



# Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension

Cyrille Boullier

## ► To cite this version:

Cyrille Boullier. Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. <tel-00011666v2>

**HAL Id: tel-00011666**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011666v2>**

Submitted on 6 Mar 2006

**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.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER  
U.F.R DE PHYSIQUE

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de  
docteur de l'université Joseph Fourier  
en physique

Directeur de thèse: Louis-pierre Regnault

# Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique

*Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension*

Cyrille Boullier

<cyrille.boullier@gmail.com>

Thèse soutenue le *21 octobre 2005*, à *Grenoble*  
Devant la commission d'examen:

Louis-Pierre Regnault (Directeur de thèse).  
Bertrand Roessli (Rapporteur).  
Jane Brown (Rapporteur).  
Damien Gignoux.  
Francis Tasset.  
Rafik Ballou.



*Ce manuscrit est dédié à mon ami Julien.*





# Remerciements

Il n'est pas toujours facile de faire des remerciements sans en oublier. Beaucoup de personnes ont participé à ces travaux de recherche et je souhaite tout particulièrement remercier :

**Louis-Pierre Regnault** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir enseigné de nombreux aspects de la diffusion neutronique. Un grand merci pour le temps passé à m'expliquer, à me re-expliquer et me re-re-expliquer en détails la diffusion inélastique ainsi que toutes les subtilités du dispositif CRYOPAD grâce à d'innombrables hiéroglyphes à déchiffrer. Après Roméo et Juliette, Laurel et Hardy, il y a désormais Champollion et Louis-Pierre de Rosette.

**Emilio Lorenzo** avec qui nous avons eu de nombreuses discussions à propos de nos expériences (et de la recherche en général) et qui m'a toujours encouragé dans les différentes actions que j'ai eu à entreprendre. Utilisateur inconditionnel de linux et de gnuplot, j'espère te voir un jour programmer en python pour pouvoir maintenir et faire évoluer EZgnupy ou SNPSOft, si tu le souhaites !

**Jean-Marie Mouesca** pour avoir passé un temps inestimable à m'expliquer la chimie quantique au travers de l'analyse DFT et d'avoir fait un grand nombre de calculs numériques pour la compréhension des résultats obtenus avec le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Ces travaux sont très intéressants et j'espère qu'ils pourront être poursuivis notamment sur les composés de la famille  $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$  avec l'aide de Louis-Pierre, Emilio et Jean-Yves.

**Jean-Yves Henry** pour m'avoir apporté une vision différente de la cristallographie et de la synthèse des matériaux. Dommage que nous n'ayons pas eu le temps de discuter plus longuement de la physique des matériaux utilisés pour le stockage de l'hydrogène et l'utilisation des piles à combustibles. Ce sera peut-être pour plus tard.

**Frederic Mantegazza et Benjamin Longuet** sans qui le projet PyMAD n'aurait jamais vu le jour. Grâce à vous, la version beta de PyMAD a pu être utilisée lors des dernières expériences de ma thèse. Cette version beta a montré que le projet est prometteur, j'espère sincèrement qu'il sera poursuivi, maintenu et enrichi pour permettre aux utilisateurs des instruments du laboratoire MDN d'avoir un outil performant leur offrant une grande souplesse d'utilisation et de nombreuses améliorations.

**Stéphane Raymond** pour avoir pris de son temps et relu mon manuscrit lorsqu'en plein été je lui apportais régulièrement mes chapitres à corriger alors qu'il devait préparer son habilitation et qu'il était 'sur le point' de trouver un appartement.

**L'équipe du MDN** , en particulier Éric pour son aide en diffraction et son rire caractéristique du sud, Nono (même si tu es plus du MDN), Frédéric et Béatrice pour la bonne humeur quotidienne au labo.

**Tous les techniciens du laboratoire MDN** : Pascal Fouilloux, Bernard Geffray, Bruno Vettard et Jacques Previtali pour leur support technique sur les instruments IN22, D23, IN12 et D15.

**Les membres de mon jury** qui ont accepté que je soutienne ma thèse et qui m'ont fait l'honneur d'être présent à ma soutenance.

**Marc Janoschek** pour tous ces bons moments passés ensemble, à la fois sur IN22, à nos soirées sur Grenoble, sur un terrain de basket ou en conférence. Bonne chance pour la suite (et pour MuPAD !).

**Mes amis sur grenoble** avec qui nous avons passé de très bons moments. Merci en particulier à Box, Vincent et momo. Vincent, c'est promis je vais progresser au jeu de GO.

**Cécile Brunel.** Non non, je ne t'ai pas oublié ! je gardais le meilleur pour la fin ! Merci de m'avoir soutenu pendant mes années de thèse même si parfois je rentrais tard le soir ou le Week-End (là c'est la faute à Louis-Pierre). Merci de m'avoir encouragé pendant ma rédaction lorsque la fatigue ou le doute essayaient de me sortir du droit chemin.

