 \pm 2\%$ (in unit μ_B per molecule) for PF_6 is much larger than previous estimates from N.M.R. broadening. The b^* component of the nesting vector $\vec{Q}_b = (0.20 + 0.05) \vec{b}^*$ (\vec{b}^* reciprocal lattice basis vector) for PF_6 is in contradiction with simple theories leading to $\vec{Q}_b = 0$ or $\vec{Q}_b = 0.5 \vec{b}^*$ but agrees with the consequences of realistic tight binding band calculations. The \vec{Q} vector is different in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, in agreement with the theoretical prediction that \vec{Q} depends on the nature of anion and experimental conditions like pressure.



PLAN

INTRODUCTION

p 1 CHAP. → A DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Paragr. → A-1 Rappels de R.M.N.

p 3 A-2 Détection des signaux R.M.N. en continu

p 7 A-3 Dispositif expérimental de détection

p 11 A-4 Système de refroidissement

p 12 A-5 Précisions sur le montage et l'orientation
des cristaux

p 14 B RAIES DE R.M.N. DES PROTONS DES GROUPEs CH₃
DANS (TMTSF)₂ClO₄/RELAXEE (T=1.2K) ET
(TMTSF)₂PF₆ (T=77K) DANS L'ETAT METALLIQUE

p 14 B-0 Préface à l'étude des groupes méthyle CH₃
par R.M.N. en continu

p 15 B-1 Historique des études sur les groupes CH₃
par R.M.N.

p 17 B-2 Niveaux d'énergie et Tunneling quantique
des groupes méthyles

p 21 B-3 R.M.N. des protons d'un groupe CH₃ dans un
cristal

p 26 B-4 Précisions expérimentales

p 28 B-5 Spectres expérimentaux de R.M.N. dans
(TMTSF)₂ClO₄/relaxée (T=1.2K) dans l'état
métallique

p 32 B-6 Analyse numérique des raies

p 34 B-7 Largeur des raies et comparaison avec un

- calcul de second moment M_2 dans $(TMTSF)_2ClO_4$
- p 38 B-8 Résultats partiels dans $(TMTSF)_2PF_6$ à l'état métallique ($T=77K$)
- p 41 B-9 Conclusion sur les groupes CH_3
- p 42 C RAIES R.M.N. DANS LES PHASES O.D.S.
- p 42 C-0 Phases magnétiques de type O.D.S. dans $(TMTSF)_2ClO_4$ et dans $(TMTSF)_2PF_6$
- p 46 C-I Raies R.M.N. expérimentales
- p 46 C-I-1 Raies R.M.N. des protons dans $(TMTSF)_2ClO_4$ /trempé à $T=1.2K$ et $H_0=4.4K$ Gauss
- p 49 C-I-2 Raies R.M.N. des protons dans $(TMTSF)_2PF_6$ à $T=1.2K$ et $H_0=2.7, 4.4, 9.4$ K Gauss
- p 52 C-I-3 Echantillon maclé de $(TMTSF)_2PF_6$
- p 53 C-II Interpretation des raies R.M.N. dans les phases O.D.S.
- p 53 C-II-1 Nature physique des champs locaux sur les groupes CH_3 dans la phase O.D.S. Énumération des champs pour différentes structures
- p 57 C-II-2 Ajustement des raies expérimentales
- p 62 C-II-3 Comparaison des différents ajustements et preuve de l'incommensurabilité de la phase O.D.S. dans $(TMTSF)_2PF_6$ et $(TMTSF)_2ClO_4$
- p 64 C-II-4 Détermination des champs locaux H_i dans la phase incommensurable
- p 69 C-II-5 Champs locaux dans $(TMTSF)_2PF_6$
- p 71 C-II-6 Champs locaux dans $(TMTSF)_2ClO_4$ /trempé
- p 73 C-II-7 Séparation du terme dipolaire et du terme de contact et calcul des champs dipolaires dans $(TMTSF)_2PF_6$
- p 79 C-II-8 Paramètre d'ordre et vecteur de Nesting de

l'O.D.S. dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

p 80 C-II-9 Discussion des champs dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé

P 83 D ENERGIE DE BANDE, SURFACES DE FERMI ET VECTEUR
DE NESTING DES COMPOSES $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

p 83 D-1 Généralités des surfaces de Fermi et de
l'énergie de Bande des conducteurs quasi
unidimensionnels $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

p 86 D-2 Calcul de la structure de bande

p 90 D-3 Energie de bande en première approximation
et Nesting parfait des surfaces de Fermi

CONCLUSION

Note :

a) les figures sont à la fin de chaque paragraphe

b) les références relatives à chaque chapitre sont à la fin
de celui-ci

INTRODUCTION

Cette thèse présente une étude des raies de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) des hydrogènes appartenant aux groupes méthyles (CH_3) dans deux monocristaux organiques $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dans leurs phases métalliques et magnétiques de type Onde de Densité de Spin (O.D.S.).

Les conducteurs organiques $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ sont des complexes à transfert de charge ; en effet ils sont composés de deux types de molécules :

- les carbocations TMTSF et TMTTF donateurs d'électrons
- les anions ou contre-ions X accepteurs d'électrons qui peuvent être de différents types.

Dans un cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, les molécules organiques TMTSF planes sont empilées les unes sur les autres pour former des chaînes conductrices.

Les propriétés les plus intéressantes de ces composés sont observées à basse température où notamment la supraconductivité a été observée dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (D. Jerome et al. [2-0]) sous pression, pour la première fois dans un composé organique. Le composé le plus intéressant est sans doute $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ qui présente deux phases à pression atmosphérique :

- une phase supraconductrice pour $T < 1.2\text{K}$ si les contre-ions ClO_4 sont ordonnés dans le cristal (état relaxé) ou une phase magnétique de type O.D.S. pour $T < 6\text{K}$ si les contre-ions sont désordonnés (état trempé) [3-0].

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ présente aussi à pression atmosphérique pour $T < 12\text{K}$ une phase O.D.S. D'autres phases comme des Ondes de Densité de Charge ou des états isolants de type Spin-Peierls ont été rencontrées dans d'autres composés de la même famille.

Récemment des phases magnétiques induites sous fort champ magnétique $H \approx 30 \text{ KG KGauss}$ (M. Ribault [4-0]) ont été observées dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Ces composés présentent donc à basse température des phases différentes suivant la nature du contre-ion, la valeur de la pression ou du champ magnétique.

Aucune théorie complète ne permet d'expliquer tous ces phénomènes, néanmoins le caractère quasi uni-dimensionnel (1-D) du gaz d'électrons (conduction le long des chaînes) est à la base des propriétés originales de ces composés. Par exemple les O.D.S., auxquelles nous nous intéressons plus particulièrement dans cette thèse, sont la conséquence d'une instabilité au niveau de Fermi engendrée par le recouvrement (Nesting) des surfaces de Fermi ouvertes, caractéristiques du gaz d'électrons 1-D. Récemment, pour expliquer le comportement sous fort champ magnétique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ deux théories ([9-0], [10-0]) utilisant des vecteurs de Nesting différents ont été proposées, la détermination expérimentale du vecteur de Nesting devrait aider à la compréhension des phénomènes observés.

Presque toutes les techniques expérimentales de la Physique des Solides ont été utilisées pour l'étude de ces composés, surtout dans l'espoir d'expliquer l'origine de la supraconductivité et de pouvoir ensuite synthétiser des composés nouveaux ayant des températures de transition plus élevées.

La R.M.N. est un outil très puissant pour investiguer

les propriétés microscopiques de ces composés. De nombreuses études des temps de relaxation T_1 et T_2 ont montré le caractère 1-D du gaz d'électrons et son comportement sous champ magnétique.

Lors d'une tentative de mesure du T_1 des protons des CH_3 dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à champ nul (F. Creuzet et J.M. Delrieu) des oscillations étranges étaient apparues dans les signaux de précession libre ; ces observations ont conduit J.M. Delrieu à proposer au S.P.S.R.M. de l'Orme des Merisiers une étude, de la forme de raie en continu des protons méthyle, qui représente le sujet de cette thèse.

Le travail de thèse comporte 4 parties :

1) une partie technique comportant la réalisation et la mise au point d'un système électronique, de type oscillateur de Robinson pour la détection des signaux R.M.N. en continu

2) une partie expérimentale qui nous a permis d'observer les raies de structure fine des CH_3 dans un monocristal en fonction de l'orientation du champ magnétique dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à l'état métallique et d'observer les déplacements de raie de surstructure, dus aux deux phases magnétiques O.D.S. différentes de ces deux composés

3) une partie d'interprétation des résultats expérimentaux des phases O.D.S. qui nous a permis, de déterminer le paramètre d'ordre ($S_0 \simeq 8\% \mu_B$) et le vecteur d'onde ou de Nesting de l'O.D.S. dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ qui est incommensurable ou commensurable d'ordre élevé ($\vec{Q} = (1/2, 1/4+\delta, q_c, (\text{indéterminé}))$)

4) une partie théorique où nous montrons que le vecteur de Nesting \vec{Q} des surfaces de Fermi est en toute généralité incommensurable et variable suivant le composé considéré.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION ET DE LA CONCLUSION

- 1-0 K. Bechgaard et D. Jerome , Scientific American, Juillet 1982 p. 50
- 2-0 D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, J. Physique Lettre (1980), 41, L95
- 3-0 K. Bechgaard , K. Carneiro , M. Olsen , F.B. Olsen, F.B. Rasmussen et C.S. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. 41, (1981), 852
- 4-0 M. Ribault, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 119, (1985), 91
- 5-0 G. Soda, D. Jerome, M. Weger, J. Lizon , J. Gallice, H. Robert, J.M. Fabre et L. Giral, J. Physique 38, (1977), 931
- 6-0 P.C. Stein, A. Moradpour et D. Jerome (à publier au Journal de Physique)
- 7-0 L.J. Azvedo, J. Physique 44, (1983), C8-813
- 8-0 H. Morawitz et J.C. Scott, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 85, (1982), 305
- 9-0 L.P. Gorkov et A.G. Lebed', J. Physique Lett. 45, (1984), L433
- 10-0 M. Heritier , G. Montambaux et P. Lederer , J. Physique Lett. 45, (1984), L952
- 11-0 D. Jerome, H.J. Schulz, Adv. Phys. 31, (1982), 4, 299



A DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A-1 Rappel de Résonance Magnétique Nucléaire

Le spin d'un noyau soumis à un champ magnétique \vec{H}_0 dans une image semi-classique précesse autour de celui-ci à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$, (voir fig.(A-1)).

γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré :

$\gamma/2\pi = 42.577 \text{ MHz/Testa}$ pour le proton.

En Mécanique Quantique le spin I est caractérisé par son niveau d'énergie, qui en présence du champ magnétique H_0 se sépare en $2I+1$ sous niveaux (effet Zeeman) d'énergies $\hbar\gamma MH_0$ avec $-I \leq M \leq +I$. M est la projection du spin I sur le champ magnétique statique \vec{H}_0 .

Le rapport des populations entre deux sous niveaux M et M' est $N_m/N_{m'} = e^{-\hbar\gamma H_0(M-M')/kT}$ (statistique de Boltzmann). Cette différence entraine l'apparition d'une aimantation macroscopique $\vec{M} = \sum_M N_M M$. L'aimantation \vec{M} est reliée au champ magnétique statique \vec{H}_0 par $\vec{M} = \chi_0 \vec{H}_0$ où χ_0 est la susceptibilité magnétique statique, qui en général dépend du noyau considéré, de son environnement et de la température. A l'équilibre l'aimantation \vec{M} est parallèle à \vec{H}_0 . L'application d'un champ transverse H_1 oscillant à resonance excite la precession des spins nucleaires, (voir fig.(A-1)) A la resonance les spins absorbent l'énergie venant du champ H_1 , et les composantes transverses de l'aimantation ont une valeur non nulle. Si \vec{H}_1 et l'aimantation sont dirigés suivant l'axe Ox. L'aimantation \mathcal{M}_x est reliée à H_1 par:

$$\mathcal{M}_x(t) = \chi(\omega_0) H_1^c(t)$$
$$\chi(\omega_0) = \chi'(\omega_0) - i \chi''(\omega_0)$$

(les grandeurs physiques sont les parties réelles de ces quantités).

$X'(\omega_0)$ est la dispersion

et $X''(\omega_0)$ est l'absorption

$X'(\omega_0)$ et $X''(\omega_0)$ sont reliées entre elles par les relations de Kramers Kronig. La puissance absorbée par le système à la resonance est :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dM_x^c}{dt} \right)^* H_1^c = \frac{1}{2} X''(\omega_0) H_1^2$$

elle est proportionnelle à l'absorption $X''(\omega_0)$. Apres avoir coupé le champ H_1 , le système de spins retourne à l'équilibre. Le retour à l'équilibre se fait par deux mécanismes de relaxation différents : la relaxation spin-réseau (temps T_1) et la relaxation spin-spin (temps T_2). La première est responsable du retour à l'équilibre de l'aimantation parallèlement au champ H_0 . La deuxième décrit la décroissance vers 0 des aimantations transverses.

La résonance magnétique et la relaxation peuvent être décrites par les équations phénoménologiques de Bloch dans les cas simples (par exemple dans les liquides). Les solutions de ces équations en régime permanent donnent $X'(\omega_0)$ et $X''(\omega_0)$. L'absorption $X''(\omega_0)$ est alors une fonction Lorentzienne de ω dont la largeur à mi-hauteur est $1/T_2$. Dans les solides où l'élargissement des raies est du à l'interaction dipolaire les équations de Bloch ne sont pas valables et les raies de résonance ($X'(\omega_0)$ et $X''(\omega_0)$) ressemblent grossièrement à des fonctions gaussiennes de ω .

Structure cristallographique de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$
 maille triclinique avec centre d'inversion I ($P\bar{1}$)

$a = 7.3 \text{ \AA}$ $\alpha = 83^\circ$
 $b = 7.7 \text{ \AA}$ $\beta = 86^\circ$
 $c = 13.5 \text{ \AA}$ $\gamma = 71^\circ$

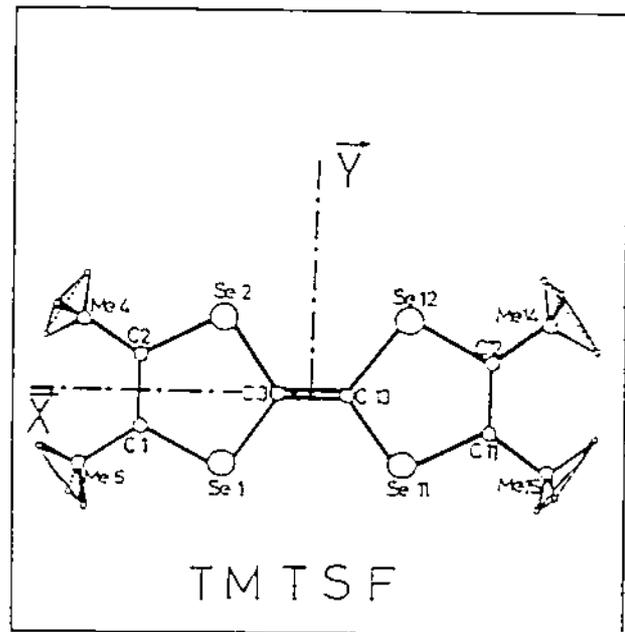
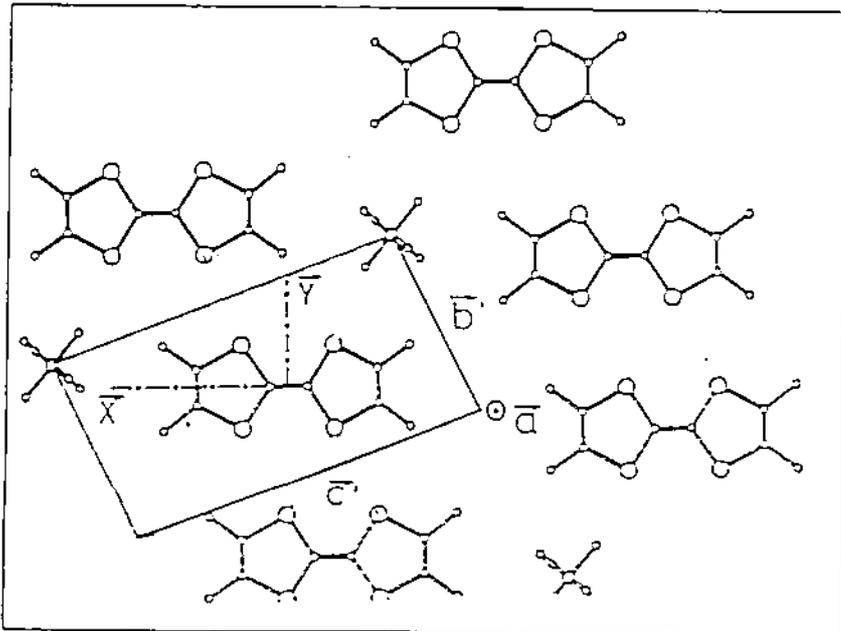
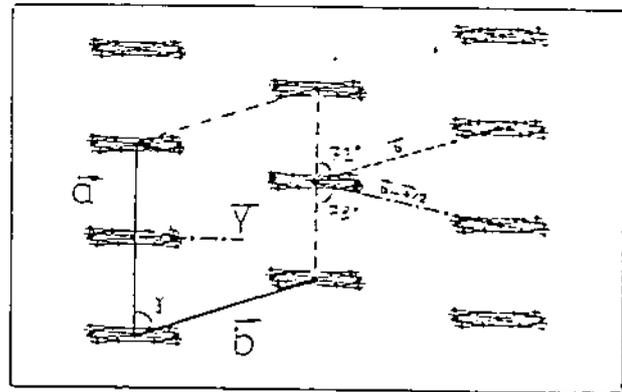
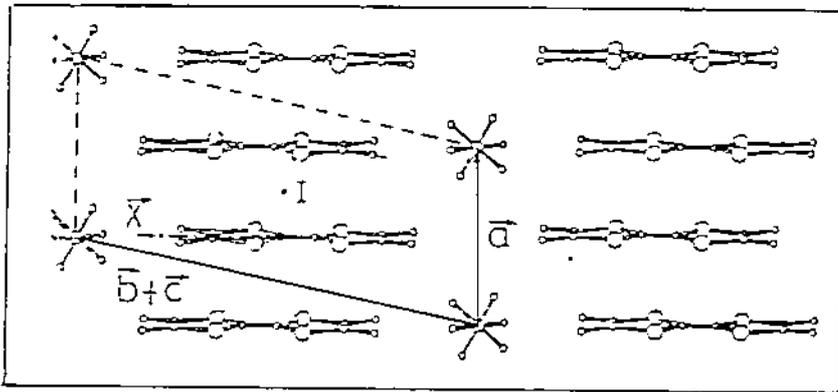


figure 0

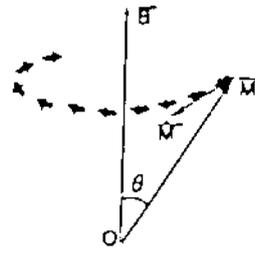
PRECESSION DE \vec{M} DANS \vec{B}

$$\dot{\vec{M}} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{B})$$

• Perpendiculaire au plan défini par \vec{B} et \vec{M}

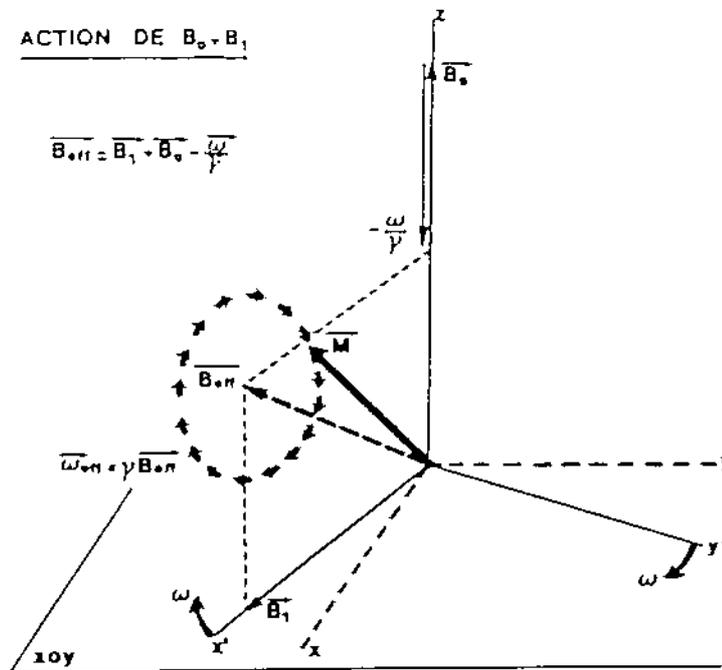
• Par suite :

- SANS ACTION SUR LONGUEUR OM
 - ANGLE θ
- } M RESTE SUR UN CERCLE AUTOUR DE \vec{B}



ACTION DE $B_0 + B_1$

$$\vec{B}_{eff} = B_1 + B_0 - \frac{\omega}{\gamma}$$



RESONANCE

$$\omega = \omega_0 - \gamma B_0$$

$$\vec{B}_{eff} = B_1$$

$$\theta = -\gamma B_1 t$$

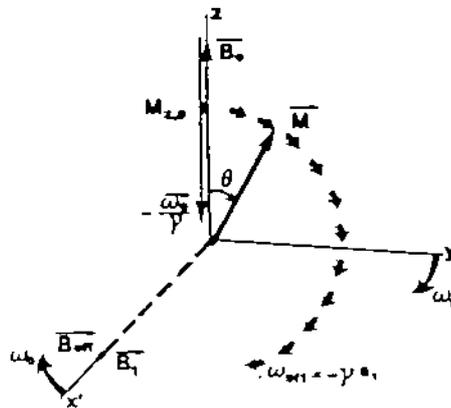


figure A-1

RESONANCE MAGNETIQUE

A-2 Détection des signaux R. M. N. en continu

Le phénomène de Résonance Magnétique se traduit par une petite variation de tension Radio Fréquence au niveau de la bobine qui crée le champ H_1 et qui entoure l'échantillon.

Le flux du champ R. F. à travers la bobine de volume V_c est $\Phi = L i = L \operatorname{re} (I e^{i\omega t})$.

L'aimantation nucléaire de l'échantillon de volume $V = \eta V_c$ placé dans la bobine à une composante parallèle au champ R. F. égale à $M_x = v_e (2X H_1 e^{j\omega t})$ dans l'échantillon et nulle au dehors. La susceptibilité R. F. $X(\omega) = X'(\omega) - j X''(\omega)$ est très petite sauf à la résonance.

Le flux de l'induction magnétique $\vec{B}_1 = (\vec{H}_1 + 4\pi \vec{M})$ à travers la bobine est $v_e (L(1 + 4\pi\eta X) I e^{j\omega t})$. Ainsi en présence d'aimantation nucléaire la self inductance de la bobine est $L(1 + 4\pi\eta X)$, hors de la résonance le deuxième terme dans la paranthèse est très petit. A la résonance la variation de tension aux bornes de la bobine est proportionnelle à $X(\omega)$. Pour des signaux très faibles le problème principal, pour la détection, est celui du rapport signal sur bruit.

Si les signaux ne sont pas trop intenses la technique utilisée est la détection synchrone. Le champ magnétique statique est modulé :

$$H = H_0 + H_m \cos \Omega t$$

H_0 est le champ statique, et H_m est l'amplitude de modulation qui doit être petite devant la largeur de raie et Ω est la fréquence de modulation. Le signal $S(t)$ détecté

sera proportionnel à $dX'/d\omega \cos(\Omega t + \Phi)$ ou $dX''/d\omega \cos(\Omega t + \Phi)$. (voir Fig. (A-2)), suivant les réglages de l'appareillage de détection. Pour la détection en continu, en même temps que le champ magnétique est modulé, le champ statique est balayé lentement et de façon continue, afin d'observer la dérivée de la raie de résonance. Le rapport signal sur bruit est défini par $S(t) / \left(\overline{v^2(t)} \right)^{1/2}$ où $v(t)$ est la tension de bruit qui est une fonction aléatoire du temps. Si seulement le bruit blanc (ou bruit Johnson) est considéré alors :

$$\overline{v^2(t)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) d\omega = 4kTR \frac{\Delta\Omega}{2\pi}$$

où $\Delta\Omega$ est la bande passante de l'appareil utilisé. $J(\omega) = 4kTR$ est la densité spectrale, aux bornes de la résistance R , indépendante de la fréquence.

Dans le cas de la détection synchrone $S(t) = S_0 \sin(\Omega t + \Phi)$, le rapport signal sur bruit vaut $[1-A]$:

$$\frac{1}{2} S_0 / (4kTR\Delta\Omega)^{1/2}$$

où R est l'impédance aux bornes de la bobine R.F. et $1/\Delta\nu$ le temps d'intégration du signal modulé. A la résonance $R = Q\omega_0$ où Q est le coefficient de surtension.

Etant donné que le maximum d'aimantation transversale est pour chaque composante $M_0/2 = 1/2\chi_0 H_0$, la tension recueillie aux bornes de la bobine est $[1-A]$:

$$S = (4\pi\gamma Q)\omega_0 \left(\frac{\chi_0 H_0}{2} \right) A \quad (A-1)$$

où A est la section de la bobine. S_0 est proportionnel à S . La variation du rapport Signal/Bruit en fonction des grandeurs physiques du problème est obtenue à partir de la formule (A-1). Le S/B varie en $(H_0)^{3/2}$, $(\gamma)^{5/2}$ (γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré),

$(Q)^{1/2}$ (Q est le facteur de qualité), $(V_c)^{-1/2}$ (V_c est le volume de la bobine) et en $(T)^{-3/2} [1-A]$.

Les paramètres variables dans une mesure de R. M. N. en continu utilisant une détection synchrone sont les suivants :

1) Pour la partie radio fréquence :

- la fréquence ω_0 du champ \vec{H}_1
- l'amplitude du champ H_1 : elle varie en faisant varier l'amplitude de la tension aux bornes de la bobine radio fréquence
- le facteur de qualité Q de la bobine il doit être le plus grand possible.

2) Pour la modulation du champ $H_m \cos(\Omega t)$:

- la fréquence de modulation Ω
- l'amplitude de modulation H_m : elle doit être inférieure à la largeur de raie (au moins d'un facteur 5 à 10), afin de ne pas déformer la forme de raie observée.

3) Pour le champ statique H_0 :

- la valeur de H_0
- la vitesse de balayage autour de H_0 . Le temps de passage sur une raie doit être supérieur au temps de relaxation T_1 , si le signal est observée près de la saturation.

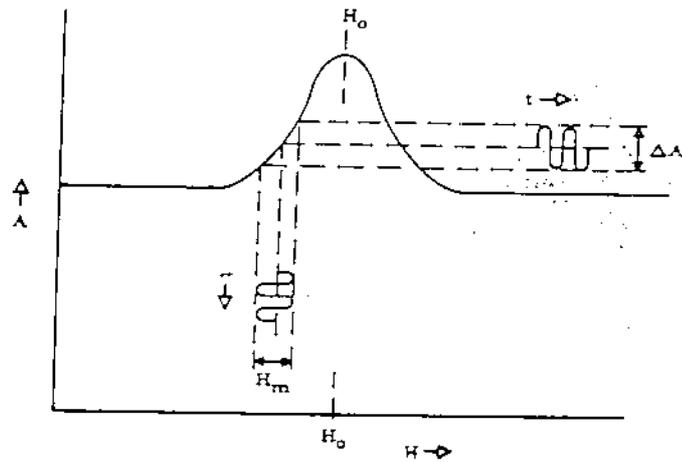
4) Pour la détection synchrone :

- la constante d'intégration de la porteuse à la fréquence de modulation

- la phase du signal synchrone qui doit être la même que celle du signal détecté $S_0 \cos(\Omega t + \Phi)$ recueilli aux bornes de la bobine, afin d'obtenir un signal maximum.

champ modulé

$$H(t) = H_0(t) + H_m \cos \Omega t$$



derivée du signal
d'absorption $\chi''(\omega)$

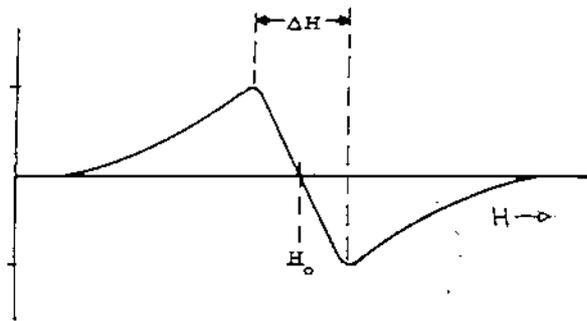


figure A-2

DETECTION SYNCHRONE



A-3 Dispositif expérimental de détection

La fig. (A-3) présente le schéma de principe du dispositif. Un aimant permanent de type VARIAN V3401 fournit le champ statique H_0 . Il est constitué de bobines en tube de cuivre, alimentées sous faible tension (≈ 40 Volts). Le champ maximum est 10 K gauss. L'inhomogénéité du champ au centre est à peu près 0.5 Gauss/cm à 5 K Gauss. L'aimant avait été modifié dans le passé pour des mesures utilisant des gradients de champ magnétique.

La modulation du champ statique H_0 est créée par des bobines de Helmholtz, disposées avec leur axe parallèle à l'axe de l'aimant. La tension aux bornes des bobines de Helmholtz $V_0 \cos(\Omega t)$, est obtenue à partir de la référence interne du détecteur synchrone.

Les bobines réalisées donnent une amplitude de champ de modulation H_m de 0.5 Gauss pour $V_0 \approx 2$ Volt.

La petite taille des monocristaux a nécessité la réalisation de très petites bobines radio fréquence avec des facteurs de qualité Q élevés (≈ 40).

Pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (monocristal de dimensions $5 \times 0.6 \times 0.4 \text{ mm}^3$) la bobine de 35 spires avait une longueur de 6 mm et un diamètre de 0.7 mm. Pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (dimensions $6 \times 0.8 \times 1.2 \text{ mm}^3$) la bobine de 12 spires avait une longueur de 6 mm et un diamètre de 1.5 mm.

Les bobines ont été réalisées (par J. M. Delrieu et moi-même) sous loupe binoculaire, avec des fils de cuivre très fins

où le vernis avait été enlevé auparavant ($\Phi = 0.08$ mm pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $\Phi = 0.1$ mm pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$). Un grand soin a été employé pour obtenir des spires régulières et

non jointives, afin d'assurer un bon facteur de qualité Q.

L'ensemble, bobine radio fréquence contenant l'échantillon et bobines de modulation, est placé à l'intérieur du cryostat. La bobine radio fréquence est reliée par l'intermédiaire d'un câble coaxial à une capacité variable à l'extérieur du cryostat. L'ensemble de ces trois éléments constitue le circuit résonant, qui fixe la fréquence de travail ω . Les fréquences utilisées (champs 2.5 à 10 K Gauss) pour la résonance des protons sont dans la gamme 10 - 40 MHz.

Le système de détection comprend :

- un auto oscillateur amplificateur de type Robinson [2-A] conçu et réalisé au laboratoire .

- un détecteur de niveau R. F..

- un amplificateur basse fréquence

- un système de détection synchrone "Lock in Amplifier" commercial de type EGeG 5206

- un oscilloscope digital 0-200 MHz NICOLET 2090

- un moyennneur multicanaux conçu et réalisé au laboratoire, relié par un bus à l'oscilloscope digital

- un enregistreur X-Y analogique.

L'auto oscillateur de type Robinson [2-A] est un montage utilisé en Résonance Nucléaire lorsque les signaux détectés sont très faibles, et pour des fréquences de résonance variables dans une gamme allant de 0 à 100 MHz. Ses principaux avantages sont la linéarité et la stabilité en fonction de la tension d'entrée, et la possibilité de travailler dans une large gamme de fréquences.

(0 à 100 MHz). Il est capable d'osciller sur des très petites bobines utilisées au bout d'un long câble coaxial. Le schéma de principe est montré sur la fig. (A-4).

La tension détectée par un tel dispositif est :

$$\frac{\delta v}{v} = - Q \eta X''(\omega) A$$

dûe uniquement à l'absorption $X''(\omega)$

Le montage utilisé pour les mesures de R.M.N. en continu a été entièrement conçu et réalisé au Laboratoire (J.M. Delrieu^R et moi-même).

Un autre auto oscillateur de type Robinson (construit par N.S. Sullivan [3-A]) était disponible avant mon arrivée. Après une investigation poussée du montage, due à un rapport signal sur bruit déficient, nous avons constaté que ce dernier entraînait en oscillation à des fréquences de l'ordre de 0.5 GHz tout à fait en dehors de la gamme de travail. Les oscillations intempestives et non contrôlées ne pouvaient convenir pour la détection de signaux très faibles, puisque le rapport S/B en aurait été diminué, et encore plus grave les caractéristiques de fonctionnement ne pouvaient pas être contrôlées.

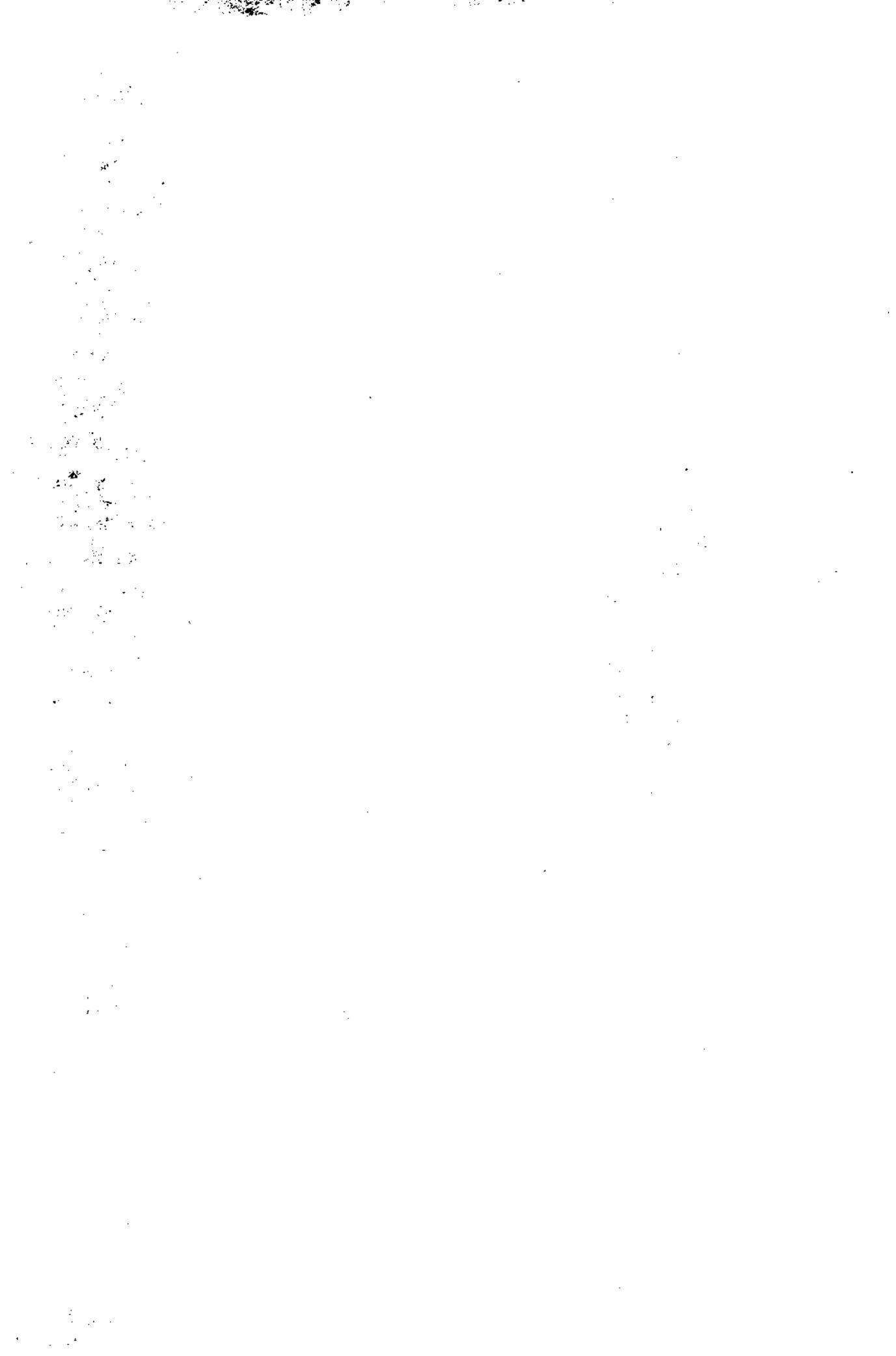
La construction du nouvel oscillateur de Robinson a demandé beaucoup d'attention, surtout pour la mise au point. Beaucoup de soin a été apporté au blindage des différents étages du montage, en effet les amplificateurs H.F. à grand gain deviennent facilement instables vis à vis des perturbations extérieures. Le schéma et une discussion plus approfondie du montage est reporté à l'annexe 1.

Le signal à la sortie de l'auto oscillateur est séparé de la porteuse radio fréquence, (détection doubleur de

tension voir fig. (A-4)) et est envoyé après amplification à la détection synchrone. La détection synchrone donne la dérivée du signal détecté.

Pour les mesures sur $(\text{TMTSF})_2\text{C}\ell\text{O}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à 4.4 K gauss, le signal à la sortie de la détection synchrone était envoyé directement sur un enregistreur X-Y analogique, et le spectre, dérivée du signal en fonction de l'excursion du champ, était enregistré sur papier.

Pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à 2.7 K gauss les spectres ont été moyennés grâce à un système d'acquisition digitale (oscilloscope Nicolet) et à un moyenneur multicanaux conçu et réalisé au laboratoire (J.M. Delrieu et P. Fauvel). Le moyennage augmente le rapport Signal sur Bruit proportionnellement à \sqrt{N} où N est le nombre de passages sur le spectre, et surtout élimine les dérives inevitables dans des mesures où le temps d'intégration de la détection synchrone atteint 30 sec. avec des temps de passage sur la raie de l'ordre de l'heure.



ORGANIGRAMME du SPECTROMETRE R.M.N

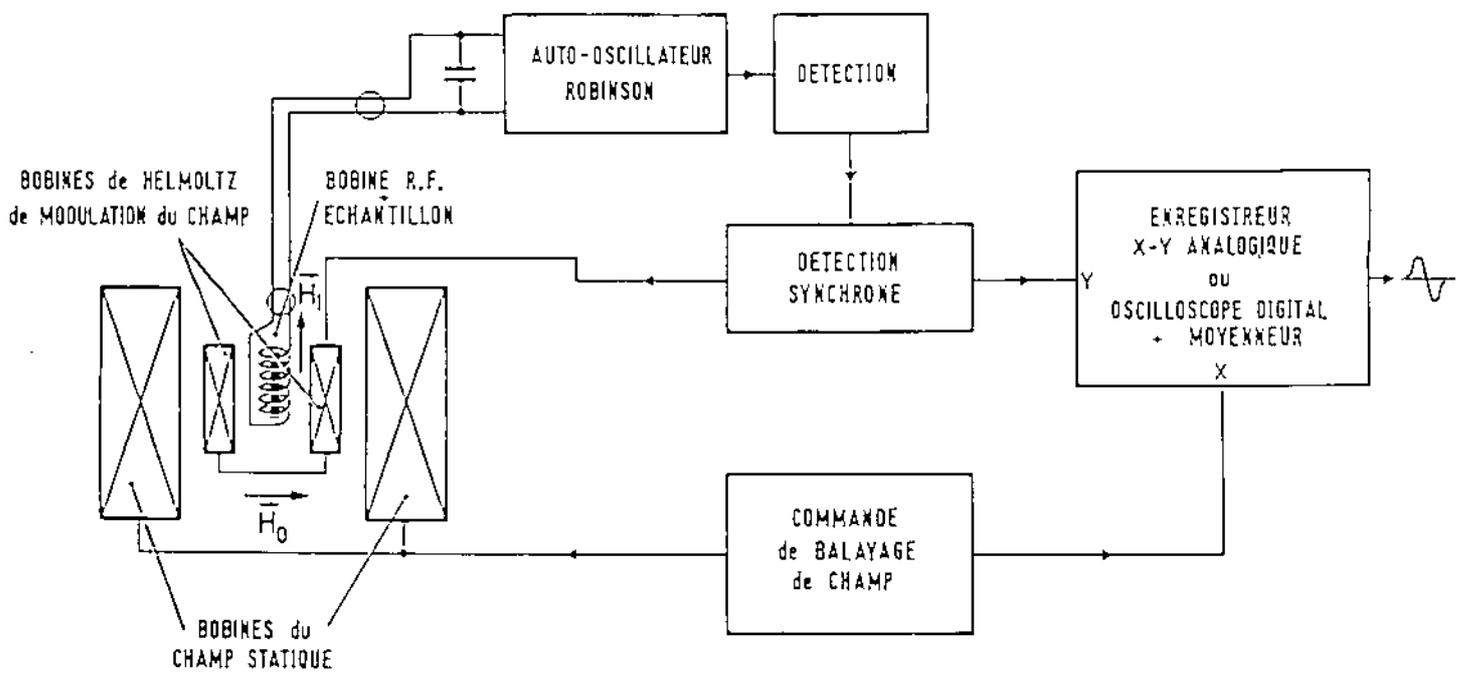


figure A-3

PRINCIPE d'un AUTO-OSCILLATEUR de TYPE ROBINSON

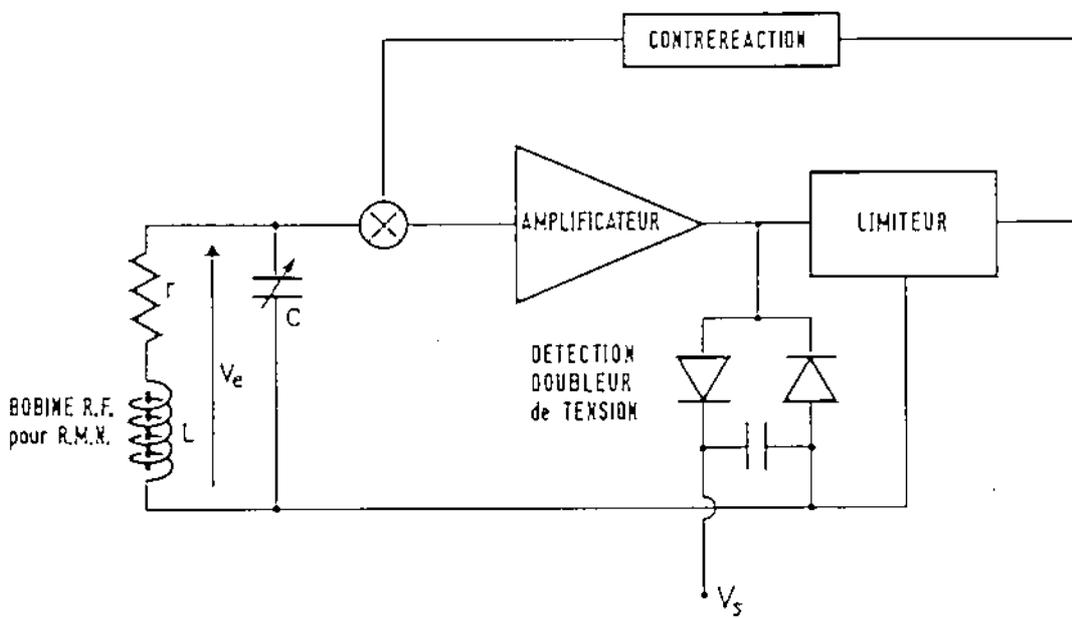


figure A-4

SYSTEME de REFROIDISSEMENT

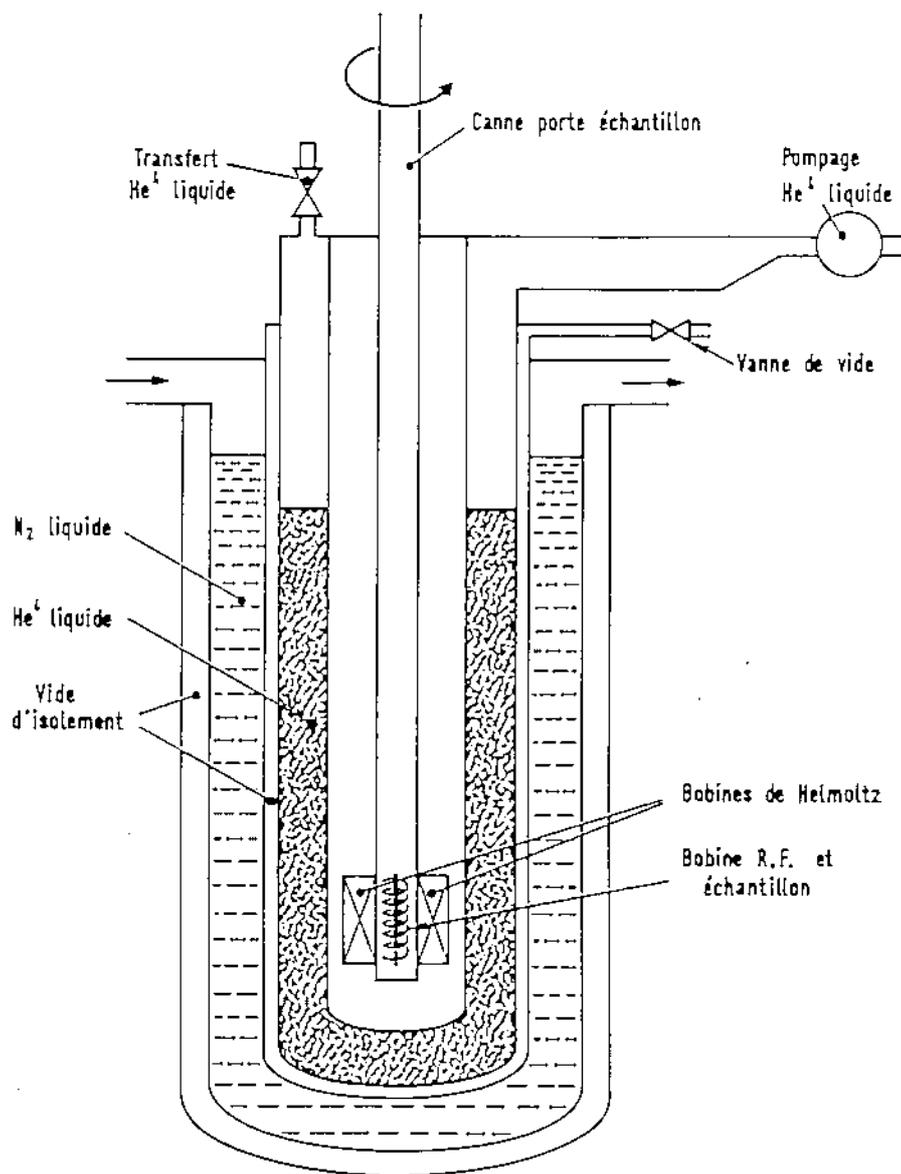


figure A-5

A-4 Système de refroidissement

Le cryostat est refroidi par l'Helium liquide pompé et peut atteindre une température minimale de 1.2 K. Il est constitué d'un Dewar à 2 compartiments, le compartiment extérieur contient l'azote liquide, le compartiment intérieur contient l'Helium liquide, et les deux compartiments sont séparés par du vide d'isolement.

Le dispositif est représenté sur la fig. (A-5). La pompe sur l' H_2 liquide s'effectue au moyen d'une pompe à palettes, la température minimale de 1.2 K est fixée par la capacité de la pompe.

La canne porte échantillon contient la bobine R.F. entourant l'échantillon et un thermocouple situé près de l'échantillon pour la mesure de la température. La canne a été tournée autour de son axe pendant les mesures pour l'étude des raies de R. M. N. en fonction de l'orientation du monocristal par rapport au champ statique H_0 . La canne est reliée au système de détection par un câble coaxial. Les deux phases de $(TMTSF)_2C_6O_4$, état relaxé et état trempé [4-A][5-A], ont été obtenues en faisant descendre la canne porte échantillon, contenant le cristal dans le cryostat à des vitesses différentes tout en contrôlant la température. L'état relaxé (métallique à basse température) a été obtenu en descendant la canne très lentement (environ 1 heure) dans la région de température de mise en ordre des contre ions c'est-à-dire de 70 K à 20 K. L'état trempé (phase O.D.S. à basse température) a été obtenu en descendant la canne dans l' H_2 liquide en une dizaine de secondes.

A-5 Précisions sur le montage et l'orientation des cristaux

L'orientation et le positionnement des petits monocristaux dans la bobine R.F. a demandé beaucoup de soin.

Le monocristal est enrobé dans un ruban en teflon. Le teflon est une substance qui ne contient pas de noyaux d'Hydrogènes, ces derniers seraient gênants pour la R.M.N. des protons des groupes méthyles CH_3 . La poupée en teflon contenant le monocristal était placée à l'intérieur de la bobine R.F. .

L'orientation précise des monocristaux par rapport à des repères extérieurs est difficile à déterminer. L'axe \vec{a} d'empilement des molécules est parallèle dans $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ à celui des aiguilles monocristallines (voir Fig.(A-6)). Les axes perpendiculaires à \vec{a} ne peuvent être repérés facilement à l'oeil nu dans les petits monocristaux ; en effet les faces latérales ne sont pas régulières le long du cristal (axe \vec{a}). Elles présentent des marches et des fractures, et sur une même face il peut y avoir une multitude de facettes correspondant à des plans différents . Statistiquement l'axe \vec{c}^* est perpendiculaire à la grande face comme nous le montrons sur la fig.(A-6).

L'orientation par rapport aux axes b et c pour le cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($6 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$) a été effectué entièrement par l'analyse des raies dans l'état métallique ($T = 1.2 \text{ K}$) (déplacement des raies satellites et largeur intrinsèque de chaque raie).

. Les faces du cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, ($7 \times 1 \times 1.2 \text{ mm}^3$) qui étaient plus grandes que celles de $(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4$, ont été identifiées directement à l'aide d'un goniomètre à réflexion. L'orientation du cristal a été vérifiée aussi d'après la forme des raies

dans l'état métallique de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

Nous remarquons que les cristaux $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ou $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ peuvent être orientés avec précision (3° d'erreur) par rapport aux axes \vec{b} et \vec{c} , en étudiant la forme des raies des CH_3 en fonction de l'orientation du champ magnétique \vec{H}_0 . Des cristaux maclés ont été identifiés par cette méthode. (voir § (C-I-3) fig. (S-8)).



MONOCRISTAL DE $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

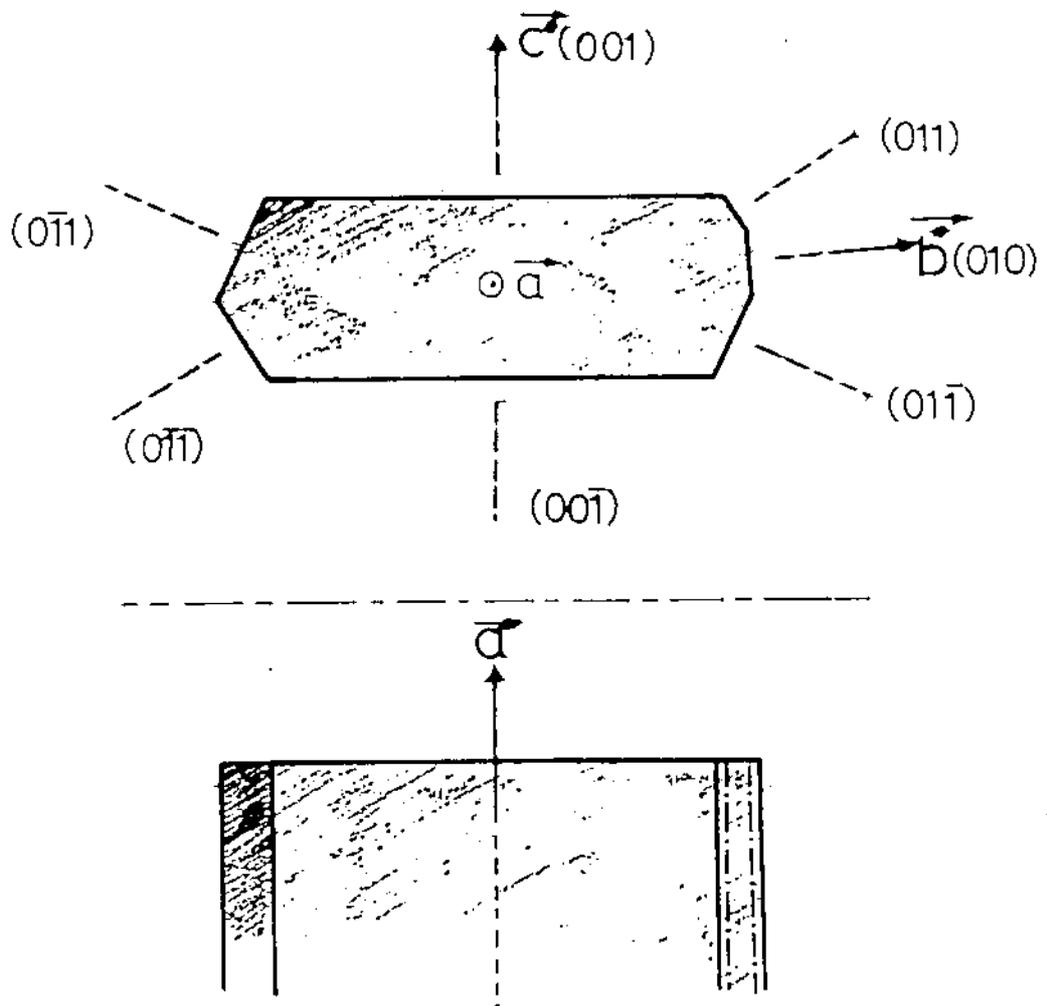
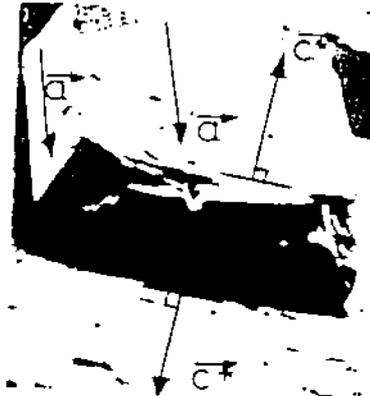
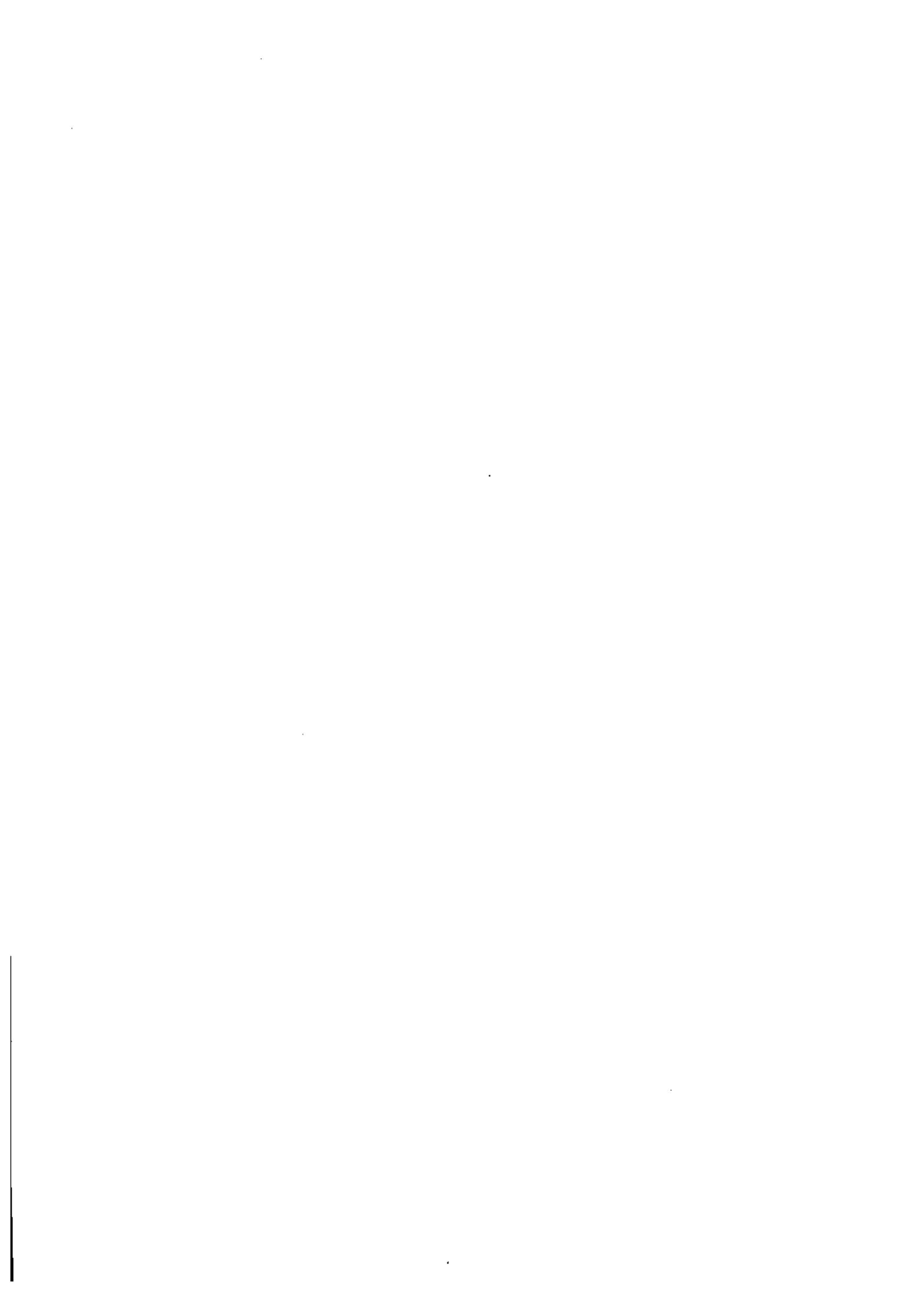


figure A-6



REFERENCES : CHAPITRE A

- 1-A A. Abragam, Les principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F., 1961
- 2-A F.N.H. Robinson, J. Sci. Instrum., (1950), 21, 219
- 3-A D. Deschamps , J. Vassière et N.S. Sullivan , Rev. Sci. Instrum., (1977), 48, 664
- 4-A J.P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard et J.M. Fabre, Phys. Rev. B, (1983), B27, 5203
- 5-A S. Tomic, D. Jerome, P. Monod et K. Bechgaard, J. de Phys., (1983), 44, C3-1083 .





B RAIES DE R. M. N. DES PROTONS, DES GROUPES CH₃ DANS
(TMTSF)₂ClO₄ /relaxée T = 1.2 K ET (TMTSF)₂PF₆
T = 77 K DANS L'ETAT METALLIQUE

B-0 Préface à l'étude des groupes méthyle CH₃ par R. M. N.
en continu

Lors d'une tentative de mesure du temps de relaxation T_1 à champ nul dans le laboratoire de D. Jerome à Orsay (avec une alimentation de cyclage de champ construites par J. M. Delrieu et N. S. Sullivan et l'appareillagee de pulses R. M. N. utilisé par F. Creuzet), les signaux de precession libre presentaient des oscillations (ou battements) étranges. Ainsi pour éclaircir ce phénomène (qui a d'ailleurs bloqué la mesure de T_1 à champ nul) J. M. Delrieu a été conduit à mesurer les raies des protons des CH₃ par R. M. N. en continu dans l'état relaxée de (TMTSF)₂ClO₄ monocristallin.

La structure des raies sous forme de dérivée est apparue immédiatement et le début de cette thèse a consisté à étudier les raies en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux cristaux. Il semble bien à notre connaissance que cette thèse présente la première étude détaillée des raies méthyle sur des monocristaux. Les autres études ont été effectués sur des poudres par suite de la difficulté de synthetiser des monocristaux de corps organiques souvent liquides à température ordinaire.

B-1 Historique des études sur les groupes CH_3 par R. M. N.

La première étude théorique de la forme de raie de Résonance Magnétique Nucléaire d'un groupe méthyle dans un solide est due à Andrew et Bresohn en 1950 [1-B], ils ont calculé la structure fine en considérant le modèle classique de 3 spins $\frac{1}{2}$ occupant les sommets d'un triangle équilatéral fixe ou en rotation rapide. Dans le cas du triangle fixe ils obtiennent une raie centrale et 6 raies satellites symétriques 2 à 2 (voir fig. (B-1)).

Lors d'une rotation rapide autour de l'axe de symétrie C_3 du groupe CH_3 (voir fig. (B-3)), le mouvement réduit les 6 raies satellites à deux (voir fig. (B-1)). Expérimentalement la rotation des protons a été vérifiée sur des poudres polycristallines (Gutowsky et Pake [2-B]) en mesurant le temps de relaxation T_2 qui est dans le cas d'une rotation, 4 fois plus faible que dans le cas rigide.

Clough et Allen en 1968 [4-B][5-B] ont montré qu'à très basse température le mouvement était toujours d'origine quantique, la rotation s'effectue par effet Tunnel. Le cas de la rotation tunnel donne aussi comme dans la rotation classique une raie centrale et deux satellites.

Des mesures de temps de relaxation T_1 (Allen [5-B]) ont mis en évidence le passage du régime quantique au régime classique lorsque la température augmente. Les minima des temps de relaxation aux différentes fréquences tunnel disparaissent au-dessus d'une certaine température, lors du passage dans le régime classique.

La structure de la molécule et du réseau joue un rôle important, puisqu'elle fixe le potentiel auquel sont soumis les 3 protons et donc l'énergie d'échange par effet tunnel.

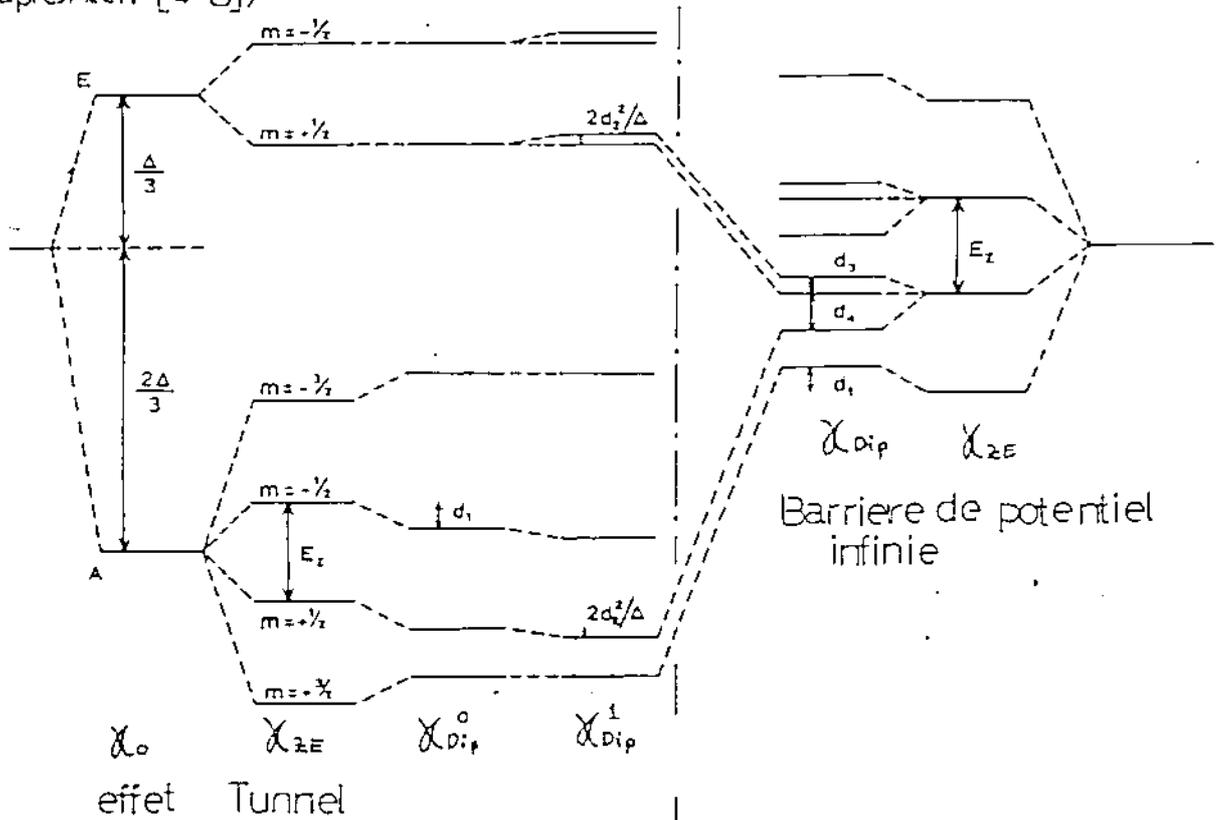
Allen avait par ses calculs mis en évidence le fait que, lors d'un mouvement d'échange rapide la forme de raie se réduit à une raie centrale et deux raies satellites, le déplacement de raies satellites étant fonction de l'angle θ (θ est l'angle entre le champ H_0 et l'axe de symétrie C_3 de CH_3 (voir fig. (B-3)). Mais les études effectués sur poudre ne pouvaient pas mettre clairement en évidence la forme détaillé des raies.

Les études sur poudre ne permettent pas de distinguer les groupes méthyles non équivalents dans un crystal, notamment en ce qui concerne leur environnement propre : effet sur la largeur de raie, et sur la fréquence tunnel. Sur monocristal on peut identifier tous les CH_3 qui ne sont pas orientés de la même manière, puisque le déplacement des raies satellites varie en fonction de l'angle entre H_0 et C_3 . Le déplacement maximal des raies satellites (≈ 8 Gauss) est en général bien supérieur à la largeur de chacune des raies.

Bien que l'étude de la forme de raie, des groupes méthyles dans les phases métalliques des monocristaux $(TMTSF)_2ClO_4$ /relaxée n'est pas l'objet essentiel de cette thèse, elle a permis de mettre en évidence sans équivoque à $T = 1.2$ K, par l'observation de la structure des spectres, que les hydrogènes des groupes méthyles sont dotés d'un mouvement de rotation par échange tunnel.

L'étude en fonction de l'orientation du champ H_0 a permis de vérifier exactement le déplacement des raies satellites calculé par Clough et les rapports d'intensité des différentes raies. La largeur des raies individuelles est variable en fonction de l'angle du champ magnétique H_0 , elle est différente entre la raie centrale et les raies satellites. Nous la comparons dans $(TMTSF)_2ClO_4$ à un calcul de II moment M_2 en utilisant la formule de Van Vleck [6-3]. L'accord est bon en prenant une forme de raie gaussienne.

Niveaux d'énergie de CH_3 en présence de champ magnétique
(d'après Allen [4-B])



Raies RMN (poudre)
(d'après Andrew [1-B])

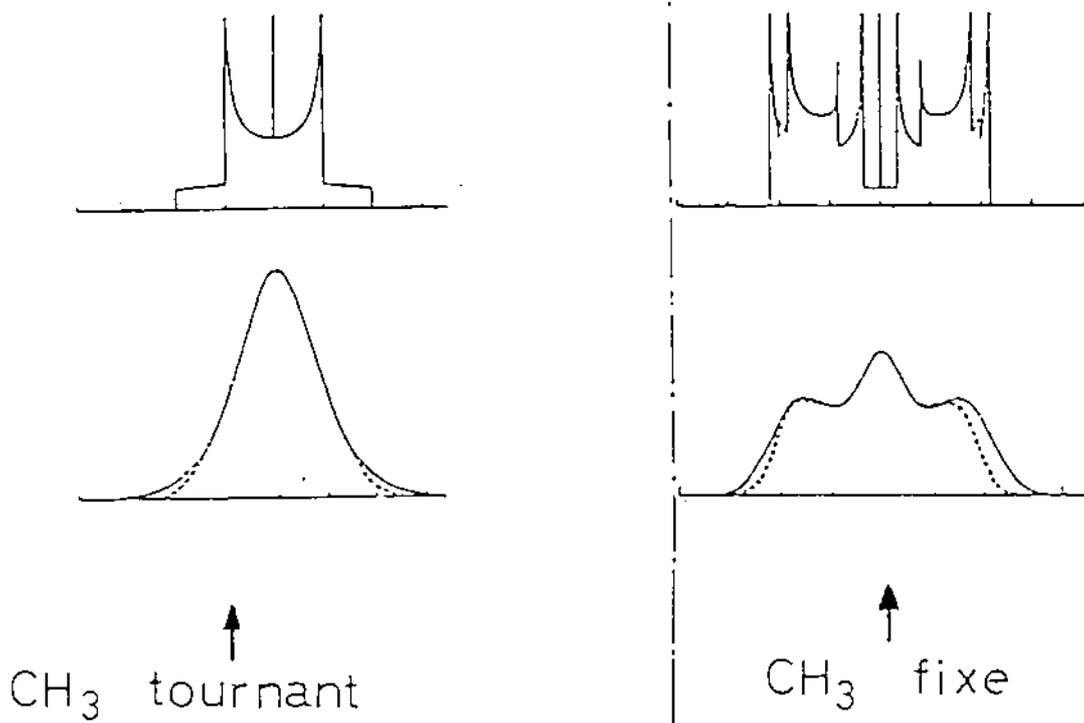
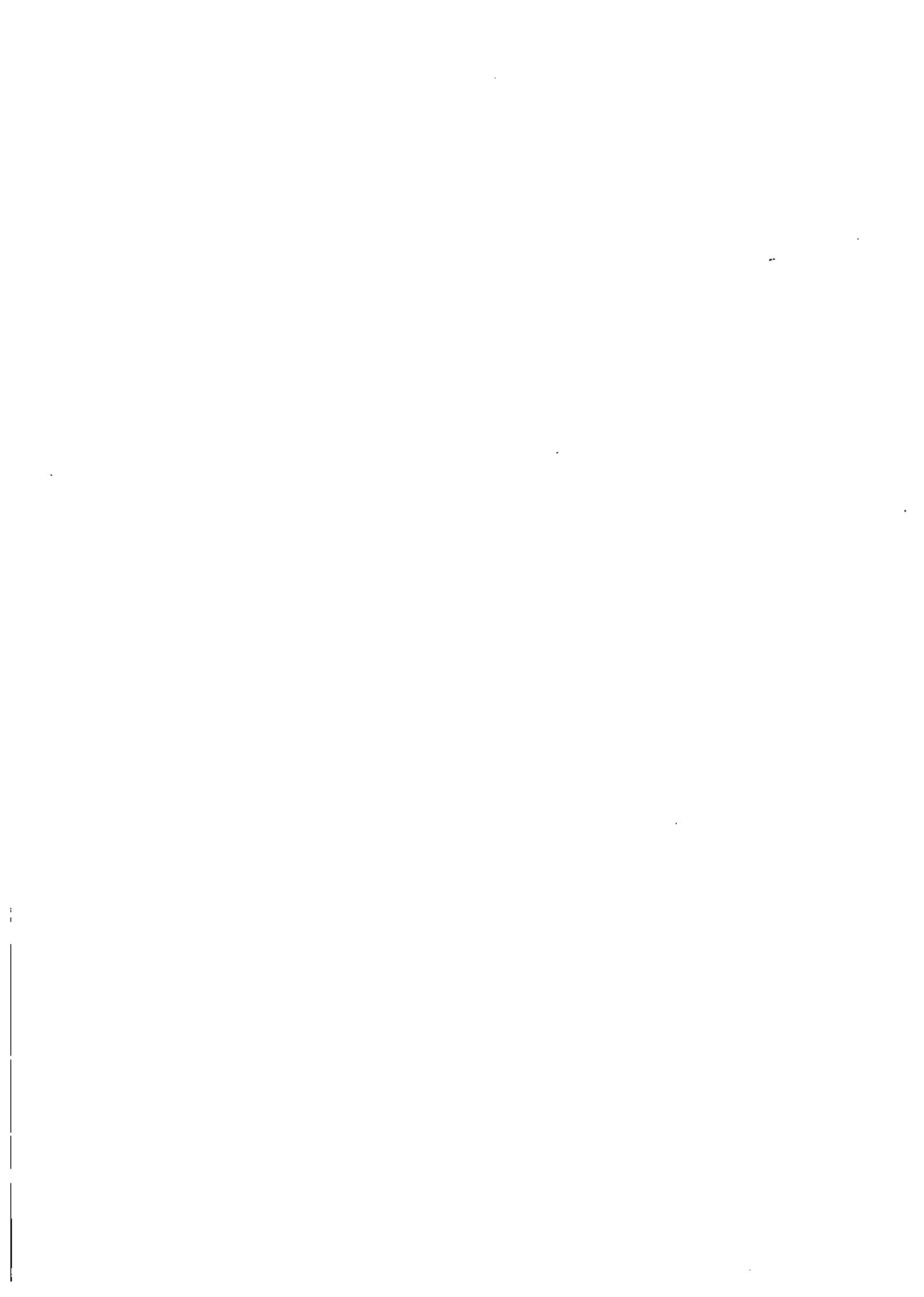


figure B-1



B-2 Niveaux d'énergie et tunneling quantique des groupes méthyles

Les hydrogènes d'un groupe méthyle dans un solide constituent un système quantique de 3 spins $\frac{1}{2}$ situés aux sommets d'un triangle équilatéral (fig. (B-3)). L'orientation du triangle équilatéral dans le cristal est fixée surtout par l'effet de la molécule et en moindre mesure par les molécules environnantes. Lorsque le méthyle tourne autour de son axe il est soumis à un potentiel qui a la symétrie du triangle où les hydrogènes occupent les puits. Dans le cas de CH_3 ce potentiel peut être approché par sa première composante de Fourier [7-B] $V = V_0 \cos(\vec{k}_{C_3} \cdot \vec{r})$, les minima coïncident avec les positions des hydrogènes.

L'équation de Schrödinger pour la partie orbitale est une équation de Mathieu [8-B] :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \psi(\vec{r}) + (V_0 \cos(\vec{k}_{C_3} \cdot \vec{r}) - E) \psi(\vec{r}) = 0$$

Les fonctions d'onde orbitales $\psi(\vec{r})$ sont les fonctions de Mathieu [8-B], et fonctions propres de l'opérateur de rotation C_3 .

Dans une description de l'état fondamental pour des puits très profonds les 3 protons peuvent être assimilés à 3 oscillateurs harmoniques couplés par effet Tunnel, avec leurs niveaux d'énergie propre ($\nu = 0, 1, 2, \dots$). En couplant les 3 oscillateurs par effet Tunnel la dégénérescence des sous niveaux d'énergie est levée. Les sous niveaux sont les états propres de l'opérateur de symétrie C_3 , et forment une représentation irréductible du groupe ponctuel C_3 : A, E^+ , E^- .

L'état A est invariant lors des rotations ($2\pi/3, 4\pi/3$) autour de C_3 . Dans l'état fondamental ($\nu = 0$) de l'oscillateur harmonique, l'état A correspond à une fonction d'onde orbitale sans noeud (voir fig. (B-2)) par contre les états E^\pm sont déphasés ($e^{\pm i2\pi/3}, e^{\pm i4\pi/3}$) lors des rotations ($2\pi/3, 4\pi/3$) autour de C_3 , donc leur fonction d'onde orbitale présente des noeuds.

D'après un théorème général de Mathématiques ([9-B]) les fonctions d'onde orbitales solutions de l'équation de Schrödinger qui ont les moins de noeuds ont l'énergie la plus basse. Il est évident que pour $\nu = 0$, A est l'état fondamental, les états d'énergie plus élevée sont E^+ et E^- . Ces derniers sont dégénérés, puisque entre eux seul change le signe du déphasage lors d'une rotation ($2\pi/3$ ou $4\pi/3$).

D'après le principe de Pauli la fonction d'onde totale est antisymétrique pour la permutation de 2 particules, comme la permutation de 3 particules est le produit de 2 telles permutations, elle est symétrique pour 3 particules autrement dit elle a globalement la symétrie A.

Les 3 fonctions d'onde d'un niveau ν produits de fonction orbitale et de spin sont :

$$\begin{aligned} \Psi_{A,\nu}(\vec{r}, I) &= \Psi_{A,\nu}(\vec{r}) \chi_A (I=3/2) & E_{A,\nu} \\ \Psi_{E^+,\nu}(\vec{r}, I) &= \Psi_{E^+,\nu}(\vec{r}) \chi_{E^-} (I=1/2) & E_{E^+,\nu} \\ \Psi_{E^-, \nu}(\vec{r}, I) &= \Psi_{E^-, \nu}(\vec{r}) \chi_{E^+} (I=1/2) & E_{E^-, \nu} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Psi_{A,\nu} \\ \Psi_{E^+,\nu} \\ \Psi_{E^-, \nu} \end{aligned}} \right\} E_{E^+,\nu} = E_{E^-, \nu}$$

Nous voyons que dans ce cas les fonctions d'onde

orbitales et de spin sont complètement séparées. En effet la fonction d'onde totale doit rester invariante lors des rotations $2\pi/3$ et $4\pi/3$, autrement dit elle doit avoir la symétrie A, c'est évident pour Ψ_A , les deux autres états sont obtenus en multipliant une fonction orbitale avec une fonction de spin ayant des déphasages opposés pour les rotations $2\pi/3$ et $4\pi/3$.

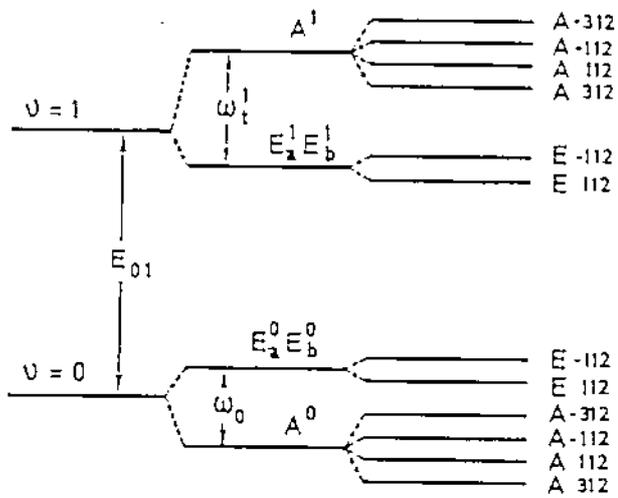
La fig. (B-2) représente les niveaux d'énergie pour $\nu = 0$ et $\nu = 1$.

La différence d'énergie entre les états A et E dépend des barrières de potentiel (hauteur et largeur) entre les sites. La fréquence tunnel est $\omega_T = (E_E - E_A)/\hbar$. L'état physique du système est décrit par 3 particules pouvant échanger leur position en traversant les barrières de potentiel par effet Tunnel, la fréquence de cet échange est ω_T : il y a rotation tunnel. $\hbar\omega_T$ est en général inférieure de quelques ordres de grandeur à l'énergie entre niveaux ν de l'oscillateur harmonique (plus précisément entre niveaux correspondant aux différents ordres des fonctions de Mathieu).

L'ordre de grandeur de ω_T , $\nu = 0$ varie de 10 à 100 MHz, [10-B] il est très inférieur à l'énergie d'agitation thermique même à 1.2 K ($1.5 \cdot 10^4$ MHz), ce qui indique que, même aux basses températures, les états A et E pour $\nu = 0$ sont également peuplés.

A basse température $T < 10$ K seuls seront occupés les niveaux fondamentaux $\nu = 0$. Les protons effectuent un mouvement de "rotation par effet Tunnel" caractérisé par la fréquence $\omega_{T,0}$. Quand T augmente, les niveaux ν supérieurs se peuplent, le mouvement Tunnel devient de plus en plus un mouvement de saut thermique. Le système passe dans le régime classique ou "rotation classique" puisque les protons sautent d'un site à l'autre de façon non cohérente,

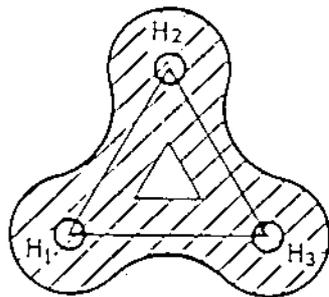
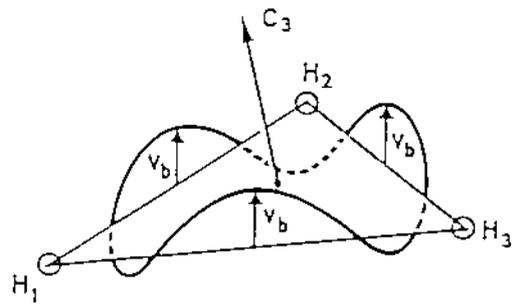
et le mouvement peut être assimilé à une rotation classique caractérisée par un temps de corrélation τ_c .



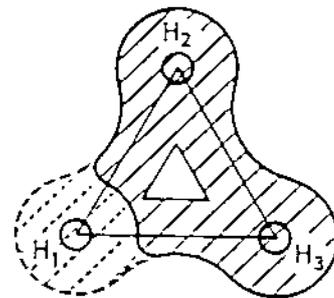
Niveaux d'energie des états $v=0$ et $v=1$ d'un CH_3 tournant par effet Tunnel

ω_0, ω_t^\pm : frequences Tunnel

Forme du potentiel qui fixe la frequence Tunnel



état A

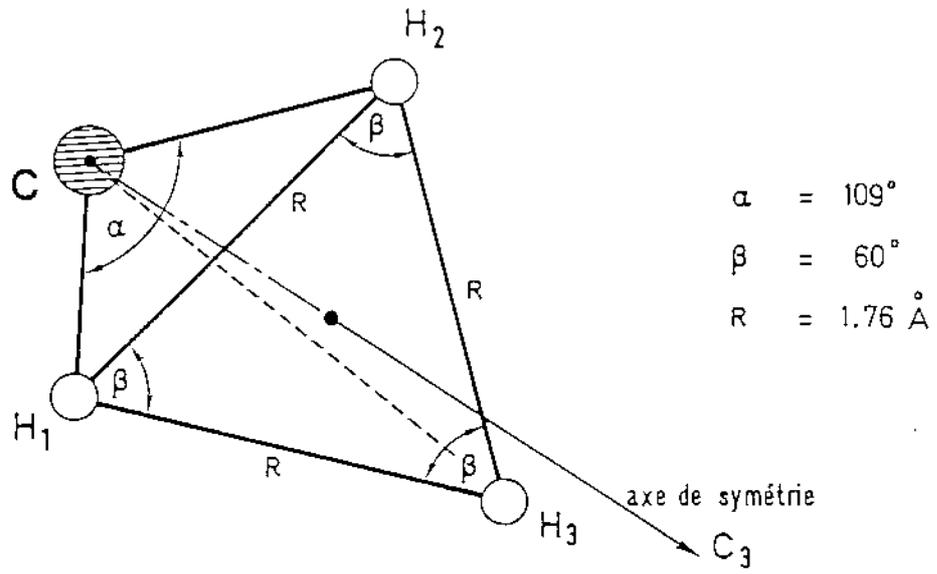


état B

Fonctions d'onde orbitales A et E du niveau $v=0$

figure B-2

GRUPE METHYLE CH₃



Angles par rapport au champ magnétique \vec{H}_0

$j=1 \quad k=2$

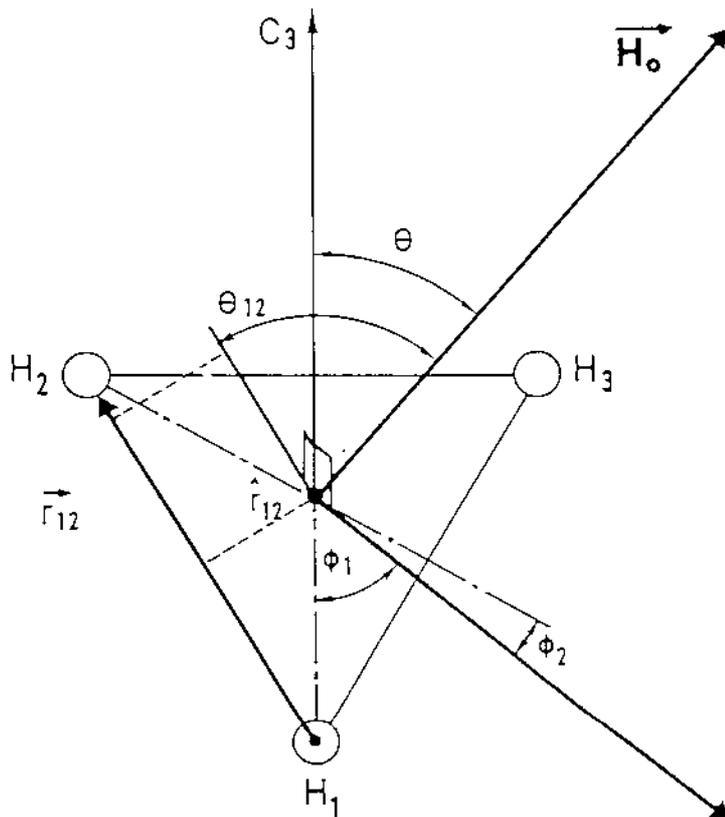


figure B-3

B-3 Résonance Magnétique Nucléaire des protons d'un groupe

CH₃ dans un cristal

L'application d'un champ magnétique \vec{H}_0 sépare les niveaux A ($I = 3/2$) et E^{+, -} ($I = 1/2$) en sous niveaux Zeeman, fonction de la valeur de la projection du moment magnétique M_z sur le champ extérieur. Le diagramme d'énergie est montré sur la fig. (B-1). L'Hamiltonien du système est :

$$\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{Dip-Dip}$$

- \mathcal{H}_0 comprend le potentiel, qui fixe la position des protons méthyles, $V_0 \cos(\vec{K}_{C_3} \cdot \vec{r})$, responsable de la séparation en états A et E .

- $\mathcal{H}_{ZE} = \hbar \gamma_r M_z H_0$ est le terme d'énergie Zeeman qui sépare les niveaux en sous niveaux magnétiques

- $\mathcal{H}_{Dip-Dip}$ représente l'énergie d'interaction dipolaire entre les 3 spins $\frac{1}{2}$ des protons.

Les états propres de spin sont représentés sur la fig. (B-4) avec les niveaux d'énergie correspondants.

Pour des champs $H_0 > 100$ Gauss le terme dipolaire, dont l'ordre de grandeur est $\hbar \gamma_p / R_{HH}^3 \approx 10$ Gauss, est toujours très petit devant \mathcal{H}_{ZE} et encore plus devant \mathcal{H}_0 . L'effet de $\mathcal{H}_{Dip-Dip}$ (structure fine), sur les niveaux d'énergie de $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ZE}$ peut être traité en perturbation à l'ordre zero

puisque $\mathcal{H}_{\text{Dip-Dip}} \ll \mathcal{H}_0$.

L'expression de l'interaction entre 2 dipôles est :

$$\frac{1}{\hbar^2} \gamma_1 \gamma_2 \left(\frac{\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2}{|\vec{r}_{12}|^3} - 3 \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{|\vec{r}_{12}|^5} \right)$$

L'expression générale de $\mathcal{H}_{\text{Dip-Dip}}$ tronquée pour le système des 3 spins est :

$$\mathcal{H}_D = D_A + D_E^a + D_E^b$$

$$D_A = \frac{1}{3}(B_{uv} + B_{vw} + B_{wu})(D_{uv} + D_{vw} + D_{wu})$$

$$D_E^a = \frac{1}{3}(B_{uv} + \epsilon^* B_{vw} + \epsilon B_{wu})(D_{uv} + \epsilon D_{vw} + \epsilon^* D_{wu}) \quad (B-1)$$

$$D_E^b = \frac{1}{3}(B_{uv} + \epsilon B_{vw} + \epsilon^* B_{wu})(D_{uv} + \epsilon^* D_{vw} + \epsilon D_{wu})$$

$$D_{jk} = \vec{I}_j \cdot \vec{I}_k - 3I_{jz}I_{kz}$$

$$B_{jk} = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2r_{jk}^3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)$$

$$\underline{\epsilon} = e^{i 2\pi/3}$$

θ_{jk} : angle entre \vec{H}_0
et le vecteur \vec{r}_{jk}
séparant les 2 spins.

(voir fig.(B-3))

Dans le cadre d'une perturbation à l'ordre 0 on ne garde que les termes diagonaux, seuls seront non nuls les éléments de matrice invariants dans les permutations cycliques, c'est le cas pour

$\langle A^{\pm 1/2} | D_A | A^{\pm 1/2} \rangle = - \langle A^{\pm 3/2} | D_A | A^{\pm 3/2} \rangle$. Si $\hbar\omega_T \gg \hbar\omega_{\text{Dip-Dip}}$, le mouvement de rotation dû à l'effet Tunnel moyenne l'effet de l'interaction dipolaire.

Dans l'expression de $\mathcal{H}_{\text{Dip-Dip}}$ (B-1) apparaissent des termes en $\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2r_{jk}^3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)$ où $|\vec{r}_{jk}|$ est la distance entre le spin j et le spin k des protons du groupe

méthyle et θ_{jk} est l'angle entre \vec{r}_{jk} et le champ appliqué \vec{H}_0 . (voir fig. (B-3)).

Pour les 3 protons dans CH_3 , $|\vec{r}_{jk}|$ est le même, $|\vec{r}_{jk}| = R_{\text{HH}}$ (triangle équilatéral). La moyenne se fera sur le terme $(3\cos^2\theta_{jk}-1)$. L'angle θ_{jk} peut être exprimé en fonction de l'angle θ et des angles Φ_j et Φ_k . Les différents angles sont représentés sur la fig. (B-3).

$$\cos \theta_{jk} = \sin \theta * \sin((\phi_j + \phi_k)/2)$$

donc

(B-2)

$$\begin{aligned} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) &= (3/2 \sin^2 \theta - 1 - 3/2 \sin^2 \theta * \cos(\phi_j + \phi_k)) \\ &= 1/2 (1 - 3 \cos^2 \theta) - 3/2 \sin^2 \theta * \cos(\phi_j + \phi_k) \end{aligned}$$

lors d'une rotation autour de l'axe C_3 seul l'angle θ est invariant, le dernier terme dans (B-2) est moyenné à zero.

Les éléments de matrice non nuls à l'ordre 0 de l'interaction dipolaire seront proportionnels à $(1 - 3\cos^2\theta)$ dans le cas d'un mouvement d'échange rapide (rotation tunnel régime basse température).

Le même raisonnement vaut à haute température dans le régime dit de rotation classique, les sauts aléatoires entre différents sites moyennent à 0 le terme $\cos(\theta_j + \theta_k)$, l'effet sur les éléments de matrice sera le même que celui de la rotation tunnel.

Utilisant les remarques précédentes nous obtenons les éléments de matrice (Clough) ;
 $\pm 3/8 \pi^2 \gamma_p^2 / R_{\text{HH}}^3 (1 - 3\cos^2\theta/2)$ et les déplacements des niveaux représentés sur la fig. (B-4).

Les transitions radio fréquence dipolaires magnétiques, obéissent aux règles de sélection sur le spin total I et

sur sa projection M_z sur le champ statique appliqué :

$$\Delta I = 0 \quad \text{et} \quad \Delta M_z = \pm 1$$

Les transitions permises sont représentés sur la fig. (3-4).

Dans le cas où l'interaction dipolaire est moyennée par le mouvement, il ne reste que 3 raies, une raie centrale à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$ et deux raies satellites symétriques par rapport à la raie centrale aux fréquences :

$$\omega \pm \omega_{Dip}$$

$$\hbar \omega_{Dip} = \frac{3}{4} \hbar^2 \left(\frac{\gamma_p^2}{R_{HH}^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \Theta) \quad (B-3)$$

L'intensité relative de chacune des raies est facile à calculer, les éléments de matrice de transition R.F. ne font intervenir que les composantes perpendiculaires de l'aimantation :

$$M_x = \hbar \gamma_p I_x \quad \text{et} \quad M_y = \hbar \gamma_p I_y$$

celles-ci peuvent être exprimées en fonction des opérateurs de création et d'annihilation :

$$I_+ \quad \text{et} \quad I_- \quad \text{ou une combinaison linéaire}$$

$$I_+^c = \alpha I_+ + \beta I_-$$

Tous ces opérateurs sont combinaisons linéaires des opérateurs relatifs à chacun des 3 spins :

$$I_+^c = \lambda_{1+}^c + \lambda_{2+}^c + \lambda_{3+}^c$$

$$\lambda_{1+}^c = \alpha \lambda_{1+} + \beta \lambda_{1-}$$

en explicitant les états décrits sur la fig. (B-4) les intensités sont :

$$\text{raie satellite } |\langle A_{\pm 3/2} | I_{+}^c | A_{\pm 1/2} \rangle|^2 = (1+1+1)^2 (1/\sqrt{3})^2 = 3$$

$$\text{raie centrale } |\langle A_{\pm 1/2} | I_{+}^c | A_{\pm 1/2} \rangle|^2 = (1/\sqrt{3})^2 (2+2+2) (1/\sqrt{3})^2 = 4 \quad (\text{B-4})$$

$$\text{raie centrale } |\langle E_{\pm 1/2}^{+-} | I_{+}^c | E_{\pm 1/2}^{+-} \rangle|^2 = (1/\sqrt{3})^2 (\xi^{+} + \xi^{-} + \xi^{+} + \xi^{-} + \xi^{+} + \xi^{-})^2 (1/\sqrt{3})^2 = 1$$

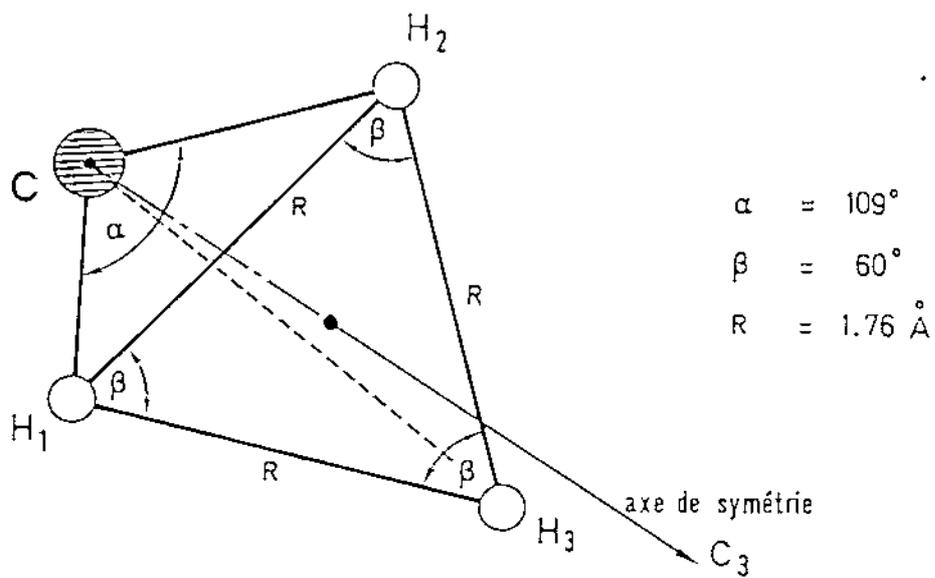
$\xi = 2 \cdot 2^{1/2}$

$$\text{donc } \frac{\text{Intensité raie centrale}}{\text{Intensité raie satellite}} = \frac{4+2 \cdot 1}{3} = 2 \quad (\text{B-5})$$

Les pics de résonance et leur intensité sont montrés sur la fig. (B-4).