Un grand merci à tous et bon courage pour la suite !

Ce rapport, produit avec *LaTeX2e*, a été compilé en PDFLaTeX.

# Tableau des constantes physiques.

Grandeur physique	Valeur et unité
Masse du neutron	$m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge du neutron	0
Spin du neutron	$\sigma = 1/2$
Charge de l'électron	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Magneton de Bohr	$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
Magneton nucléaire	$\mu_N = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$
Rayon classique de l'électron	$r_0 = 2.818 \times 10^{-15} \text{ m}$

**TAB. 1:** Tableau récapitulatif des constantes physiques utilisées dans ce manuscrit.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Tableau des constantes physiques.</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Neutronique : aspects théoriques et instrumentation</b>	<b>3</b>
<b>A La diffusion neutronique non polarisée</b>	<b>5</b>
A.1 Les neutrons ? Pour quoi faire ?	7
A.1.1 Quelques notions utiles	7
A.1.2 Réacteurs et sources à spallation	7
A.1.3 Le neutron est une sonde atomique	9
A.1.4 Exploration volumique	9
A.1.5 Étude des excitations de basse énergie	11
A.1.6 Étude du magnétisme	11
A.2 Qu'est-ce que la diffusion nucléaire ?	12
A.2.1 Diffusion par un noyau fixe unique	12
A.2.2 Diffusion Nucléaire sur un ensemble de noyaux	12
A.2.3 Diffusion cohérente et incohérente	15
A.2.4 Diffusion cohérente nucléaire pour un cristal	15
A.2.5 Diffusion élastique cohérente - Loi de Bragg	16
A.2.6 Fonctions de corrélation de paires	17
A.3 La diffusion magnétique	19
A.3.1 Section efficace de diffusion magnétique	20
A.3.2 Représentation géométrique du terme $M_{\perp}$	21
A.3.3 Règle de sélection des neutrons	22
A.4 Conclusion	23
Bibliographie	24
<b>B De l'usage des neutrons polarisés</b>	<b>25</b>
B.1 Dispositifs expérimentaux	27
B.1.1 Couple polariseur-analyseur	27
B.1.2 Champs de guidage et flippers	29
B.1.3 Techniques d'analyse	30
B.2 Équations de Blume-Maleyev	31
B.2.1 Section efficace	31
B.2.2 Polarisation du faisceau diffusé	35
B.3 Comment mesure-t-on la polarisation du faisceau ?	37
B.3.1 Polarisation finale et section efficace	37

B.3.2	Incertitude sur la mesure	38
B.3.3	Qu'est-ce que la matrice de polarisation ?	39
B.3.4	Notation tensorielle	44
<b>B.4</b>	<b>Analyse de polarisation longitudinale LPA</b>	<b>46</b>
B.4.1	Termes longitudinaux	46
B.4.2	Mesure du bruit de fond	52
<b>B.5</b>	<b>Analyse de polarisation sphérique SNP</b>	<b>53</b>
B.5.1	Interférences magnétique-nucléaire	54
B.5.2	Corrélations magnétiques croisées et chiralité	56
<b>B.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>56</b>
	Bibliographie	57
<b>C</b>	<b>Analyse de polarisation sphérique : CRYOPAD</b>	<b>59</b>
<b>C.1</b>	<b>Le dispositif d'analyse</b>	<b>61</b>
C.1.1	Écrans Meissner et protection $\mu$ -métal	62
C.1.2	Les nutateurs	62
C.1.3	Les bobines de précession	64
C.1.4	Optimisations pour l'inélastique	65
<b>C.2</b>	<b>La phase de calibration</b>	<b>65</b>
C.2.1	Orthogonalité et réglage des nutateurs.	66
C.2.2	Calibration des bobines de précession et détermination des intégrales de champ.	70
<b>C.3</b>	<b>Les performances du dispositif</b>	<b>75</b>
C.3.1	Performances et précision instrumentale	75
C.3.2	Défauts de calibration	78
C.3.3	Comparaison avec MuPAD	80
<b>C.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>81</b>
	Bibliographie	82
<b>II</b>	<b>Systèmes magnétiques de basses dimensions</b>	<b>83</b>
<b>D</b>	<b>Système de spin planaire bidimensionnel <math>\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2</math></b>	<b>85</b>
<b>D.1</b>	<b>Structure et propriétés générales</b>	<b>87</b>
D.1.1	Structure nucléaire	87
D.1.2	Propriétés macroscopiques	90
D.1.3	Propriétés microscopiques	92
<b>D.2</b>	<b>Résultats expérimentaux : CRYOPAD</b>	<b>95</b>
D.2.1	Configuration expérimentale	95
D.2.2	Raies nucléaires - précision expérimentale du dispositif CRYOPAD	96
D.2.3	Raies magnétiques	99
D.2.4	Composantes du vecteur interaction magnétique	105
D.2.5	Analyse des résultats expérimentaux	108
<b>D.3</b>	<b>Modèles magnétiques</b>	<b>110</b>
D.3.1	Structure hélicoïdale simple	110
D.3.2	Hypothèse colinéaire	117
D.3.3	Modèles probables	120
<b>D.4</b>	<b>Spectre inélastique - excitations magnétiques</b>	<b>128</b>
D.4.1	Rappels sur le spectre des excitations	129