Ces rapports d'intensité et les déplacements des raies satellites $\pm \omega_{0ip}$ en fonction de l'angle θ du champ \vec{H}_0 avec les axes C_3 des CH_3 , sont en accord avec les expériences présentées dans cette thèse.

GRUPE METHYLE CH₃



Angles par rapport au champ magnétique \vec{H}_0

$j=1 \quad k=2$

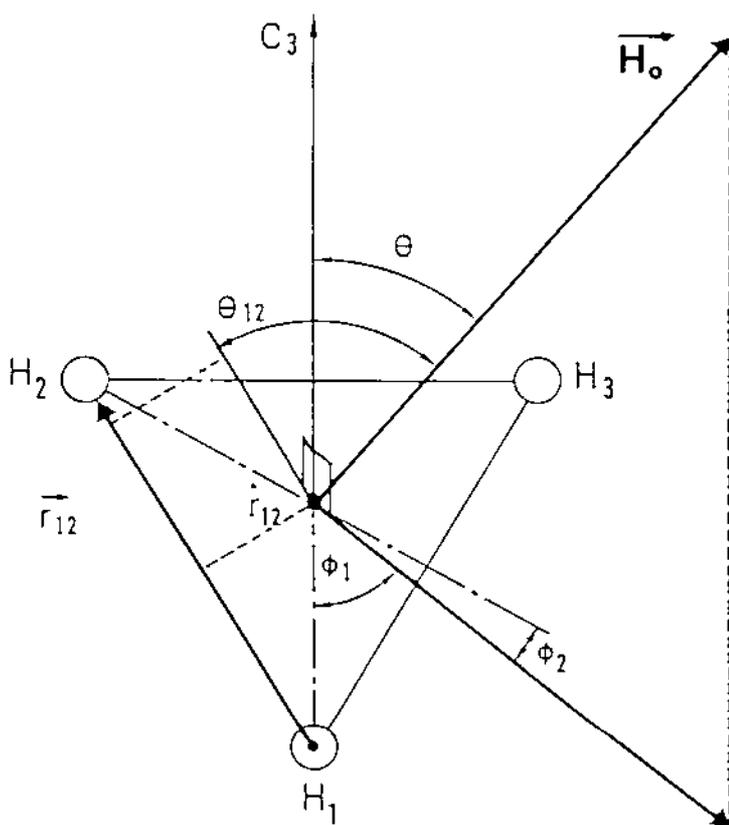
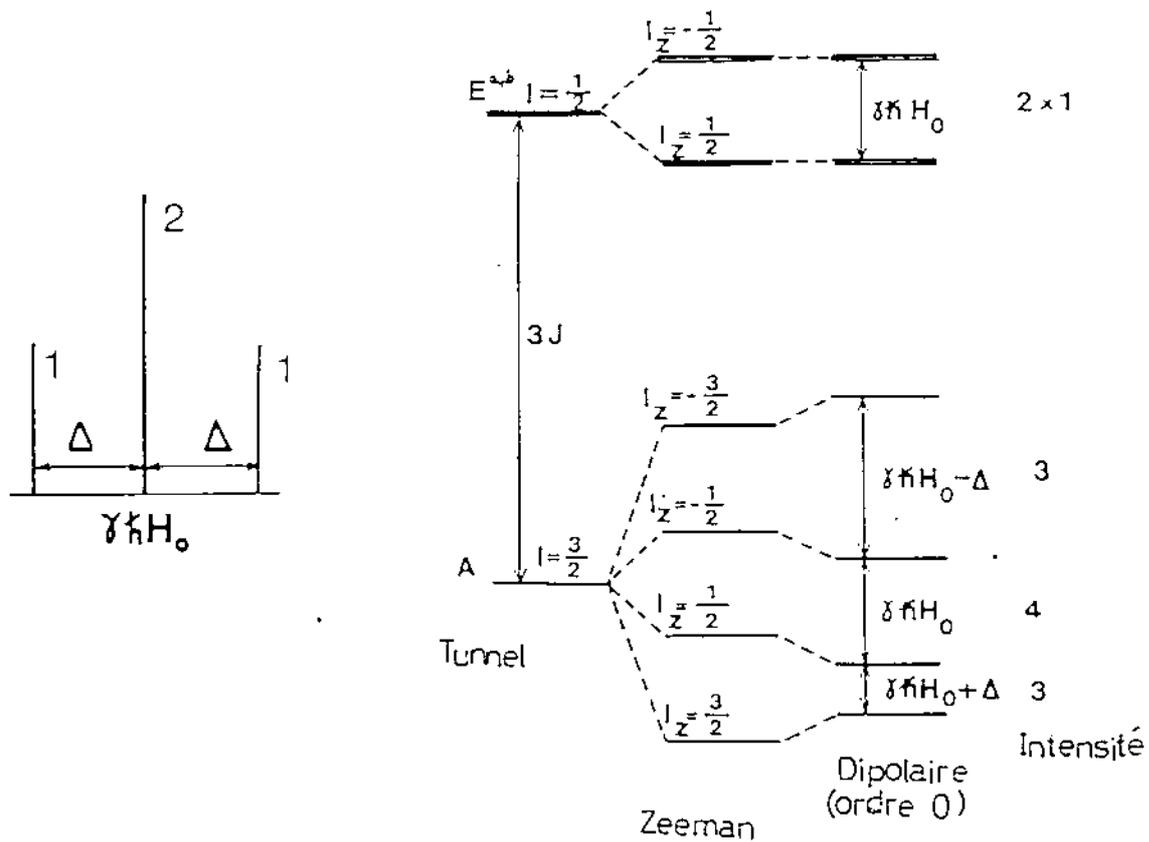


figure B-3

Transitions R.M.N. d'un CH_3 lorsque l'énergie d'échange Tunnel est très supérieure à l'interaction dipolaire



Etats propres de SPIN

$$A_{3/2} = |\alpha \alpha \alpha\rangle$$

$$A_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha \alpha \beta\rangle + |\alpha \beta \alpha\rangle + |\beta \alpha \alpha\rangle)$$

$$E_{1/2}^a = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha \alpha \beta\rangle + e^{i2\pi/3} |\alpha \beta \alpha\rangle + e^{-i2\pi/3} |\beta \alpha \alpha\rangle)$$

$$E_{1/2}^b = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\alpha \alpha \beta\rangle + e^{-i2\pi/3} |\alpha \beta \alpha\rangle + e^{i2\pi/3} |\beta \alpha \alpha\rangle)$$

$$|\alpha\rangle \Leftrightarrow |i_z = +1/2\rangle \quad |\beta\rangle \Leftrightarrow |i_z = -1/2\rangle$$

figure B-4

B-4 Précisions expérimentales

Les spectres des fig. (S-1) et (S-3) présentent les dérivées des raies d'absorption R. M. N. des protons appartenant aux groupes méthyles dans l'état métallique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ relaxée à $T = 1.2 \text{ K}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à $T = 77 \text{ K}$. Ils comportent une raie centrale (intensité 1) et 4 raies satellites symétriques (intensité 1/4). Le déplacement de ces dernières par rapport à la raie centrale est fonction de l'angle du champ appliqué H_0 avec l'axe de symétrie C_2 des groupes méthyles CH_3 . La présence de 4 raies satellites indique l'existence de deux types de groupes méthyles non équivalents dans notre configuration expérimentale où le champ magnétique H_0 tourne dans le plan des molécules.

L'observation de ces spectres est réalisée dans les conditions de signal sur bruit maximum compte tenu de la dimension assez petite des cristaux conducteurs organiques.

Nous sommes très proches de la saturation des raies puisque les temps de relaxation T_1 sont assez longs (10 sec - 1 min) en comparaison avec le cas des métaux classiques (1 sec pour A_1 à 1 K).

Les temps de balayage du champ ont été :

- 2,5 min/100 Gauss (constante de temps d'intégration $Z = 300 \text{ m sec}$) pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à $T = 1.2 \text{ K}$ et $H_0 = 4.4 \text{ K Gauss}$

- (0,5 min/250 Gauss) x 25 passages ($Z = 100 \text{ m sec}$) pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à $T = 77 \text{ K}$ et $H_0 = 9.4 \text{ K Gauss}$, en utilisant un moyennneur multicanaux .

Nous avons enregistré les spectres pour une température et un champ fixé, en faisant varier la direction du champ magnétique dans un plan perpendiculaire à l'axe d'empilement des molécules (axe \vec{a}) ce dernier correspond au grand côté des monocristaux (voir fig. (A-6)).

L'amplitude de modulation du champ H_0 ne dépasse jamais 0,1 Gauss, valeur qui est inférieure à la largeur de raie qui est de l'ordre de 3 Gauss. Une discussion de la largeur de raie pour les différents CH_3 , en fonction de l'angle du champ magnétique est présentée à la fin de ce chapitre.

Note

Dans les phases métalliques des sels (TMTSF) X le temps de relaxation T_1 obéit à la loi de Korringa $(T_1 T)^{-1} = k_{1H} S_1$ [16-B] où $k_{1H} = -\Delta\pi/3 |\psi_{kf}(0)|^2 \chi_S$ est le déplacement de Knight usuel dans les métaux et $S_1 > 1$ est un terme dû aux corrélations entre les noyaux et le gaz d'électrons 1D au niveau de Fermi, puisque le mouvement des électrons est quasi unidimensionnel dans les conducteurs organiques (TMTSF)₂X ou (TMTTF)₂X.

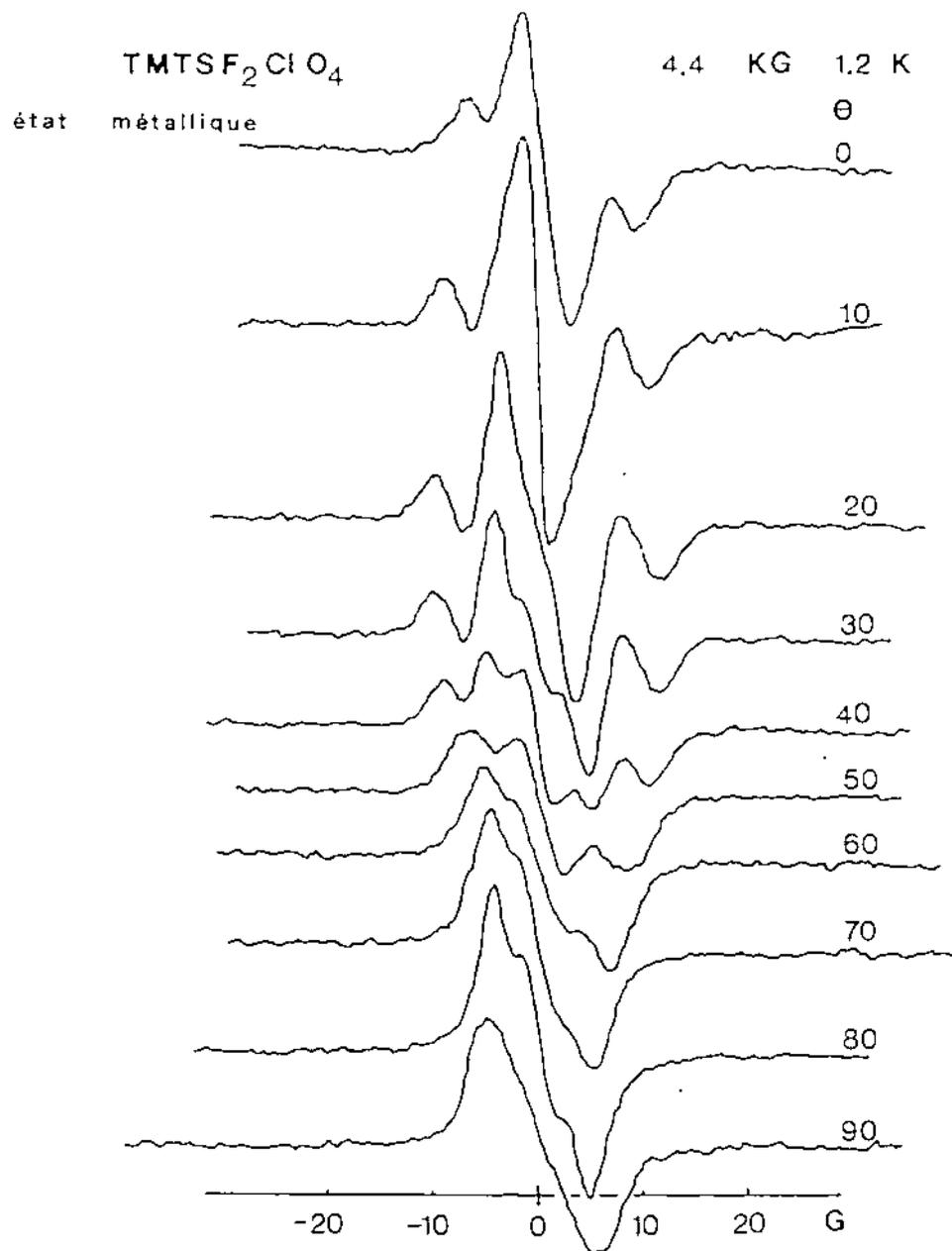


figure S-1

B-5 Spectres expérimentaux de R. M. N. dans
 $(\text{TMTSF})_2\text{CfO}_4$ /état relaxé (T = 1.2 K) dans l'état
métallique

Les dérivées des spectres d'absorption de $(\text{TMTSF})_2\text{CfO}_4$ (état relaxé) à T = 1.2 K sont présentés sur la fig. (S-1), en fonction de l'angle entre l'axe \vec{X} de la molécule et le champ magnétique, ce dernier tourne dans un plan \perp à l'axe \vec{a} (voir fig. (B-5)), ce plan coïncide approximativement (écart maximum 2') avec les plans des molécules. On reconnaît une raie centrale et quatre raies satellites symétriques deux à deux. (par exemple : cinq raies résolues à un angle de 40° par rapport au grand axe de la molécule X). Les 4 CH_3 de la molécule (voir fig. (B-5)) TMTSF sont symétriques deux à deux vis à vis des deux axes X et Y de la molécule. La symétrie se retrouve dans les spectres puisque le champ H_0 tourne dans le plan de la molécule.

Les déplacements des 4 raies satellites obéissent à la loi $3/4 \frac{3}{4} \gamma / R_{\text{HH}} (1 - 3\cos^2(\Theta - \theta_i))$ (voir paragraphe précédent).

- Θ : angle entre \vec{H}_0 et le grand axe \vec{X} de la molécule
 - θ_i : angles entre l'axe C_3 des méthyles et l'axe \vec{X} , leurs valeurs sont montrées sur la fig. (B-5) et ont été déduits à partir d'une carte de densité électronique d'une molécule TMTSF [11-B] dans $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$.

Les angles θ_i peuvent varier de quelques degrés d'un composé à l'autre, en fonction surtout de la taille et de la forme du contre ion X^+ . La fig.(B-6) montre les environnements et la proximité des contre ions pour tous les groupes CH_3 ainsi que les différences entre

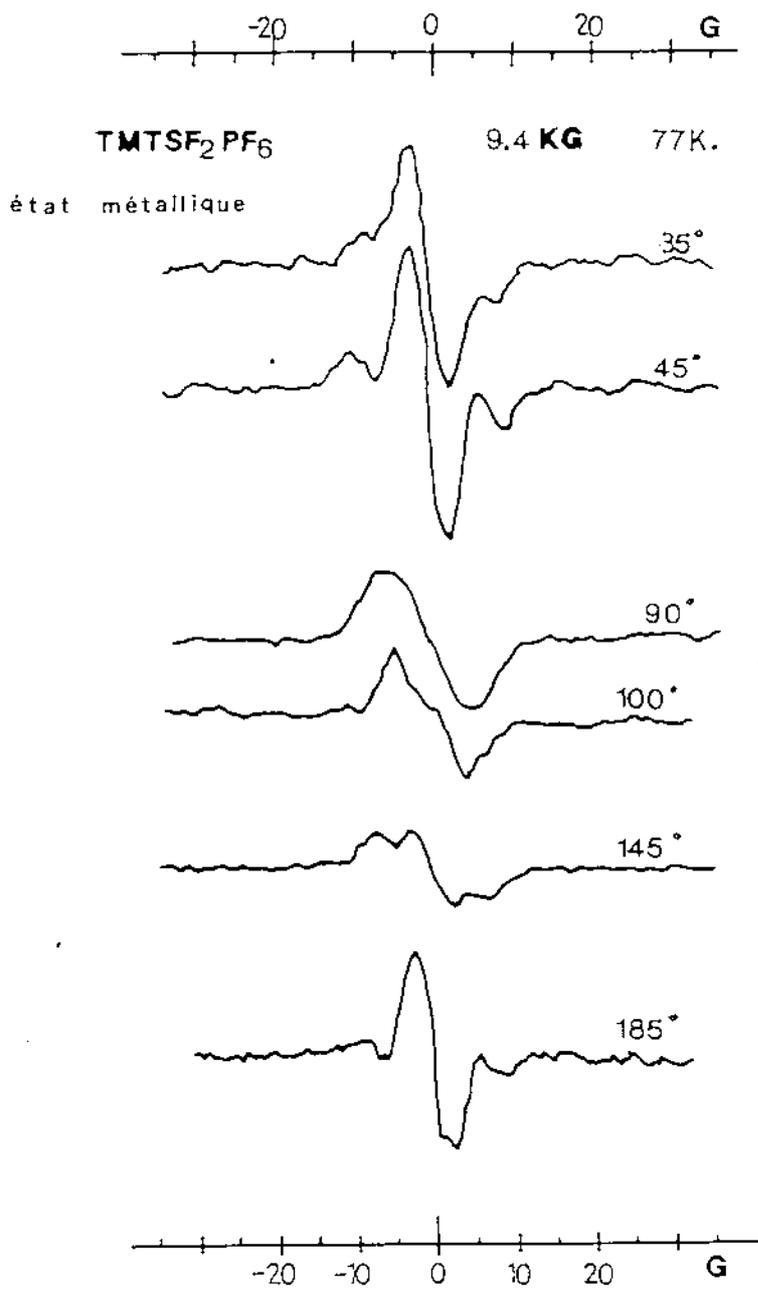


figure S-3

$(\text{TMTSP})_2\text{A}_5\text{F}_6$ et $(\text{TMTSP})_2\text{C}_2\text{O}_4$ [14-B]. En première approximation (à 2° près), pour tous les composés, les angles θ_i ont deux valeurs par rapport à l'axe \vec{X} : $\pm 35^\circ$, dans ce cas on retrouve 4 raies satellites symétriques deux à deux, dont le déplacement est :

$$\pm \frac{3}{4} \frac{h\gamma}{R_{\text{HH}}^3} \left(1 - 3 \cos^2 (\Theta \pm 35^\circ) \right) \quad (\text{B-6})$$

(voir fig. (B-7)), la variation du déplacement peut être observée à l'oeil en regardant, les spectres de la fig. (S-1) en incidence rasante.

Le déplacement maximal des raies satellites (voir fig. (B-7)) pour $\Theta = 35^\circ$ donne d'après la formule (B-6) le rayon R_{HH} , distance entre protons plus proches voisins, nous trouvons $d_{\text{max}} = 7,8$ Gauss qui correspond à $R_{\text{HH}} = 1,76 \text{ \AA}$. La précision sur cette valeur nous donne deux chiffres significatifs. En effet la variation en puissance de 3 des déplacements en fonction de R_{HH} est très rapide. $R_{\text{HH}} = 1,76 \text{ \AA}$ est en accord avec des estimations de R_{HH} obtenues par des affinements de cartes de densité électronique [11-B] ou par des calculs d'énergie de cohésion [12-B].

Pour extraire les quantités comme la largeur de chacune des raies, la forme les décrivant, le déplacement précis des raies satellites et les rapports d'intensité, les spectres expérimentaux ont été ajustés (avec M. Roger) par des fonctions paramétrés (gaussiennes) en utilisant des programmes d'approximation par la méthode des moindres carrés. Le résultat final sans aucun paramètre ajustable, sera montré par la suite.

Notre première préoccupation était de vérifier la loi des déplacements (B-6) en fonction de l'angle de H_0 . En un premier temps des raies gaussiennes (choix logique dans un cristal) de largeurs égales ont été superposées, elles comprenaient une raie centrale (intensité 4) et 4 raies

satellites (intensité 1). L'accord avec l'expérience était bon en ce qui concernait les déplacements des raies, mais loin d'être satisfaisant pour les largeurs des différentes raies, l'hypothèse des raies de largeur égale était à écarter.

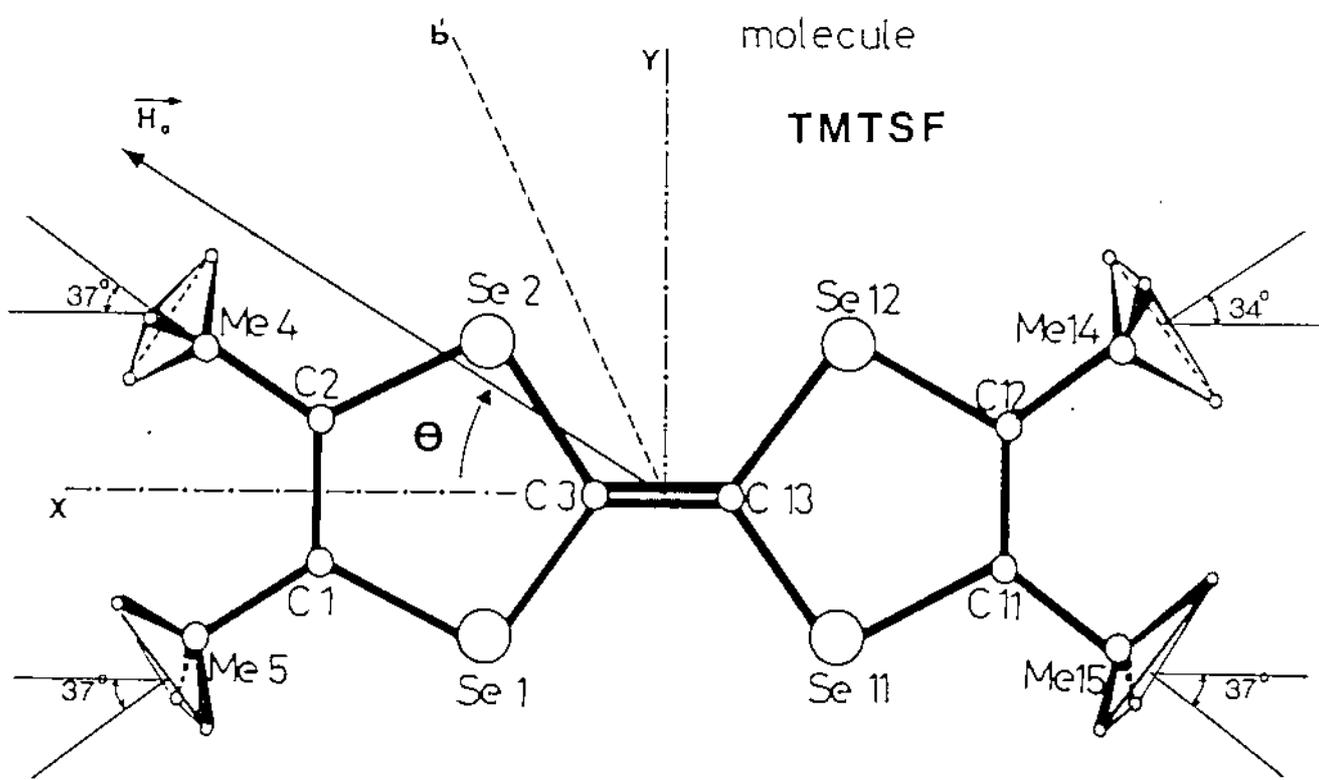
Nous avons changé légèrement les angles par rapport à $\theta_i = \pm 35^\circ$ avec des valeurs plus raisonnables (différences max $\simeq 2^\circ$) estimées d'après des positions d'hydrogènes calculées [12-B] (voir fig. (B-5)). L'accord était un peu meilleur surtout à l'angle $\Theta = 90^\circ$ puisque la raie globale n'est pas confondue en une raie unique. En prenant $\theta_i = \pm 35^\circ$ la raie serait confondue en une raie unique; en effet $90^\circ \pm 35^\circ$ correspond à l'angle magique $((1 - 3\cos^2\theta) = 0)$ pour les 4 raies.

Chaque raie peut être ajustée en changeant pour chaque angle les paramètres qui sont la largeur de chacune des raies, l'intensité et les déplacements des raies satellites.

Avant d'entreprendre l'ajustement global des raies par la méthode des moindres carrés toutes les raies ont été normalisées par rapport à leur intégrale double (premier moment de la raie d'absorption non dérivée), par intégration numérique.

Les raies ont été renormalisées pour avoir une parfaite symétrie entre les parties droites et gauche des raies dérivées. Sur la fig. (S-1), nous remarquons que les raies ne sont pas parfaitement symétriques. Dans un enregistrement, lors d'un passage, la seconde moitié de la raie est toujours un peu plus petite que la première moitié observée. Lorsque le sens de balayage du champ est inversé la hiérarchie des deux parties est inversé. Ce fait est expliqué par une saturation partielle du signal au cours du passage sur la raie. Succinctement, la vitesse de transfert de l'énergie du système de spins vers le réseau est limitée

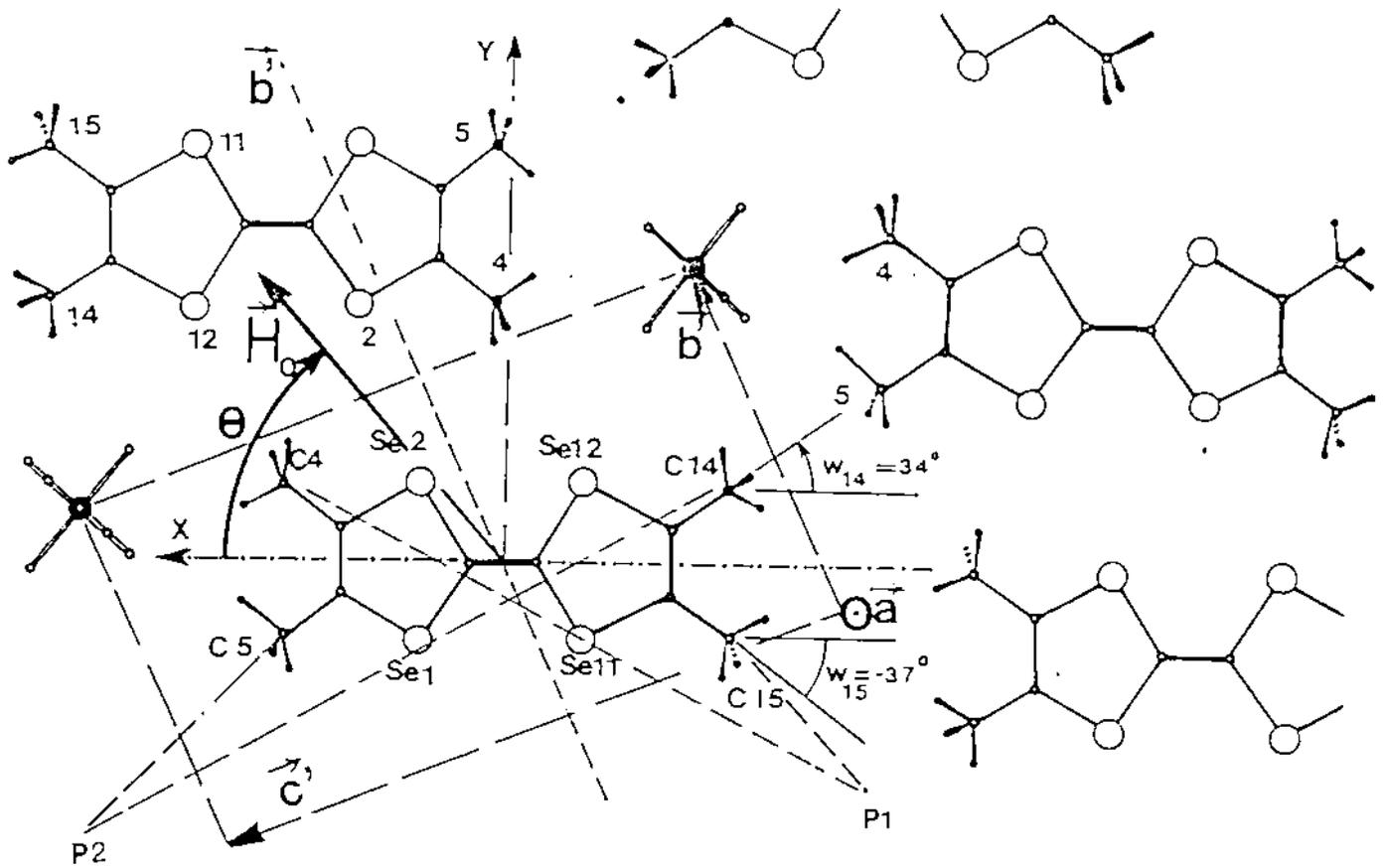
par le temps de relaxation T_1 . Ainsi si le champ radio fréquence trop intense apporte une trop grande quantité d'énergie, le système de spin s'échauffe et l'intensité du signal décroît. Cette saturation de 10% à 20% été accepté de façon à avoir un rapport signal sur bruit optimal.



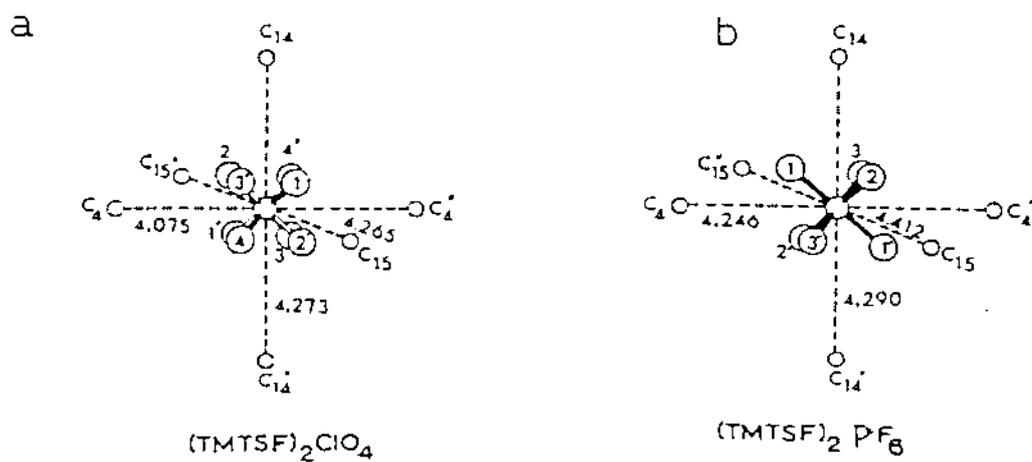
H_0 : champ magnétique appliqué

θ : angle entre H_0 et l'axe long de la molecule X

figure B-5

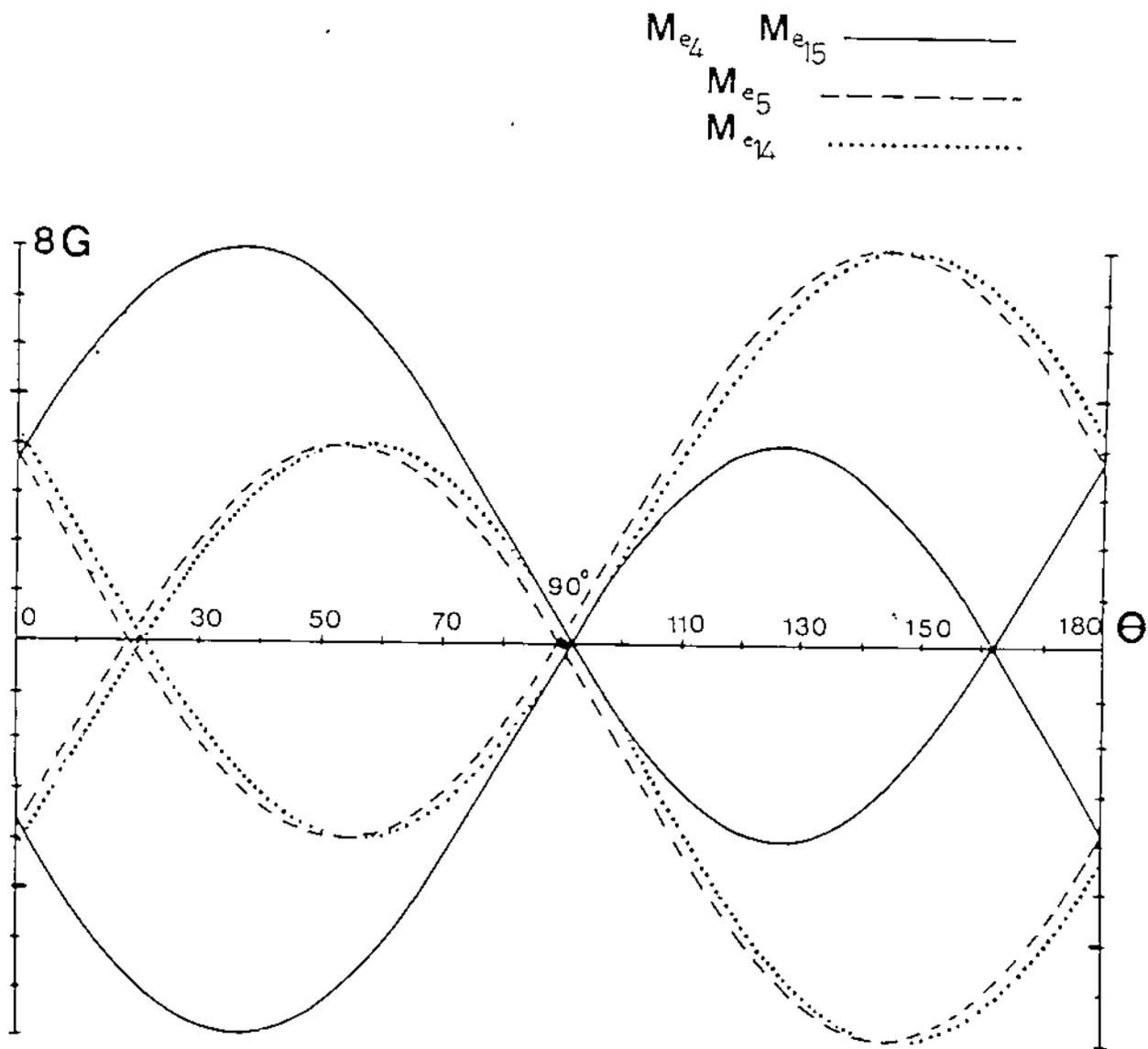


Structure de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dans le plan $(\vec{b} \vec{c}) \perp$ a l'axe \vec{a}



Disposition des 6 plus proches voisins CH_3 autour des contreions ClO_4 (a) et PF_6 (b).

figure B-6



Deplacements des raies satellites en fonction de l'angle θ entre H_0 et l'axe X.

figure B-7

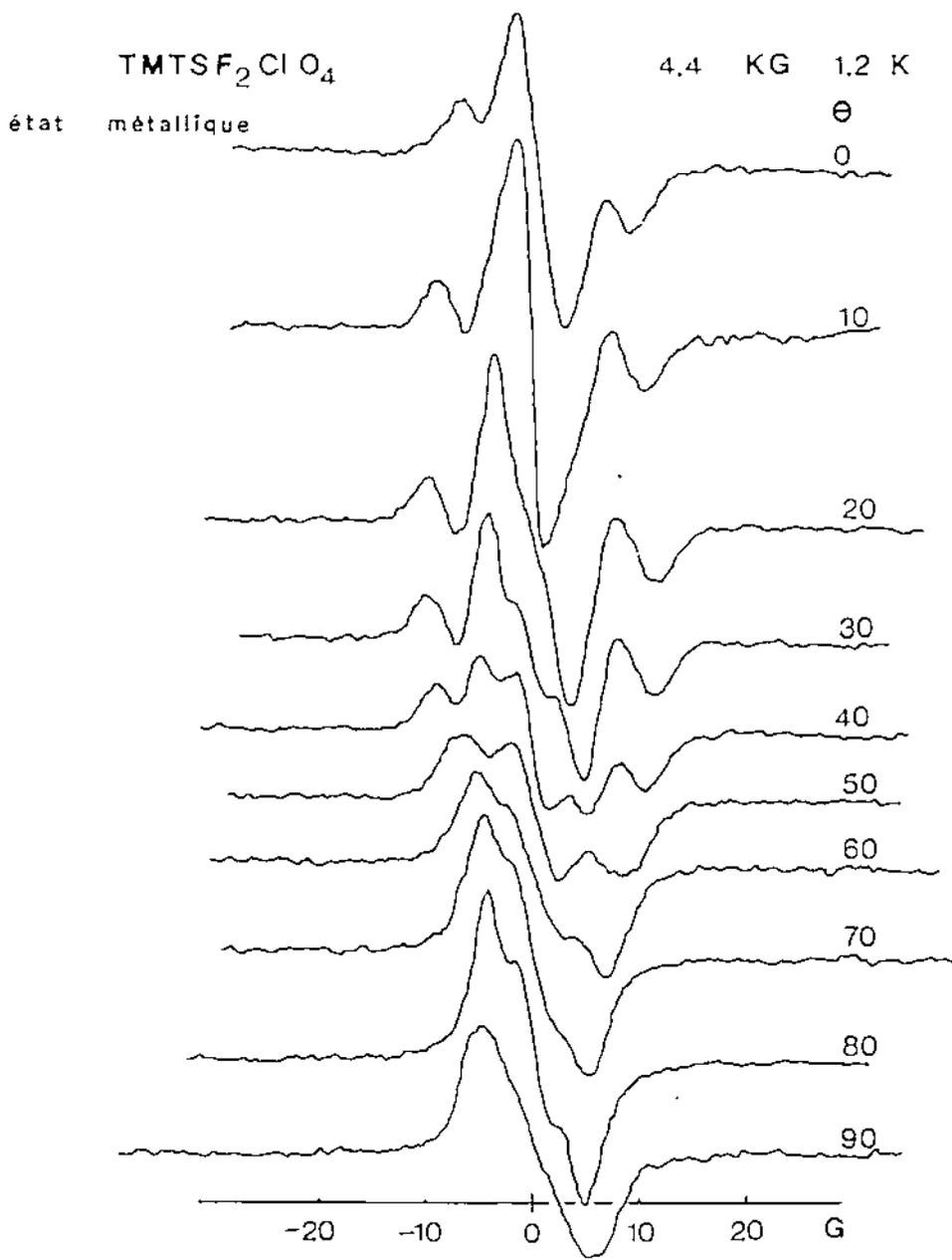


figure S-1

B-6 Analyse numérique des raies

Chaque groupe CH_3 du cristal possède une structure composée d'une raie centrale et 2 raies satellites.

A cause de la symétrie de la molécule et de la géométrie de notre expérience seuls 2 CH_3 sont inéquivalents en première approximation en ce qui concerne les déplacements des raies (voir § précédents). Une bonne et simple approximation consiste à ne prendre que 3 largeurs différentes, pour les 2 CH_3 inéquivalents ; par symétrie les raies centrales ont même largeurs par contre les raies satellites provenant de 2 transitions non équivalentes ont 2 largeurs distinctes .

Les données expérimentales ne sont pas infiniment précises pour permettre l'ajustement par moindres carrés avec plus de paramètres .

Pour l'ajustement de la raie centrale globale, nous prenons une fonction gaussienne unique de largeur Q_c , et pour les raies satellites appartenant aux paires de groupes méthyle $P_1\{M_{e_4}, M_{e_{15}}\}$ et $P_2\{M_{e_{15}}, M_{e_{1+}}\}$, deux gaussiennes de largeur respectivement Q_1 et Q_2 .

Pour un CH_3 (paire P_1 ou P_2) la raie est représentée par la fonction

$$G_i = 2g(x, Q_c) + g(x-\Delta, Q_1) + g(x+\Delta, Q_1)$$

Les raies dérivées expérimentales ont été normalisées par rapport à leur premier moment ; ainsi G_i ne compte plus de paramètre ajustable pour l'intensité. Les $\Delta_i = \Delta_0(1 - 3\cos^2(\Theta - \theta_i))$ correspondent aux déplacements des raies satellites, Δ_0 est un paramètre ajustable. Pour chaque orientation du champ \vec{H}_0 , les largeurs Q_c, Q_1, Q_2 sont ajustées pour donner le plus petit écart quadratique moyen par rapport aux spectres expérimentaux (voir fig.(S-2)). Le meilleur ajustement global est obtenu pour $\Delta_0 = 3.9 \pm 0.1$ gauss, donnant, d'après la formule (B-6) au

§ (B-6), $R_{HH} = 1.76 \pm 0.02 \text{ \AA}$ en bon accord avec les coordonnées des positions des Hydrogènes calculées par Metzger [12-B].

La variation des largeurs Q_c , Q_1 , Q_2 en fonction de l'orientation du champ n'est pas évidente et ne peut pas être déduite par simple observation des spectres. Les points $Q_c(\Theta)$, $Q_1(\Theta)$ et $Q_2(\Theta)$ obtenus par moindres carrés, sont montrés sur la fig.(B-9) par les croix, ils ne sont pas symétriques par rapport aux axes de la molécule ($\Theta = 0^\circ$ et $\Theta = 90^\circ$).

----- Largeurs à partir du
 II moment calculé (fig(B-8))
 moyennant sur les 2 CH₃ de
 la même paire (P₁ ou P₂)

+ + Largeurs à partir des ajustements
 individuels des raies expérimentales
 ——— Ajustement des points + par un
 développement en cos θ à l'ordre 4

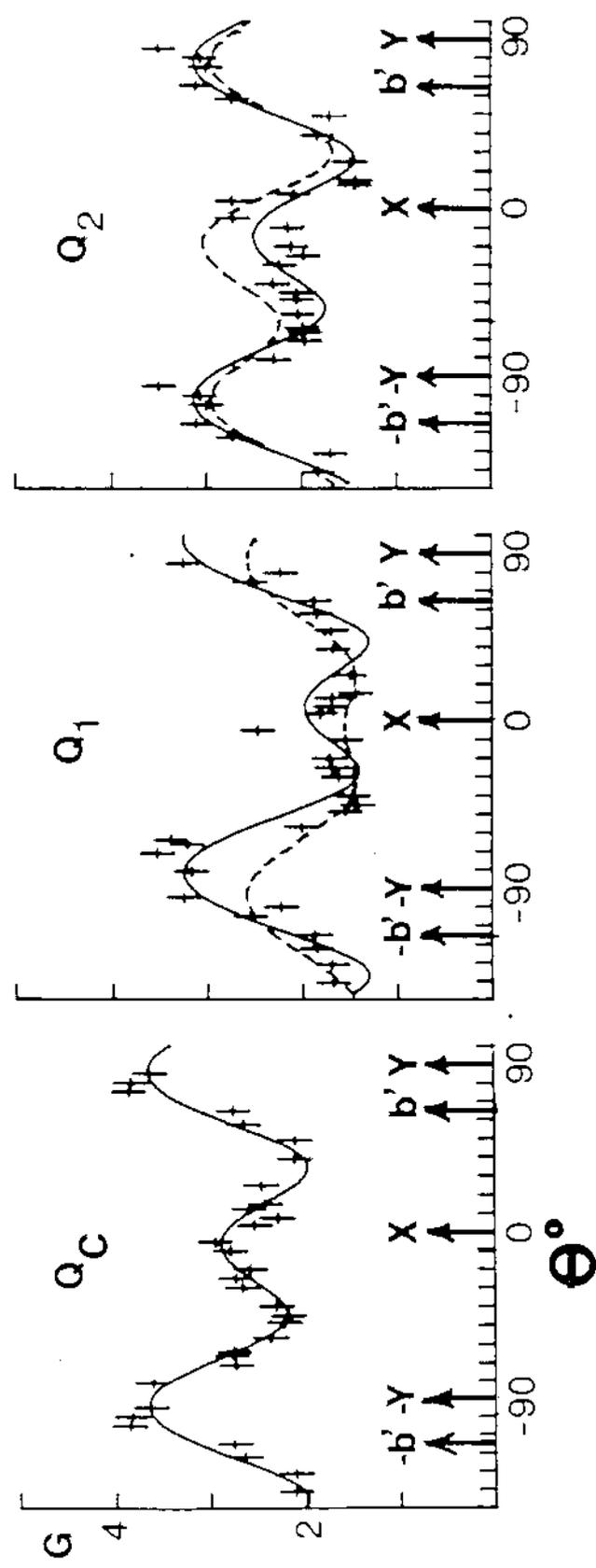


figure B-9

— raies expérimentales normalisées
- - - - raies ajustées

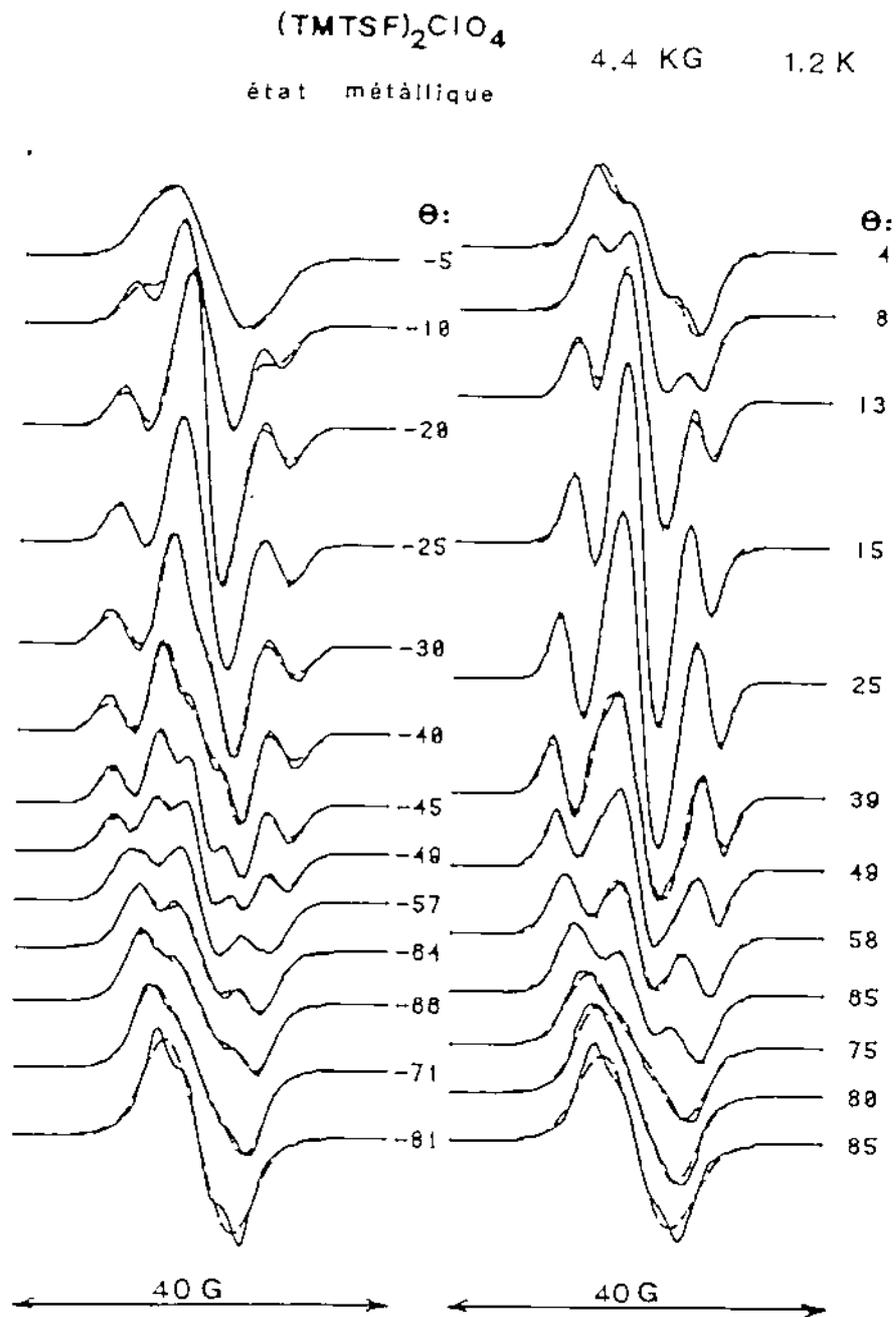


figure S-2

B-7 Largeur des raies et comparaison avec un calcul de second moment M_2 dans $(TMTSF)_2ClO_4$

Une estimation des largeurs des raies en fonction de l'orientation du champ magnétique peut être faite en calculant le second moment M_2 de la resonance des CH_3 . En effet les raies ont été ajustées, avec un bon accord, par des fonctions gaussiennes et dans ce cas la largeur de raie est $\Delta = \sqrt{M_2}$. Dans un cristal où les noyaux sont immobiles et où l'élargissement des raies est dû à l'interaction dipolaire statique entre spins voisins, M_2 peut être calculé par la formule de Van Vleck [6-B]. Dans le cas où les spins voisins sont du même type, le second moment du noyau i est :

$$M_{2i} = \frac{3}{4} (\hbar \gamma_p^2) I(I+1) \sum_k \frac{(1-3\cos^2\theta_{ik})^2}{|r_{ik}|^6} \quad (B-7)$$

\vec{r}_{ik} : est le vecteur joignant le noyau i au noyau k
 θ_{ik} : est l'angle entre \vec{r}_{ik} et le champ appliqué \vec{H}_0

Le groupe CH_3 est considéré comme un spin unique, placé au centre du triangle équilatéral formé par les 3 protons, en effet les fonctions d'onde de chacun des Hydrogènes dans un groupe méthyle CH_3 , tournant par effet Tunnel sont fortement délocalisées.

Le spin nucléaire total I prend les valeurs $3/2$ (état A) et $1/2$ (états E). La relation (B-7) montre que $I = 3/2$ donne la contribution dominante. La somme converge rapidement (variation en r^{-6}). La variation de $\sqrt{M_2}$ en fonction de Θ (angle entre \vec{H}_0 et le grand axe \vec{X} de la molécule), pour une somme sur les premières mailles voisines, est montrée sur la fig.(B-8), le calcul a été

fait pour chacun des 4 CH₃ nonequivalents.

Les CH₃ appartenant à la paire P₂ {M_{e5}, M_{e14}} possèdent globalement un second moment K₂ plus grand que ceux de la paire P₁ {M_{e4}, M_{e15}}. En effet ceux du type P₂ ont plus de proches voisins que ceux du type P₁. (voir fig. (B-6)).

La moyenne du second moment des 2 CH₃ appartenant à la même paire (P₁ ou P₂) a été utilisée pour comparer aux ajustements des largeurs expérimentales où 2 CH₃ appartenant à une même paire sont supposés être équivalents.

La variation des largeurs expérimentales (obtenues à chaque angle d'après les ajustements de chaque raie) est approché par une fonction, racine carrée d'un développement de Fourier en 2θ à l'ordre 2

$$Q_i = (A_i + B_i \cos(2\theta + \varphi_i) + C_i \cos(4\theta + \varphi'_i))^{1/2}$$

$i \in P_1 \text{ ou } P_2$

Le choix est logique puisque la formule de Van Vleck, est une fonction harmonique de cos(θ) à la puissance 4 et peut se mettre sous forme d'un tel développement.

La structure des spectres permet de distinguer les 2 groupes CH₃ inéquivalents grâce aux déplacements différents des raies satellites. Les largeurs Q₁ et Q₂ des raies satellites appartenant aux CH₃ inéquivalents sont montrées sur la fig. (B-9). L'accord est assez bon, les deux courbes, expérimentales et théoriques, ont la même allure et un accord global semi-quantitatif est obtenu. Les largeurs maximales se trouvent pour Q₁ et Q₂ près de l'angle θ = 90° c'est-à-dire là où toutes les raies sont presque confondues, un deuxième maximum se trouve autour de 0° là où les raies satellites sont confondues. Bien que les maximas soient situés aux voisinages des axes X et Y de la molécule, aucune symétrie par rapport à ces axes n'est

observée, comme c'était le cas dans le déplacement des raies satellites. En effet les interactions avec les molécules voisines sont responsables de la largeur des raies, il s'agit donc d'un effet du réseau. La symétrie du réseau (axes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) est différente de la symétrie de la molécule (axes X, Y).

L'accord entre le calcul de M_2 et l'ajustement des largeurs expérimentales n'est pas parfait, surtout dans les régions de Θ où les raies sont séparées. La formule de Van Vleck (B-7) est valable dans le cas de spins identiques, c'est-à-dire pour ceux qui résonent à la même fréquence de Larmor. Le cas des 2 raies dérivées satellites complètement séparées correspond à deux types de groupes méthyles qui n'ont pas la même fréquence de résonance. La formule de Van Vleck pour des spins différents a la même allure que (B-7) mais le facteur numérique est plus petit [6-8], par exemple pour la paire P_1 :

$$M_{2_{i \in P_1}} = \frac{1}{3} \gamma_{rP_1}^2 \gamma_{rP_2}^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_{k \in P_2} \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_{ik})^2}{|\pi_{ik}|^6}$$

Le rapport des facteurs numériques est pour le deuxième moment :

$$\frac{M_2 \text{ spins identiques}}{M_2 \text{ spins différents}} = \frac{3/4}{1/3} = \frac{9}{4}$$

et donc pour les largeurs $\sqrt{9/4} = 3/2$. Un méthyle de type P_1

a en gros autant de voisins de type P_1 que de type P_2 , il en va de même pour un méthyle de type P_2 . Dans les régions où les raies sont séparées (fréquences de résonance différentes) la diminution de M_2 par rapport au cas des spins identiques est donnée par la formule déduite des arguments précédents :

$$\frac{2 * (3/4) \text{ identique}}{(3/4) \text{ identique} + (1/3) \text{ different}} = \frac{18}{13} = 1.38$$

et pour les largeurs $\sqrt{18/13} = 1,174$ c'est-à-dire 85 % de la valeur pour les spins identiques. La valeur sera toujours supérieure à 85 % puisque les raies ne sont jamais vraiment séparées. En effet une séparation nette n'est jamais visible dans les raies intégrées. Seules les raies dérivées permettent de voir les raies séparées

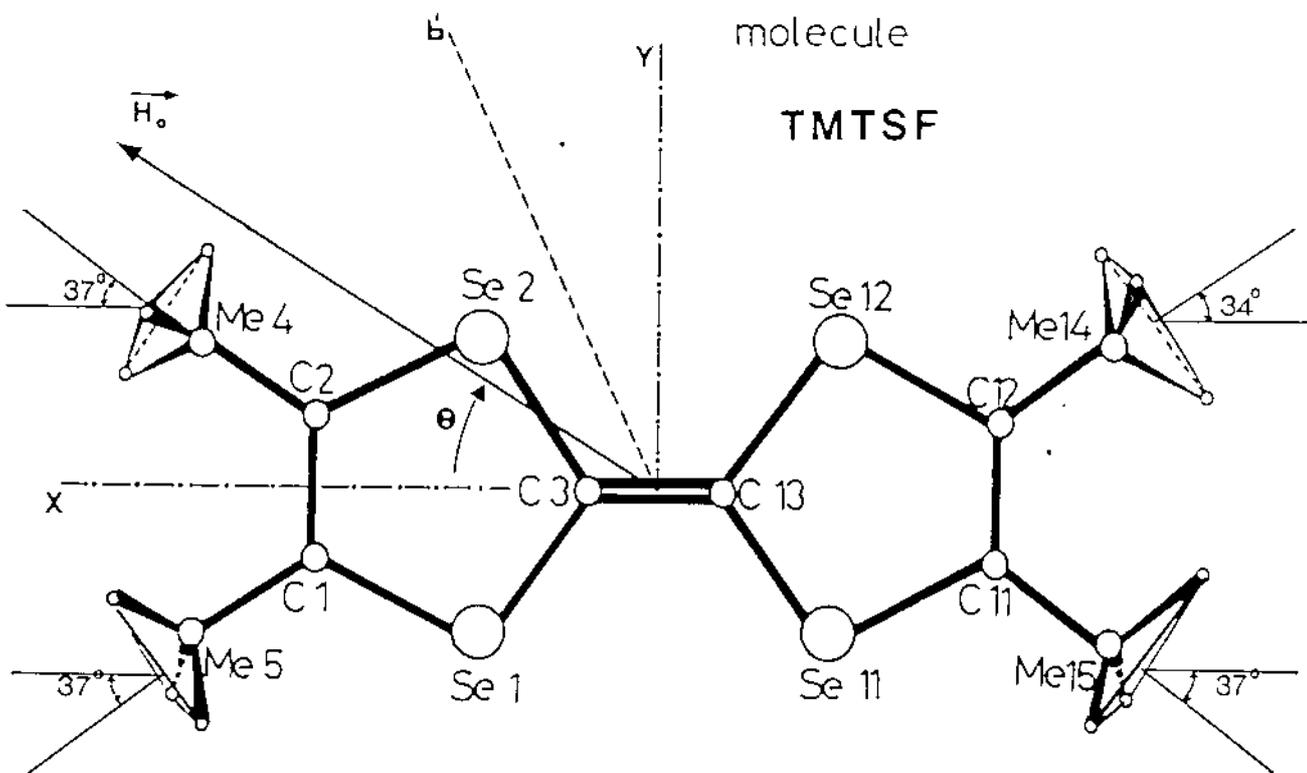
Un autre facteur peut contribuer à l'élargissement des raies dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, notamment le couplage dipolaire magnétique avec le noyau ^{35}Cl ($I = 3/2$, $\gamma_{\text{Cl}^{35}} = 4.172 \text{ MHz Tesla}$), chaque CH_3 a au minimum un noyau Cl^{35} voisin à une distance de l'ordre de 4.2 Å (voir fig. (B-6)) du même ordre de grandeur que les distances entre CH_3 proches voisins. La contribution au second moment est :

$$\Delta M_2 (\text{Cl}^{35}) = \frac{1}{3} \gamma_{\text{Cl}^{35}}^2 \gamma_p^2 \hbar^2 (3/2 (3/2 + 1)) \frac{(1 - 3 \cos^2(\theta_{\text{Cl}^{35}}))}{(4.2 \text{ \AA})^6}$$

avec

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_{\text{Cl}^{35}}} \approx 10$$

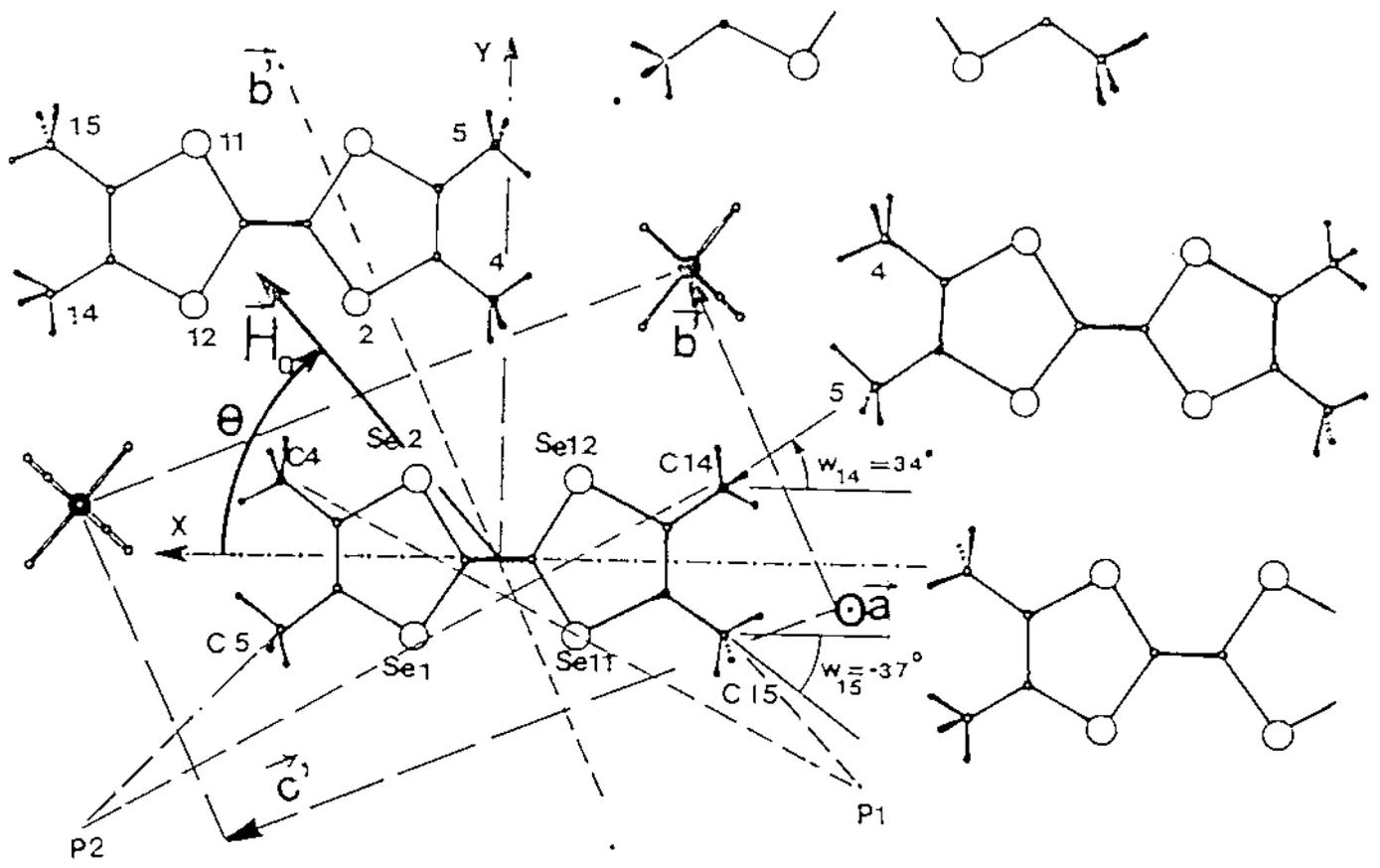
La contribution du ^{35}Cl à la largeur de raie est à peu près 10 fois inférieure à celle d'un seul CH_3 proche voisin. En tenant compte que chaque CH_3 a à peu près 6 proches voisins CH_3 et que certains sont à une distance inférieure à 4.2 Å, la contribution du noyau ^{35}Cl à la largeur de raie peut être négligée.



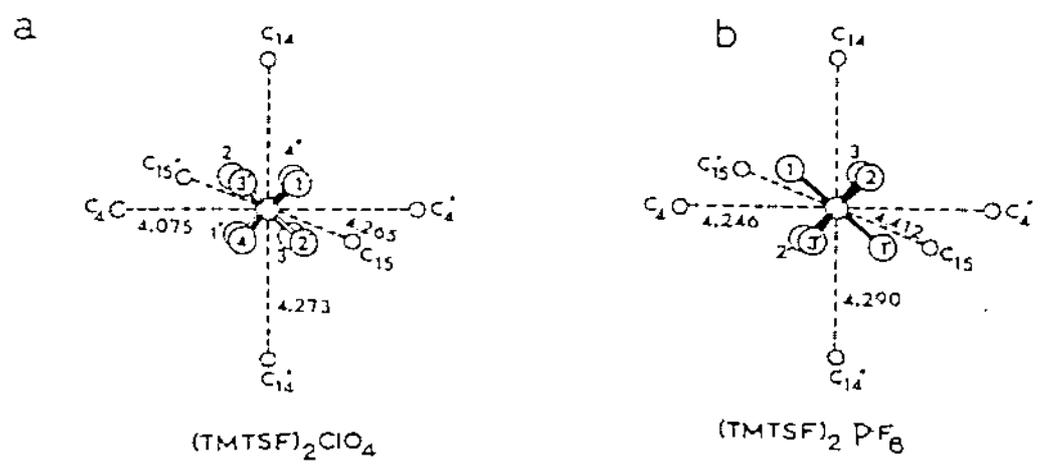
H_0 : champ magnétique appliqué

θ : angle entre H_0 et l'axe long de la molecule X

figure B-5



Structure de $(TMTSF)_2PF_6$ dans le plan $(\bar{b} \bar{c}) \perp$ à l'axe \bar{a}



Disposition des 6 plus proches voisins CH_3 autour des contreions ClO_4 (a) et PF_6 (b).

figure B-6

LARGEUR A PARTIR DU
II MOMENT CALCULE

- · — · — · Me 4
 - Me 5
 - - - - - Me 14
 - Me 15
-] P₂ P₁

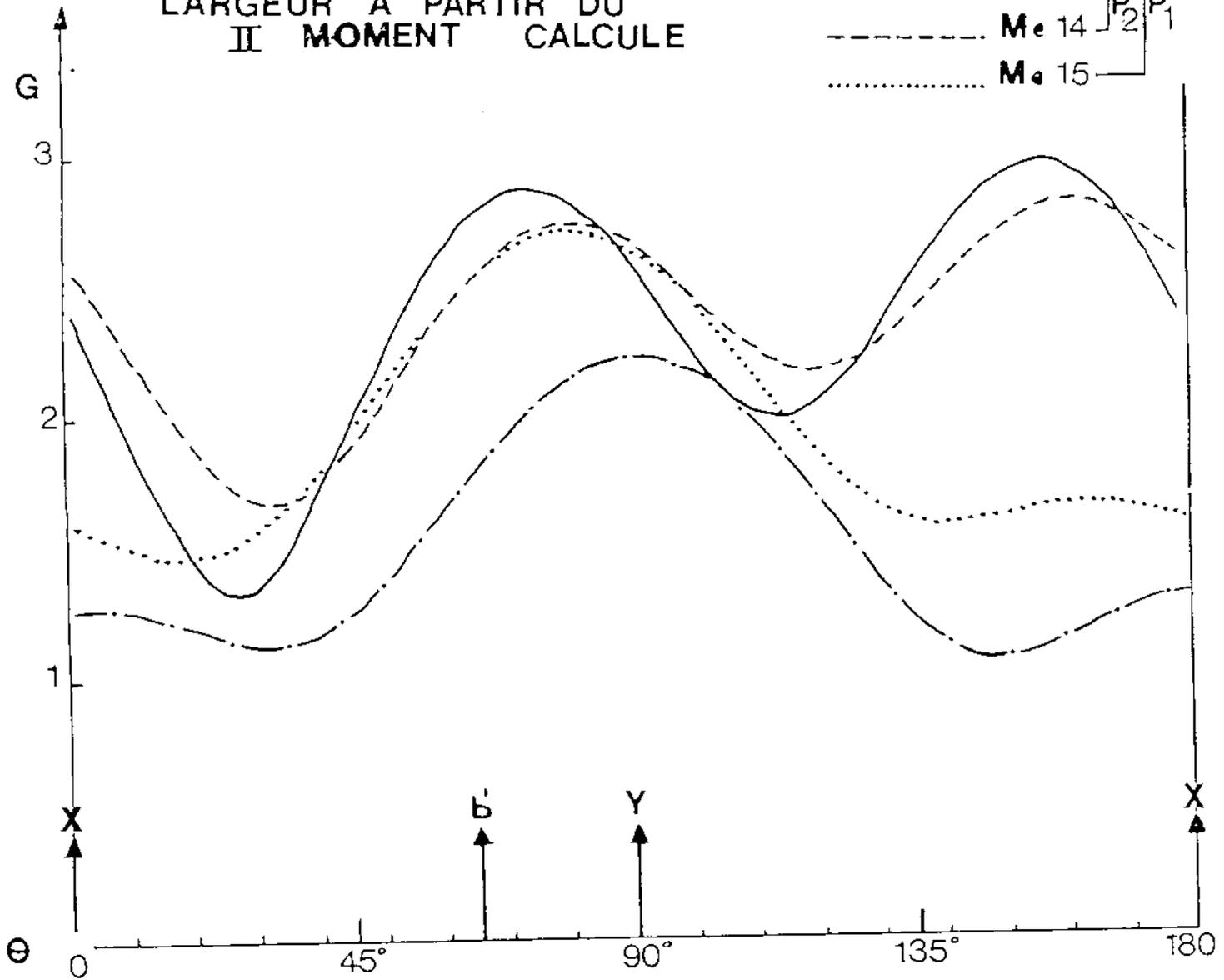


figure B-8

- - - - - Largeurs à partir du moment calculé (fig(B-8))
 + Largeurs à partir des ajustements individuels des raies expérimentales
 — Ajustement des points + par un développement en $\cos\Theta$ à l'ordre 4

- - - - - Largeurs à partir du moment calculé (fig(B-8))
 moyennant sur les 2 CH_3 de la même paire (P_1 ou P_2)

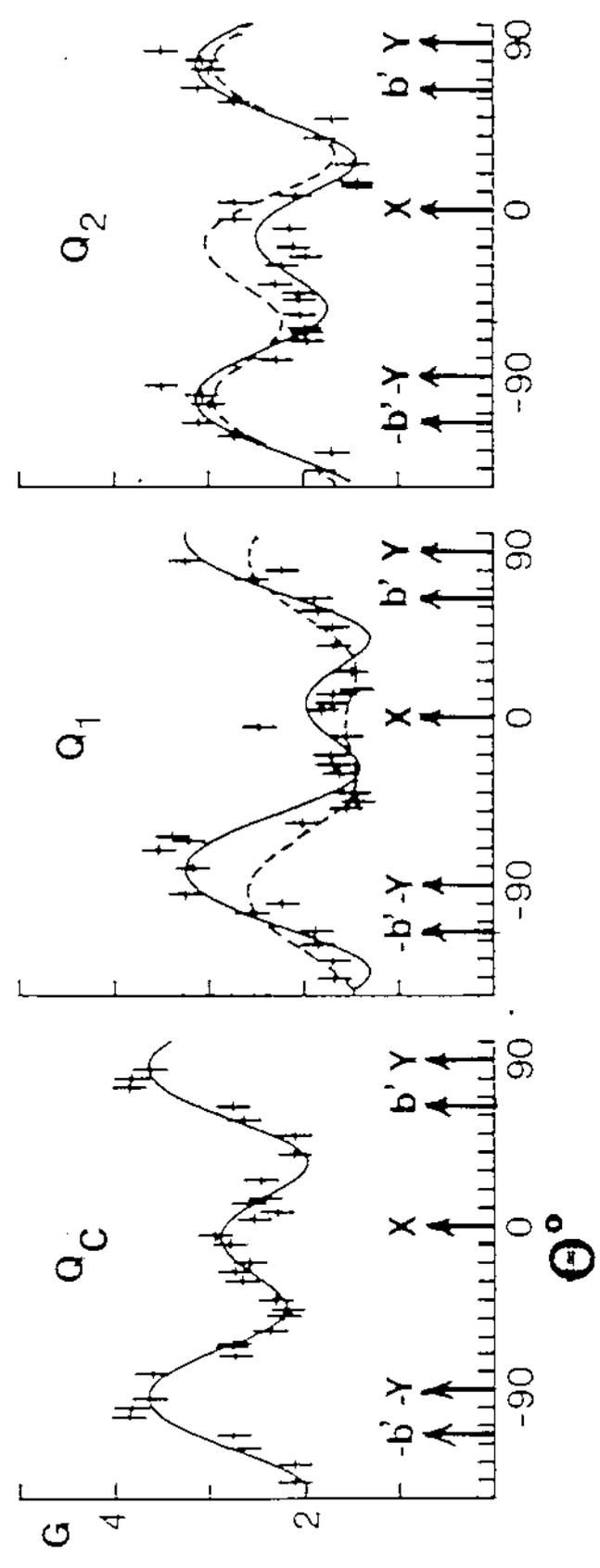


figure B-9

B-3 Résultats partiels dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à l'état métallique $T = 77 \text{ K}$

Les spectres sur la fig. (B-3) représentent les résultats dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à une température nettement supérieure. $T = 77 \text{ K}$. par rapport au cas précédent ($(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{R}$ à $T = 1.2 \text{ K}$). La forme de raie aux angles correspondants coïncide approximativement avec celle à $T = 1.2 \text{ K}$ de $(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4$. La structure cristallographique et celle de la molécule sont très similaires dans les deux composés. la conclusion peut être tirée que à $T = 1.2 \text{ K}$ et à $T = 77 \text{ K}$ la forme de raie (1 raie centrale et 2 satellites pour chaque méthyle et 2 méthyles inéquivalents) est la même, en accord avec les conclusions théoriques du § (B-3), dans les cas de mouvement de rotation quantique et classique.

Le couplage de type dipolaire entre les noyaux ^{19}F ($I=1/2$, $\gamma_{\text{F}^{19}} = 40.055 \text{ MHz Tesla}^{-1}$) des contre ions PF_6^- et les protons des groupes méthyles contribue à la largeur de raie.

Une étude sur l'influence des groupes CH_3 dans les temps de relaxation T_1 et T_2 des noyaux ^{19}F de l'ion PF_6^- dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. (T_2 donne l'ordre de grandeur de la largeur de raie homogène), a été réalisée par V. J. McBrierty, F. Wudl et al. [14-3]. Le second moment de la résonance de F^{19} a été calculé en considérant les champs locaux dipolaires produits par les groupes CH_3 au niveau des noyaux de F^{19} .

La répartition des groupes CH_3 autour de la molécule PF_6^- est uniforme, les CH_3 au nombre de 14 sont répartis approximativement sur une sphère de rayon 4.5 \AA autour de PF_6^- . La contribution des CH_3 à $M_2(\text{F}^{19})$ diffère dans les 2 cas suivants :

- a) Contre ion tournant rapidement autour de son centre de gravité
- b) Contre ion immobile.

Dans le cas a) la seule contribution au M_2 est :

$$\Delta M_2 (F^{19} \leftarrow CH_3)$$

$$6.815 \times 10^3 \text{ (rad}^2\text{)}$$

Dans le cas b) où le contre ion est immobile les Fluors ne sont pas équivalents, la contribution des CH_3 est :

$$\Delta M_2 (F^{19} \leftarrow CH_3)$$

F(1)	1.434 $\times 10^3$ (rad ²)	F(3)	1.065 $\times 10^3$ (rad ²)
F(2)	0.916 $\times 10^3$ (rad ²)		

Dans les deux cas l'ordre de grandeur est 10^3 rad^2 . Inversement pour connaître l'ordre de grandeur de la contribution des ^{19}F au second moment M_2 d'un groupe méthyle j'utilise la formule de transformation :

$$\Delta M_2 \sum_{F^{19} \rightarrow CH_3} \approx \frac{(\text{Nbre de } F^{19} \text{ dans } PF_6^-)}{(\text{Nbre de } CH_3 \text{ autour de } PF_6^-)} \Delta M_2 \sum_{CH_3 \rightarrow F^{19}} \approx \left(\frac{6}{14}\right) 10^3 \text{ rad}^2$$

La contribution à la largeur de raie est :

$$\sqrt{\frac{6}{14}} \frac{1}{((2\pi\gamma_p)^4 (3/2(3/2+1)))^{1/2}} \cdot \sqrt{10^3} \approx 0.4 \text{ Gauss}$$

Le couplage de type méthyle-méthyle donne une contribution de l'ordre de 4 Gauss à la largeur de raie (voir § (B-7)). Dans le cas de $(\text{TMSF})_2\text{PF}_5$ la contribution à la largeur de raie (0.5 Gauss) de la part du contre ion PF_6^- est supérieure à celle de ClO_4^- dans $(\text{TMSF})_2\text{C}\ell\text{O}_4$ où seul le couplage de type méthyle-méthyle contribue à la largeur de

raie . Neanmoins la contribution de 0.5 Gauss est inferieure à celle provenant des CH_3 d'un facteur 5 à 10 .

Les spectres montrés sur la fig.(S-3) ont été enregistrés à 77 K. le rapport Signal/Bruit est moins bon que pour les spectres à 1.2 K.

Une discussion détaillée de la largeur de raie en fonction de l'angle du champ magnétique H_0 , comme dans $(\text{TMTSF})_2\text{CfO}_4$ n'était pas envisageable. Il aurait fallu enregistrer les spectres dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à une température légèrement supérieure à la température de transition métal-O. D. S. . c'est-à-dire à $T \simeq 13$ à 14 K, pour avoir un rapport S/B satisfaisant. Faute de moyens techniques pendant la I année de cette thèse nous n'avions pas eu à disposition un cryostat correct permettant de stabiliser correctement la température. Nous étions donc obligés de travailler à la température de l'azote liquide c'est-à-dire à 77 K, avec un signal sur bruit beaucoup plus faible .

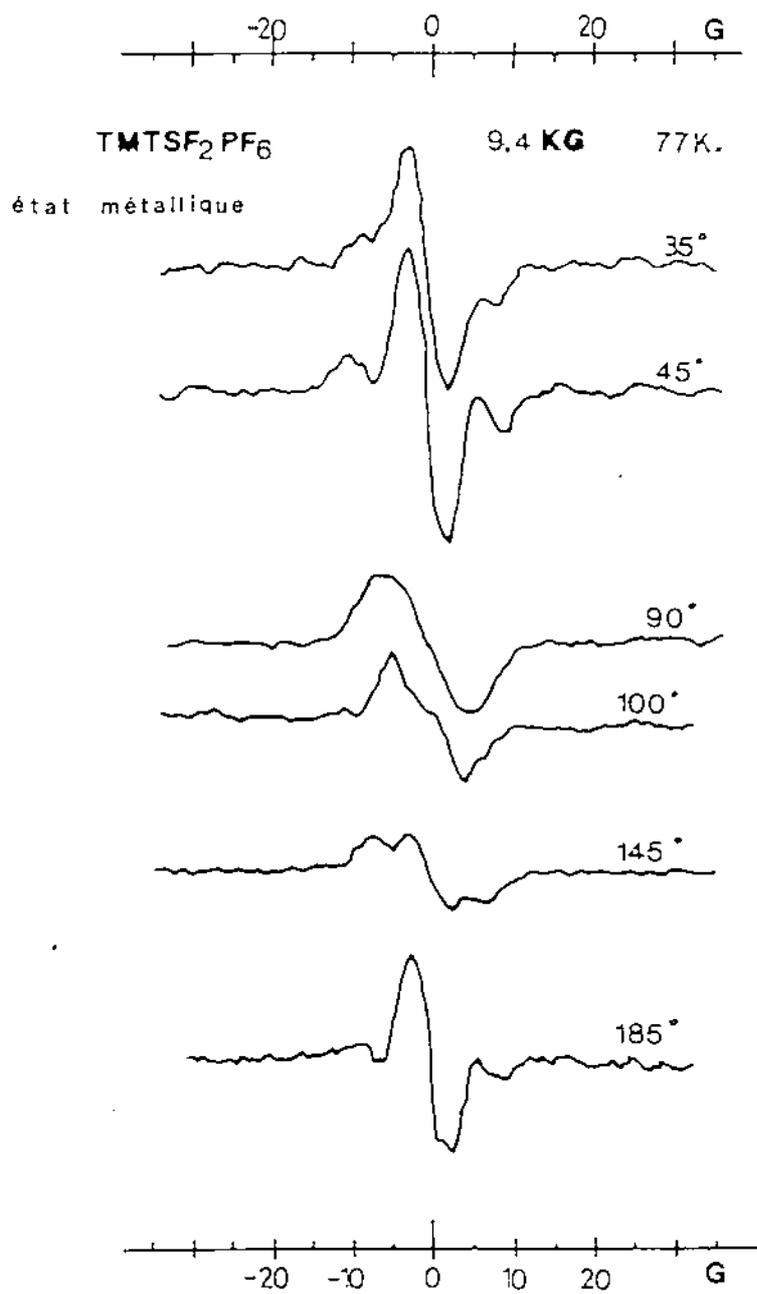


figure S-3

Difference dans la structure de raie des CH_3
non equivalents dans la molecule.

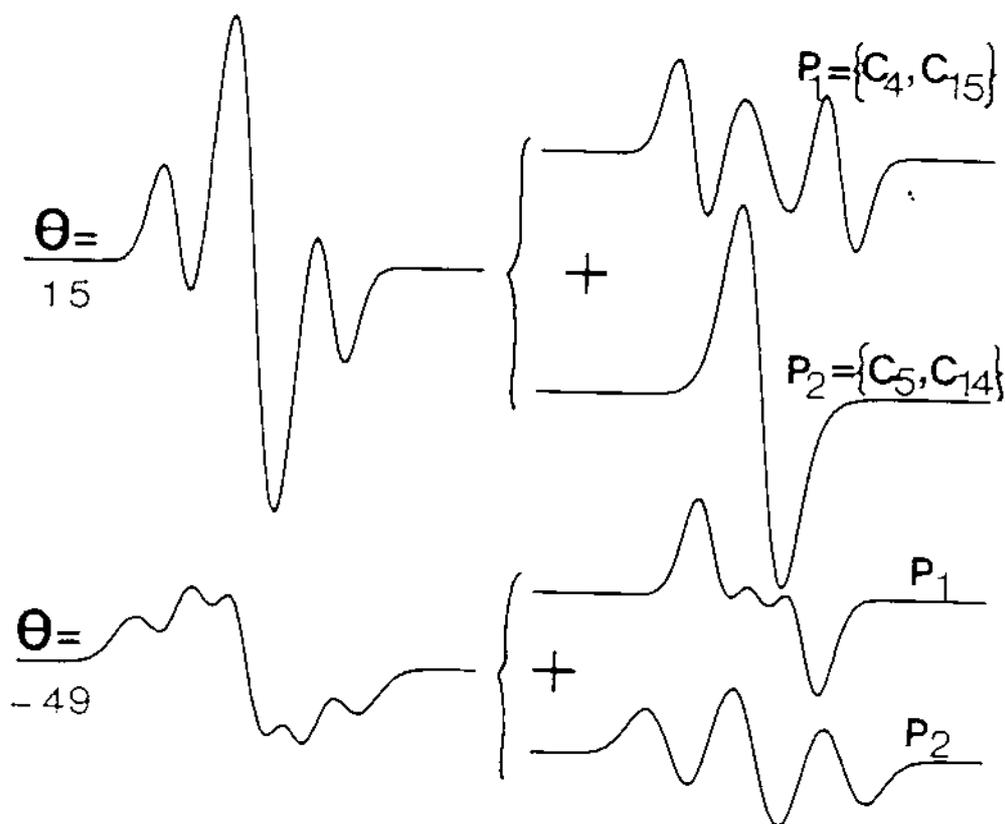


figure B-10

B-9 Conclusions sur les groupes CH₃

Nous avons présenté une discussion détaillée des structures des raies R.M.N. des protons ¹H appartenant aux CH₃ dans (TMTSF)₂CℓO₄/R à T = 1.2 K et dans (TMTSF)₂PF₆ à T = 77 K. A notre connaissance aucune étude de ce type n'avait été effectuée sur monocristal. La structure des raies montre que dans (TMTSF)₂CℓO₄ à T = 1.2 K les protons de tous les groupes méthyles CH₃ tournent par un mouvement de rotation Tunnel rapide. La structure des raies ne change pas dans (TMTSF)₂PF₆ bien qu'on soit à plus haute température. (T = 77 K). Les 4 groupes méthyles sur une molécule de TMTSF ont chacun une largeur de raie différente variable \rightarrow suivant l'orientation du champ magnétique appliqué H₀, fait qui semble n'avoir jamais été observée ni envisagée dans la littérature sur les groupes méthyles .

Nous remarquons enfin que la présence de deux CH₃ non équivalents , en ce qui concerne les déplacements des raies , nous sera très utile dans le prochain chapitre pour réperer la position des champs locaux sur la molécule et pour montrer la différence des deux phases O.D.S. dans (TMTSF)₂PF₆ et (TMTSF)₂ClO₄ .

Sur la fig.(B-10) nous remarquons que les CH₃ appartenant à des paires différentes (P₁ ou P₂) ont une forme de raie complètement différente . Pour Θ = 15 par exemple nous avons :

- 1 raie unique pour la paire P₂ { Me₅ , Me₁₄ }
- 3 raies d'égale intensité pour P₂ { Me₄ , Me₁₅ }



REFERENCES : CHAPITRE B

- 1-B E.R. Andrew et R. Bresohn, J. Chem. Phys., (1950), 18, 159
- 2-B H.S. Gutowsky et G.E. Pake, J. Chem. Phys., (1950), 18, 162
- 3-B F. Apaydin et S. Clough, J. Phys. C, (1968), 1, 932
- 4-B D.S. Allen, J. Chem. Phys. (1968), 48, 3031
- 5-B D.S. Allen et S. Clough, Phys. Rev. Lett., (1969), 25, 1351
- 6-B J.H. Van Vleck, Phys. Rev., (1948), 74, 1168
- 7-B C.C. Lin et J.D. Suvalen, Rev. Mod. Phys., (1959), 31, 841
- 8-B M. Abramowitz et I. Stegun, Handb. of Math. funct., ed. Dover, P. 772
- 9-B
- 10-B S. Takeda et H. Chihara, J. Magn. Res., (1984), 56, 448
- 11-B F. Wudl, J.M. Troup et M.W. Extine, Science, (1983), 222, 417
- 12-B R.M. Metzger, J. Chem. Phys., (1981), 75, 482
- 13-B N. Throup, G. Rindorf, H. Soling et K. Bechgaard, Acta. Cryst., (1981), B37, 1236
- 14-B J. Kistenmacher, Solid S. Comm., (1984), 51, 931
- 15-B V.J. Mc Brierty, D.C. Douglass et F. Wudl, Solid. S. Comm., (1982), 43, 679
- 16-B G. Soda, D. Jerome, M. Weger, J. Lizon, J. Gallice, H. Robert, J.M. Fabre et L. Giral, J. Physique (1977), 38, 931





C RAIES R. M. N. DANS LES PHASES O. D. S.

C-0 Phases magnetiques de type O. D. S. dans (TMTSF)₂ ClO₄
 et dans (TMTSF)₂ PF₆ .

Une Onde de Densité de Spin est une modulation spatiale de l'aimantation au niveau microscopique , elle est caractérisée par son amplitude ou paramètre d'ordre S_0 exprimée en unités de magnétons de Bohr , par son vecteur d'onde ou vecteur de Nesting \vec{Q} et par sa structure qui peut être helimagnétique , antiferromagnétique ou ferrimagnétique. Pour un ordre A ntiferromagnétique la forme la plus simple de l'O. D. S. s'écrit :

$$\vec{S}(\vec{\pi}, \vec{Q}) = \hat{s} S_0 \mu_B \cos(\vec{Q} \cdot \vec{\pi} + \psi) \quad (C-1)$$

\hat{s} est la direction d'aimantation

Les O. D. S. ont été observées pour la première fois dans le Cr [1-C] où il était apparu , par des expériences de diffraction de neutrons que les moments magnétiques étaient delocalisées et le vecteur d'onde incommensurable par rapport au réseau .

Overhauser en 1962 [2-C] a proposé un modèle montrant que l'état paramagnétique est toujours instable vis à vis de la formation d'O. D. S. avec un vecteur d'onde $Q = 2k_F$; en effet les O. D. S. ont comme origine une interaction attractive au niveau de Fermi entre électrons de spins opposés . Dans la plupart des métaux neanmoins les

O. D. S. sont supprimées par les corrélations entre électrons

Dans un métal quasi 1D, où les surfaces de Fermi sont ouvertes, l'interaction se fait entre les deux faces opposées de la surface de Fermi.

Dans les composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ les cotés opposés des surfaces de Fermi coïncident approximativement par une translation de vecteur \vec{Q} appelé vecteur de Nesting (voir fig(D-4)), l'interaction responsable de la formation de l'O. D. S. se fait donc entre électrons reliés par le vecteur \vec{Q} ; en effet la susceptibilité du gaz d'électrons quasi 1D diverge, dans ces conditions.

L'état de base de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à basse température est de type O. D. S., des mesures de résistivité [3-C] ont montré la présence d'une transition de phase d'un état métallique à un état semimétallique à 12 K, la nature magnétique (O. D. S.) de ce dernier a été déterminée par des mesures de susceptibilité [4-C], et par les premières expériences R. M. N. [11-C].

L'autre conducteur organique $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ présente aussi une transition de phase métal O. D. S., mais dans ce composé l'ordre orientationnel des contreions joue un rôle essentiel; en effet dans l'état où les contreions sont ordonnés dans le cristal, la transition de phase est de type métal supraconducteur à 1.2 K (à pression atmosphérique), si il n'y a pas d'ordre des contreions la phase est O. D. S.

Les conducteurs organiques $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ (qui est très similaire à $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$), $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ et $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ présentent aussi des phases O. D. S.

Sur le tableau (1) nous présentons pour les composés décrits plus haut les quantités suivantes :

- les axes d'anisotropie magnétique, les champs magnétiques et de transition Spin Flop.
- les températures de transition métal O. D. S.

Pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nous précisons aussi les axes d'anisotropie et le champ Spin Flop déduits des mesures de susceptibilité magnétique (Cooper et al. [9-C]) : en

effet entre celles ci et les mesures de resonance A.F. les orientations different d'au moins 10° , ce qui est gênant pour l'interpretation des raies dans la phase O.D.S. de $(TMTSF)_2 ClO_4$.

Nous remarquons que l'anisotropie A.F. est presque planaire dans $(TMTSF)_2 PF_6$ et $(TMTSF)_2 ClO_4$; en effet les susceptibilités magnetiques lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe facile ou à l'axe intermediaire ont le même ordre de grandeur χ_1 et sont inferieures à celle d'une aimantation parallèle à l'axe dur χ_2
 $|\chi_1 - \chi_2| = \Delta\chi \approx 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ emu mole}^{-1}$ [9-c].

Les O.D.S. semblent avoir un lien avec la supraconductivité dans les composés $(TMTSF)_2 X$; en effet recemment des phases O.D.S. induites par un fort champ magnetique ont été observées dans $(TMTSF)_2 ClO_4$, ces phases apparaissent pour des pressions où la supraconductivité est observée à bas champ magnetique.

L'interet de la connaissance du paramètre d'ordre S_0 et du vecteur de Nesting \vec{Q} de l'O.D.S. est essentiel pour la comprehension des certains mecanismes microscopiques qui sont à la base des phénomènes originaux des sels de Bechgaard. Le paramètre d'ordre donne des renseignements sur l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans la formation des O.D.S., et le vecteur \vec{Q} indique comment se fait le Nesting des surfaces de Fermi.

Les experiences de diffraction de neutrons qui normalment peuvent determiner S_0 et \vec{Q} , n'ont jusqu'à ce jour donné aucun résultat. Nous pensons que la raison fondamentale est due à la très petite taille des monocristaux $(TMTSF)_2 X$ synthetisés jusqu'à ce jour, et au paramètre d'ordre de l'O.D.S. qui est de l'ordre de 10% .

La première mesure très grossière de S avait été faite par R.M.N. sur une poudre de $(TMTSF)_2 PF_6$ donnant $S \approx 0.2\%$ [11-C], cette valeur est trop faible au vu de nos expériences. Les mesures sur poudre presentent l'inconvenient de noyer dans le bruit des raies etalées sur une grande gamme de frequences qui sont par contre visibles

sur monocristal pour certaines directions du champ magnétique .

Nos mesures des raies de R. M. N. des groupes CH dans les phases O. D. S de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ montrent par la présence de raies supplémentaires par rapport aux raies dans la phase métallique , l'existence de champs locaux pouvant aller jusqu'à 30 Gauss . Ces champs locaux , comme nous le verrons dans ce chapitre , nous permettent par une discussion approfondie , de déterminer :

- le paramètre d'ordre $S_0 = 8\% \mu_B$
- le vecteur de Nesting $Q = (1/2, 1/4 + \delta, q_c)$ indéterminé) dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

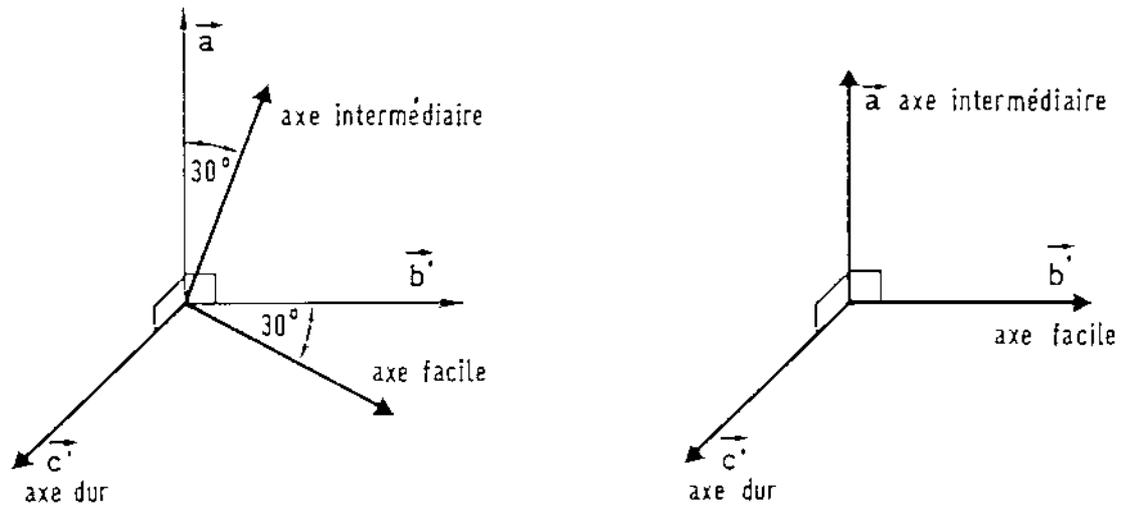
Caracteristiques des états O.D.S. des
composés $(TMT^S F)_2 X$

	Axe facile	Axe interm.	Axe dur	Spin Flop H_{SF}	transition metal O.D.S. T_C	References
$(TMTSF)_2 AsF_6$	b'	a	c'	4,5 KG	12,5 K	Torrance [7-c]
$(TMTSF)_2 PF_6$	b'	a	c'	5,5 KG	12 K	Scott [18-c]
$(TMTSF)_2 ClO_4$	30° de b' vers -a	30° de a	15° de c' vers a	3,1 KG	6 K	Torrance [6-c]
" "	41° de b' vers +a 10° de b' vers X	-35° de a		3,1 KG	6 K	Cooper [9-c]
$(TMTTF)_2 Br$	b'	c'	a	4,2 KG	13 K	Parkin [19-c]
$(TMTTF)_2 SCN$	b'	c'	a	5 KG	7 K	Coulon [3-c]

tableau 1

DIRECTION des AXES d'ANISOTROPIE MAGNETIQUES

dans
 $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$ / trempé et $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$
 d'après Torrance [5-C]



EFFET du CHAMP \vec{H}_0 sur l'AIMANTATION :

$$H_{\text{eff}} < H_{\text{S.F.}}$$

$$H'_{\text{eff}} > H_{\text{S.F.}}$$

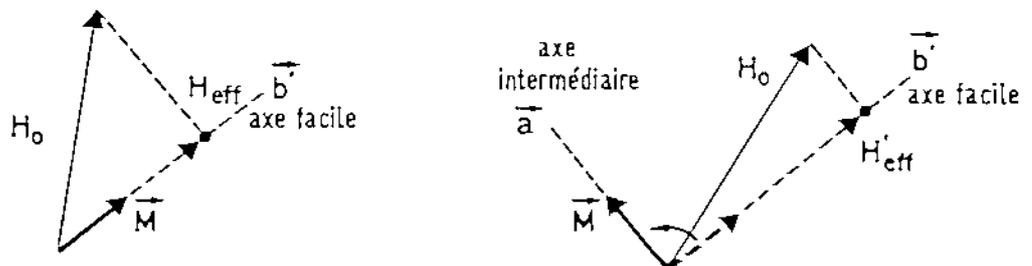
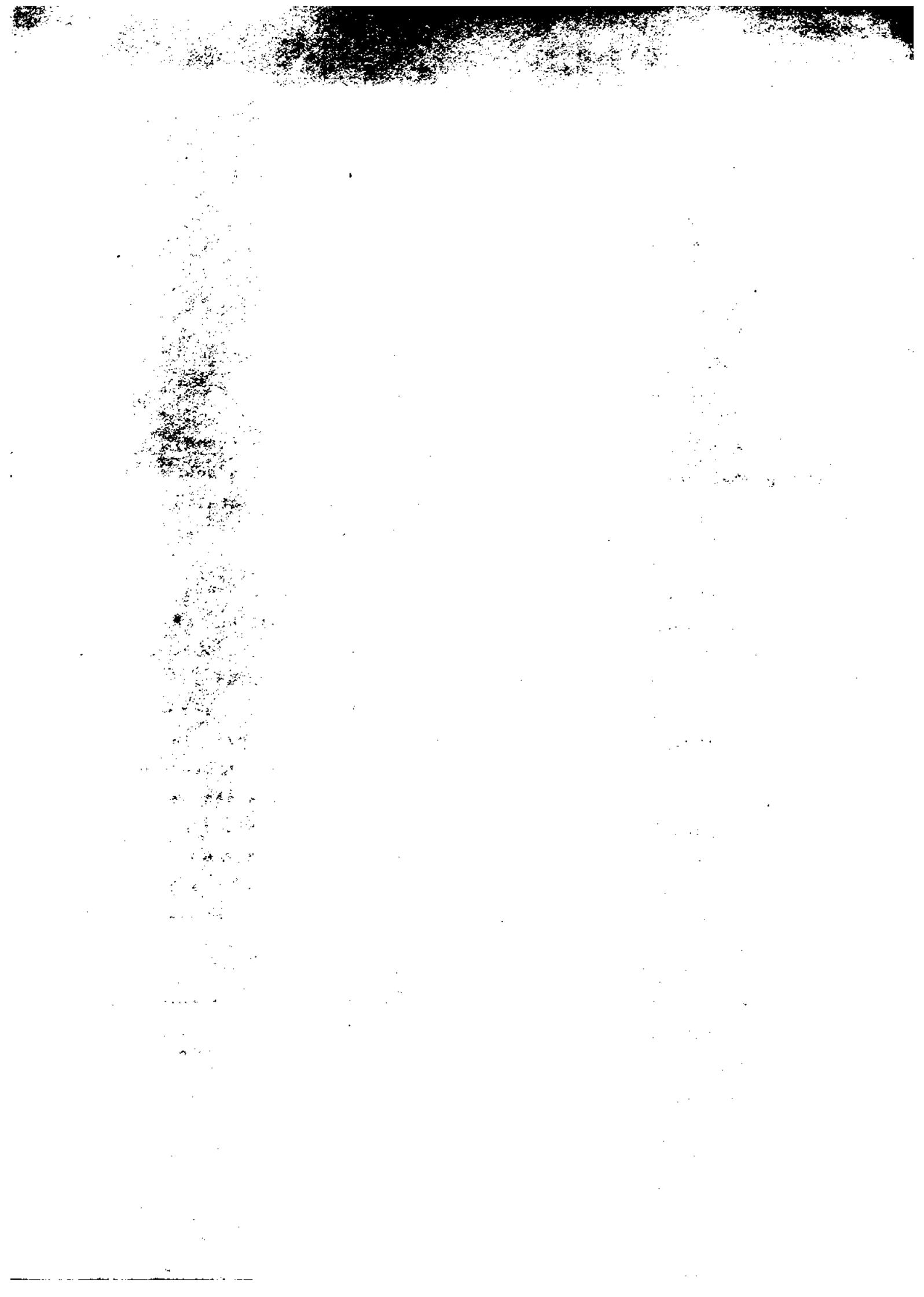


figure C-1



C-I RAIES R. M. N. EXPERIMENTALES

C-I-1 Raies R. M. N. des protons dans $(\text{TMSF})_2\text{CfO}_4$ /trempe
 à $T = 1.2 \text{ K}$ et $H_0 = 4.4 \text{ K Gauss}$

Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions (champ magnétique, température et orientation) que pour $(\text{TMSF})_2\text{CfO}_4$ /relaxé. Mais cette fois le même monocristal a été refroidi rapidement (≈ 10 sec de 77 K à 4.2 K). Les spectres sont montrés sur la fig. (S-4).