D.4.2	Analyse de polarisation sphérique . . . . .	132
D.5	Conclusion . . . . .	136
	Bibliographie . . . . .	137
<b>E</b>	<b>Système de chaînes et d'échelles de spin <math>\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}</math></b>	<b>139</b>
E.1	Propriétés du composé pur $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . . . . .	141
E.1.1	Aspects Cristallographiques . . . . .	141
E.1.2	Propriétés de transport . . . . .	142
E.1.3	Susceptibilité magnétique . . . . .	143
E.2	Diffusion inélastique et excitations magnétiques . . . . .	144
E.2.1	Chaînes de spins quantiques . . . . .	144
E.2.2	Échelles de spins quantiques . . . . .	147
E.2.3	Effet de la résolution sur la contribution des échelles . . . . .	149
E.3	Interférences nucléaire-magnétique inélastiques . . . . .	156
E.3.1	Termes d'interférences symétriques réels et terme chiral . . . . .	156
E.3.2	Termes d'interférences antisymétriques imaginaires . . . . .	157
E.4	Anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques . . . . .	162
E.4.1	Anisotropie dans les chaînes . . . . .	162
E.4.2	Anisotropie dans les échelles . . . . .	164
E.5	Origine de l'anisotropie . . . . .	166
E.5.1	Échange à 4-spins ou ordre de charge . . . . .	167
E.5.2	Calculs de chimie quantique par l'approche DFT . . . . .	167
E.6	Spectre inélastique sous champ . . . . .	184
E.6.1	Neutrons non polarisés sous champ vertical . . . . .	185
E.6.2	Étude des termes d'interférence et du terme chiral sous champ . . . . .	187
E.6.3	Analyse de polarisation avec un faisceau incident polarisé . . . . .	193
E.7	Conclusion . . . . .	198
	Bibliographie . . . . .	200
	<b>Conclusion</b>	<b>205</b>
	<b>Annexes</b>	<b>207</b>
I	Calcul de l'incertitude sur la polar avec Mapple	209
II	Annexes du composé $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$	211





# Introduction

LES motivations premières à l'origine de la rédaction de ce manuscrit concernent avant tout l'analyse des fonctions de corrélation hybrides associées à la dynamique de systèmes de basse dimension. Pour un certain nombre de matériaux, il a été mis en évidence d'importants couplages entre les différents degrés de liberté de la matière. Ces degrés de liberté peuvent être liés à l'ordre structurale et à la position des atomes, aux ordres de charges dues à la distribution du système électronique ou encore liés aux ordres magnétiques définis par l'arrangement des moments magnétiques. On peut citer par exemple, tous les effets magnéto-électriques, piezo-électriques ou encore piezo-magnétiques dont les effets macroscopiques sont bien connus.

Pour étudier la dynamique de ces différents couplages au niveau microscopique, il est possible d'utiliser un faisceau de neutrons et d'analyser le spectre inélastique ainsi mesuré. La nouveauté introduite dans nos études concerne l'usage intensif des neutrons polarisés dans le cadre de la diffusion inélastique.

Après avoir rappelé les équations fondamentales de la diffusion des neutrons non polarisé (au chapitre A), nous aborderons le formalisme introduit par Blume et Maleyev pour la description et l'analyse d'expériences de diffusion neutronique avec un faisceau de neutrons polarisés. Nous appliquerons cette méthode à l'étude du spectre inélastique et des fonctions de corrélations dynamiques de deux systèmes modèles :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  et  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

Nous verrons au chapitre B que la matrice de polarisation construite à partir des composantes de polarisation des faisceaux incident et réfléchis est très riche d'informations concernant les corrélations de paires de type  $\langle A \cdot B^\dagger \rangle_\omega$  où  $A$  et  $B$  sont deux composantes quelconques des facteurs de structure nucléaire et magnétique. Nous montrerons que les fonctions de corrélation hybrides nucléaire-magnétique ou magnétique-magnétique les plus intéressantes s'expriment dans les éléments non diagonaux de la matrice de polarisation et que leur détermination n'est rendu possible que par l'analyse de polarisation sphérique.

Pour mettre en oeuvre cette méthode d'analyse, nous avons réalisé nos expériences essentiellement sur l'instrument CRG-CEA IN22 installé sur le guide thermique H25 de l'ILL. Cet instrument fait parti de la famille des triple-axes thermiques pour lequel un grand nombre d'options instrumentales sont possibles. Citons par exemple, la configuration dite "Helmoltz" permettant l'analyse de polarisation longitudinale (décrite page 46 du chapitre B), la configuration "champs magnétiques forts" pour laquelle les cryoaimants 15 T vertical du CEA-Grenoble et 4 T horizontal de l'ILL sont utilisables, et enfin la configuration dite "CRYOPAD" qui est historiquement le premier dispositif permettant l'analyse de polarisation sphérique. Ajoutons que les différentes configurations peuvent être utilisées en faisceau polarisé ou non polarisé avec un choix judicieux pour le monochromateur et l'analyseur.