La différence est nette avec les spectres dans l'état paramagnétique (voir fig. (S-1)) aux mêmes angles. La structure est plus complexe et en général les raies sont plus estompées à tous les angles. Le désaccord est flagrant pour $35^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$ où dans l'état trempé la raie est large et sans structure, tandis que dans l'état relaxé la structure propre de chaque CH_3 apparaît clairement. Des raies satellites supplémentaires à $\Theta = 20^\circ, 25^\circ$ déplacées de 14 Gauss par rapport à la raie centrale indiquent sans équivoque la présence de champs locaux au niveau des CH_3 , en effet à l'état métallique le déplacement de raie d'origine dipolaire intraméthyle était au maximum de 7.8 Gauss.

L'étude de l'anisotropie de cette structure en fonction de l'orientation du champ magnétique \vec{H}_0 permet de déterminer l'amplitude et la direction des champs locaux \vec{H}_i au niveau des différents groupes CH_3 . Une observation directe des déplacements de raie, qui associe aux déplacements des raies visibles, des directions et des intensités des champs locaux, s'avère dans bien des cas

complètement incorrecte. En effet de cette manière, l'information contenue dans les spectres plus estompés dont la forme globale change néanmoins avec l'angle Θ du champ \vec{H}_0 , n'est pas prise en compte.

La complexité des spectres vient de la superposition des structures R. M. N. propres de chaque $(CH_3)_i$ (traie centrale, 2 satellites) centrés aux fréquences $\gamma(H_0 + H_i (\hat{H}_i, \hat{H}_0))$ où H_0 est le champ appliqué et H_i le champ local au niveau du méthyle i .

Le nombre de champs locaux H_i différents, donc le nombre de spectres superposés est lié à la structure de l'O.D.S. et au nombre de CH_3 non équivalents dans la maille. Si la période de l'O.D.S. est commensurable avec le réseau il y aura un nombre fini de H_i , plus précisément si la période correspond à un doublement de la maille on aura en général 8 champs locaux H_i différents. Pour une période plus compliquée mais commensurable le nombre de champs H_i différents est en général supérieur à 8.

Si l'O.D.S. est incommensurable le nombre de champs locaux H_i différents est infini.

La période de l'O.D.S. n'est pas connue, à priori puisqu'elle n'a jamais été déterminée jusqu'à ce jour, nous ne pouvons donc pas connaître a priori le nombre de champs H_i différents. Une estimation grossière des champs locaux à partir des déplacements des raies visibles, quand la structure de raie n'est pas trop complexe, donne seulement l'ordre de grandeur des grands champs et une estimation de leur direction. Dans les spectres sur la fig.(S-4) on reconnaît le déplacement maximal de 20 Gauss pour $\Theta = 35^\circ$. On s'attend à des grands champs dans cette direction.

La seule méthode rigoureuse pour déterminer les champs locaux est d'ajuster les courbes expérimentales par des convolutions de raies. La présentation des ajustements et la discussion complète font l'objet du paragraphe $\mathcal{S}(C-II)$.

Le champ de 4.4 K Gauss ($\omega_0 \approx 18 \text{ MHz}$) avait été choisi parce qu'il donnait les meilleures conditions d'oscillation du spectromètre (bobine R.F., capacité et auto oscillateur Robinson) pour la micro bobine réalisée. Les résultats de nos mesures montreront, en accord avec [6-C] et [7-C], que H_{GF} est plutôt voisin de 3 K Gauss, ainsi l'aimantation bascule vers l'axe intermédiaire dans une plage d'angle $50^\circ \leq \Delta\Theta \leq 110^\circ$ autour de $\Theta = 80^\circ$.

Les raies dérivées sont légèrement dissymétriques en intensité à cause d'une légère saturation (voir §(B-5))

Lors des mesures sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nous n'avions pas encore à disposition le système d'acquisition et moyennage digital utilisé pour les mesures dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Les mesures ont été effectuées à la limite de saturation, puisque le monocristal de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ trempé était très petit ($6 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}^3$), les petites raies satellites à $\Theta = 20^\circ, 35^\circ, 155^\circ, 200^\circ$ ont pu ainsi être observées.

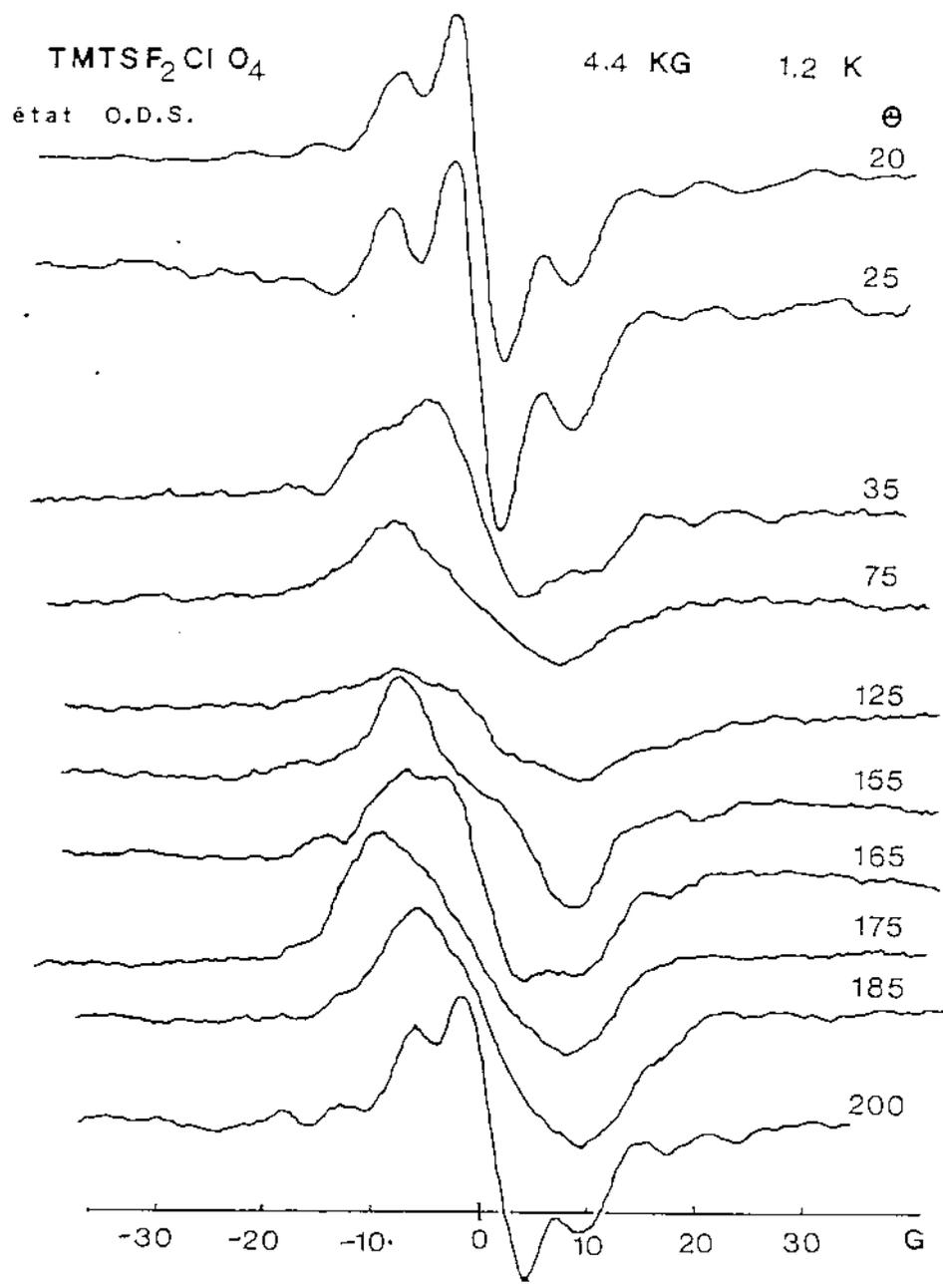
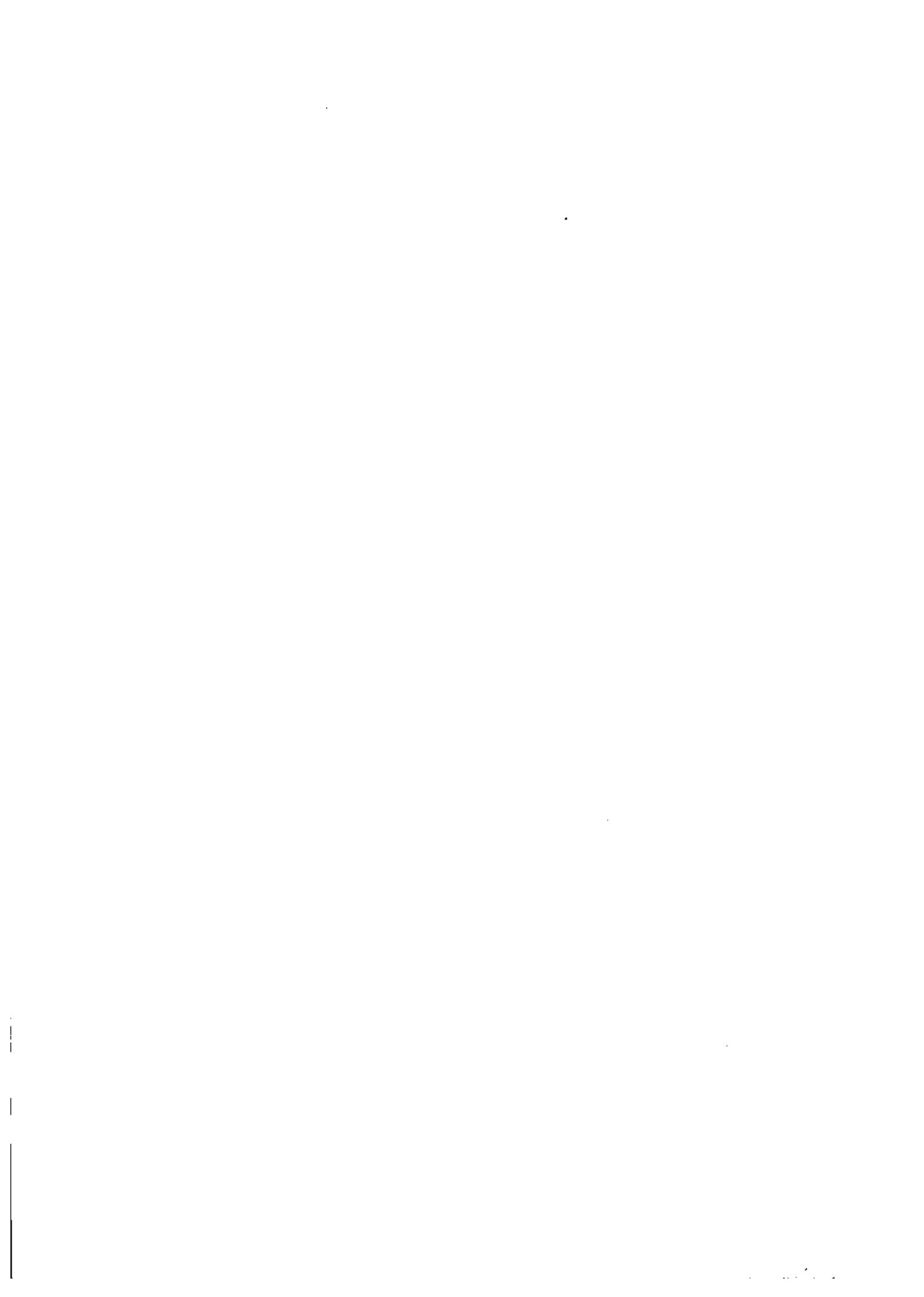


figure S-4



C-I-2 Raies de R. M. N. des protons dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

$T = 1.2 \text{ K}$

et $H_0 = 2,7 \text{ K Gauss}$ $= 4,4 \text{ K Gauss}$

$= 9,4 \text{ K Gauss}$

Les spectres sont montrés sur les fig. (S-5), (S-7) et (S-8). La structure de ces raies n'a rien en commun avec celle de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé. A l'état métallique $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ présentaient la même structure de raie, caractéristique des groupes CH_3 .

Nous en concluons que l'O. D. S. dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est sûrement différente de celle rencontrée dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé.

Dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à 2.7 K Gauss le champ magnétique est inférieur au champ de transition Spin Flop qui est voisin de 6 KGauss [18-C]. L'aimantation reste parallèle à l'axe de facile aimantation b' pour toutes les directions du champ magnétique. A 2.7 K Gauss la largeur globale de la structure de raie varie beaucoup quand le champ H_0 passe d'une direction parallèle à b' où la structure est large (extension : 36 Gauss) à une direction perpendiculaire où la structure est plus ramassée (extension : 14 Gauss). Les plus grands champs locaux sont proches de la direction b' .

Là aussi comme pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé les différents champs locaux sur les groupes CH_3 ne peuvent pas être déterminés directement par simple observation. Les mesures dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ont été utilisées pour effectuer les analyses les plus poussées en ajustant tous les spectres avec des formes de raie théorique par la méthode des moindres carrés.

La méthode avec laquelle les résultats ont été déterminées n'est pas immédiate et sera expliquée très en détail au paragraphe (C-II-2). Les spectres montrés sur la

fig.(S-5) ont été obtenus après moyennage ($\approx 2^4$ à 2^6 fois) grâce à un système d'acquisition digital et à un moyeneur multicanaux. Le monocristal utilisé synthétisé par M. Moradpour était d'une taille relativement importante ($5 \times 1.2 \times 0.8 \text{ mm}^3$) comparée aux autres cristaux de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

Les mesures à 4.4 K Gauss (fig.(S-6)) ont été effectuées avant celles à 2.7 K Gauss sur le même échantillon, les deux séries aux angles correspondants ont la même structure de raie, ce qui n'est pas étonnant puisque dans les deux cas le champ H_0 est inférieur au champ Spin Flop, $H_{SF} = 4.5 \text{ K Gauss}$.

A plus haut champ $H_0 = 9.4 \text{ K Gauss}$, fig.(S-7), la structure est différente, par exemple une raie plus fine et estompée a remplacé la raie large avec structure près de l'axe \vec{b}' , pour d'autres plages d'angle la structure est semblable (par exemple $\Theta = 75^\circ$ fig.(S-5) avec $\Theta = 130^\circ$ fig.(S-7) et $\Theta = -40^\circ$ fig.(S-5) avec $\Theta = -30^\circ$ fig.(S-7)).

Le champ appliqué H_0 est supérieur à H_{SF} . Si le produit scalaire $\vec{H}_0 \cdot \hat{b}'$, où \hat{b}' est la direction d'aimantation, est supérieur à H_{SF} , alors l'aimantation tourne pour se mettre parallèle à l'axe d'anisotropie magnétique intermédiaire qui dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est \vec{a} . (voir fig.(A-6)). Le champ magnétique effectif qui intervient pour faire tourner l'aimantation est la projection de \vec{H}_0 sur la direction de facile aimantation : $H_{eff} = \vec{H}_0 \cdot \hat{b}'$.

Les spectres pour lesquels $H_{eff} < H_{SF}$ ($\Theta \leq 15^\circ$ $\Theta \geq 115^\circ$) présentent la même structure qu'à bas champ. Les raies à 9.4 K Gauss sont un peu plus estompées que celles à 2.7 K Gauss et 4.4 K Gauss. Nous pensons que c'est dû à une plus forte inhomogénéité du champ magnétique à 10 K Gauss,

que pour des champs inférieurs à 5 K Gauss.

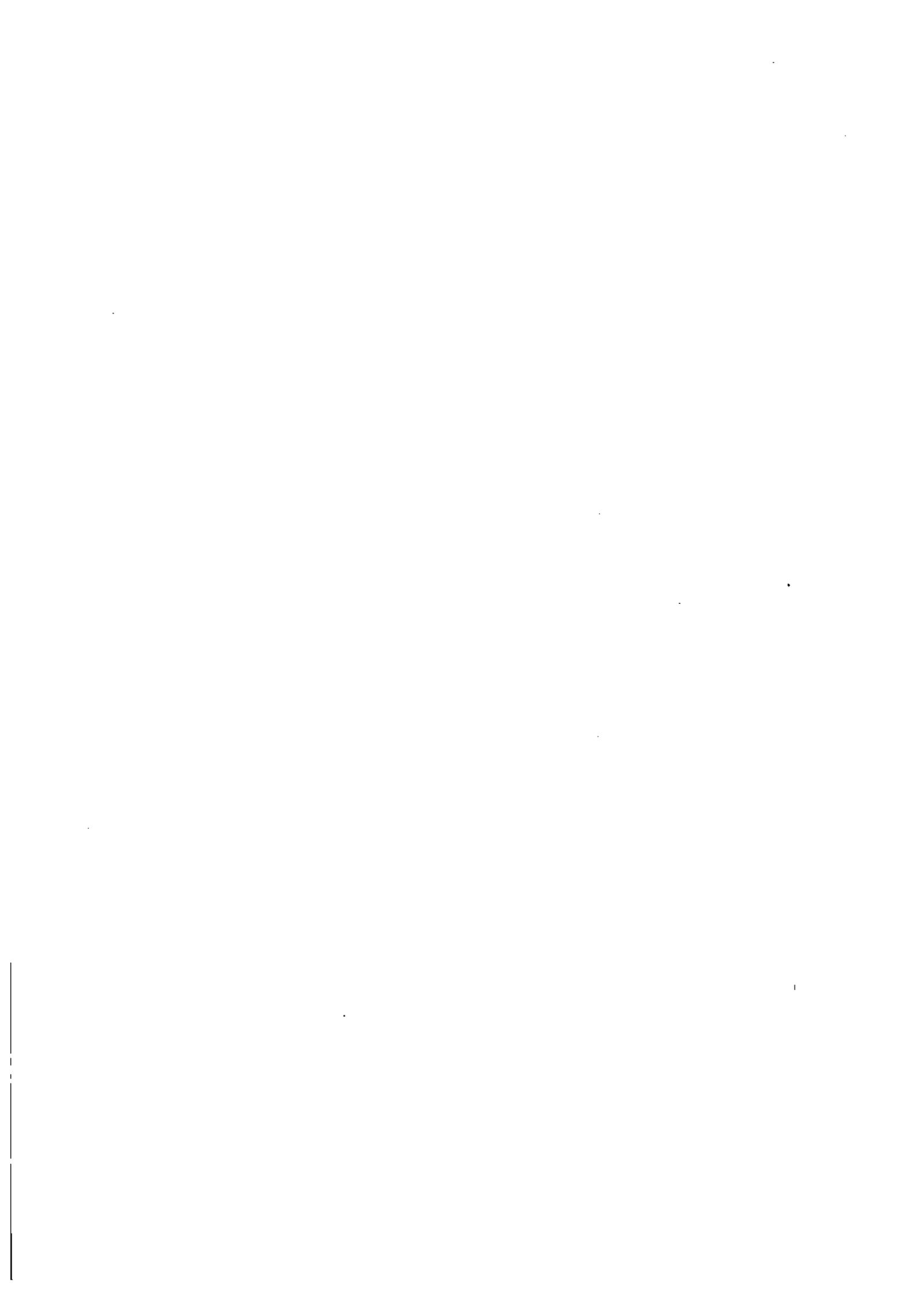
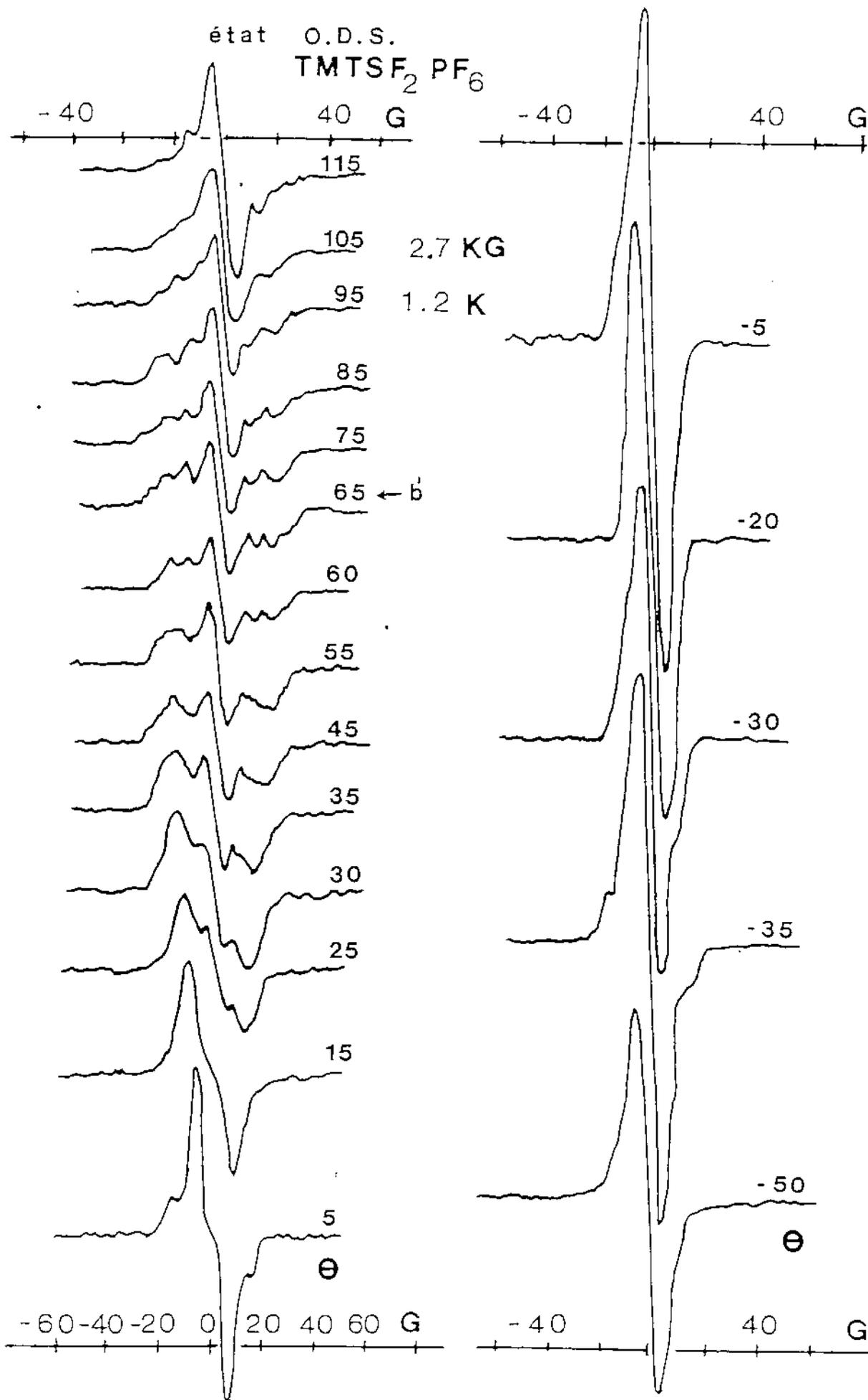


figure S-5



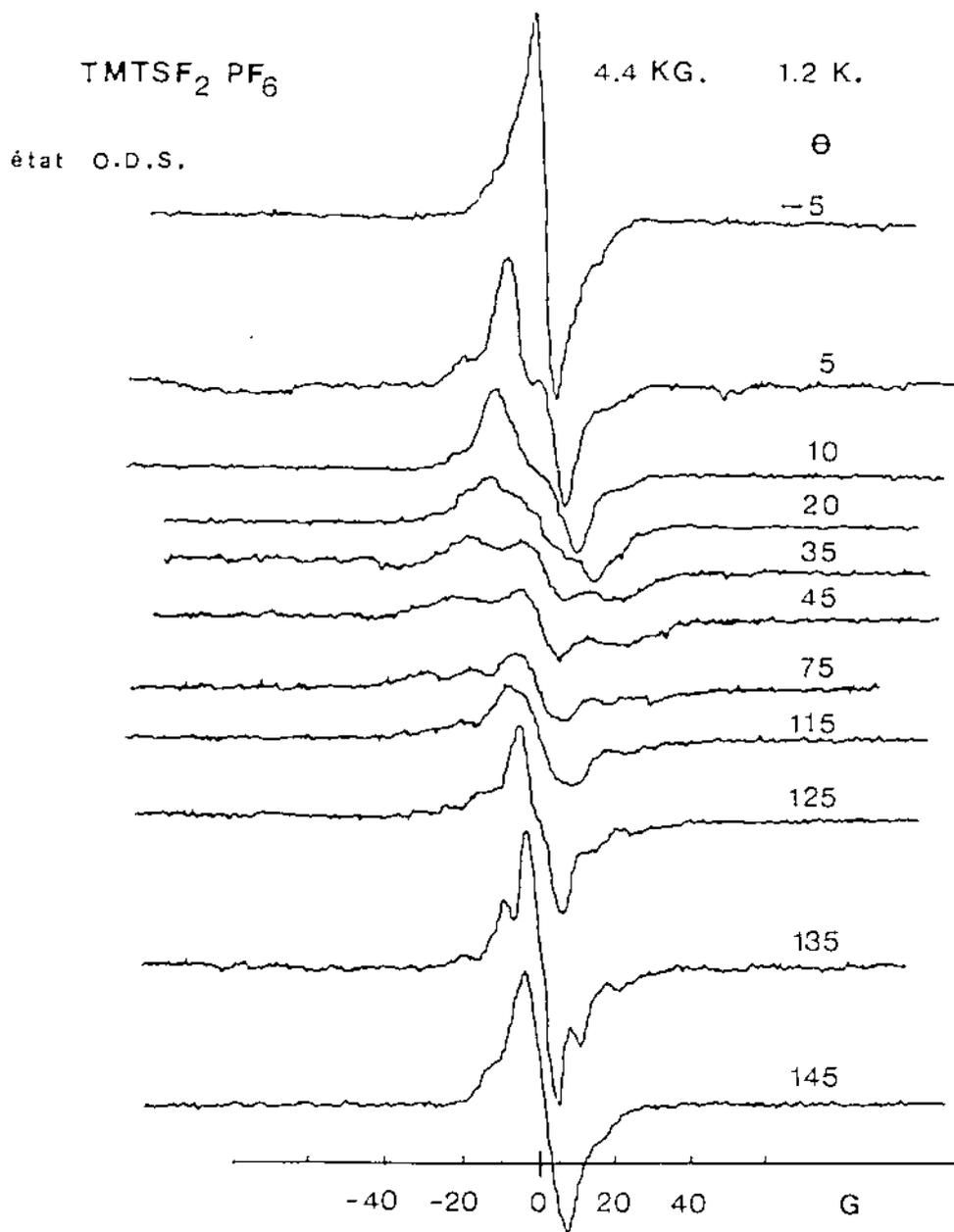


figure S-6

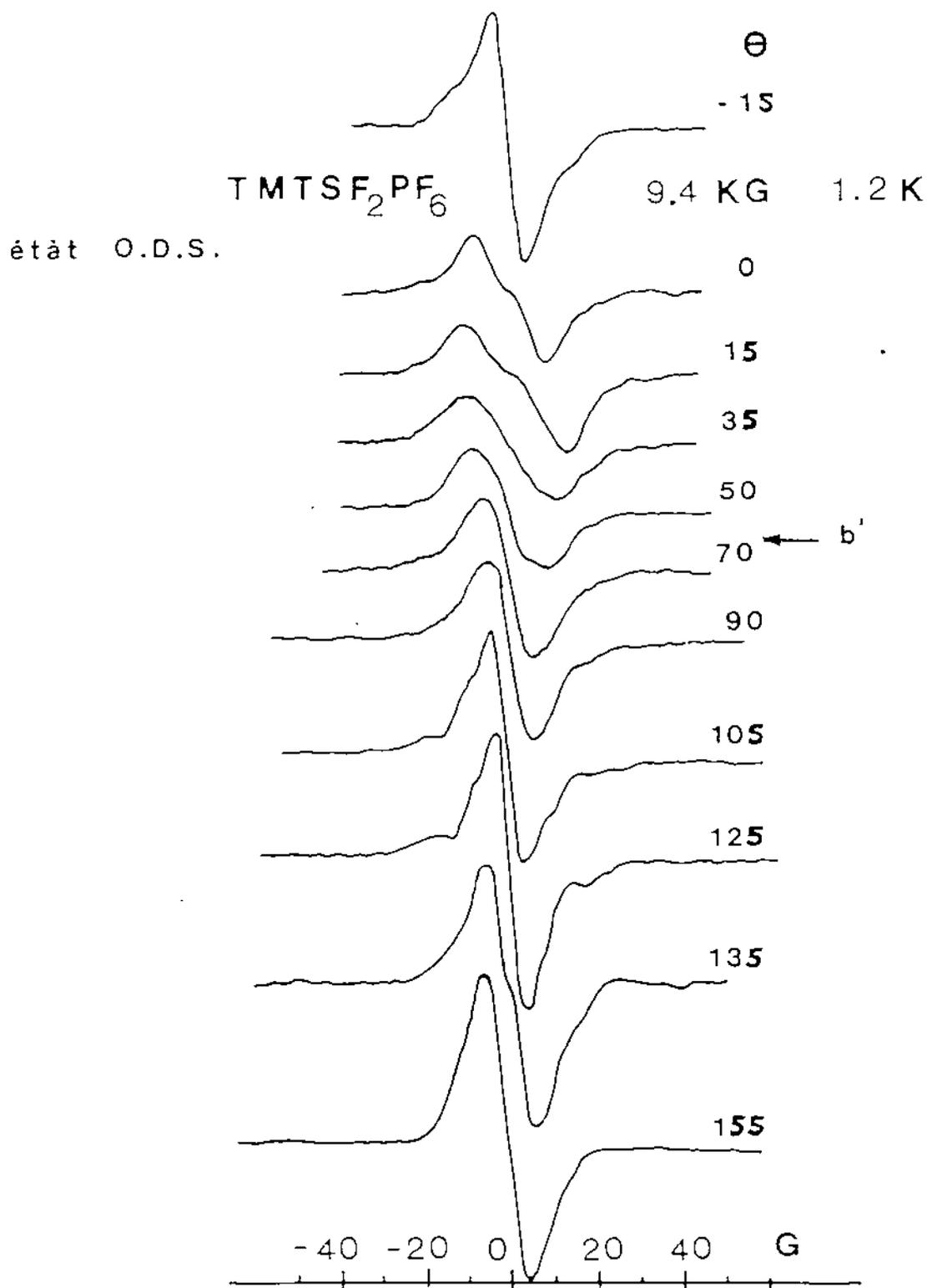


figure S-7

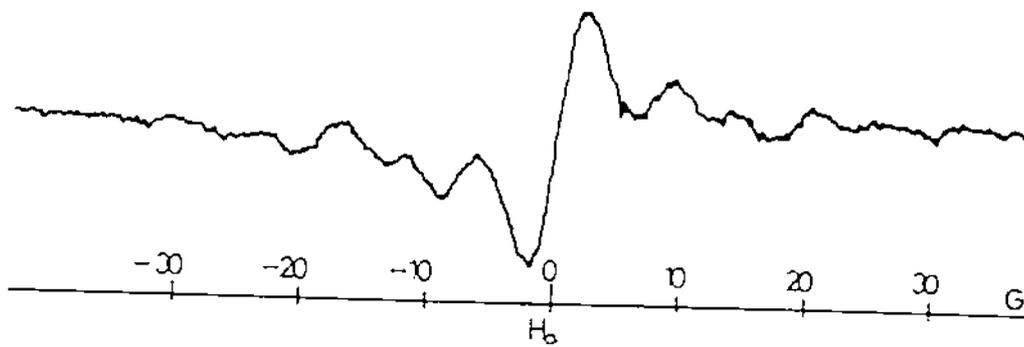
C-I-3 Echantillon maclé de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

Les mesures sur le premier échantillon de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ont montré qu'il était maclé, après étude des raies. Le spectre sur la fig.(S-8) présente une structure compliquée (6 raies) ce type de structure n'est jamais observé dans les spectres de l'autre cristal de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ utilisé.

Le spectre est la superposition de deux structures de raie correspondant à deux cristaux orientés de manière différente. Une structure large (3 raies les plus éloignées) est superposée à une structure plus étroite (2 raies satellites et 1 raie centrale au centre).

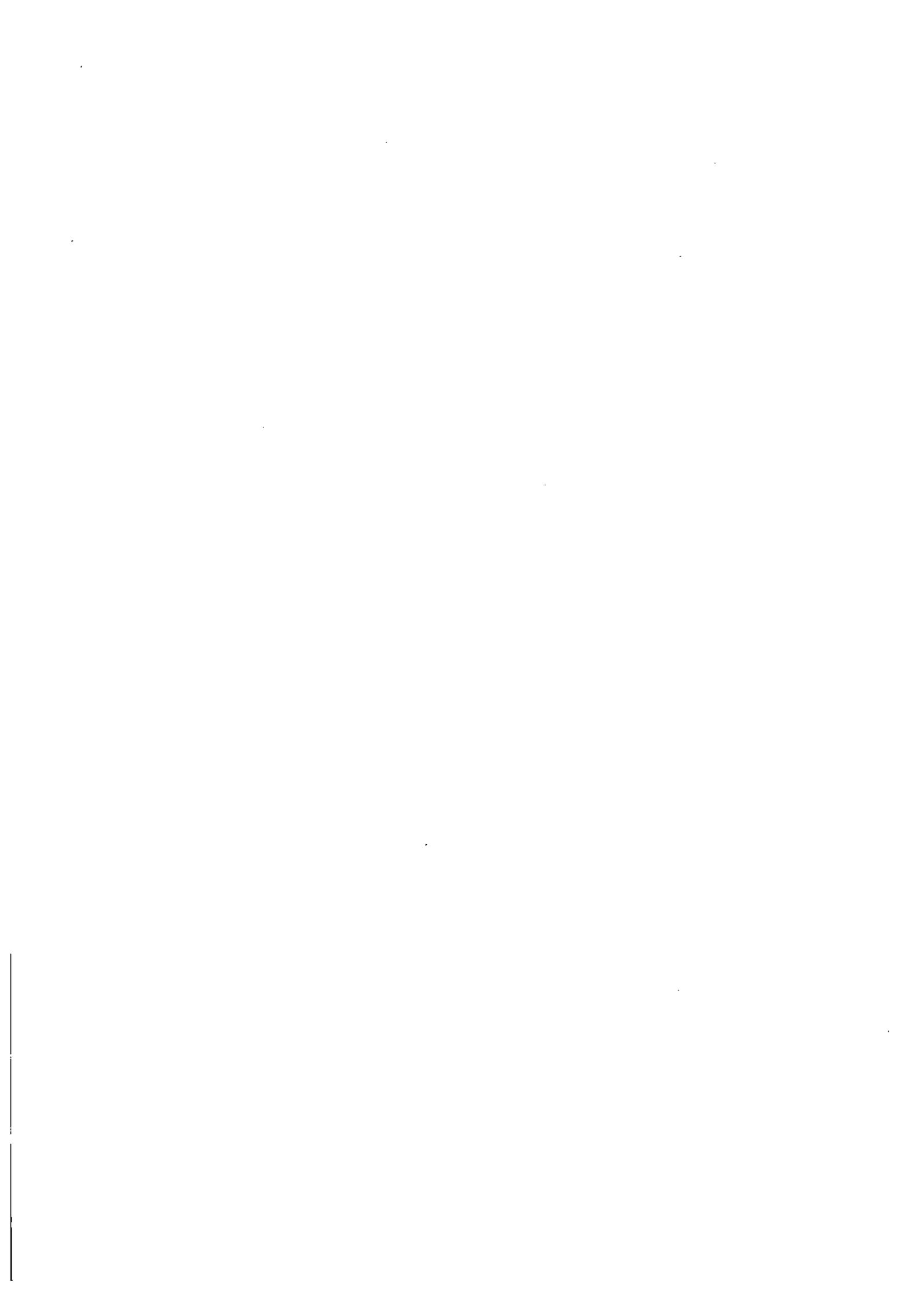
$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

$T=1.2\text{ K}$
 $H_0=4.4\text{ KG}$



cristal maclé

figure S-8



C-II INTERPRETATION DES RAIES R. M. N. DANS LES PHASES O. D. S.

C-II-1 Nature physique des champs locaux sur les groupes CH₃ dans la phase O. D. S. - Enumération des champs pour différentes structures

L'aimantation de l'O. D. S. crée en chaque point cristal un champ magnétique local.

Au niveau de chaque noyau du cristal essentiellement 2 termes contribuent au champ local :

- un champ d'interaction dipolaire \vec{H}_{Di} entre l'aimantation de l'O. D. S. en chaque point du cristal et le spin I du noyau considéré

$$\vec{H}_{Di} = \sum_l \sigma_l \left[\frac{\vec{S}(\vec{Q}_l, \vec{n}_l)}{|\vec{n}_l|^3} - 3 \frac{\vec{n}_l (\vec{S}(\vec{Q}_l, \vec{n}_l) \cdot \vec{n}_l)}{|\vec{n}_l|^5} \right] \quad (C-2)$$

- un terme de contact \vec{H}_{Ci} proportionnel à la densité électronique des électrons de conduction sur le noyau considéré en \vec{r}_i :

$$\vec{H}_{Ci} = -\frac{8\pi}{3} \sigma_i \vec{S}(\vec{Q}_i, \vec{n}_i) \quad (C-3)$$

Il est intéressant de comparer les ordres de grandeur des 2 termes pour différents noyaux dans les cristaux (TM₂SF)₂X. La densité de spin des électrons de conduction est concentrée surtout sur les atomes de Selenium, qui vont contribuer pour la plus grande partie aux champs locaux.

Les densités de spin sur les atomes de la molécule TMTSF d'après les calculs de Metzger [12-B] sont montrés sur la fig.(C-2).

La valeur du terme de contact peut être obtenue à partir des déplacements de Knight. L'équation du déplacement de Knight est :

$$K_i = -\frac{8\pi}{3} \chi_p \sigma_i \quad (C-4)$$

χ_p : susceptibilité de Pauli

il est relié à T_1 par la loi de Korringa valable aussi dans le régime métallique des conducteurs organiques $(TMTSF)_2X$ [10-C].

$$K_i = \left(\frac{\hbar}{4\pi k_B T T_1} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \cdot S_1 \quad (C-5)$$

$S_1 < 1$ du aux effets de corrélation 1D

A partir de (C-4) et des valeurs des susceptibilités magnétiques statiques il est facile d'obtenir le terme de contact, si l'on suppose que les fonctions d'onde ne changent pas appreciablement entre l'état métallique et l'état O. D. S. :

$$\vec{H}_{ci} = -\frac{K_i}{\chi_p} \vec{S}(\vec{Q}, \vec{k}_i) \quad (C-6)$$

Les déplacements de Knight mesurés par Bernier, Stein et al. sur les noyaux de ^{13}C [12-C] et par Azevedo [14-C] sur les noyaux de S_x sont montrés dans le tableau (1).

L'ordre des plus grands champs dipolaires sur les groupes méthyles est $S_x^* 200$ Gauss pour un paramètre d'ordre S_0 , cette valeur a été déduite de nos calculs de sommes dipolaires (voir § (C-II-7)) elle est comparable avec celle

calculée par Scott [13-C].

Sur les autres noyaux (C et S_{\pm}) situés plus au centre dans la molécule de TMTSF le champ dipolaire peut être jusqu'à 10 fois plus grand puisque les atomes de Selenium, qui portent la plus grande aimantation, sont plus proches d'à-peu-près un facteur 2 et que le champ dipolaire ($C-2$) varie comme l'inverse du cube de la distance.

Le terme de contact, proportionnel à la densité électronique des électrons de conduction sur le noyau considéré, varie beaucoup plus rapidement d'un noyau à l'autre, il y a à peu près un facteur 100 entre la valeur sur le carbone du groupe méthyle et celle sur le Selenium (voir tableau (2)).

D'après (C-6) en prenant le déplacement de Knight sur les carbones méthyles ^{d'après le tableau 2} pour une susceptibilité dans l'état métallique $\chi_p = 2 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ [10-C] et pour un paramètre d'ordre S_0 le terme de contact est de l'ordre de : $S_0 * 560$ Gauss.

Si le terme de contact

sur les hydrogènes est de l'ordre de 1/2 à 1/3 de celui sur les carbones d'un même CH_3 le terme de contact est du même ordre de grandeur que les champs dipolaires au niveau des hydrogènes des groupes CH_3 . Sur tous les autres noyaux de la molécule le terme de contact est nettement prépondérant.

Nous supposons que sur une même molécule l'aimantation garde la même sens, et que la phase de l'O.D.S. varie de molécule en molécule. Dans ce cas l'aimantation sur un atome i de la molécule repérée par le vecteur \vec{R}_i s'écrit :

$$\vec{S}_i = \sigma_i S_0 \mu_B \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}_i + \varphi) \hat{z} \quad (C-7)$$

σ_i la densité de spin de l'atome i $\sum_{i \in \text{molécule}} \sigma_i = 1$

Les champs locaux (dipolaire \vec{H}_{D_i} + contact \vec{H}_{C_i}) sont linéaires par rapport à l'aimantation \vec{S} (C-7). Le nombre global de champs différents sera fonction du vecteur d'onde \vec{Q} et de la phase φ de l'O.D.S.

Pour une phase commensurable le nombre de champs différents est fini, pour une phase incommensurable il est infini.

Le vecteur de Nesting \vec{Q} dans les conducteurs organiques $(\text{TMTSF})_2X$ et $(\text{TMTTF})_2X$ est généralement supposé de la forme $(2kF=1/2, q_b, q_c)$ (voir § (D-1)).

Les champs locaux à l'approximation de notre expérience près (≈ 1 Gauss) sont insensibles à la composante q_c du vecteur \vec{Q} , \vec{c}^* correspond à la direction de plus faible interaction entre molécules.

Une phase commensurable simple, $\vec{Q} = (1/2, 0, 0)$ ou $(1/2, 1/2, 1/2)$, donne 4 ou 8 champs locaux différents suivant que $\varphi = \pi/4$ ou φ quelconque. (voir fig. (C-3)).

Une phase commensurable plus compliquée $\vec{Q} = (1/2, p/q \cdot 1/2, q_c)$ où p n'est pas divisible par q , donne pour φ quelconque $8q$ champs locaux différents.

Le nombre de champs est infini pour une phase incommensurable.