À la recherche de ce que nous appellerons plus tard les termes d'interférences ou les composantes transverses inélastiques de la matrice de polarisation, nous avons choisi deux systèmes modèles, l'un présentant un ordre magnétique à basse température décrit dans la littérature par une structure hélimagnétique ( $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ ) et l'autre sans ordre magnétique à basse température mais présentant un ordre de charge et un arrangement magnétique dynamique particulier ( $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ).

Le premier système,  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , est présenté au chapitre D. Pour ce système, nous avons réétudié sa structure magnétique et nos mesures d'analyse de polarisation sphérique ont montré que le modèle hélimagnétique

simple n'est pas satisfaisant. Nous avons aussi étudié le spectre inélastique de ce composé. Pour la première fois, nous avons pu mettre en évidence dans ce système l'existence d'une fonction de corrélation dynamique couplant deux composantes magnétiques différentes.

En ce qui concerne le second système modèle, il s'agit du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , bien connu pour ces similitudes en terme de transfert de trous avec le composé supra-conducteur  $\text{YBa}_3\text{Cu}_7\text{O}_{6+\delta}$ . Pour ce système présentant à la fois des chaînes et des échelles de spin, nous avons mis en évidence la présence d'une anisotropie hors du plan des fonctions de corrélation magnétiques dynamiques. Par ailleurs, la recherche des termes d'interférence nucléaire-magnétique inélastique à été entreprise sur ce système en champ nul et sous champ magnétique, jusqu'à présent sans succès. Ajoutons pour finir que les résultats présentés à la section E.6 du chapitre E sont un bon exercice de mécanique quantique appliqué aux systèmes magnétiques sous champ présentant un état excité triplet.

# **Première partie**

## **Neutronique : aspects théoriques et instrumentation**



# Chapitre A

## La diffusion neutronique non polarisée

### Sommaire

<b>A.1 Les neutrons ? Pour quoi faire ?</b>	<b>7</b>
A.1.1 Quelques notions utiles	7
A.1.2 Réacteurs et sources à spallation	7
A.1.3 Le neutron est une sonde atomique	9
A.1.4 Exploration volumique	9
A.1.5 Étude des excitations de basse énergie	11
A.1.6 Étude du magnétisme	11
<b>A.2 Qu'est-ce que la diffusion nucléaire ?</b>	<b>12</b>
A.2.1 Diffusion par un noyau fixe unique	12
A.2.2 Diffusion Nucléaire sur un ensemble de noyaux	12
A.2.3 Diffusion cohérente et incohérente	15
A.2.4 Diffusion cohérente nucléaire pour un cristal	15
A.2.5 Diffusion élastique cohérente - Loi de Bragg	16
A.2.6 Fonctions de corrélation de paires	17
<b>A.3 La diffusion magnétique</b>	<b>19</b>
A.3.1 Section efficace de diffusion magnétique	20
A.3.2 Représentation géométrique du terme $M_{\perp}$	21
A.3.3 Règle de sélection des neutrons	22
<b>A.4 Conclusion</b>	<b>23</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>24</b>

**C**E chapitre d'introduction à la diffusion neutronique est une synthèse non exhaustive des différents ouvrages les plus couramment consultés [Squires 78, Lovesey 84a, Lovesey 84b, Williams 88, Furrer 98]. Ce chapitre introduit les notations et les définitions utilisées par la suite et doit permettre de donner les principales équations neutroniques dans le cadre de la diffusion non polarisée. Le cas de la diffusion des neutrons polarisés sera traité au chapitre B. Ces équations sont évidemment étendues au cas de la diffusion inélastique et nous traiterons aussi bien la diffusion nucléaire que magnétique. Les conventions d'écriture utilisées dans ce chapitre diffèrent légèrement de celles des ouvrages précités pour permettre une notation homogène et cohérente entre les équations de ce chapitre et celles des chapitres suivants.



**Fig. A.1:** Photos extérieures du réacteur de recherche ILL (dome bleu) et du synchrotron ESRF (anneau) à Grenoble.

## A.1 Les neutrons ? Pour quoi faire ?

Dans ce chapitre, nous allons principalement discuter des interactions entre la matière (nos échantillons) et un rayonnement (le faisceau de neutrons) en introduisant les équations fondamentales de la neutronique.

### A.1.1 Quelques notions utiles

Pour commencer, je rappelle rapidement quelques notions très simples permettant d'avoir à l'esprit le bon ordre de grandeur associé aux différentes grandeurs physiques que nous allons utiliser par la suite.