Caracteristiques des états O.D.S. des
composés $(TMT\overset{S}{T}F)_2 X$

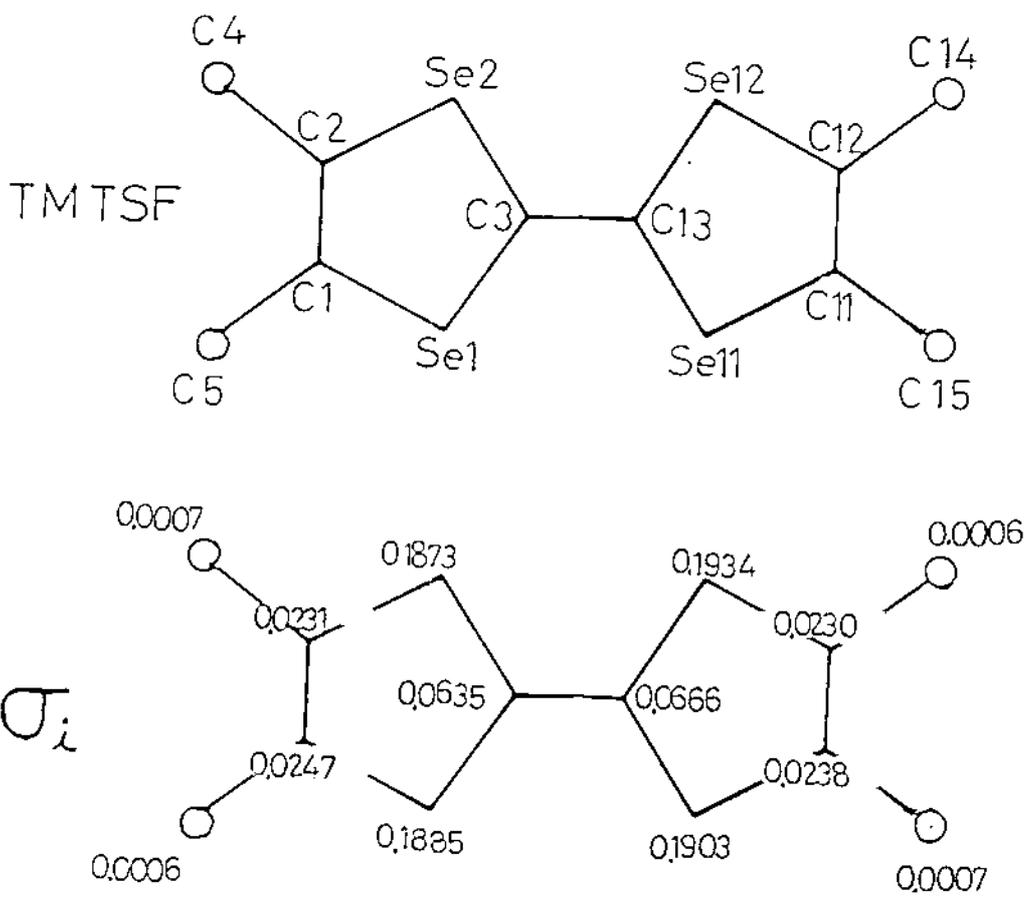
	Axe facile	Axe interm.	Axe dur	Spin Flop H_{SF}	transition metal O.D.S. T_C	References
$(TMTSF)_2 AsF_6$	b'	a	c'	45 KG	12,5 K	Torrance [7-c]
$(TMTSF)_2 PF_6$	b'	a	c'	55 KG	12 K	Scott [18-c]
$(TMTSF)_2 ClO_4$	30° de b' vers -a	30° de a	15° de c' vers a	31 KG	6 K	Torrance [6-c]
" "	42° de b' vers +a 10° de b' vers X	35° de a		31 KG	6 K	Cooper [9-c]
$(TMTTF)_2 Br$	b'	c'	a	42 KG	13 K	Parkin [19-c]
$(TMTTF)_2 SCN$	b'	c'	a	5 KG	7 K	Coulon [8-c]

tableau 1

Deplacements de Knight sur les noyaux
de la molecule TMTSF.

noyaux	deplacements de Knight. (p.p.m)		references
$^{13}\text{C}_{4,5,14,15}$	25.2	10	Bernier [12-C]
	22.2	6.3	$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$
$^{13}\text{C}_{1,2,11,12}$	38	21	"
	34	17	
$^{13}\text{C}_{3,13}$	207	137	"
$^{77}\text{Se}_{1,2,11,12}$	900		Azevedo [14-C] $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

tableau 2



Densites de Spin σ_i sur la molecule TMTSF⁺
 dans (TMTSF)₂PF₆ (d'après Metzger [17-C])

$$\sum_{\text{molecule}} \sigma_i = 1$$

figure C-2



C-II-2 Ajustement des raies expérimentales

Nous connaissons, d'après l'étude dans l'état métallique (voir § (B-5)), la forme de raie associée à chaque groupe CH_3 , elle est composée d'une raie centrale d'intensité 1 et de deux raies satellites symétriques d'intensité $\frac{1}{2}$, les déplacements en champ de ces dernières par rapport à la raie centrale sont fonction de l'orientation du champ magnétique.

Les raies sont décrites avec une bonne approximation par des fonctions gaussiennes (voir § (B-6)).

Nous supposons que la largeur intrinsèque des raies gaussiennes est la même dans la phase O.D.S. que dans la phase métallique. La supposition n'est certainement pas exacte, en effet quand les champs dipolaires sont grands, le temps de relaxation T_2 (qui est l'inverse de la largeur de raie homogène) augmente quand 2 hydrogènes premiers voisins, voient des champs dipolaires dont la différence est plus grande que leur interaction dipolaire.

Néanmoins la largeur de raie inhomogène, qui comprend l'interaction dipolaire entre spins qui voient des champs locaux différents est dominante et varie moins que T_2 ; en effet la diminution maximale de la largeur inhomogène, pour des spins dans des champs complètement différents est $2/3$ (voir § (B-7)). Dans notre cas puisque les raies ne sont jamais vraiment séparées une estimation approximative donne un changement de la largeur de raie entre 10 % et 20 % que nous négligerons, et nous utiliserons pour les ajustements la même largeur de raie que celle mesurée dans l'état métallique de $(\text{TMTSF})_2\text{C}\ell\text{O}_4$ (voir § (B-7)). La différence de largeur entre $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{C}\ell\text{O}_4$ peut venir, dans

$(\text{TMISF})_2\text{PF}_6$, de l'interaction dipolaire avec les moments magnétiques dans l'ion PF_6^- , comme nous l'avons vu au § (B-8), cette interaction ne devrait pas changer la raie globale de plus de 20 %.

Le vecteur \vec{Q} est usuellement supposé commensurable et égal à la valeur simple $\vec{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$, en outre l'aimantation des molécules le long de l'axe \vec{a} est prise selon la séquence (+--+-) (chaque symbole représente une molécule). Ce choix correspond dans la relation (C-7) à une phase $\varphi = \frac{\pi}{4}$. Une structure commensurable où l'aimantation est concentrée sur une des deux molécules de la maille est aussi envisageable dans ce cas la séquence est (+0-0+0-) et $\varphi = 0$.

Dans le cas $\varphi = \frac{\pi}{4}$, à cause de la symétrie d'inversion dans le cristal [16-C], les champs locaux d'une molécule de la maille sont déduits de ceux de l'autre par une opération d'inversion (voir fig. (C-3)), nous aurons donc globalement quatre CH_3 nonéquivalents avec quatre champs locaux indépendants.

Dans le cas $\varphi = 0$ une des deux molécules a une aimantation nulle, donc les CH_3 nonéquivalents sont huit avec huit champs locaux indépendants.

La forme de raie théorique en présence de champs locaux est donc simplement :

$$G_i^c(x) = \frac{1}{2} [G_i(x+h_i) + G_i(x-h_i)] \quad (\text{C-8})$$

où G_i^c est la forme de raie propre à un groupe méthyle que nous avons étudié en détail au § (B-4).

Pour une distribution de champs locaux $\mathcal{N}(h)$ continue (phases incommensurables) la forme de raie correspondant à

un CH_3 est le produit de convolution :

$$G_i(x) = \int G_i(x-h_i) \mathcal{N}(h_i) dh_i \quad (\text{C-9})$$

où $G_i(h)$ est la forme de raie propre à un groupe méthyle.

Les champs locaux sont linéaires par rapport à $\vec{S}(\vec{\alpha})$ et peuvent s'exprimer par :

$$\vec{h}_i = \begin{pmatrix} h_{i0}^x \cos(\varphi + \alpha_x) \\ h_{i0}^y \cos(\varphi + \alpha_y) \\ h_{i0}^z \cos(\varphi + \alpha_z) \end{pmatrix}$$

La projection sur le champ extérieur \vec{H}_0 dirigée suivant est donc :

$$\tilde{h}_i = h_{i0} \sin(\varphi + \alpha_i)$$

Pour une phase incommensurable le nombre de champs dans un intervalle Δh autour de \tilde{h}_i est :

$$\mathcal{N}(\tilde{h}_i) \Delta h$$

où

$$\mathcal{N}(\tilde{h}_i) = \frac{1}{H_i \cos(\varphi + \alpha_i)} = \frac{1}{\pi} (H_i^2 - \tilde{h}_i^2)^{-1/2}$$

est la densité de champs locaux dans l'hypothèse d'incommensurabilité, donc G_i^{π} s'écrit :

$$G_i^{\pi}(x) = \int_{-h_i^{\mu}}^{h_i^{\mu}} G_i(x-h) \frac{1}{\pi \sqrt{(h_i^{\mu})^2 - h^2}} dh$$

après le changement de variable $h = v h_i^{\mu}$ et une intégration par parties en utilisant les relations de symétrie de l'intégrale nous obtenons :

I

$$G_i^{\text{I}}(x) = \frac{1}{2} \left[G_i(x+h_i^{\mu}) + G_i(x-h_i^{\mu}) \right] - \quad (\text{C-10})$$

II

$$- \frac{h_i^{\mu}}{\pi} \int_0^1 \left[G_i'(x+h_i^{\mu}) - G_i'(x-h_i^{\mu}) \right] \arcsin v \, dv$$

Le terme I dans (C-10) n'est autre que la raie de résonance dans l'hypothèse de commensurabilité (C-8) avec un seul champ h_i (ou $-h_i$) sur le CH_3i .

Le terme II dans (C-10) représente la correction à apporter pour une distribution sinusoïdale de champs variant entre $-h_i^{\mu}$ et $+h_i^{\mu}$, correction due à l'incommensurabilité.

Sur la fig.(C-5) nous comparons les formes des raies (dérivées) d'absorption dans ces deux cas pour diverses valeurs de h_i^{μ} .

Il est important de noter que dans le cas incommensurable l'amplitude maximale diminue et ceci d'autant plus que la valeur maximale du champ local h_i^{μ} est élevée.

D'autre part pour h_i^{μ} très supérieur à la largeur de raie, lorsque la courbe G_i est bien séparée en deux raies, chacune des deux parties devient de plus en plus dissymétrique alors qu'elle reste symétrique dans le cas commensurable.

Ces remarques seront utiles pour déterminer la nature de la phase (commensurable ou incommensurable).

Pour le calcul de la raie globale nous sommes sur les raies pour chacun des 4 groupes méthyles de la molécule dans les deux cas commensurable ou incommensurable.

Les quatre paramètres h_i^{\wedge} sont ajustés , avec un programme d'ordinateur , en minimisant l'écart quadratique total par rapport aux raies expérimentales .

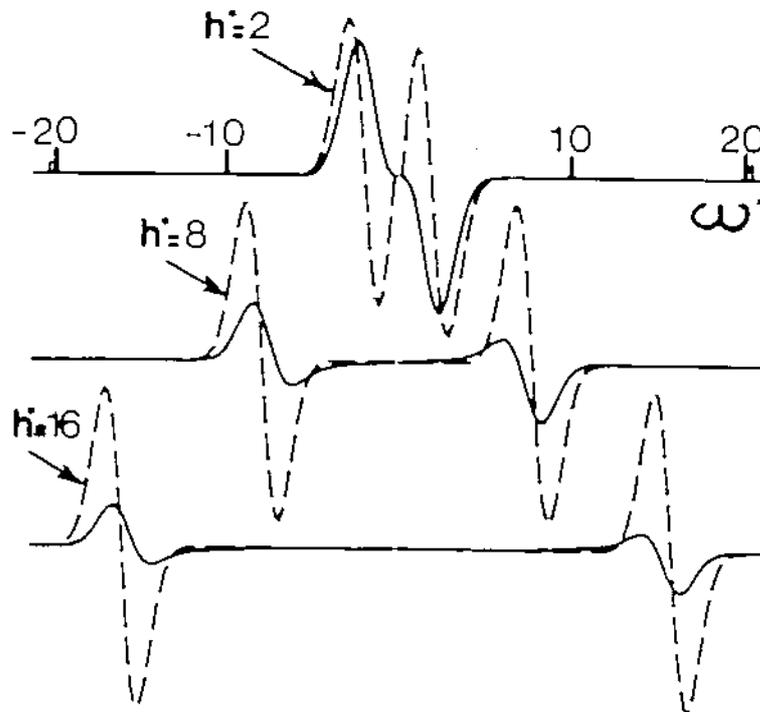
$$h^* = h_i / a$$

$$\omega^* = \omega / a$$

h_i : champ local

ω : fréquence

a : largeur de raie



Effet de l'incommensurabilité sur la forme de raie (dérivée):
 ---- raie pour une distribution sinusoïdale de champs d'amplitude h_i (phase incommensurable)
 ——— raie pour un seul champ h_i (phase commensurable)

figure C-5

C-II-3 Comparaison des différents ajustements et preuve de l'incommensurabilité de la phase O.D.S. dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

La fig.(C-5) compare les meilleurs ajustements par moindres carrés relatifs aux phases commensurables et incommensurables .

Nous choisissons la direction de champ \vec{H}_0 pour laquelle la largeur globale de la structure de raie par rapport à la largeur intrinsèque des raies individuelles est maximale. C'est le cas pour Θ voisin de 30° .

Nous ne pouvons pas reproduire les raies expérimentales avec 4 champs h_i discrets correspondant à la phase commensurable $(+--+--)$ (voir fig.(C-3)) . Un ajustement bien meilleur est obtenu avec 8 champs h_i associés à la phase $(+0-0+0-)$, cependant les raies théoriques de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ présentent des structures qui ne sont pas visibles sur les raies expérimentales (voir fig.(C-5)) .

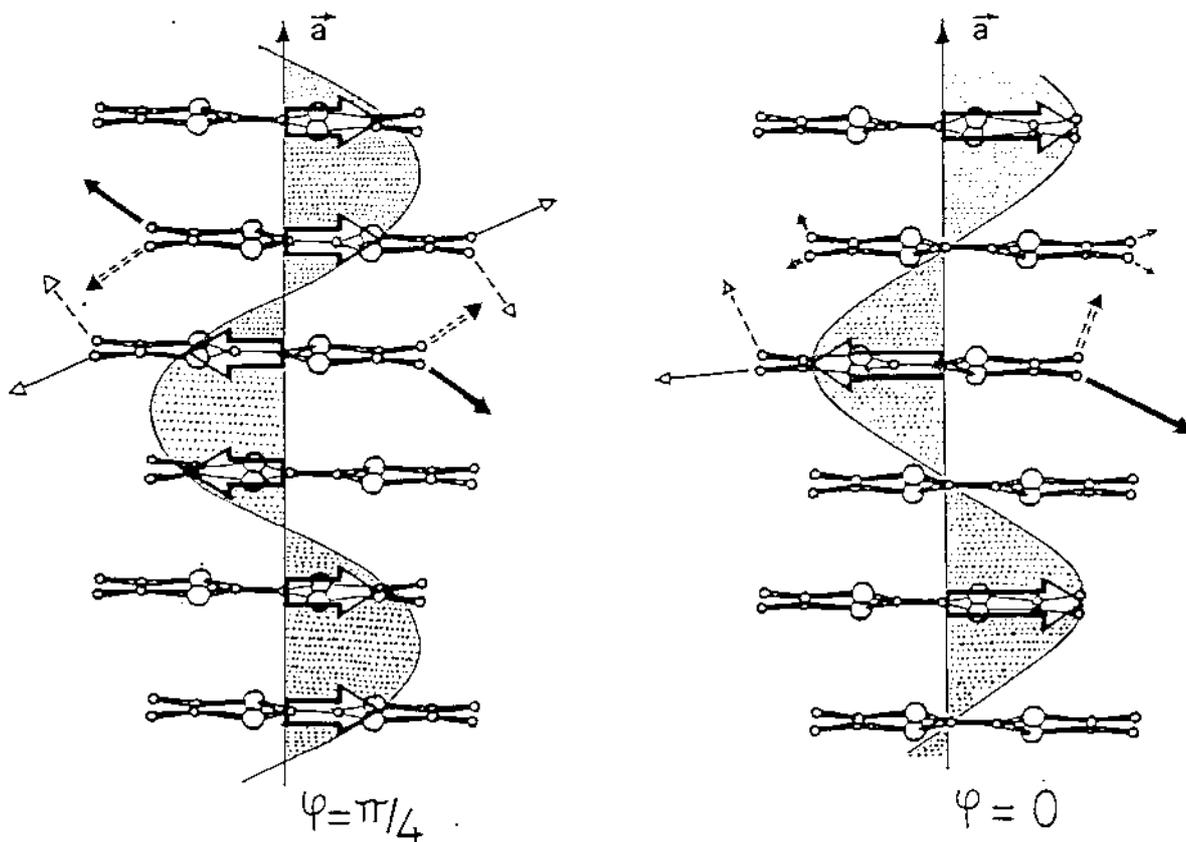
Les meilleurs ajustements sont obtenus dans l'hypothèse d'incommensurabilité (4 distributions sinusoidales de champs) , ils sont montrés sur la fig.(C-6).

Nous pouvons en conclure que la structure de l'O.D.S. est en toute vraisemblance incommensurable dans les deux composées . Le rapport $h_{i\text{MAX}}/Q$ ($h_{i\text{MAX}}$ est le déplacement maximal de la raie et Q la largeur de raie) n'est pas

assez grand pour pouvoir distinguer entre une phase strictement incommensurable et une phase commensurable avec un vecteur de nesting $Q (r_1, r_2)$ où r_1 et r_2 sont des nombres rationnels d'ordre élevée $r = p/q$ $q \geq 4$.

La difference qualitative entre un ajustement avec 4 champs H_i discretset l'ajustement pour la phase incommensurable a été expliquée au paragraphe precedent (voir fig.(C-5)). La phase incommensurable est caracterisée par des raies satellites de faible intensité aux champs h_j les plus grands . Par exemple les petits satellites visibles dans les raies de $(TMTSF)_2 ClO_4$ indiquent assez clairement la nature incommensurable (ou commensurable d'ordre élevée) de la phase O. D. S.

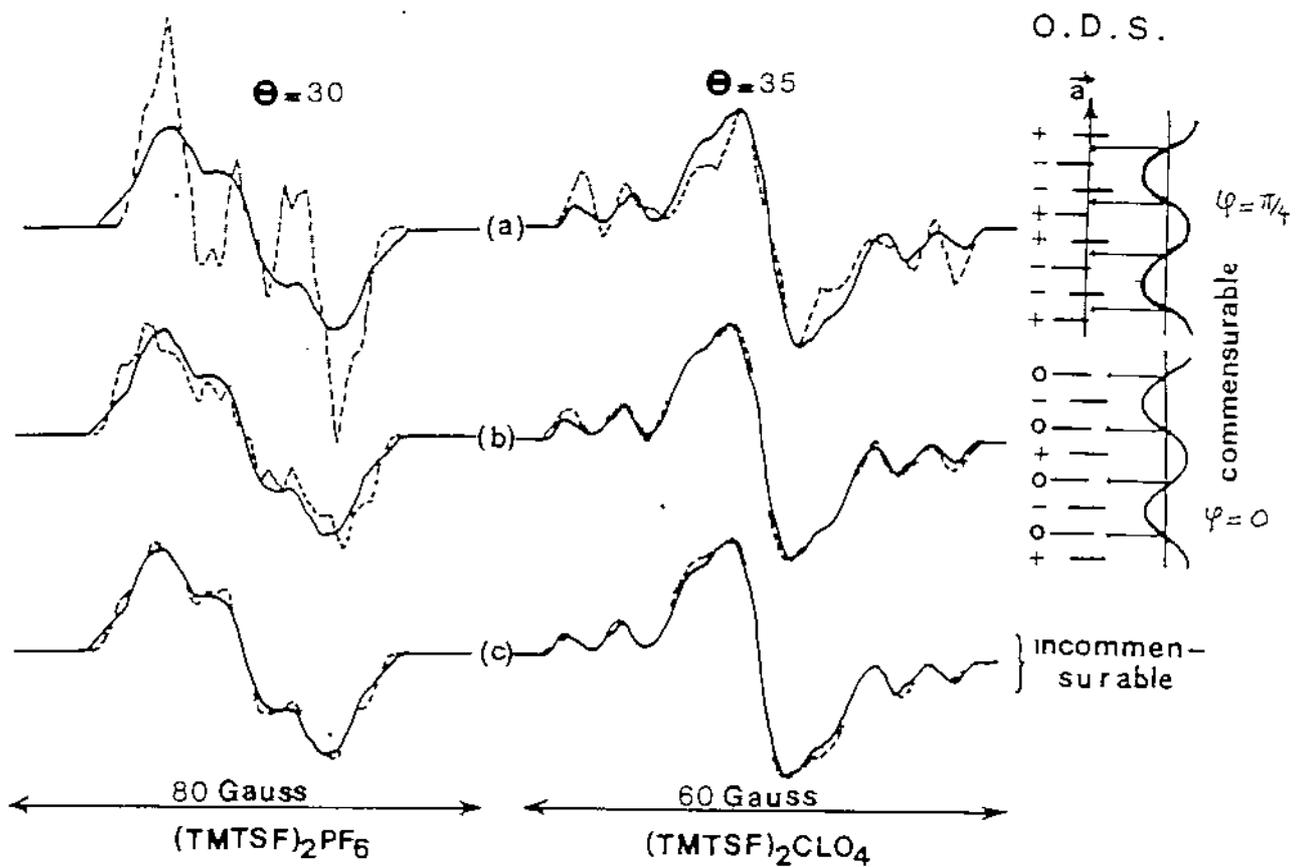
Champs locaux en fonction de la phase ψ de l'O.D.S.
 (les champs dessinés sont arbitraires)



4 champs non
 equivalents

8 champs non
 equivalents

figure C-3



Comparaison des meilleurs ajustements theoriques -----
 avec les raies experimentales —————

- a) commensurable 4 champs
- b) commensurable 8 champs
- c) incommensurable

figure C-6

II-4 Determination des champs locaux H_1 dans la phase incommensurable

Pour chaque orientation Θ du champ magnétique \vec{H}_0 nous déterminons les amplitudes des 4 distributions sinusoidales de champ correspondant à une phase incommensurable .

Les ajustements par moindres carrés sont représentées par les lignes de la fig.(C-7) pour $(TMTSF)_2 PF_6$ et de la fig.(C-8) pour $(TMTSF)_2 ClO_4$, les champs locaux correspondants sont montrés sur la fig.(C-9) et sur la fig.(C-10).

Il est facile de distinguer les champs correspondant à la paire de groupes méthyles $P_1 \{ Me_4, Me_{15} \}$ (cercles) de ceux de la paire $P_2 \{ Me_5, Me_{14} \}$ (carrés) . En effet à l'état métallique 10° autour de l'angle $\Theta_0 = 20^\circ$ les raies correspondant à chacune des deux paires P_1 et P_2 sont très différentes même qualitativement (voir fig.(B-10)) . pour P_2 les raies satellites sont superposées à la raie centrale , pour P_1 par contre , les raies satellites sont bien séparées de la raie centrale et la structure de raie pour cette paire est composée de 3 raies de faible intensité .

A l'état O. D. S. autour de l'angle $\Theta_0 = 20^\circ$, nous avons deux grands et deux petits champs h_i . La structure de la raie globale est complètement différente suivant que les grands champs locaux correspondent à la paire P_1 ou P_2 .

Autour de Θ_0 , la différence entre les raies expérimentales de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ résulte de la remarque précédente. Contrairement à ce qui se passe dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ les très petites raies satellites observées sont essentiellement dues à deux raisons :

- i) la phase incommensurable
- ii) les champs locaux les plus grands correspondent à la paire P_1 de CH_3 qui donne les trois petites raies à l'état métallique. Dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ les champs les plus grands correspondent aux groupes CH_3 de P_2 , et donnent une raie de forte intensité à l'état métallique.

Les champs locaux \vec{H}_i sont des fonctions linéaires de l'aimantation qui est une fonction sinusoïdale de la phase (voir (C-7) au § (C-II-1)). Soient $\vec{H}_i(Q)$ et $\vec{H}'_i(Q)$ les champs locaux sur la molécule prise comme origine pour les phases $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi/2$ (voir fig. (C-3)); \vec{H}_i correspond donc à l'aimantation maximale sur la molécule et \vec{H}'_i a une aimantation nulle. Le champ $\vec{H}_i(\varphi)$ pour une phase arbitraire φ peut être exprimé sous la forme :

$$\vec{H}_i(Q, \varphi) = \vec{H}_i(Q) \cos \varphi + \vec{H}'_i(Q) \sin \varphi \quad (\text{C-11})$$

La projection sur la direction \vec{u} du champ \vec{H}_0 est :

$$\begin{aligned} H_i^\mu(\varphi) &= H_i^\mu \cos \varphi + H_i'^\mu \sin \varphi \\ &= (H_i^{\mu 2} + H_i'^{\mu 2})^{1/2} \cos(\varphi - \alpha_i) \\ \text{tg } \alpha_i &= - H_i'^\mu / H_i^\mu \end{aligned}$$

Ces projections donnent les valeurs des déplacements des raies.

L'amplitude de la distribution sinusoïdale des champs est :

$$h_{i0}^{\mu} = (H_i^{\mu 2} + H_i^{\mu 2}) \quad (C-12)$$

C'est cette valeur qui est utilisée pour le calcul de la densité de champs $\mathcal{N}(h)$ sur un groupe méthyle i .

Les champs $H_i^{\mu}(\vec{0})$ ($\varphi = \pi/2$) se trouvent sur une molécule sans aimantation (voir fig.(C-3)), le terme hyperfin de contact (C-3) est nul et les champs dipolaires sont plus petits, puisque les champs dipolaires les plus grands sont créés par l'aimantation de la molécule sur laquelle ils se trouvent ; les champs mesurés sur les méthyles d'une molécule sont essentiellement dûs à l'aimantation de cette molécule . En général :

$$H_i^{\mu} \ll H_i^{\mu}$$

Les champs H_i^{μ} et H_i^{μ} , projections des champs H_i^{μ} et H_i^{μ} sur la direction du champ magnétique appliqué H_0 , sont des fonctions sinusoïdales de l'angle θ entre H_0 et l'axe X de la molécule . La relation (C-12) peut être réexprimée :

$$h_i = (U_i + V_i \cos[2(\theta - \varphi_i)])^{\frac{1}{2}} \quad (C-13)$$

Dans le cas général les paramètres à ajuster dans la forme de raie théorique sont 12 : U_i , V_i et φ_i pour les 4 CH_3 non-équivalents de la molécule. Les paramètres U_i et V_i d'un CH_3 peuvent être réduits à un seul si H_i^{μ} est relativement petit , par rapport à H_i^{μ} . Nous utilisons la remarque suivante : si H_i^{μ} est plus petit que H_i^{μ} le maximum de $h(\theta)$ est égal à H_i^{μ} et θ donne la direction de H_i^{μ} (voir relation (C-12)), dans une approximation

meilleure que $1/2 \frac{|\vec{H}'_i|^2}{|\vec{H}_i|^2}$. Une estimation du rapport H'_i/H_i est donné par le rapport du minimum sur le maximum de h_i . Pour la plupart des courbes des fig. (C-8) et (C-7) H'_i/H_i est plus petit que $1/3$.

Les raies expérimentales sont ajustées par une somme de 4 fonctions G_i^{I} (C-10) avec les paramètres ajustables énumérés plus haut.

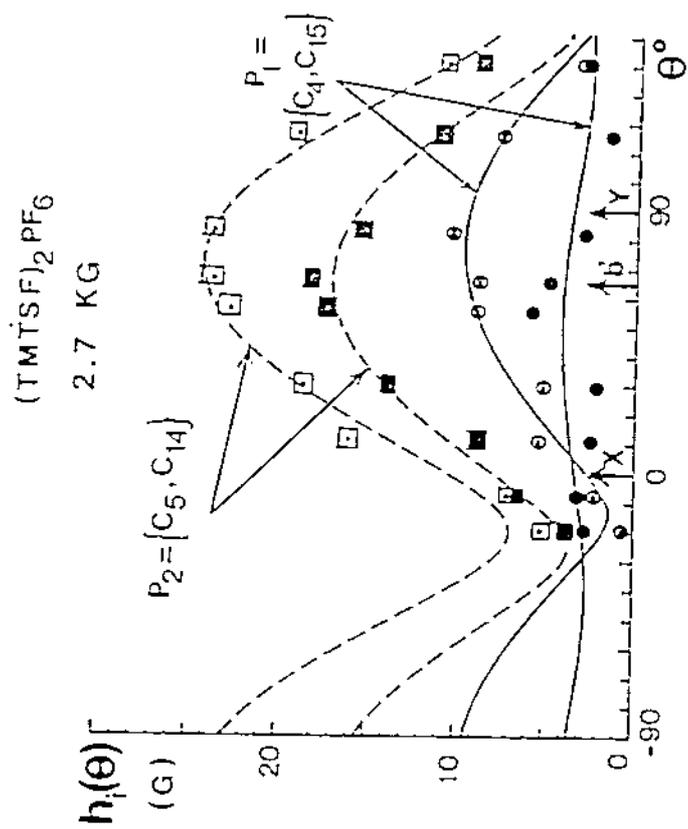


figure C-7

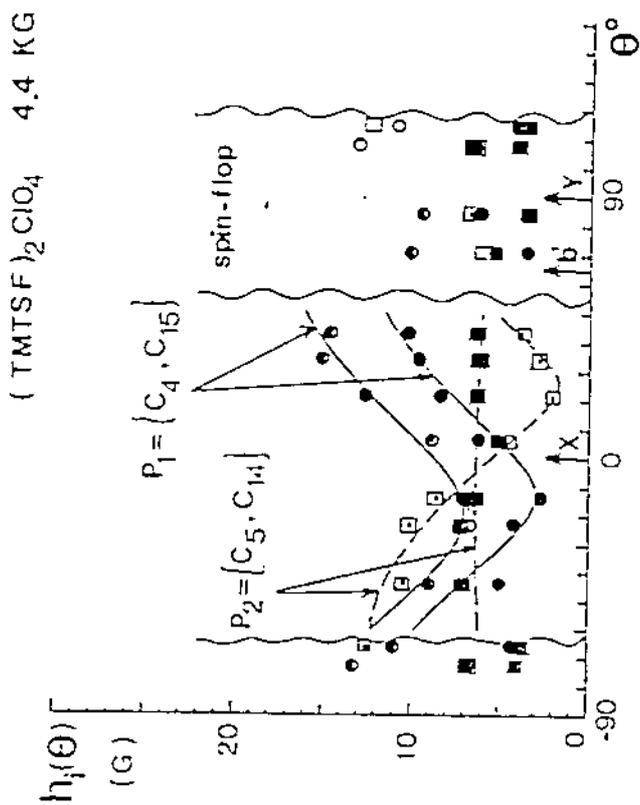


figure C-8

Amplitudes maximales $h_i(\theta)$ de la distribution sinusoidale de champs locaux dans la phase incommensurable de I.O.D.S. les points ont été obtenus a partir des ajustements utilisant la formule generale C-13.

————— raies experimentales normalisées

----- raies ajustées

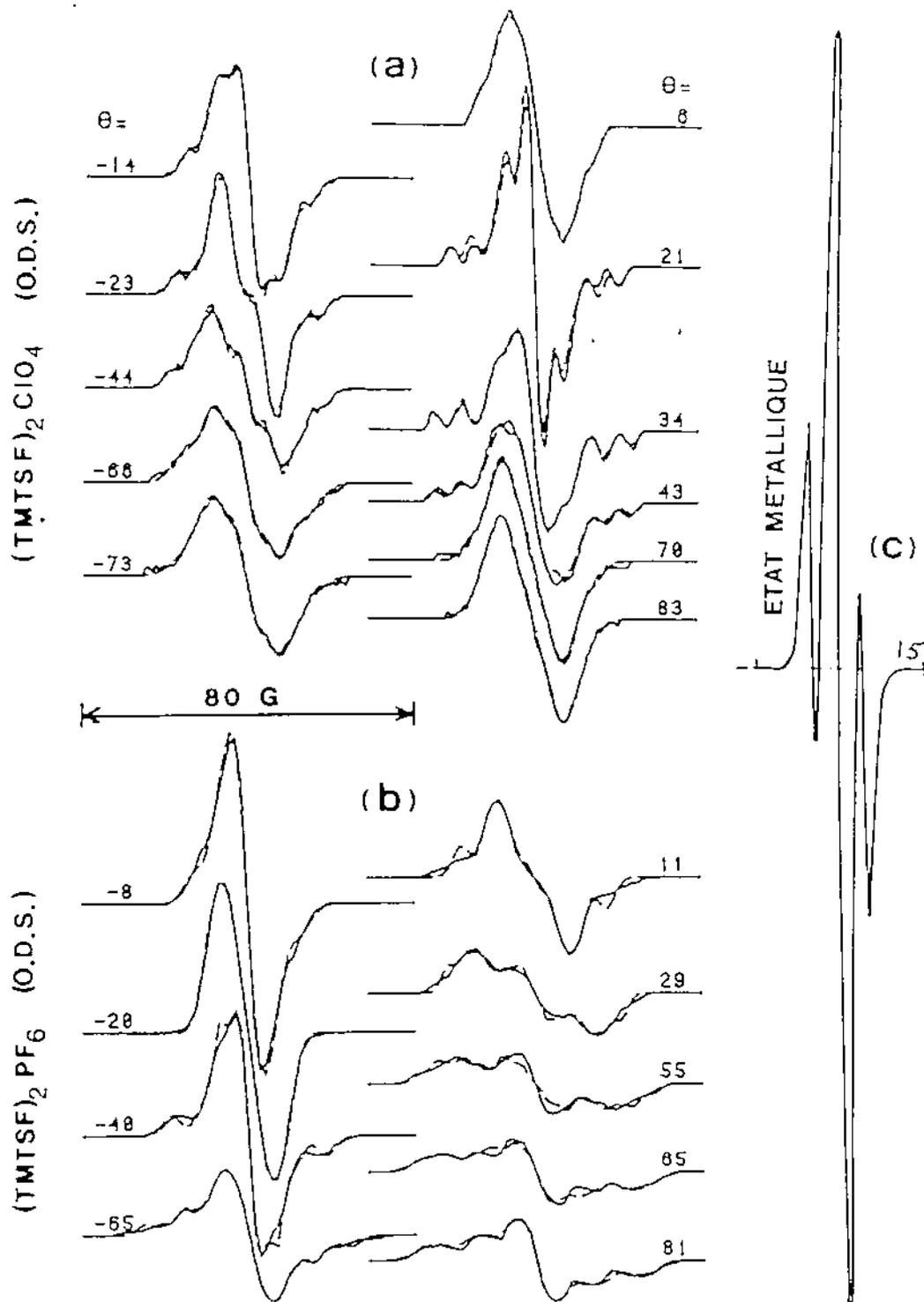


figure S-9



C-II-5 Champs locaux dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

Les champs locaux \vec{H}_i déterminés à partir des raies à 2,7 K Gauss dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (voir fig.(S-5)) sont représentés sur la fig. (C-9). ils ont été ajustés à partir de l'expression (C-13) des h_i .

Les champs les plus grands qui correspondent à la paire $P_2\{M_{e_{15}}, M_{a_{14}}\}$ sont représentés par les courbes en pointillé. Les champs correspondant à P_1 sont représentés par les courbes en trait plein.

Tous les champs locaux ont leur direction voisine de l'axe b' qui est parallèle à la direction d'aimantation.

Les champs les plus grands correspondent à ceux du type P_2 et leur valeur peut être obtenue par le raisonnement simple du paragraphe précédent où les \vec{H}_i sont négligés.

Ainsi :

$$|\vec{H}_1| = 9.5 \pm 0.5 \text{ Gauss} \quad \vartheta_1 = 75^\circ \pm 5^\circ \quad \in P_1$$

$$|\vec{H}_2| = 24.5 \pm 0.5 \text{ Gauss} \quad \vartheta_2 = 70^\circ \pm 5^\circ \quad \in P_2$$

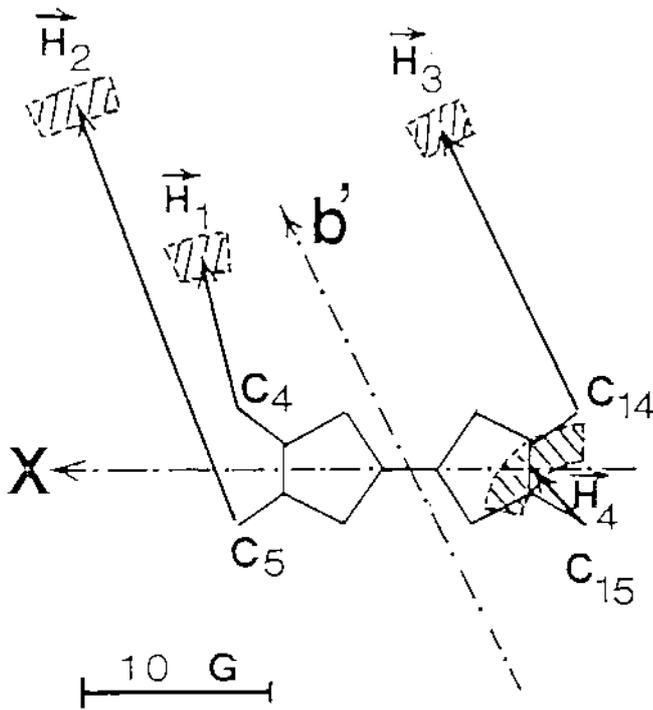
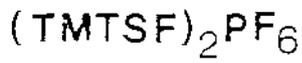
$$|\vec{H}_3| = 17 \pm 0.5 \text{ Gauss} \quad \vartheta_3 = 65^\circ \pm 5^\circ \quad \in P_2$$

La précision sur le champ le plus petit est moins grande, une estimation donne :

$$|\vec{H}_4| \approx 4 \text{ Gauss} \quad \vartheta_4 \approx 50^\circ \quad \in P_1$$

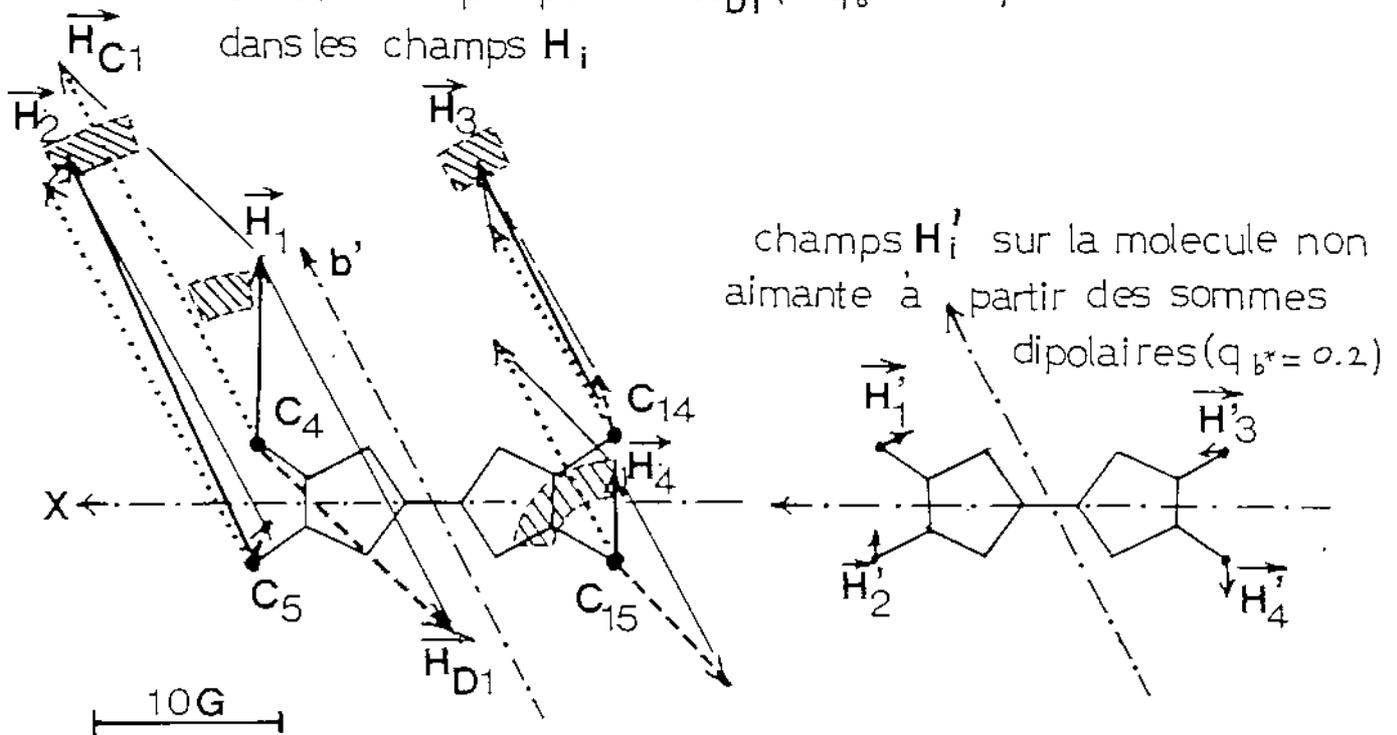
La valeur minimale de $h_4(\theta)$ est 3 Gauss, qui n'est pas très inférieure à sa valeur maximale (4 Gauss) nous en déduisons d'après la formule générale (C-12) \rightarrow faisant intervenir les H_1 et les H_1' que le champ $|H_4|$ sur la molécule non aimantée ($\varphi=\pi/2$) est du même ordre de grandeur que le champ $|H_4|$ sur la molécule aimantée ($\varphi=0$). Au contraire les champs $|H_1'|$, $|H_2'|$ et $|H_3'|$ sont beaucoup plus petits que les champs $|H_1|$, $|H_2|$ et $|H_3|$ respectivement.

Le signe de chaque champ ne peut pas être déterminé à ce stade et les champs, 1 et 4 peuvent être interchangeés, (ils appartiennent à la même paire P_1) il en va de même pour les champs 2 et 3 (paire P_2).



champs locaux sur la molecule
ayant l'aimantation maximale
les vecteurs ont été obtenus
a partir des $h_i(\theta)$ de la
fig.(C-7)

separation du terme de contact H_{Ci}
et du champ dipolaire H_{Di} ($q_b^* = 0.2$)
dans les champs H_i



champs H'_i sur la molecule non
aimante à partir des sommes
dipolaires ($q_b^* = 0.2$)

figure C-9



C-II-6 Champs locaux dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé

Les données expérimentales de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sont plus difficiles à interpréter puisque le champ appliqué \vec{H}_0 est proche de la valeur du champ Spin Flop.

La direction de l'aimantation \vec{S} se trouve toujours dans un plan \perp perpendiculaire à l'axe d'anisotropie magnétique dur C' (voir fig.(C-1)).

Les directions exactes des axes d'anisotropie magnétique dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé sont sujettes à controverses.

A l'angle $\theta = 50^\circ \pm 10^\circ$ et $\Theta = 110^\circ \pm 10^\circ$ les champs locaux présentent une discontinuité, qui correspond à une transition Spin Flop. Les douze paramètres U_i , V_i et Φ_i ($i = 1$ à 4) ont été ajustés pour les angles se situant en dehors de la région où l'aimantation \vec{S} a basculé.

Les champs ainsi obtenus sont représentés sur la fig. (C-10) (trait en pointillé pour la paire P_2 et trait plein pour la paire P_1).

Nous délimitons la région de transition Spin Flop à un domaine angulaire de 70° centré autour de l'angle $\theta \simeq 80^\circ$ (entre l'axe b' et l'axe de la molécule \vec{Y}). La largeur angulaire du domaine ($\Delta\theta = 70^\circ$) nous permet de déterminer le champ de transition Spin Flop dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé :

$$H_{S.F.} = H_0 \cos \beta \cos (70^\circ/2)$$

H_0 est le champ appliqué, il vaut 4.4 K Gauss.

β est l'angle entre l'axe de facile aimantation et sa projection sur un plan perpendiculaire à l'axe \vec{a} .

$\beta_1 = 30^\circ$ (mesures de résonance A.F. [6-C])
 $\beta_2 = 42^\circ$ (mesures de susceptibilité [9-C]).

Pour β_1 et β_2 le champs $H_{S.F.}$ correspondants sont respectivement 3.1 K Gauss et 2.7 K Gauss. Donc l'ordre de grandeur de $H_{S.F.}$ dans $(TMTSF)_2C\ell O_4$ /trempé est 3 K Gauss.

Les champs locaux en dehors de la région de transition Spin Flop sont :

$$\begin{array}{ll}
 |\vec{H}_1| = 17 \text{ Gauss} & \vartheta_1 \simeq 70^\circ \\
 |\vec{H}_2| = 13 \text{ Gauss} & \vartheta_2 \simeq 77^\circ \\
 |\vec{H}_3| \simeq 12 \text{ Gauss} & \vartheta_3 \simeq 115^\circ \\
 |\vec{H}_4| \simeq 6 \text{ Gauss} & \vartheta_4 \text{ non déterminé}
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \in P_1 \\ \\ \in P_2 \end{array}$$



champs locaux a partir

des $h_i(\theta)$ de la fig (C-8)

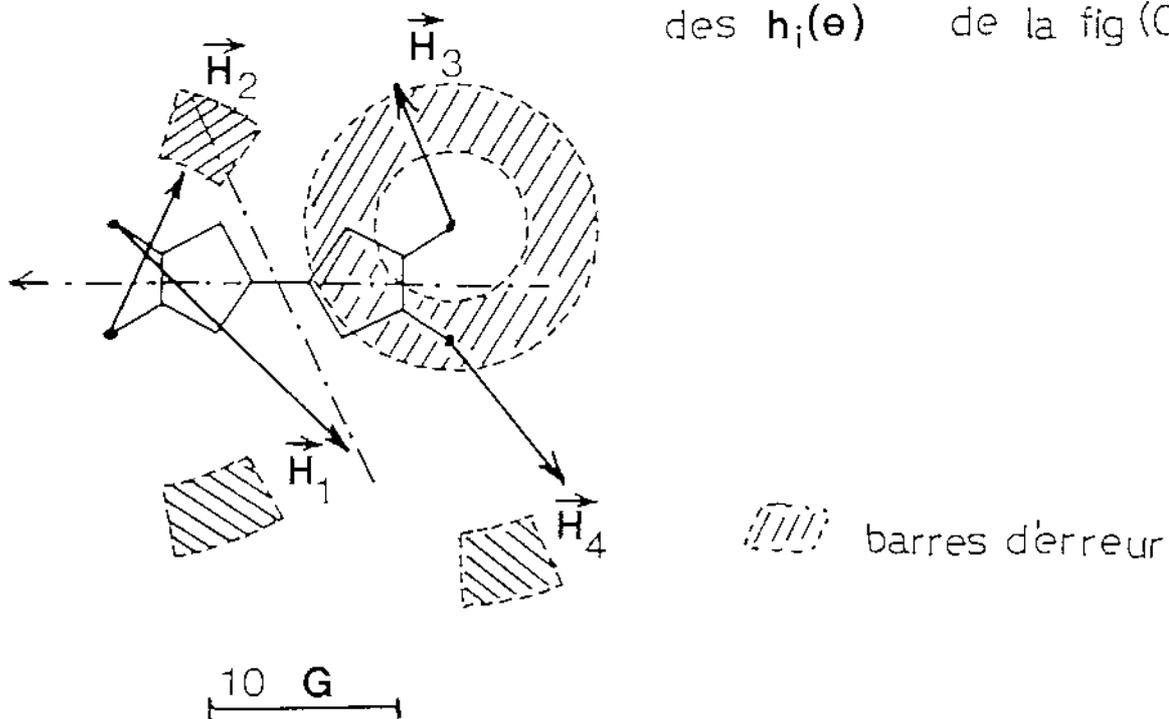


figure C-10

Deplacements de Knight sur les noyaux

de la molecule TMTSF .

noyaux	deplacements de Knight (p.p.m)		references
$^{13}\text{C}_{4,5,14,15}$	25.2	10	Bernier [12-C]
	22.2	6.3	$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$
$^{13}\text{C}_{1,2,11,12}$	38	21	"
	34	17	"
$^{13}\text{C}_{3,13}$	207	137	"
$^{77}\text{Se}_{1,2,11,12}$	900		Azevedo [14-C] $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

tableau 2

C-II-7 Séparation du terme dipolaire et du terme de contact et calcul des champs dipolaires dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

Dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ l'aimantation \vec{S} est parallèle à l'axe b' [7-C]. Tous les champs \vec{H}_{Ci} de contact sont donc parallèles à b' (voir (C-6) au § (C-II-1)).

Nous avons calculé les champs dipolaires $\vec{H}_{Di}(\varphi=0)$ et $\vec{H}_{Di}(\varphi=\pi/2)$ correspondant aux champs \vec{H}_i et \vec{H}'_i définis au §(C-II-5) pour deux valeurs particulières de la phase de l'O.D.S. en sommant les interactions dipolaires sur $(5)^3$ mailles.

L'expression détaillée des champs dipolaires calculées sur les hydrogènes est :

$$\vec{H}_{Dj} = \sum_{\substack{\text{Réseau} \\ \vec{R}}} \sum_{\substack{\text{atomes} \\ \ell \in \text{molécules}}} \left(\frac{\vec{S}_{\ell k}}{|\vec{r}_{j\ell}|^3} - 3 \frac{\vec{r}_{j\ell} \left(\vec{S}_{\ell k} \cdot \vec{r}_{j\ell} \right)}{|\vec{r}_{j\ell}|^5} \right) \quad (\text{C-15})$$

$\vec{S}_{\ell k}$ est l'aimantation de l'atome ℓ de la molécule dont la position est \vec{R} dans le réseau.

$$\vec{S}_{\ell R} = \sigma_{\ell} S_0 \cos \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{R} + \varphi \right) \vec{S}$$

σ_{ℓ} : proportion de spin sur l'atome ℓ

S_0 : paramètre d'ordre en unités de μB
 \vec{Q} : vecteur d'onde ou de Nesting de l'O.D.S.
 R : vecteur du réseau
 ϕ : phase de l'O.D.S.
 $r_{j\ell}$: distance entre l'atome ℓ et le noyau d'hydrogène j .

Nous utilisons une approximation en liaisons fortes où les densités de spins σ_ℓ sont nulles en dehors des positions des atomes.

Les σ_ℓ calculées par Metzger [17-C] que nous avons utilisées sont représentées sur la fig.(C-2).

Le paramètre d'ordre S_0 est défini en unités de magnéton de Bohr μB . Nous prenons pour ce calcul $S_0 = 1$ le paramètre d'ordre réel sera obtenu à partir des rapports des champs calculés sur les champs trouvés à partir des raies expérimentales.

Le champ dipolaire \vec{H}_{Dj} calculé sur un groupe CH_3 est la moyenne vectorielle de 3 champs \vec{H}_{Dj} sur les 3 protons, en effet le mouvement rapide par effet Tunnel ne permet pas de distinguer les 3 hydrogènes.

Les champs \vec{H}_{Dj} sont des sommes sur tout le réseau et sont donc fonctions du vecteur d'onde de l'O.D.S. Nous avons calculé les \vec{H}_{Dj} pour q_b variant de 0 à 1. Les champs pour $(TMSF)_2PF_6$ ($\vec{S} // \vec{b}$) sont représentés sur la figure (C-11).

Pour toutes les valeurs de \vec{Q} il faut remarquer que les champs dipolaires \vec{H}_{Dj} de la paire P_2 sont toujours plus petits que ceux de la paire P_1 , pour toutes les valeurs de \vec{Q} , la cause de cette différence est que l'aimantation \vec{S} n'est pas parallèle à un axe de symétrie de la molécule (X ou Y).

Les 2 champs locaux \vec{H}_2 et \vec{H}_3 de la paire P_1 déterminés expérimentalement, sont donc essentiellement des termes de contact, ce fait est confirmé expérimentalement, leur direction est proche de l'axe b' .

Les déplacements de Knight mesurés par Bernier, Stein et al. [12-C] sur les carbones des CH_3 (C_4, C_5, C_{14}, C_{15}) sont négatifs. Si le même signe est pris pour les hydrogènes, en utilisant la relation (C-6) \vec{H}_2 et \vec{H}_3 ont le même signe que S.

Les déplacements de Knight mesurés sont représentés sur le tableau (2). Il est évident d'après ces mesures et plus particulièrement d'après celles sur les carbones C_3 et C_{13} (voir fig. (B-5)) qu'il y a une dissymétrie (différence d'un facteur 2 dans les valeurs numériques) en ce qui concerne la densité électronique des électrons de conduction entre la partie droite et la partie gauche de la molécule de TMTSF. Cette dissymétrie est due à l'empilement des molécules en zig-zag qui fait que le centre de la molécule n'est pas un centre d'inversion du cristal, le centre d'inversion est déplacé, le long de l'axe X de la molécule, vers le carbone C_3 .

Il est logique de supposer que les déplacements de Knight les plus grands appartiennent aux carbones situés du même côté de la molécule et qu'ils sont presque les mêmes de part et d'autre de l'axe X.

La partie de la molécule correspondant aux méthyles 4 et 5 subit plus fortement l'influence des molécules voisines le long de l'axe d'empilement que la partie correspondant aux méthyles 14 et 15 (voir fig. (C-3)).

Nous attribuons les plus grands déplacements de Knight à C_4 et C_5 dont nous prenons la valeur moyenne -24.5 p.p.m., pour C_{14} et C_{15} par contre la valeur moyenne est -8 p.p.m. correspondant aux déplacements de Knight les plus petits.

Nous attribuons d'après ces remarques les déplacements de Knight aux différents carbones.

Si les champs locaux étaient dus uniquement aux termes de contact on aurait des champs sur les groupes méthyles (4, 5, 14, 15) proportionnels à 10, 6.3, 25.2, 22.2 avec la possibilité de permuter les deux premiers entre eux et les deux derniers entre eux. Donc le rapport des champs d'un même côté de la molécule serait au plus de $10/6.3 \approx 1.6$, ceci ne correspond pas au cas des champs ajustés expérimentalement qui donnent pour les CH_3 4, 5, 14, 15 des champs proportionnels à 24, 10, 4, 17 ou 24, 4, 10, 17 qui correspondent à un rapport des champs d'un même côté au moins de 4.2 pas du tout en accord avec les rapports des déplacements de Knight.

Nous en concluons qu'il doit y avoir une contribution dipolaire importante qui change ces rapports.

Donc l'hypothèse de termes de contact dominants est à écarter.

Tous les champs locaux ont des directions proches de la direction d'aimantation \vec{b}' , les champs dipolaires doivent aussi avoir des maxima proches de cette direction (les termes de contact étant parallèles à \vec{b}' et les champs H_i étant des sommes $\vec{H}_{Di} + \vec{H}_{Ci}$).

Le cas qui se rapproche le plus des résultats

expérimentaux est pour q_b^* voisin de 0.2, dans ce cas \vec{H}_{D1}^{th} et \vec{H}_{D4}^{th} sont à peu près parallèles à b' et \vec{H}_{D2}^{th} et \vec{H}_{D3}^{th} à un angle inférieur à 20° de b' .

Les valeurs des \vec{H}_{Di}^{th} ($\varphi = \pi/2$) sont très petits, en effet ils correspondent à une aimantation nulle sur la molécule.

Sur les CH_3 4 et 15 les champs seront la résultante d'un terme dipolaire et d'un terme de contact, ce dernier, comme nous l'avons vu précédemment donnera une contribution négative.

Nous attribuons le même terme de contact aux méthyles du même côté de la molécule, donc :

$$\vec{H}_{C1} = \vec{H}_{C2} \quad \text{et} \quad \vec{H}_{C3} = \vec{H}_{C4} \quad (C-15)$$

\vec{H}_{D2}^{th} est très petit (voir fig. (C-11)), \vec{H}_2 est donc presque le terme de contact \vec{H}_{C2} .

$$\begin{aligned} \text{Puisque } \vec{H}_{D1} &\gg \vec{H}_{D2} \text{ et} \\ \text{sgn } |\vec{H}_{D1}| &= -\text{sgn } |\vec{H}_{C1}| \\ \text{sgn } |\vec{H}_{D2}| &= -\text{sgn } |\vec{H}_{C2}| \end{aligned}$$

et aussi $|\vec{H}_{C1}| = |\vec{H}_{C2}| \approx 2 (|\vec{H}_{C3}| = |\vec{H}_{C4}|)$ (voir tableau (2)) nous attribuons le plus grand champ \vec{H}_1 (24 Gauss) au CH_3 n° 5.

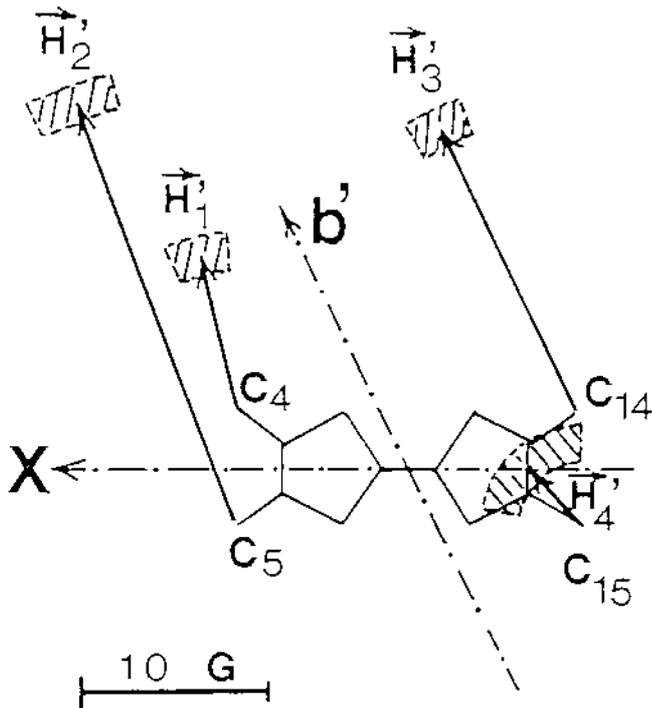
\vec{H}_1 est le plus grand des deux plus petits champs (ceci sera justifié a posteriori par l'excellent accord avec l'expérience).

$\vec{H}_1 = \vec{H}_{D1} + \vec{H}_{C1}$, nous connaissons \vec{H}_1 (fig.(C-9)) et la direction de \vec{H}_{D1} (calculée) ainsi que celle de \vec{H}_{C1} (parallèle à b'). donc nous en déduisons exactement les deux vecteurs \vec{H}_{C1} et \vec{H}_{D1} .

En utilisant la relation (C-16) nous connaissons $\vec{H}_2 = \vec{H}_{D2} + \vec{H}_{C2}$ et donc le rapport construit $|\vec{H}_2|/|\vec{H}_1| \simeq 2.4$ en parfait accord avec les champs des mesures $h_2/h_1 = 2.4$.

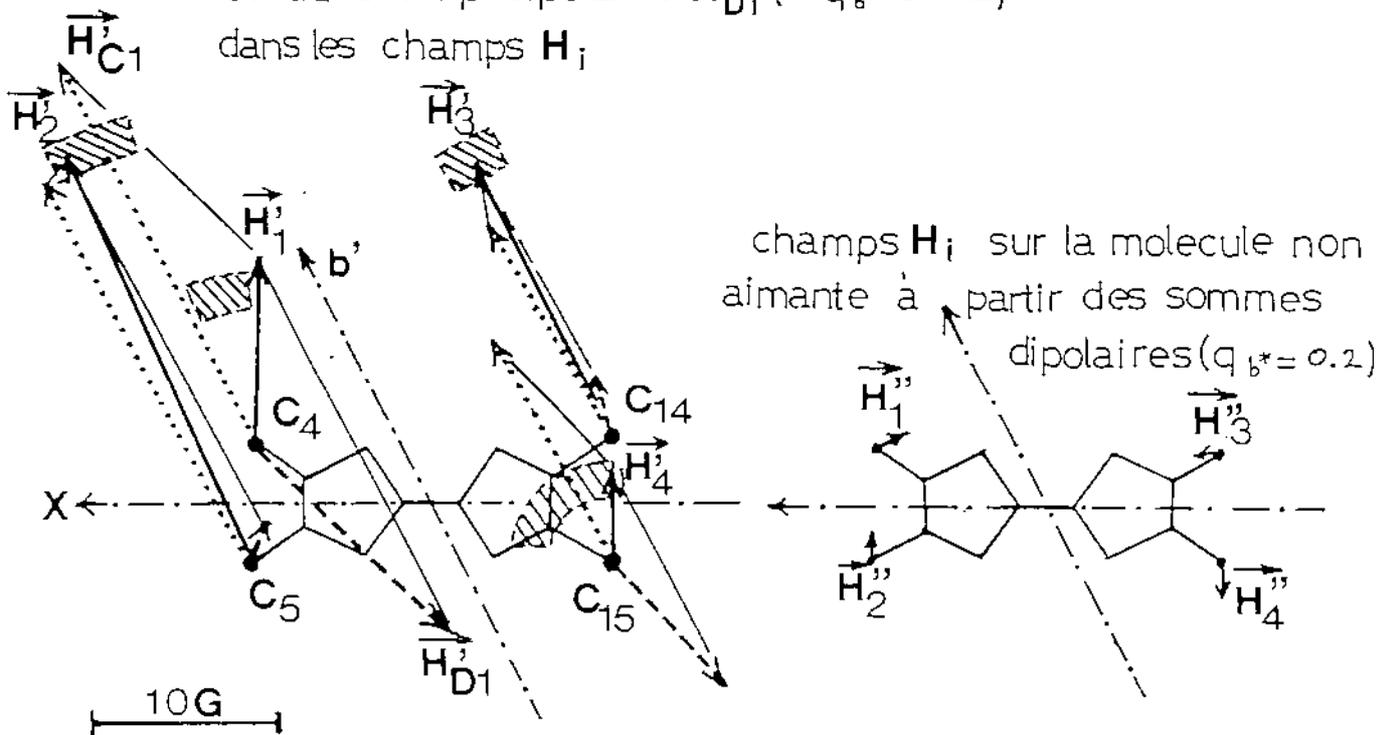
\vec{H}_3 correspond au champ h_3 d'intensité 17 Gauss, connaissant les directions de \vec{H}_{C3} et \vec{H}_{D3} et les intensités de \vec{H}_{D3} et \vec{H}_3 nous en déduisons les vecteurs \vec{H}_{C3} et \vec{H}_3 .

Enfin nous avons $\vec{H}_4 = \vec{H}_{D4} + \vec{H}_{C4}$ Le rapport $|\vec{H}_4|/|\vec{H}_1|$ est de 1.9 il correspond approximativement au rapport expérimental entre les deux plus petits champs $h_4/h_1 = 10/4 \simeq 2.5$.



champs locaux sur la molecule
ayant l'aimantation maximale
les vecteurs ont été obtenus
à partir des $h_i(\theta)$ de la
fig. (C-7)

separation du terme de contact H_{Ci}
et du champ dipolaire H_{Di} ($q_b^* = 0.2$)
dans les champs H_i



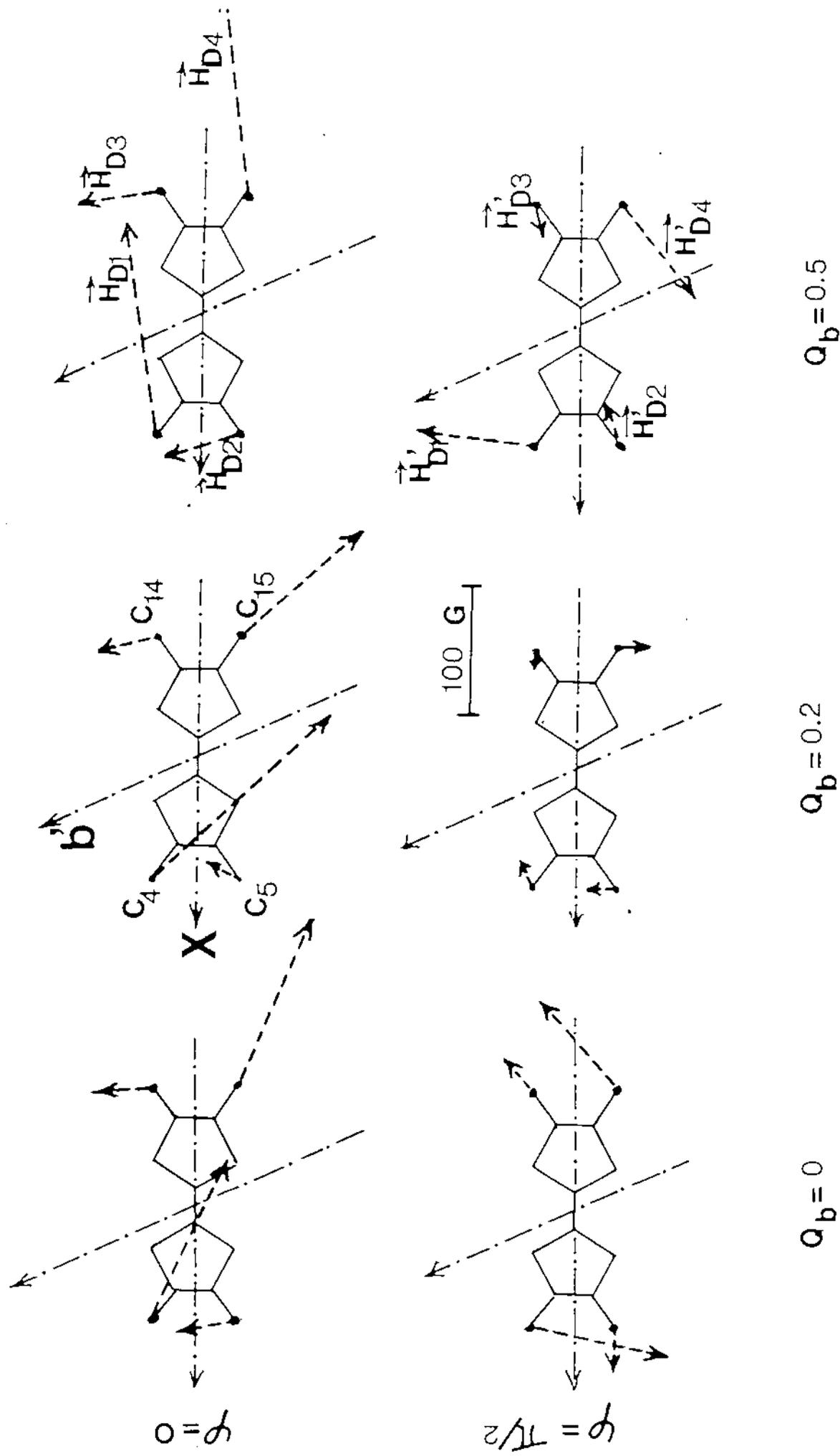
champs H_i sur la molecule non
aimante à partir des sommes
dipolaires ($q_b^* = 0.2$)

figure C-9

(TMTSF)₂PF₆

champs dipolaires calculés

figures C-11



C-II-8 Paramètre d'ordre et vecteur de Nesting de
l'O. D. S. dans (TMTSF)₂PF₆

Les grands champs dipolaires déduits des champs locaux expérimentaux sont $|\vec{H}_{D1}| = 16$ Gauss et $|\vec{H}_{D2}| = 9$ Gauss (voir fig. (C-12)).

Les champs dipolaires calculés associés aux champs précédents sont $|\vec{H}_{D1}^{th}| = 190$ Gauss et $|\vec{H}_{D2}^{th}| = 116$ Gauss. Le rapport $|\vec{H}_{D1}^{exp}| / |\vec{H}_{D1}^{th}|$ donne l'amplitude de l'Onde de Densité de Spin :

$$S_0 = (8 \pm 0.2) \%$$

A partir des champs locaux $|\vec{H}_2| = 24.5$ Gauss et $|\vec{H}_3| = 7$ Gauss qui sont essentiellement des termes de contact (voir §(C-II-7)), utilisant la relation (C-6) nous déterminons les déplacements de Knight sur les protons :

-10 p.p.m. pour ceux des CH₃ 4 et 5

-6 p.p.m. pour ceux des CH₃ 14 et 15

Les champs dipolaires calculés pour les vecteurs de Nesting $q_b^* = \emptyset$ et $q_b^* = 1/2$ montrés sur la fig. (C-11) sont loin de la direction b' . Donc ces vecteurs de Nesting simples sont complètement exclus par les résultats expérimentaux.

Le meilleur accord est obtenu pour une phase incommensurable avec un vecteur de Nesting :

$$\vec{Q} = (1/2, 0.2 < q_b^* < 0.25, q_c^* \text{ indéterminé })$$

(, exprimé dans la base du réseau réciproque)

C-II-8 Discussion des champs dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Les données expérimentales de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sont plus difficiles à interpréter. Les maxima des champs locaux sont situés de -25° à $+25^\circ$ autour de l'axe Y de la molécule (de $\theta = 65^\circ$ à $\theta = 115^\circ$ voir fig.(S-4) et fig.(C-10)).

Les champs \vec{H}_2 et \vec{H}_3 de la paire P_2 qui sont essentiellement des termes de contact sont plus petits que ceux de la P_1 , contrairement à $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Les rapports des termes de contact sur les champs dipolaires pourraient être plus petits dans ce cas, qui voudrait dire que les déplacements de Knight sur les CH_3 dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ seraient plus petits que dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Par exemple la répartition de la charge électronique sur la molécule pourrait être modifiée par le contreion différent (ClO_4^- au lieu de PF_6^-), de façon à modifier les déplacements de Knight sur les hydrogènes des CH_3 .

En l'absence d'une preuve expérimentale directe nous ne pouvons pas tirer de conclusion.

Nous avons obtenu moins d'informations sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ que sur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ puisque l'échantillon était plus petit, le champ plus élevé et supérieur au champ Spin Flop, ce dernier ainsi que les directions d'anisotropie magnétique étant sujets à controverses.

L'étude de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ a été réalisé en premier elle nous a permis de découvrir les raies dans la phase O. D. S.

La structure de raie était totalement inattendue pour

nous. Ainsi notre première étude sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé réalisé dans les mêmes conditions que pour l'état métallique ($H_0 = 4.4\text{KGauss}$, $T = 1.2\text{K}$) n'a pas été effectué avec autant de soin que celle dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Nous pensions au début que $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ était hétérogène sous forme de domaines, et nous avons reporté tout notre effort sur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ dont l'homogénéité était certaine.

Après le dépouillement complet des spectres nous n'avions pas eu le temps de reprendre des mesures similaires sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à des champs inférieurs au champ Spin-Flop ($H_0 < 3\text{kGauss}$).



champs locaux a partir
des $h_i(\theta)$ de la fig (C-8)

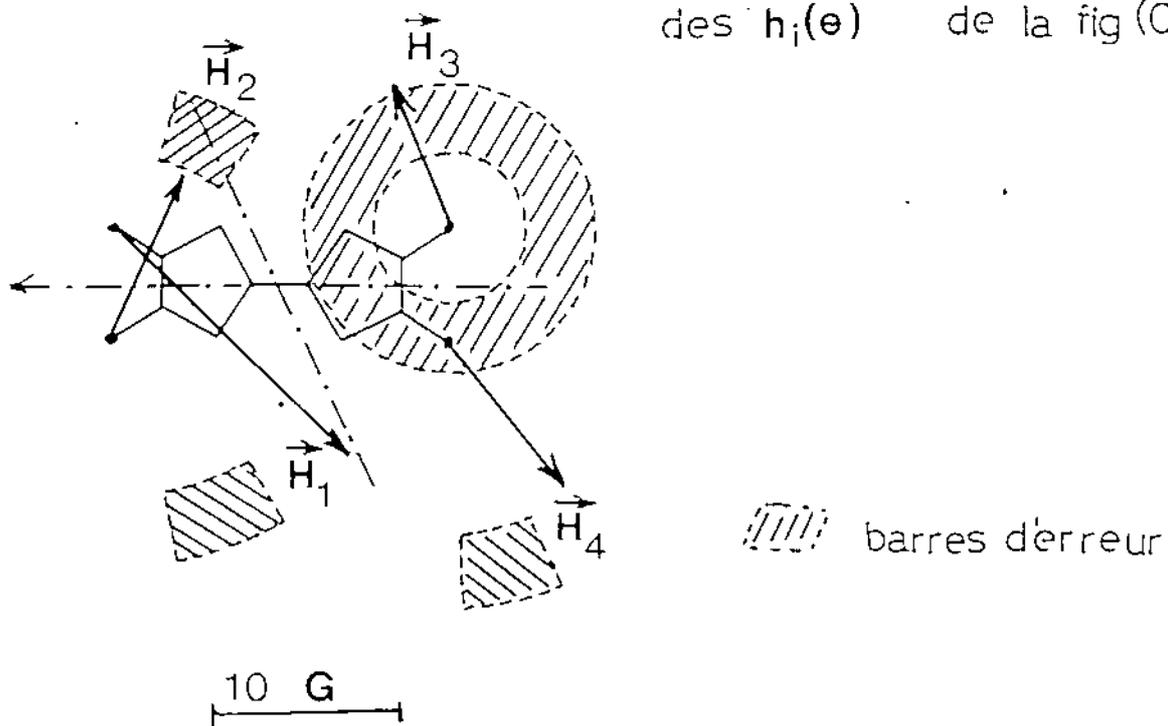


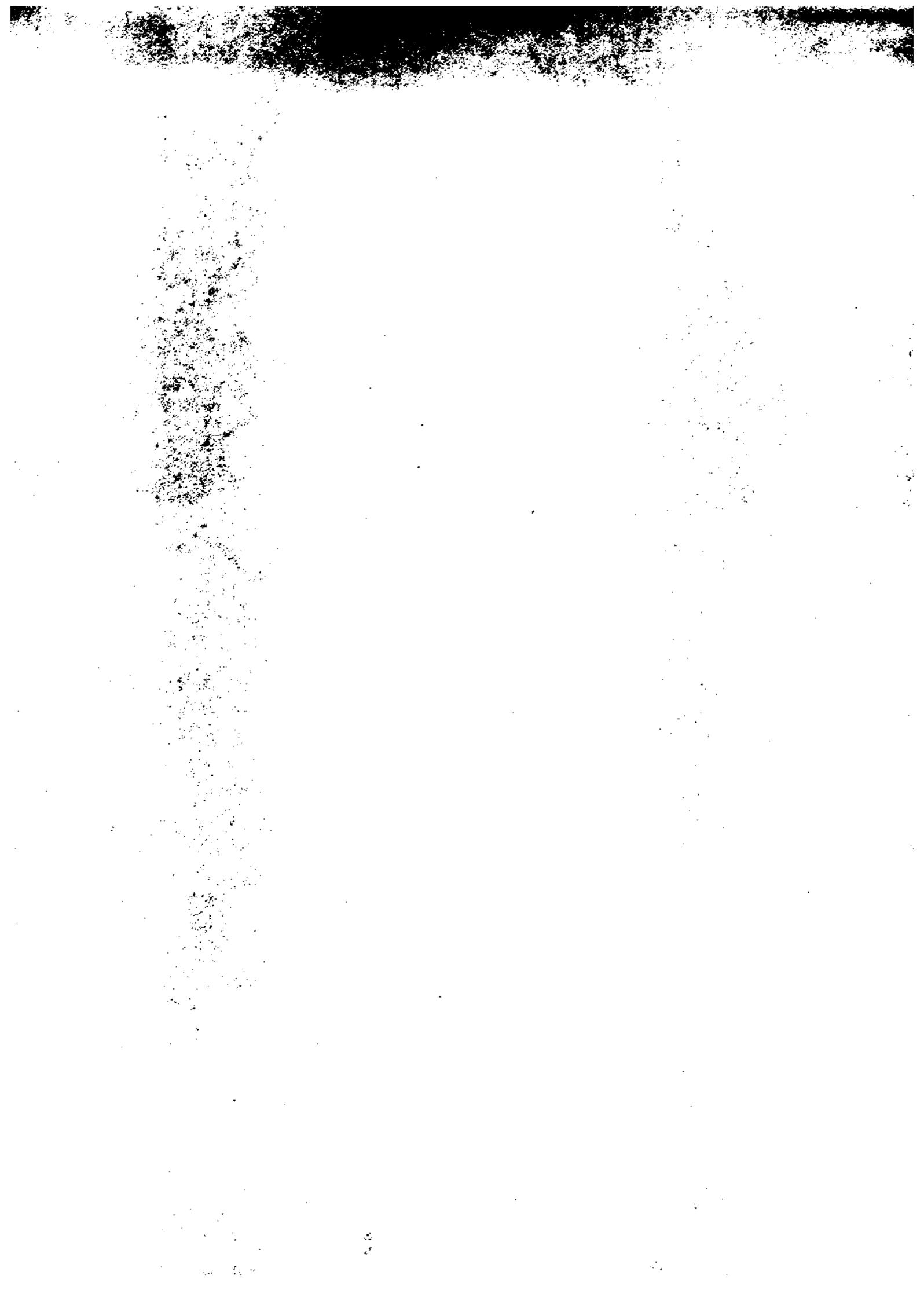
figure C-10

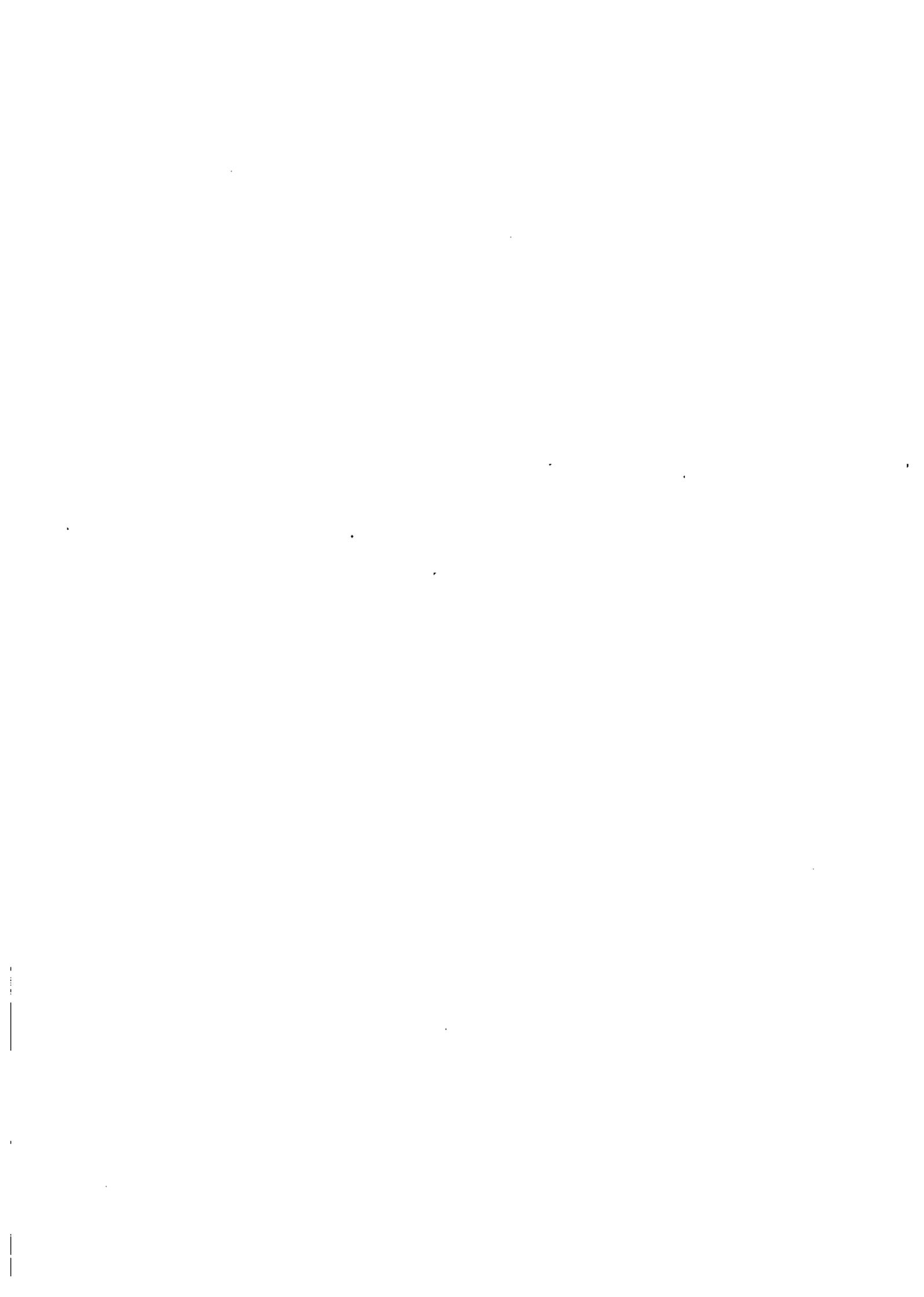


REFERENCES : CHAPITRE C

- 1-C L.M. Corliss . J.M. Hastings et R.J. Weiss . Phys. Rev. Lett. (1959), 3, 211
- 2-C A.W. Overhauser, Phys. Rev., (1962), 128, 1437
- 3-C K. Bechgaard . C.J. Jacobsen . K. Mortensen . H.J. Pedersen et N. Throup, Solid S. Comm., (1980), 33, 1119
- 4-C K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, et K. Bechgaard, Phys. Rev. B, (1982), B25, 3319
- 5-C J.B. Torrance, J. de Phys., (1983), 44, C3-799
- 6-C W.M. Walsh Jr. F. Wudl et al. . Phys. Rev. Lett., (1982), 49, 885
- 7-C J.B. Torrance , H.J. Pedersen et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett., (1982), 49, 881
- 8-C C. Coulon , J.C. Scott et L. Laversanne, Mol. Cryst. Liq. Cryst., (1985), 119, 307
- 9-C M. Miljak, J.R. Cooper et K. Bechgaard, J. de Phys., (1983), 44, C3-893
- 10-C K. Mortensen, Y. Tomkiewicz . T.D. Schultz et E.M. Engler, Phys. Rev. Lett. (1981), 46, 1234
- 11-C A. Andrieux , D. Jerome et K. Bechgaard, J. de Phys. Lett., (1981), 42, I-87
- 12-C P. Bernier , M. Andenaert , R.J. Chevezier , P.C. Stein, D. Jerome, K. Bechgaard et A. Moradpour, (à publier Journal de Physique)
- 13-C H. Morawitz et J.C. Scott, Mol. Cryst. Liq. Cryst., (1982), 85, 305
- 14-C L.J. Azevedo, J.E. Schriber et E.M. Engler , Phys. Rev. B, (1983), 27, 5842
- 15-C

- 16-C N. Throup , G. Rindorf, H. Soling et K. Bechgaard,
Acta. Cryst., (1981), B37, 1236
- 17-C R.M. Metzger, J. Chem. Phys., (1981), 75, 482
- 18-C J.C. Scott , H.J. Pedersen et K. Bechgaard , Phys.
Rev. Lett., (1980), 45, 2125
- 19-C S.S.P. Parkin , J.C. Scott , J.B. Torrance et E.M.
Engler, Phys. Rev. B, (1982), B26, 6319
- 20-C G. Sode et al.; J. Physique, (1977), 38, 931





D ENERGIE DE BANDE , SURFACES DE FERMI ET VECTEUR DE NESTING DES COMPOSES (TMTSF)₂X

D-1 Généralités des surfaces de Fermi et de l'énergie de Bande des conducteurs quasi unidimensionnels (TMTSF)₂X

Les sels à transfert de charge (TMTSF)₂X sont des conducteurs quasi unidimensionnels, en effet dans ces composés la conductivité est surtout dirigée suivant une direction (axe a) \vec{a} . A 100 K elle est de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ mhos/cm. L'anisotropie de conductivité σ_a/σ_b entre l'axe a \vec{a} et l'axe b \vec{b} qui lui est perpendiculaire varie de 25 ((TMTSF)₂ClO₄) à $3 \cdot 10^2$ dans les sels de Bechgaard [10-D].

Les intégrales de transfert t_a , t_b , t_c sont reliées à l'anisotropie des conductivités par les relations [1-D] :

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_b} = \left(\frac{a/2 t_a}{b t_b} \right)^2 \quad \frac{\sigma_a}{\sigma_c} = \left(\frac{a/2 t_a}{c t_c} \right)^2 \quad (D-1)$$

qui sont caractéristiques des surface de Fermi ouvertes avec un mouvement électronique transverse diffusif [2-D].

Pour un métal parfaitement unidimensionnel ($\sigma_b = \sigma_c = 0$) les surfaces de Fermi sont des plans parallèles distants de $2k_f$ (voir fig.(D-1)). D'après les rapports (D-1) l'intégrale de transfert transverse dans la direction b ne peut pas être négligé, puisque $t_a/t_b \approx 10$. Les surfaces de Fermi réelles sont ouvertes et gondolées, l'amplitude de deviation de chacune des surfaces de Fermi dépend de la grandeur des intégrales de transfert transversées. L'intégrale de transfert dans la direction \vec{c} est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique kT pour $T = 10$ K, et peut donc être négligée dans la

plupart des cas.

La structure cristalline (groupe d'espace $P1$) des sels $(TMTSF)_2X$, présente une symétrie d'inversion qui entraîne la relation de symétrie dans la structure de bande :

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad (D-2)$$

En plus il peut exister un vecteur $\vec{Q}/2$ dans la zone de Brillouin tel que, quelque soit \vec{k} :

$$E\left(\frac{1}{2}\vec{Q} + \vec{k}\right) = -E\left(\frac{1}{2}\vec{Q} - \vec{k}\right) \quad (D-3)$$

La relation (D-3) n'est autre que la symétrie électron-trou avec le vecteur $1/2 \vec{Q}$. Si (D-2) et (D-3) sont réalisées, les 2 surfaces de Fermi coïncident parfaitement par une translation de vecteur \vec{Q} . \vec{Q} est appelé communément vecteur de "Nesting".

La relation (D-3) est la condition pour la formation des Ondes de Densité de Spin de période \vec{Q} , par le mécanisme de Overhauser [4-D]. En réalité le "Nesting" des surfaces de Fermi n'est pas parfait. Les 2 surfaces de Fermi opposées ne coïncident pas parfaitement après une translation de vecteur \vec{Q} . Les régions où les surfaces ne coïncident pas, là où la condition (D-3) n'est pas vérifiée, forment des poches de porteurs non appariés.

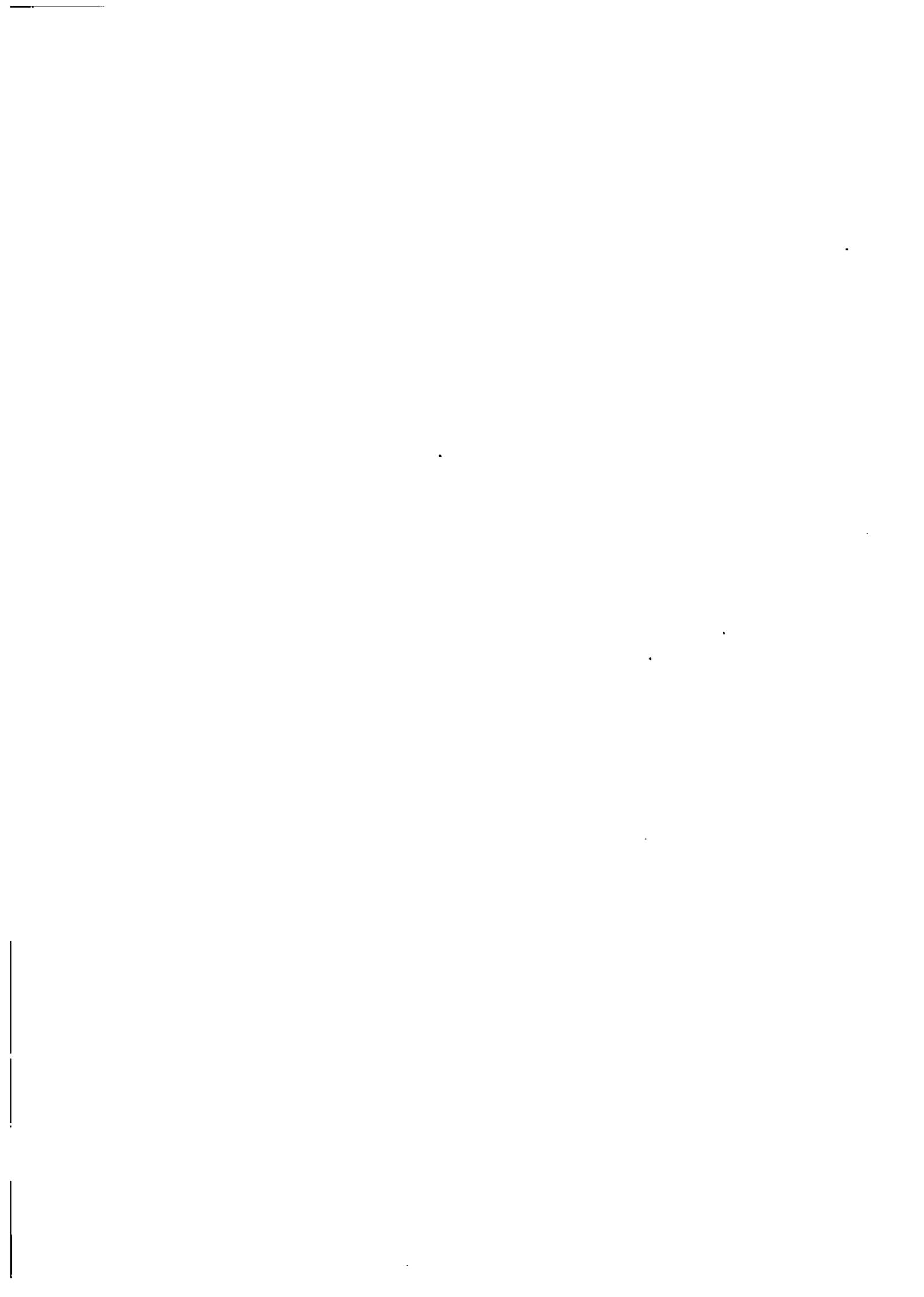
Les poches de porteurs sont responsables de l'apparition à haut champ magnétique ($H_0 > 30$ K Gauss) des oscillations de Shubnikov-de-Haas [5-D] et des paliers dans la tension de Hall [6-D].

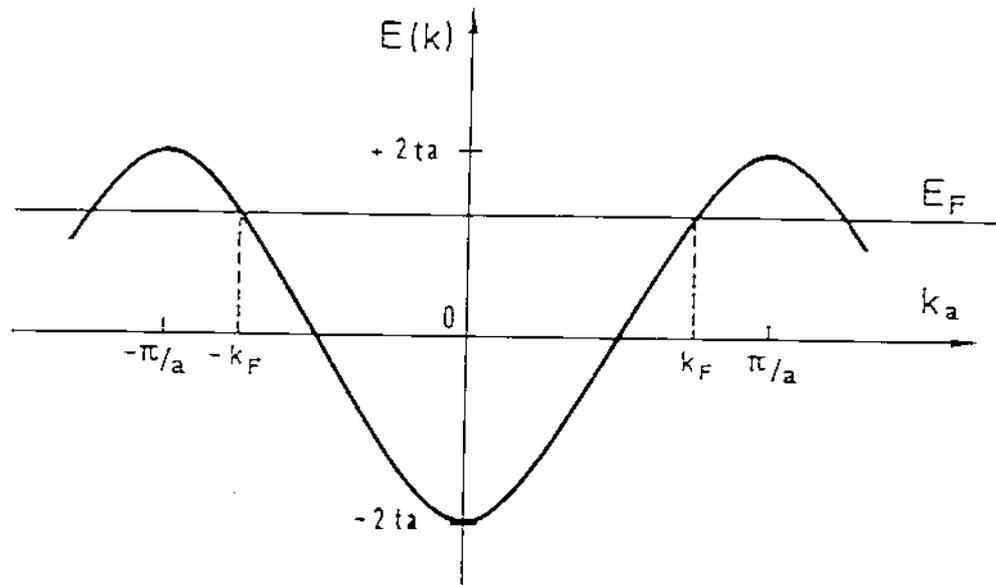
La stochiométrie des composés $(TMTSF)_2X$ impose sur une chaîne, le transfert d'un électron vers l'anion X, toutes

les deux molécules de TMTSF. Le niveau de Fermi se situe ainsi au $3/4$ de la bande d'énergie. Les vecteurs de Fermi sont $k_f = \pm 3/4 (2\pi/a)$ mais du fait de la présence de deux molécules par maille, la première zone de Brillouin est réduite et la bande est repliée. Les vecteurs de Fermi ramenés à la première zone de Brillouin sont :

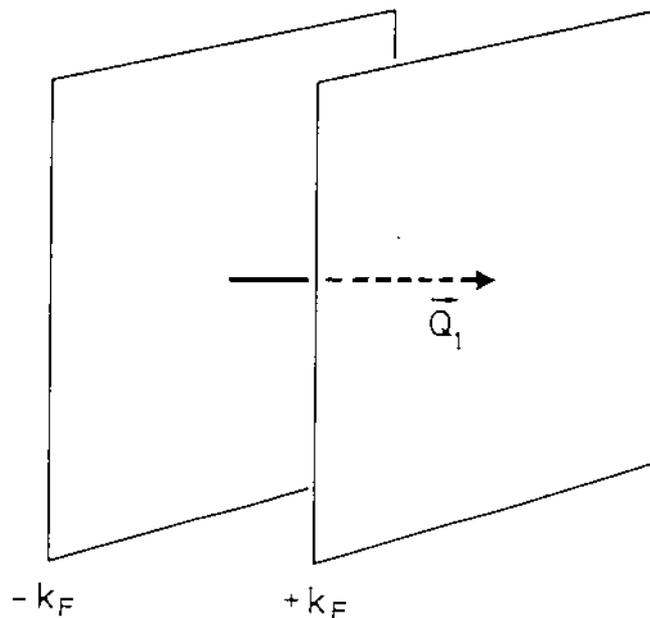
$$k_F = \pm \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi}{a} \right) \quad (D-4)$$

L'équation (D-4) définit les plans (fig.(D-1)) au voisinage desquels se trouvent les surfaces de Fermi.





RELATION DE DISPERSION D'UN METAL 1-D



SURFACES DE FERMİ D'UN METAL 1-D

figure D-1

D-2 Calcul de la structure de bande

Les intégrales de transfert et la structure de bande ont été calculées en détail par Grant [7-D], le calcul a été réalisé avec les suppositions suivantes :

1) L'effet des groupes méthyles CH_3 est négligé les molécules TMTSF sont remplacés par TSF. En effet les interactions inter-moléculaires sont dominées par les orbitales des Séléniums

2) Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées du cation isolé TMTSF, sont les états de base pour le calcul sur tout le cristal. En effet on pense que les interactions intramoléculaires sont beaucoup plus fortes que les interactions intermoléculaires, et la largeur de bande des électrons de conduction ($\approx 1\text{eV}$) est inférieure à la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires voisines

3) Les interactions dans la direction \vec{c} sont négligées.

La relation de dispersion, calculé par Grant dans l'approximation de liaisons fortes I voisins fait intervenir 6 intégrales de transfert dans le plan (a, b) (voir fig.(D-2)) ts_1 et ts_2 le long de la chaîne et tI_1, tI_2, tI_3 et tI_4 transversalement dans le plan (a, b) .