A partir des équations usuelles [Squires 78] liant température ( $T$ ), énergie ( $En$ ), vitesse ( $v$ ), vecteur d'onde ( $\mathbf{k}$ ) et longueur d'onde ( $\lambda$ ), nous pouvons utiliser les relations suivantes :

$$\lambda = 6.283 \frac{1}{k} = 3.956 \frac{1}{v} = 9.045 \frac{1}{\sqrt{En}} = 30.81 \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (\text{A.1})$$

$$En = 0.08617T = 5.227v^2 = 81.81 \frac{1}{\lambda^2} = 2.072k^2 \quad (\text{A.2})$$

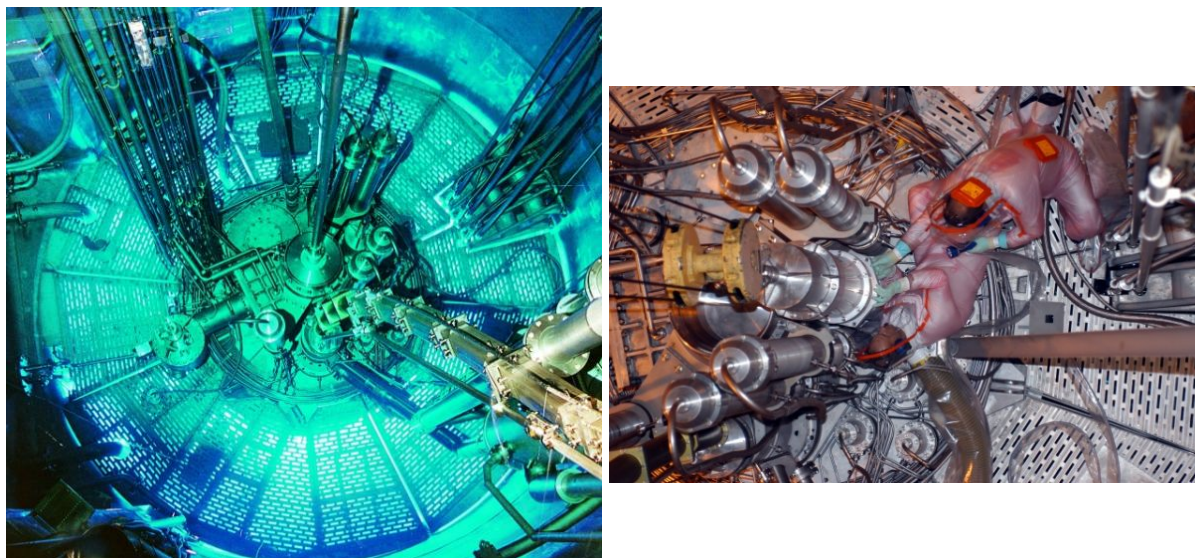
avec  $\lambda$  en Å,  $k$  en Å<sup>-1</sup>,  $v$  en km.s<sup>-1</sup>,  $En$  en meV et  $T$  en K.

### A.1.2 Réacteurs et sources à spallation

Avant de décrire l'utilisation d'un faisceau de neutrons, nous allons donner brièvement un aperçu de la façon dont il est possible de produire des neutrons pour une expérience scientifique.

Deux principes différents sont actuellement utilisés pour produire des neutrons dans le cadre de la recherche scientifique. Historiquement, les neutrons ont d'abord été produits au cœur des réacteurs de recherche en utilisant les principes aujourd'hui bien connus et maîtrisés de la fission nucléaire. Au sein de ces réacteurs de recherche, la fission des éléments du combustible radioactif U<sup>235</sup> produit des neutrons avec une réaction en chaîne auto-alimentée. En effectuant des ouvertures dans le cœur du réacteur, il est possible de puiser une certaine fraction de ces neutrons sans empêcher la réaction de rester auto-entretenue.





**FIG. A.2:** Photos de la piscine du coeur du réacteur de l'ILL à Grenoble (à gauche) et source chaude (à droite).

La seconde solution utilisée pour produire des neutrons est l'utilisation de sources à spallation pour lesquelles un faisceau de protons est envoyé à grande vitesse sur une cible de métal lourd. Dans ces conditions, des neutrons sont émis de façon pulsée. Contrairement aux réacteurs de recherche pour lesquels le flux de neutrons est continu, le flux d'une source à spallation est discontinu (pulsé) et les dispositifs utilisant ces faisceaux sont à priori différents de ceux installés sur un réacteur de recherche.

En ce début de XXI<sup>ème</sup> siècle, les sources mondiales les plus puissantes sont des sources de type réacteurs de recherches, tant en Europe (ILL à Grenoble, LLB à Paris, HMI et FRM-II en Allemagne) qu'aux États-Unis (HFIR à ORNL) ou encore au Japon (JAERI à Tokai). Cependant, de nombreuses sources à spallation existent (ISIS en Angleterre, SINQ en suisse qui est une source quasiment continue) et dans un proche avenir, les futurs sources mondiales de grande puissance seront toutes des sources à spallation (ESS en Europe, SNS aux États-Unis et J-PARC au Japon).

En ce qui concerne les résultats et les recherches décrites dans ce manuscrit, toutes les mesures ont été faites à l'Institut Laue-Langevin (ILL fondé en 1967) qui est un organisme de recherche international, leader mondial en sciences et technologies neutroniques, implanté sur le polygone scientifique de Grenoble. Doté de la source de neutrons la plus intense du monde, l'ILL propose aux scientifiques des pays partenaires une instrumentation associée de haute technologie. Plus de 750 expériences y sont effectuées chaque année, et environ 1500 chercheurs viennent y réaliser leurs programmes, sélectionnés par un comité scientifique. Rénové entre 1993 et 1995, le réacteur de l'ILL produit un flux de neutrons de  $1.5 \times 10^{15} n/s/cm^2$  avec une puissance thermique de 58 MW délivrée pendant 3 à 4.5 cycles de 50 jours.

Son coeur refroidi à l'eau lourde (cf. photo A.2), produit des neutrons de très grande énergie (vitesse 20.000 km/s). Ces neutrons sont ralentis et répartis en différents types de sources : les neutrons thermiques (2.2 km/s, énergie équivalente à 25 meV), les neutrons chauds (10 km/s) et les neutrons froids et ultra-froids (700 m/s et 10 m/s). Ils sont alors prélevés par une vingtaine de guides qui alimentent une quarantaine de points d'expérimentation. La photo A.3 présente le hall des guides principal de l'ILL et la figure A.4 les différents instruments scientifiques.



**FIG. A.3:** Vue intérieure du hall des guides principal à l'ILL.

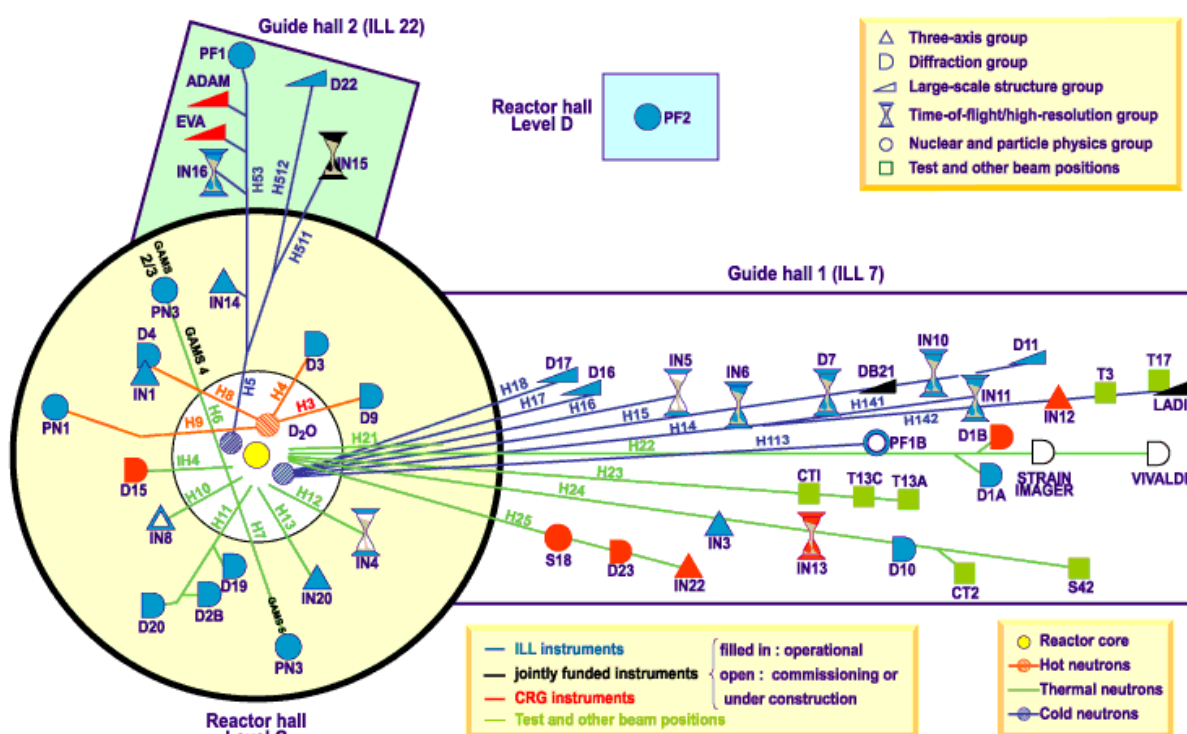
Après ce bref rappel sur la production des faisceaux neutroniques, nous pouvons nous poser la question suivante : Pourquoi utiliser des neutrons pour sonder la matière alors qu'il existe de nombreuses autres sondes (photons, faisceau d'ions, faisceau d'électrons, RPE, RMN, etc...) toutes plus utiles les unes que les autres ? En fait, il existe principalement quatre raisons d'utiliser les neutrons pour sonder la structure de la matière au niveau atomique que nous allons décrire ci-dessous.