Dans ce qui suit sont présentés les calculs aboutissant à la relation de dispersion, à partir des intégrales de transfert (ces calculs n'ont pas été présentés dans l'article de Grant). Ensuite une première approximation sera donnée de la relation de dispersion. Elle diffère de l'approximation trop simplifiée de Grant, parce que nous tenons compte de l'existence des intégrales de transfert transverses, de même ordre de grandeur, dans deux

directions différentes (\vec{b} et $\vec{b}-\vec{a}/2$) dans le plan \vec{a} , \vec{b} . Les deux molécules, A et B, de la maille sont symétriques l'une de l'autre (voir fig.(B-6)). L'énergie (en notation complexe) de transfert premiers voisins pour la molécule A est :

$$\begin{aligned}
 E_A(\vec{k}) = & t_{I_3} e^{i\vec{k}\cdot\vec{b}} + t_{I_3} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{b}} \\
 & + t_{I_4} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}-\vec{b})} + t_{I_4} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{a}-\vec{b})} \\
 & + t_{S_2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}/2+\varepsilon\hat{a})} + t_{S_1} e^{i\vec{k}\cdot(-\vec{a}/2+\varepsilon\hat{a})} \\
 & + t_{I_2} e^{i\vec{k}\cdot((\vec{a}/2+\varepsilon\hat{a})-\vec{b})} + t_{I_1} e^{-i\vec{k}\cdot((-\vec{a}/2+\varepsilon\hat{a})+\vec{b})}
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \text{transfert vers les} \\ \text{molécules de même} \\ \text{symétrie (type A)} \\ E_1(\vec{k}) \\ \\ \text{(D-5)} \\ \text{transfert vers les} \\ \text{molécules inverse} \\ \text{symétriques (type B)} \\ E_2(\vec{k}) \end{array} \right\}$$

Σ est un paramètre caractérisant la dimérisation le long des chaînes (\vec{a}), si $\Sigma \neq 0$ les distances entre molécules le long des chaînes sont $a/2+\Sigma$ et $a/2-\Sigma$.

Il est évident que du fait de la symétrie d'inversion dans le réseau $E_B(\vec{k}) = E_A(-\vec{k})$ où $E_B(\vec{k})$ est l'énergie de transfert premiers voisins pour la molécule B. Dans $E_A(\vec{k})$ et $E_B(\vec{k})$ la partie diagonale (transfert vers les molécules de même type) $E_1(\vec{k})$ se sépare de la partie non diagonale $E_2(\vec{k})$.

L'énergie de bande s'obtient par la diagonalisation du système A, B des deux molécules.

C'est la diagonalisation de la matrice 2x2 :

$$\begin{pmatrix} E_1(\vec{k}) & E_2(\vec{k}) \\ E_2^*(\vec{k}) & E_1(\vec{k}) \end{pmatrix}$$

puisque $E_1(-\vec{k}) = E_1(\vec{k})$ et $E_2(-\vec{k}) = E_2^*(\vec{k})$ (d'après la relation (D-5)) l'énergie de bande est :

$$E(\vec{k}) = E_1(\vec{k}) \pm |E_2(\vec{k})|$$

qui est la formule de Grant [7-D]:

$$E(\vec{k}) = 2t_{I_3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) + 2t_{I_4} \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a} - \vec{b})) \pm |t_{S_2} + t_{S_1} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}} + t_{I_2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{b}} + t_{I_4} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a} - \vec{b})}| \quad (D-6)$$

La structure de bande pour $(TMTSF)_2ClO_4$ et $(TMTSF)_2PF_6$ d'après les intégrales de transfert de Grant est présentée sur la fig.(D-2) pour les différentes directions de la zone de Brillouin.

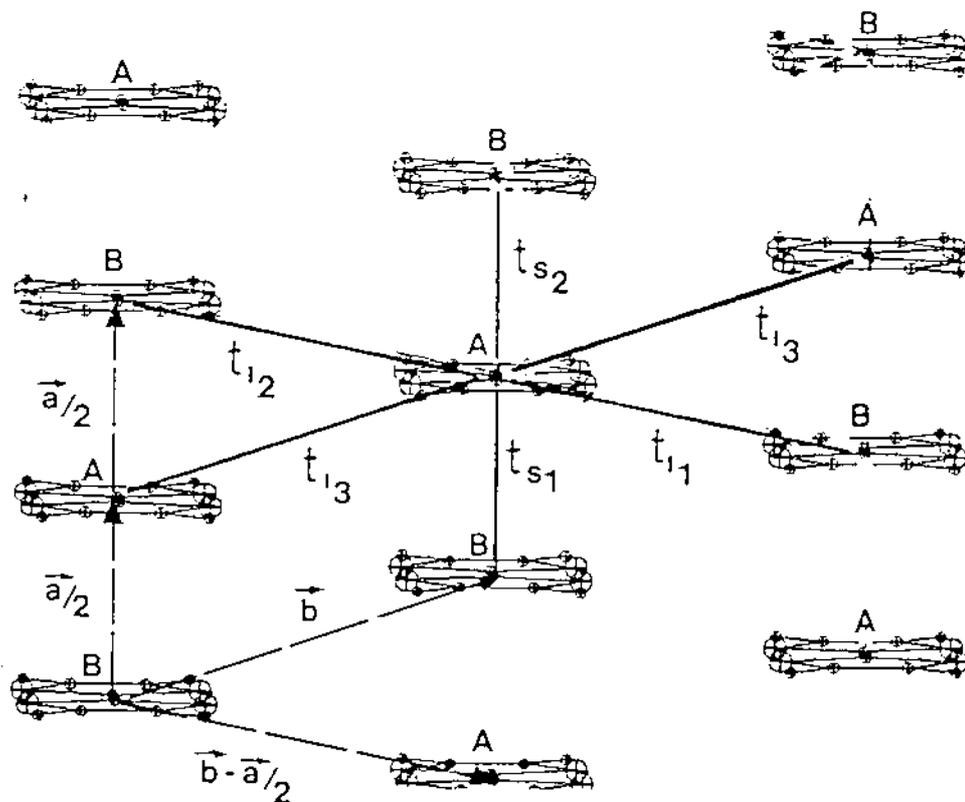
La largeur de bande est presque entièrement donnée par ts_1 et ts_2 (direction $\Gamma \rightarrow X$), et le niveau de Fermi dans cette direction est au 3/4 de la bande, c'est normal puisqu'il y a transfert d'un électron toutes les deux molécules dans le cristal.

La contribution due aux intégrales transverses est plus faible, elle est visible le long de la direction $(X \rightarrow V)$.

Les surfaces de Fermi pour $(TMTSF)_2ClO_4$ et $(TMTSF)_2PF_6$ calculées directement d'après (D-6) sont présentées sur la fig.(D-4). Les surfaces de Fermi sont ouvertes. Les deux surfaces peuvent être amenées l'une sur l'autre approximativement par une translation de vecteur \vec{Q} , qui est appelé vecteur de "Nesting". La valeur de \vec{Q} (composante suivant l'axe \vec{b}) n'est en général pas commensurable, même en première approximation de l'énergie (D-6). Dans la suite il sera montré que \vec{Q} varie suivant les valeurs des intégrales de transfert transverses, dans le plan (a, b) .

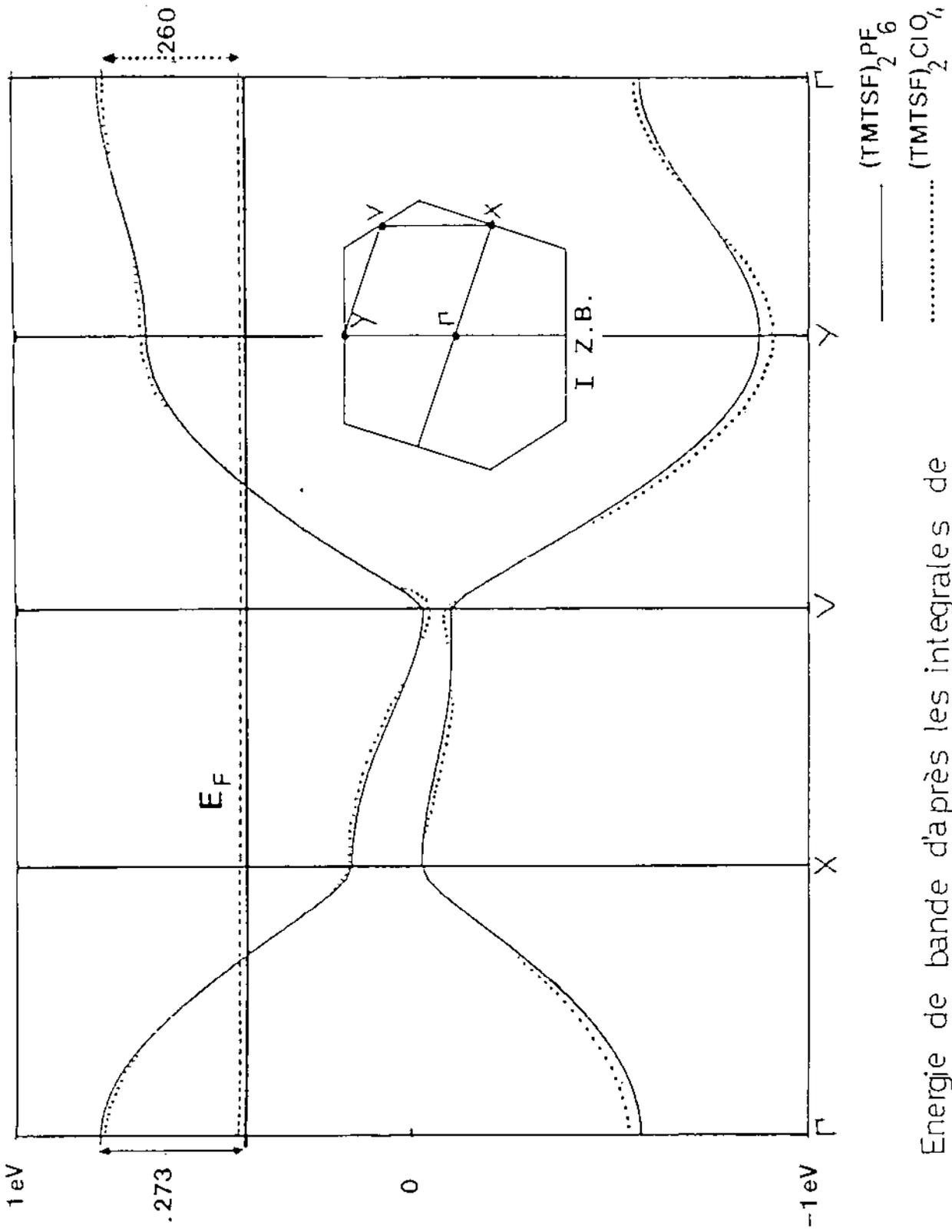
et varie donc d'un composé à l'autre.

INTEGRALES DE TRANSFERT DANS LE PLAN (\vec{a}, \vec{b})



molécule B symétrique de A
 $B(x,y,z) = A(1-x,1-y,1-z)$

figure D-2



Energie de bande d'après les intégrales de transfert calculées par Grant [7-D]

figure D-3

D-3 Energie de bande en première approximation et Nesting parfait des surfaces de Fermi

La structure cristalline des composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ est triclinique. L'axe \vec{b} n'est pas orthogonal à \vec{a} mais fait avec celui-ci un angle $\gamma \simeq 70^\circ$. Les intégrales de transfert transverses de molécule en molécule, dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) sont dirigées suivant deux directions différentes \vec{b} pour t_{I_3} et $\vec{b}-\vec{a}/2$ pour t_{I_1} et t_{I_2} . Sans dimérisation ($t_{s_1} = t_{s_2}$) et avec des molécules de même type ($t_{I_1} = t_{I_2}$), l'énergie des électrons en liaisons fortes premiers voisins s'écrit directement :

$$E(\vec{k}) = 2t_{s_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}/2) + \quad (D-7)$$

$$+ 2t_{I_3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) + 2t_{I_1} \cos(\vec{k} \cdot (\vec{b} - \vec{a}/2))$$

Comme $t_s \gg t_I$, le premier terme dans (D-7) domine, le vecteur de Fermi est :

$$\vec{k} \cdot \vec{a}/2 = \pm \frac{\pi}{4} \quad k_F = \frac{\pi}{2a}$$

Les surfaces de Fermi ouvertes s'écartent légèrement des droites d'équation (D-4). L'écartement δE_{\pm} en fonction de \vec{k} peut être calculé à partir du deuxième terme de (D-7).

hous obtenons :

$$\delta E_{\pm} = 2t_{I_3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) + 2t_{I_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b} \mp \frac{\pi}{4})$$

cette formule peut se mettre sous la forme :

$$\delta E_{\pm} = \pm A \cos(\vec{k} \cdot \vec{b} - (\pm \varphi))$$

avec
$$\varphi = \text{Arctg} \left(\frac{1}{\sqrt{2} \frac{t_{I_3} - 1}{t_{I_1}}} \right) \quad (D-8)$$

Ainsi les surfaces de Fermi sont sinusoïdales le long de la direction \vec{b} . Elles ont la même amplitude mais sont déphasées (pour une même valeur k), l'une par rapport à l'autre de 2φ .

Le vecteur de "Nesting" correspond au vecteur faisant coïncider les deux surfaces de Fermi (de façon parfaite dans ce cas ci). Il vaut :

$$\vec{Q} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} (1 + \varphi/\pi), q_c \right) \quad (D-9)$$

et est variable en fonction de φ donc en fonction du rapport des intégrales de transfert le long des directions \vec{b} et $\vec{b}-\vec{a}/2$. Cet argument a été mis en évidence pour la première fois par Yamajii [9-D] et indépendamment par M. Roger et moi-même (l'article de Yamajii n'était pas parvenu à notre connaissance à cette époque là). Les auteurs étudiant les composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ prennent comme vecteur de Nesting des surfaces de Fermi $\vec{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ considéré le "Nesting" parfait.

Le choix de $\vec{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ au vu de l'argument donné plus haut est complètement inconsistent. Une meilleure approximation de la formule de Grant consiste à prendre $t_{s_1}, t_{s_2} \gg (t_{s_1} - t_{s_2}) t_s$ et $t_I = (t_{I_1} + t_{I_2})/2$. En développant (D-6) par rapport à t_s et t_I nous obtenons:

$$E(\vec{k}) = 2t_{I_3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) \pm \left(2t_s \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}/2) + 4t_s t_I \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}/2) \cos(\vec{k} \cdot (\vec{b} - \vec{a}/2)) + t_{I^c} \right)^{1/2} \pm$$

$$= 2t_{I_3} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b}) \pm \quad (D-10)$$

$$\pm \left(|2t_s \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}/2)| + 2t_I \cos(\vec{k} \cdot (\vec{b} - \vec{a}/2)) \operatorname{sgn}(\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}/2)) \right)$$

Les écarts des surfaces de Fermi par rapport aux droites $\vec{k} \cdot \vec{a}/2 = +\pi/4$ sont :

$$\delta E_{\pm} = 2t_{I_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{b})_{\pm} (t_{I_1} + t_{I_2}) \cos(\vec{k} \cdot (\vec{b} - \vec{a}/2)) \quad (D-11)$$

tout à fait similaires au cas limite donné précédemment.

Le vecteur de Nesting est :

$$\vec{Q} = \left(1/2, \pm 1/2 \left(1 + \frac{2\varphi'}{\pi} \right), q_c \text{ indéterminé} \right) \quad (D-12)$$

avec
$$\varphi' = \operatorname{Arctg} \left(\frac{1}{\left(\frac{2\sqrt{I_1 \pm I_2}}{t_{I_1} + t_{I_2}} \right) + 1} \right)$$

Les vecteurs \vec{Q} calculés pour différents composés d'après les intégrales de Grant sont présentés sur le tableau (3). \vec{Q} calculée pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est $(1/2, 1/2 * (0, 504), q_c \text{ indéterminé})$ et pour $(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4$ $(1/2, 1/2 * (0, 441), q_c \text{ indéterminé})$.

Les valeurs théoriques calculées sont sujettes à discussion les t_i calculés par Grant pourraient être différentes des valeurs réelles à cause des hypothèses simplificatrices qui sont à la base de son calcul.

Nos mesures ont montré néanmoins que la phase O. D. S. est incommensurable pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ l'accord entre \vec{Q} calculée et \vec{Q} expérimental $(1/2, 1/2 * (0, 4 \text{ à } 0, 5), ?)$ est assez satisfaisant.

VECTEURS DE NESTING \vec{Q} CALCULES

$$Q = (1/2, Q_b^*, \text{indeterminé})$$

compose	Q_b en unités b^*
$(TMTSF)_2PF_6$	0.252
$(TMTSF)_2ClO_4$	0.22
$(TMTSF)_2AsF_6$	0.348
$(TMTTF)_2Br$	0.157
$(TMTTF)_2SCN$	0.256

$$Q_b = 1 + 2\varphi/\pi$$

$$\varphi = \text{Arctg} \left(-1 / \left(\left(\frac{2\sqrt{2} t_{I2}}{t_{I1} + t_{I2}} \right) + 1 \right) \right)$$

$(TMTSF)_2 X$

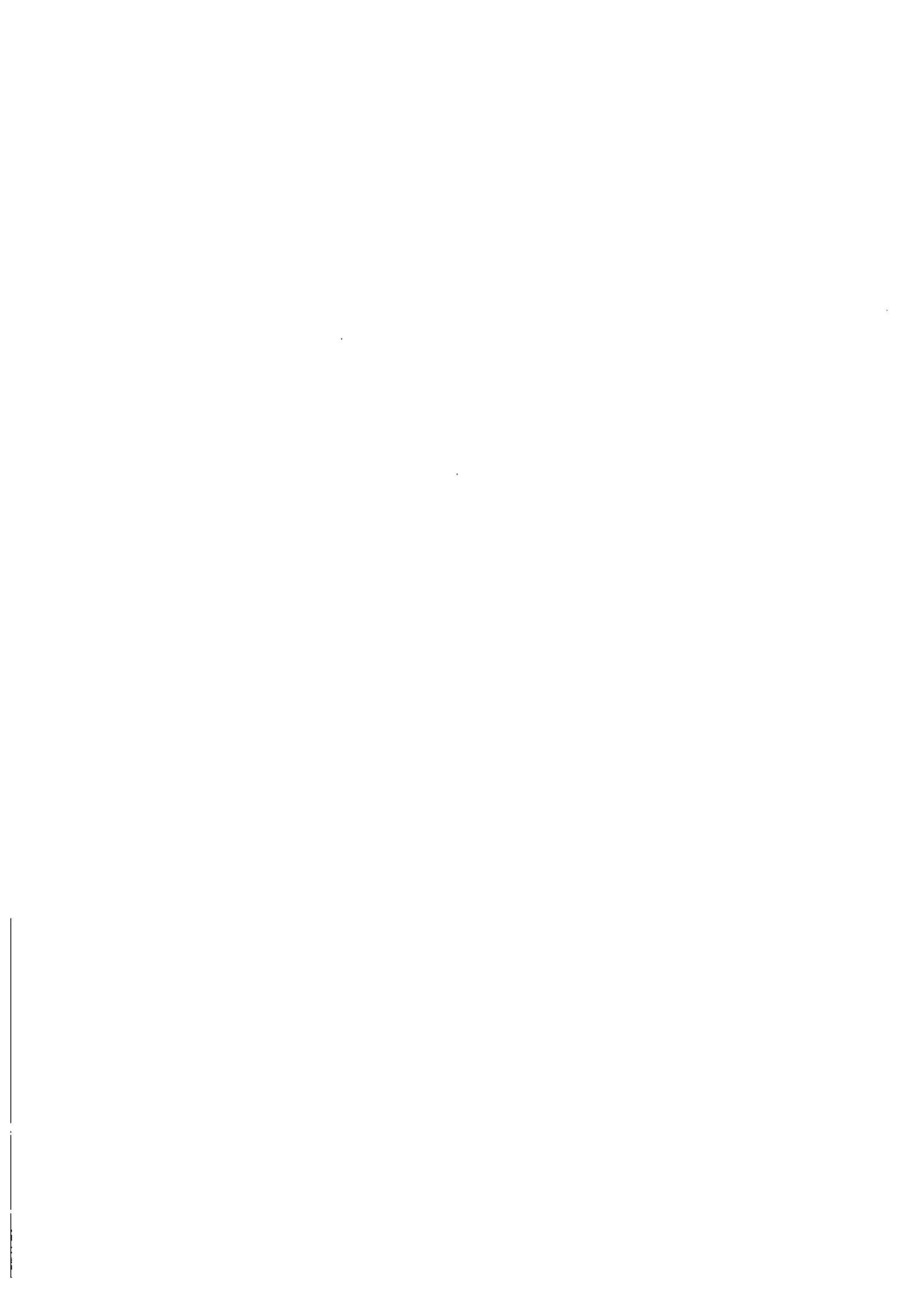
X	t_{s1}	t_{s2}	t_{I1}	t_{I2}	t_{I3}	t_{I4}	t_5	t_4	t_5/t_4	$t_{s1}-t_{s2}$	E_F
ReO ₄	390	338	-15.0	-54.5	43.2	11.8	364	19.7	18	52	235
ClO ₄	393	339	-15.3	-54.4	45.1	11.5	366	21.6	17	54	260
FSO ₃	386	339	-14.9	-53.8	45.4	11.8	363	22.1	16	47	260
NO ₃	407	374	-14.2	-51.3	46.5	12.4	391	23.9	16	33	285
PF ₆ (4K)	422	337	-18.0	-45.2	45.0	14.3	380	23.9	16	85	279
H ₂ F ₃	425	374	-13.9	-45.0	41.5	11.0	400	21.4	19	51	283
PF ₆ (300K)	395	334	-9.5	-36.2	41.5	9.9	365	26.2	14	61	273
AsF ₆	397	340	-7.6	-29.9	38.9	9.5	369	26.3	14	57	279
Mean	402	347	-13.6	-46.3	43.3	11.5	374	23.1	16	55	272
%RMS	3.7	4.9	25	20	5.9	13	3.7	10.1	11	27	12

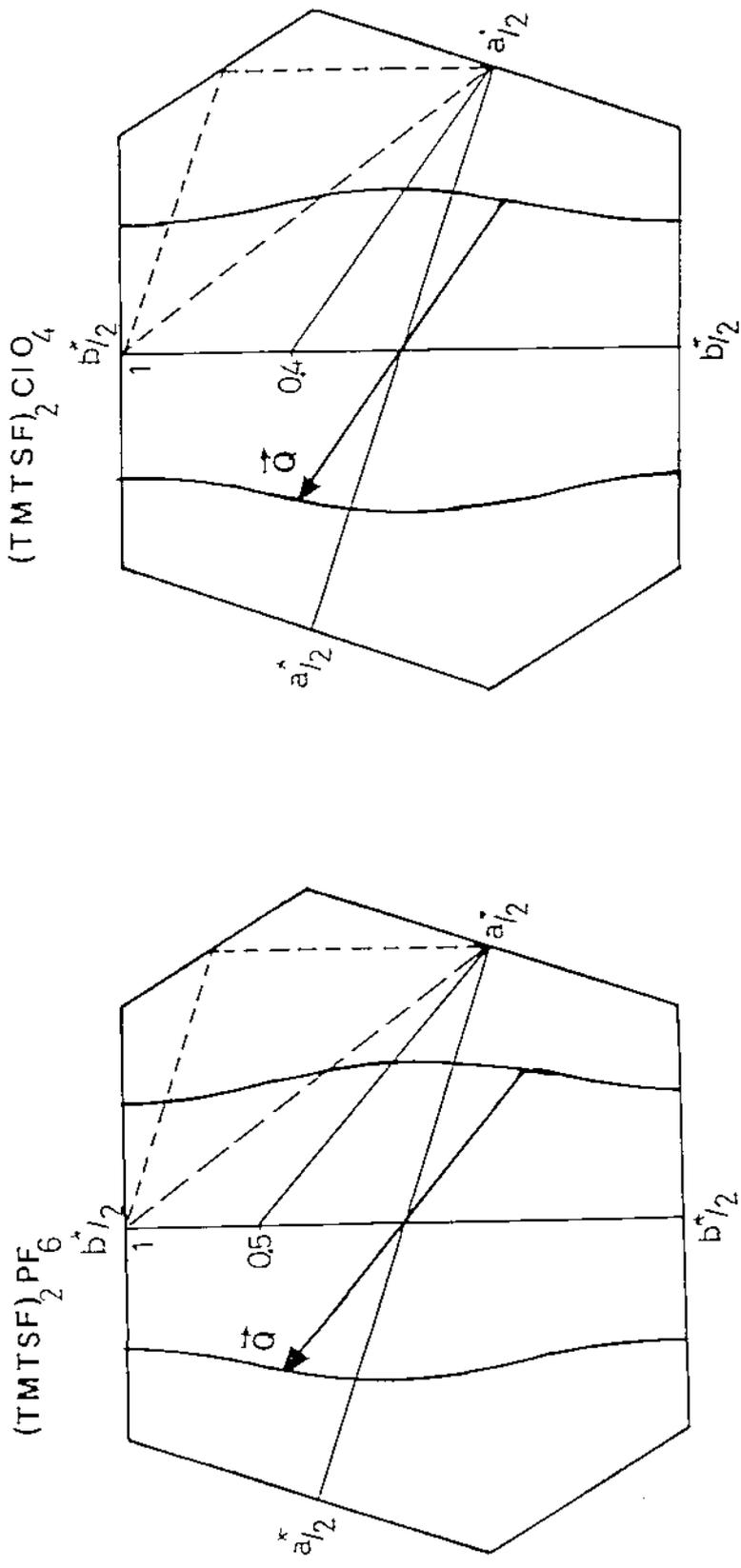
integrales de
transfert calculees
par Grant [7-0]

$(TMTTF)_2 X$

X	t_{s1}	t_{s2}	t_{I1}	t_{I2}	t_{I3}	t_{I4}	t_5	t_4	t_5/t_4	$t_{s1}-t_{s2}$	E_F
Br	256	223	-12.8	-36.7	26.9	8.8	240	10.0	24	33	163
BF ₄	261	194	-9.0	-28.5	24.4	7.3	228	12.7	18	67	159
SCN	214	211	-4.8	-18.9	17.1	6.7	213	9.8	24	3	151
ReO ₄	214	185	-1.2	-18.5	17.9	5.8	200	11.4	17	29	147
Mean	236	203	-6.7	-25.7	21.6	7.2	220	10.7	21	33	155
%RMS	11	8	74	34	22	18	7.9	15.9	18	80	7.3

tableau 3



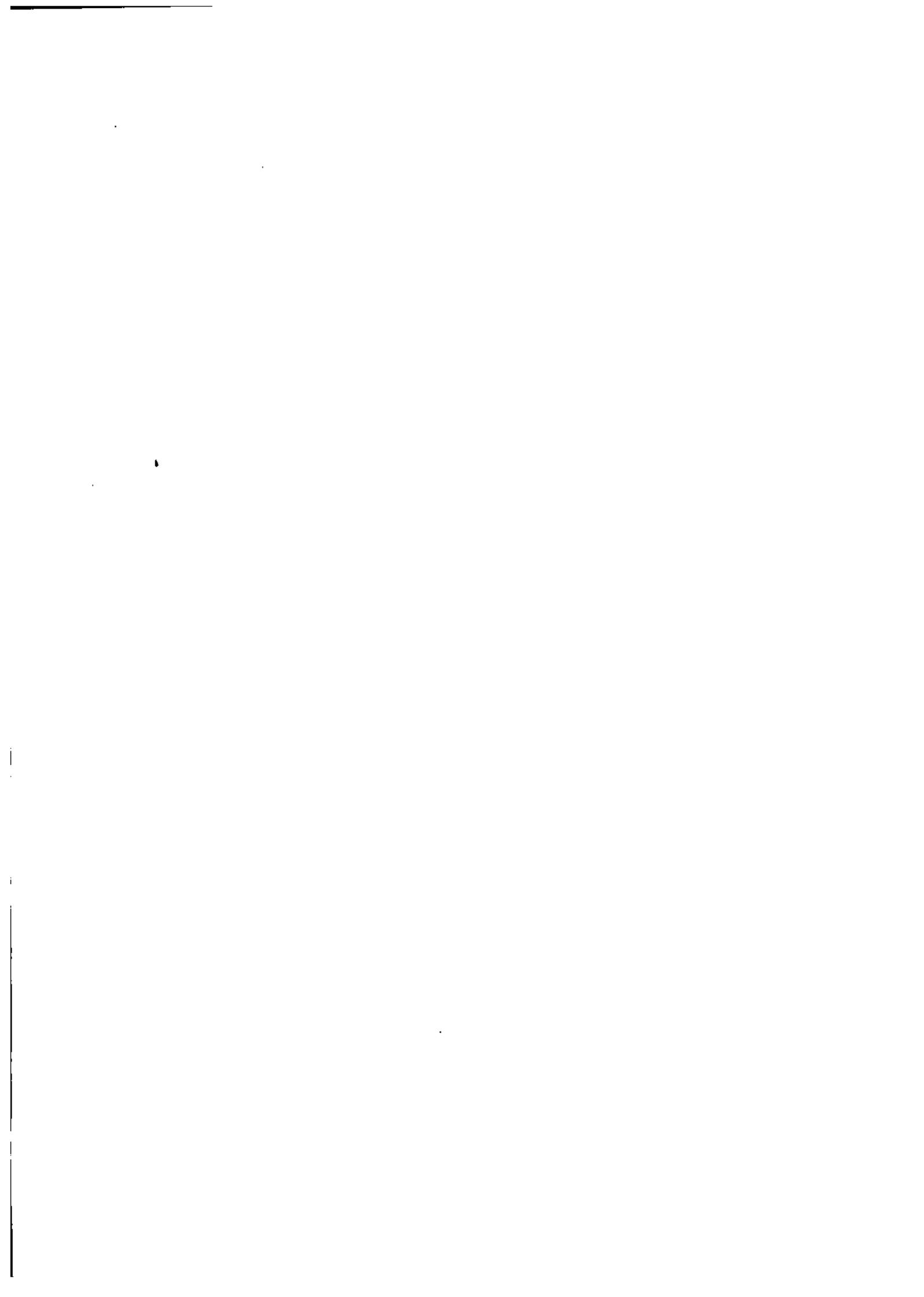


$$\mathbf{Q} = (a^*/2, 0.5 b^*/2)$$

$$\mathbf{Q} = (a^*/2, 0.4 b^*/2)$$

Surfaces de Fermi calculées à partir de l'énergie de bande complète (D-6) avec le meilleur vecteur de Nesting

figure D-4



REFERENCES : CHAPITRE D

- 1-D G. Soda, D. Jerome, M. Weger, J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, J.M. Fabre et L. Giral, *J. de Phys.*, (1977), 38, 931
- 2-D U. Bernstein, P.M. Chaikin, et P. Pinous, *Phys. Rev. Lett.*, (1975), 34, 271
- 3-D R.M. Metzger, *J. Chem. Phys.*, (1981), 75, 482
- 4-D A.W. Overhauser, *Phys. Rev.*, (1962), 128, 1437
- 5-D J.F. Kwak, J.E. Schriber, R.L. Greene et E.M. Engler, *Phys. Rev. Lett.*, (1981), 46, 1296
- 6-D M. Ribault, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1985), 119, 91
- 7-D P.M. Grant, *J. de Phys.*, (1983), 44, C3-847
- 8-D
- 9-D K. Yamajii, *J. Phys. Soc. Jap.*, (1982), 51, 2787
- 10-D H.J. Schulz, D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, *J. Physique*, 42, (1981), 991



CONCLUSION

Nous avons présenté une étude détaillée, par R.M.N., des formes de raie des protons méthyles dans les monocristaux organiques conducteurs $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à basse température, dans les phases métalliques et magnétiques de type O.D.S.

L'analyse des raies en fonction de l'orientation du champ magnétique nous a permis dans un premier temps, dans la phase métallique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ d'observer la structure fine des groupes CH_3 tournant par effet Tunnel.

Les déplacements et les largeurs différentes des raies appartenant à des CH_3 non-équivalents permettent de connaître l'orientation des CH_3 dans le cristal et d'orienter le monocristal avec précision par rapport au champ magnétique. A notre connaissance aucune étude de ce type n'avait été effectuée jusqu'à ce jour sur les CH_3 dans un monocristal.

Dans un deuxième temps les raies de surstructure dans la phase O.D.S. de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ /trempé ont montré l'existence de champs locaux, au niveau des groupes CH_3 , créés par l'aimantation de l'O.D.S. Dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ des nouvelles raies de surstructure ont indiqué une phase O.D.S. différente de celle de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

L'analyse de ces raies, au moyen d'ajustements par moindres carrés, nous a permis de montrer que la phase O.D.S. est incommensurable ou commensurable d'ordre élevée, et nous a permis de déterminer les champs locaux au niveau

des CH_3 .

Les champs locaux sont composés d'un champ dipolaire et d'un terme de contact (ce dernier avait été négligé dans plusieurs articles traitant du même sujet [2-0] et [8-0]).

Les champs dipolaires résultent de contributions venant de l'aimantation dans tout le cristal, leur amplitude et direction sont donc fonctions de l'ordre magnétique de l'O.D.S. Les termes de contact déterminés à partir des déplacements de Knight à l'état métallique se soustraient des champs totaux pour donner les champs dipolaires, ces derniers sont comparés à des sommes dipolaires calculés pour différents paramètres d'ordre S_0 et vecteurs d'onde \vec{Q} de l'O.D.S. Un bon accord est obtenu dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ pour :

$$S_0 = 8\% \mu_B$$

et $\vec{Q} = (1/2, 1/4+\delta, q_c)$ (indéterminé)

S_0 n'avait jamais été mesuré avec précision, notre valeur est bien supérieure à la première estimation expérimentale par R.M.N. ($S_0 \approx 0.2\% \mu_B$ [2-0]). Notre détermination de \vec{Q} bien qu'assez grossière et moyennant des hypothèses justifiées physiquement, constitue la première mesure expérimentale du vecteur de Nesting. Nos mesures par R.M.N., dans une certaine mesure, remplacent la diffraction de neutrons : en effet les expériences de neutrons, jusqu'à présent, n'ont donné aucun résultat sur les phases magnétiques de ces composés.

La valeur incommensurable du vecteur de Nesting est expliquée en tenant compte de la vraie structure de bande, où entrent en compétition deux intégrales de transfert transverses, de même ordre de grandeur, dans deux directions différentes.

La condition essentielle pour notre étude, était d'avoir des signaux R.M.N. intenses, donc un bon rapport signal sur bruit. Le montage électronique (oscillateur de Robinson) que nous avons construit a rempli les conditions voulues.

L'interprétation détaillée des raies expérimentales n'était pas évidente ; au fur et à mesure de notre analyse nous avons découvert les résultats nouveaux suivants :

a) les largeurs de chacune des raies des CH_3 non équivalents sont différentes et fonction de l'orientation du champ magnétique

b) la phase O.D.S. est incommensurable ou commensurable d'ordre élevé.

Ces deux faits ne pouvaient pas être déduits directement en regardant la forme de raie, sans effectuer une analyse numérique et physique détaillée.

Nos résultats expérimentaux sur le paramètre d'ordre S_0 et sur le vecteur de Nesting de l'O.D.S. peuvent aider à la compréhension des mécanismes électroniques microscopiques, qui sont à la base des différents comportements originaux des composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (supraconductivité, O.D.C., O.D.S.). Des études théoriques (D. Jerome et H.J. Schulz [11-0]) rendent compte partiellement de ces comportements.

La connaissance à bas champ magnétique du "Nesting" est utile pour la compréhension des phases O.D.S. induites par fort champ magnétique ; en effet deux modèles de "Nesting" ont été proposés (L.P. Gorkov : Nesting longitudinal [9-0] et M. Heritier : Nesting transverse [10-0]) pour expliquer ces phénomènes. Notre mesure ne tranche pas entre les deux modèles, mais pencherait plutôt vers un "Nesting"

transverse avec un vecteur d'onde incommensurable qui varie d'un composé à l'autre et aussi en fonction de la pression et du champ magnétique.

Notre étude mériterait d'être continuée sur d'autres composés présentant des phases O.D.S. (par exemple $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$) afin de mesurer les différences de paramètre d'ordre et de vecteur de Nesting par rapport à nos mesures.

Sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ une étude en fonction de la température dans la région O.D.S., permettrait de connaître la nature de la transition de phase métal-O.D.S. dans les deux composés.

Les phases magnétiques à haut champ magnétique peuvent aussi être étudiées par R.M.N. en continu, ces études permettraient de suivre l'évolution du paramètre d'ordre et du vecteur de Nesting quand l'intensité du champ varie ; en effet des mesures récentes de chaleur spécifique en accord avec des prévisions théoriques ont montré l'existence d'une cascade de transitions de phases induites par le champ magnétique dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

La liste d'expériences donnée ci-dessus n'est certainement pas complète on peut envisager des mesures en fonction de la pression ou sur les composés soufrés $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ainsi que sur les nouveaux supraconducteurs organiques $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$.

Nous avons présenté une étude originale de R.M.N. montrant :

a) la possibilité d'observer la structure variable des raies méthyles dans les phases métalliques et magnétiques des composés organiques $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

b) la détermination des paramètres essentiels des

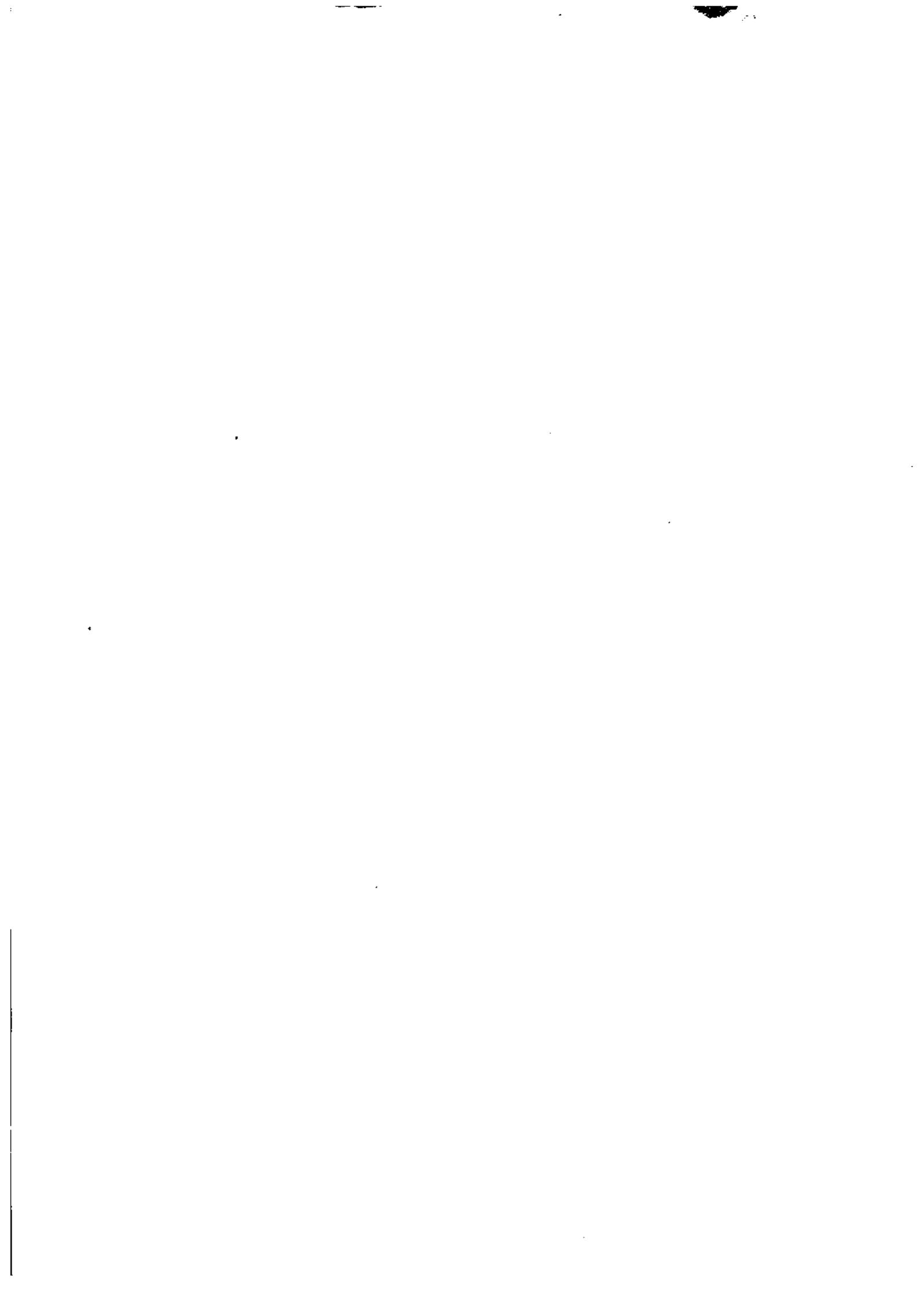
O.D.S., c'est à dire le paramètre d'ordre et le vecteur de Nesting.

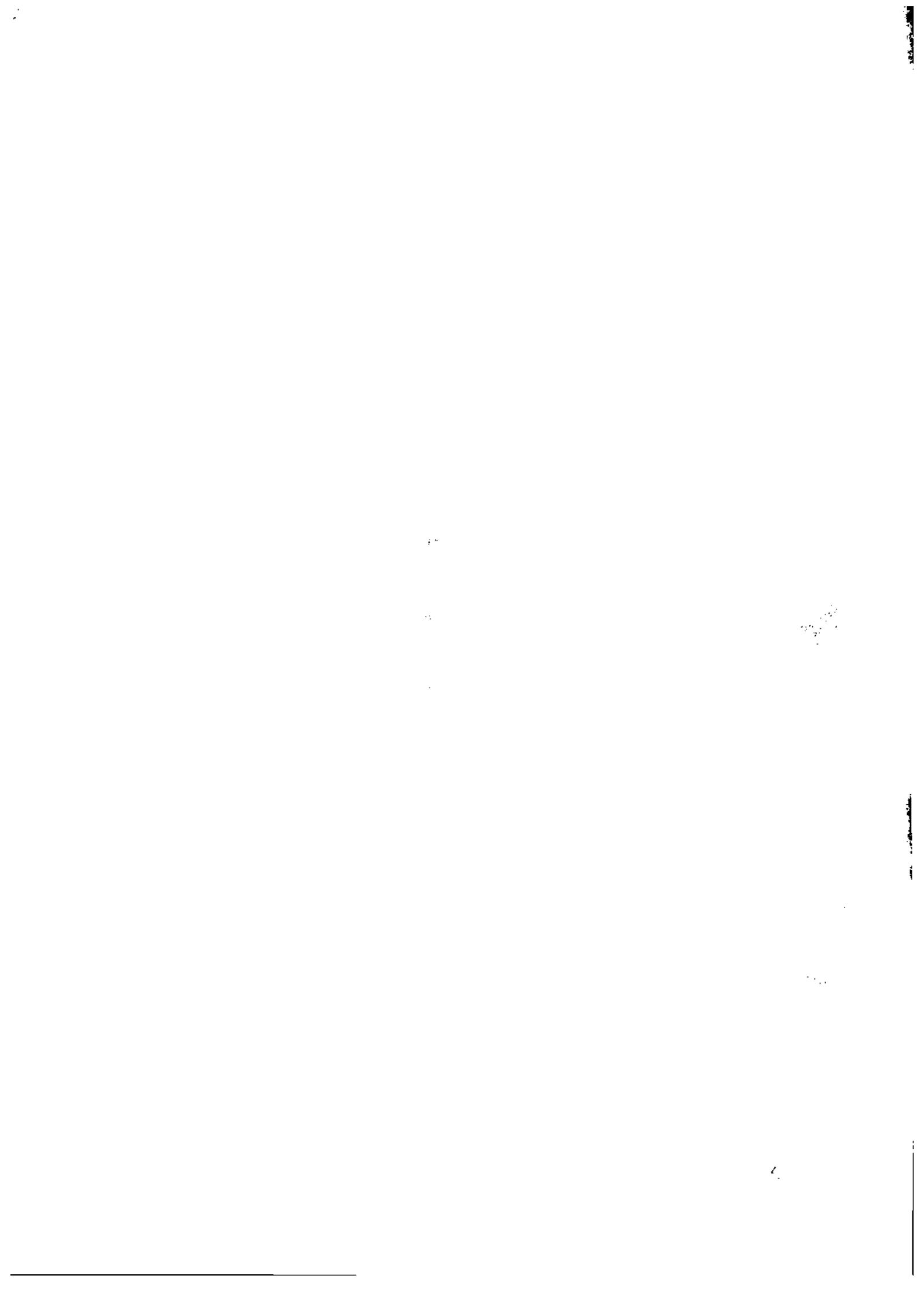
Cette étude ouvre la voie à un domaine d'investigation très vaste dans l'étude des conducteurs organiques.



REFERENCES DE L'INTRODUCTION ET DE LA CONCLUSION

- 1-0 K. Bechgaard et D. Jerome , Scientific American. Juillet 1982 p. 50
- 2-0 D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, J. Physique Lettre (1980), 41, L95
- 3-0 K. Bechgaard , K. Carneiro , M. Olsen , F.B. Olsen, F.B. Rasmussen et C.S. Jacobsen. Phys. Rev. Lett. 41, (1981), 852
- 4-0 M. Ribault, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 119, (1985), 91
- 5-0 G. Soda, D. Jerome, M. Weger, J. Lizon , J. Gallice, H. Robert, J.M. Fabre et L. Giral, J. Physique 38, (1977), 931
- 6-0 P.C. Stein, A. Moradpour et D. Jerome (à publier au Journal de Physique)
- 7-0 L.J. Azvedo, J. Physique 44, (1983), C8-813
- 8-0 H. Morawitz et J.C. Scott, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 85, (1982), 305
- 9-0 L.P. Gorkov et A.G. Lebed', J. Physique Lett. 45, (1984), L433
- 10-0 M. Heritier , G. Montambaux et P. Lederer , J. Physique Lett. 45, (1984), L952
- 11-0 D. Jerome, H.J. Schulz, Adv. Phys. 31, (1982), 4, 299





NOM

TOFFANO

PRENOM

Zeno

TITRE

Raies R.M.N. dans les métaux organiques
(TMTSF)₂PF₆ et (TMTSF)₂ClO₄ ; incommensurabilité
de l'Onde de Densité de Spin .

RESUME

Dans l'état onde de densité de spin (ODS) des conducteurs organiques (TMTSF)₂ClO₄ et (TMTSF)₂PF₆ , l'amplitude du paramètre d'ordre et le vecteur de nesting \vec{Q} sont déterminés à partir d'une analyse détaillée de la forme de raie R.M.N. des protons des groupes méthyles, pour diverses orientations du champ. Dans l'état métallique (paramagnétique) la rotation rapide par effet tunnel de deux groupes méthyles inéquivalents donne une raie centrale et deux paires de satellites avec des déplacements variables suivant l'orientation du champ magnétique, en bon accord avec la théorie. Dans l'état onde de densité de spin, les champs locaux dus à la structure magnétique ordonnée entraînent un élargissement important de la raie. Par une étude approfondie de la forme de raie et de son évolution en fonction de l'orientation du champ, nous prouvons que, pour ces deux composés, l' ODS est incommensurable; nous déterminons les champs locaux correspondant à chaque groupe méthyle et séparons la contribution dipolaire du terme de contact hyperfin; nous déduisons l'amplitude δ et le vecteur d' onde \vec{Q} de l' ODS. L'amplitude $\delta = 8 \pm 2\%$ (en unité μ_B par molécule) pour PF₆ est très supérieure à certaines estimations antérieures. La composante du vecteur de nesting suivant le vecteur de base \vec{b}^* du réseau réciproque $\vec{Q}_b = (0.20 + 0.05) \vec{b}^*$ pour PF₆ est en contradiction avec les modèles théoriques simples conduisant à $\vec{Q}_b = 0$ ou $\vec{Q}_b = 0.5 \vec{b}^*$, mais correspond aux résultats d'un calcul de bande réaliste, dans l'approximation des liaisons fortes. Le vecteur \vec{Q} est différent dans (TMTSF)₂ClO₄ , en accord avec les prédictions théoriques suivant lesquelles \vec{Q} dépend de la nature de l' anion et des conditions expérimentales (pression).

MOTS CLES : Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.)
Conducteur Organique
Groupe Méthyle (CH₃)
Onde de Densité de Spin (O.D.S.)
Nesting
Incommensurable