### A.1.3 Le neutron est une sonde atomique

Tout d'abord, considérons la longueur d'onde de 'de Broglie' d'un neutron. Dans le cas classique des neutrons thermiques dont l'énergie ou la température équivalente se situe entre 60 K et 1000 K, la longueur d'onde associée varie de 1 à 4 Å. Cette longueur d'onde est donc de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. En vertu des équations habituelles de diffraction des ondes, il est alors possible d'avoir des effets d'interférences entre le faisceau de neutron et par exemple le réseau cristallin périodique d'un échantillon. L'échelle spatiale des interactions observables avec un faisceau de neutrons thermiques est de l'ordre de grandeur des distances entre plusieurs atomes voisins, de ce fait cette sonde neutronique est une très bonne sonde atomique.

### A.1.4 Exploration volumique

Un faisceau de neutron est très adapté à l'observation de la structure atomique de la matière. Cependant, cette sonde est-elle locale, surfacique et permet-elle d'observer un échantillon dans tout son volume ? La réponse à cette question se trouve dans la charge du neutron. Ce dernier possède une charge nulle, par conséquent, il ne diffusera pas dans la matière via la force électromagnétique de Coulomb mais principalement via les interactions nucléaires fortes (et via les interactions magnétiques que nous verrons par la suite). Cette propriété fait du neutron un outil sans comparaison pour sonder en volume la structure d'un échantillon. En effet, il peut pénétrer en profondeur la matière pratiquement sans effet destructif, il s'agit donc d'une sonde non-destructive. En fonction des atomes présents dans un échantillon, il est possible de réaliser des expériences de diffusion en transmission sur des échantillons de



**FIG. A.4:** Schéma présentant les différents instruments scientifiques installés sur les guides du hall principal.

plusieurs centimètres cubes. Nous pouvons mentionner ici à titre de comparaison que les rayons-X (autre sonde atomique) ne permettent pas d'étudier les échantillons en volume, cette technique est une technique surfacique permettant la mesure sur une épaisseur allant de 10-100  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres pour les rayons-X mous ou durs. De plus, un autre avantage à l'utilisation des neutrons en comparaison des rayons-X est de pouvoir distinguer entre deux éléments différents du tableau périodique de Mendeleïv, même parmi les plus légers ainsi que chacun de leurs isotopes, du fait de la variation aléatoire de la section efficace de diffusion nucléaire.

### A.1.5 Étude des excitations de basse énergie

Du point de vue de la dynamique, que pouvons-nous étudier avec un faisceau de neutrons ? L'énergie des neutrons thermiques varie de 5 à 100 meV or cette gamme d'énergie est exactement l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu pour des excitations d'origine inter-atomique qu'elles soient liées au réseau d'atomes avec les phonons ou magnétiques avec les magnons. Par conséquent, lors de l'interaction entre un faisceau de neutrons et une excitation (phonon, magnon), il est possible de mesurer le transfert d'énergie  $\hbar\omega$  entre le neutron et la matière. La diffusion inélastique des neutrons est donc particulièrement bien adaptée à l'étude et la compréhension des mécanismes mettant en jeu des forces inter-atomiques et pour étudier la dynamique du mouvement des atomes ou de leurs propriétés magnétiques.

### A.1.6 Étude du magnétisme

Pour finir, la dernière propriété très intéressante associée aux neutrons est l'existence d'un moment magnétique intrinsèque. En effet, chaque neutron possède un spin  $1/2$  qui lui permet d'interagir avec les électrons non-appariés des atomes magnétiques. Cette propriété permet, entre autres, aux utilisateurs d'un faisceau de neutrons de déduire à partir de leurs mesures l'arrangement spatial des moments magnétiques (pour le cas élastique) et de leur dynamique (dans le cas inélastique). Bien qu'il soit désormais possible d'étudier aussi la diffraction magnétique des rayons-X, l'utilisation des neutrons reste privilégiée dans la grande majorité des cas.

Ainsi, comme nous venons de le voir, l'utilisation des neutrons est très appréciée pour l'étude de l'ordre structural ou magnétique des atomes ainsi que pour comprendre les aspects dynamiques à l'origine des excitations dans la matière. Nous allons maintenant dériver les principales équations de la diffusion nucléaire, puis nous étudierons dans un second temps le cas de la diffusion magnétique.

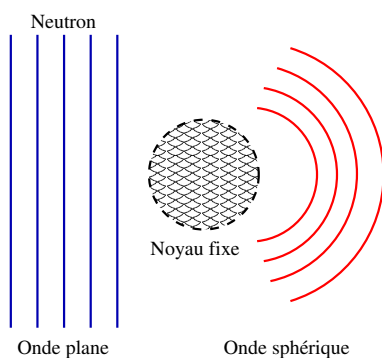
## A.2 Qu'est-ce que la diffusion nucléaire ?

Pour comprendre la diffusion nucléaire des neutrons, plaçons-nous dans le cadre d'un faisceau de neutron irradiant un système diffuseur composé de noyaux accompagnés de leur cortège électronique. Les positions de ces noyaux peuvent être corrélées, c'est par exemple le cas des cristaux pour lesquels nous avons alors un ordre à grande distance, ou non corrélées comme dans le cas des gaz et des liquides où l'ordre est alors à courte distance.

La **diffusion nucléaire** correspond à deux types de processus : le premier est la diffusion des neutrons sur les noyaux par le biais du potentiel d'interaction forte (dont la portée est de l'ordre de  $10^{-15}$  m), le second est la diffusion par le biais d'une interaction dipolaire entre le moment cinétique total du noyau noté  $I$  (moment orbital plus moment de spin, bien qu'en général la partie orbitale soit négligeable) et le spin du neutron  $\sigma$ .

Par comparaison, nous parlerons un peu plus loin de **diffusion magnétique** [Trammell 53] lorsque la diffusion des neutrons se fait sur le système d'électrons non appariés du système diffuseur, ce sont en général des électrons localisés sur les sites atomiques.

### A.2.1 Diffusion par un noyau fixe unique



Avant de traiter le cas général d'un cristal, intéressons nous tout d'abord au cas de la diffusion d'un neutron sur un noyau fixe unique. La fonction d'onde du neutron incident est une fonction d'onde plane. D'autre part, compte tenu de la géométrie sphérique du système diffuseur, la fonction d'onde diffusée est sphérique. L'énergie du neutron étant faible, il n'y a pas de transfert d'énergie entre le neutron et le noyau (pas d'état excité nucléaire). Le processus de diffusion est alors élastique.

De manière générale, la longueur de diffusion notée  $b$  est prise réelle et indépendante de l'énergie du neutron. Cette longueur de diffusion varie d'un isotope à l'autre, d'une espèce chimique à l'autre ainsi qu'en fonction du moment cinétique total du noyau. Pour le noyau fixe (avec  $I = 0$ ), il est possible de montrer [Squires 78] que l'amplitude de diffusion  $f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$  est constante et égale à  $b$  où  $\mathbf{k}_i$  est le vecteur d'onde incident du neutron et  $\mathbf{k}_f$  le vecteur d'onde diffusé. La **section efficace de diffusion** dont nous parlerons plus tard sera le carré de cette amplitude de diffusion.

Lorsque le moment cinétique total du noyau  $I$  est non nul, l'amplitude de diffusion peut prendre deux valeurs  $b_+$  et  $b_-$  correspondant à la composition de spin  $I + 1/2$  et  $I - 1/2$ , nous avons alors :

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = b + B\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}$$

Le terme  $B\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}$  correspond à l'interaction dipolaire entre le spin nucléaire  $\mathbf{I}$  et le spin du neutron  $\boldsymbol{\sigma}$ . Lorsque les neutrons ne sont pas polarisés et que les spins des noyaux ne sont pas alignés ou ordonnés, il faut alors utiliser la longueur de diffusion moyenne  $\bar{b}$  et faire ensuite la moyenne sur les isotopes en fonction de l'abondance de chaque isotope [Squires 78].

### A.2.2 Diffusion Nucléaire sur un ensemble de noyaux

Nous allons maintenant traiter le cas de la diffusion sur un ensemble quelconque de noyaux. Pour commencer, nous ne tenons pas compte du spin du neutron (diffusion non polarisée) et nous nous focalisons sur la **diffusion nucléaire**.



Supposons que nous ayons un neutron incident de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  diffusant sur un ensemble de noyaux. Supposons de même que l'ensemble des noyaux atomiques appelé *système diffuseur* est dans un état noté  $\lambda$ . Le potentiel d'interaction entre le neutron et le système diffuseur sera noté  $V$ , le vecteur d'onde final du neutron est noté  $\mathbf{k}_f$  et l'état final du système diffuseur et noté  $\lambda'$ .

En considérant tous les processus permettant de passer de l'état  $(\mathbf{k}_i, \lambda)$  à l'état  $(\mathbf{k}_f, \lambda')$  avec le vecteur d'onde final  $\mathbf{k}_f$  dans l'angle solide  $d\Omega$ , la **règle d'or de Fermi** [Squires 78] ainsi que la règle de conservation de l'énergie permettent d'écrire la section efficace de diffusion différentielle partielle de la façon suivante :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 | \langle \mathbf{k}_f \lambda' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \lambda \rangle |^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (\text{A.3})$$

La section efficace différentielle partielle décrite dans l'équation A.3 correspond au nombre de neutrons ayant diffusé dans l'angle solide  $d\Omega$  avec une énergie comprise entre  $E_f$  et  $E_f + dE_f$ .

Pour le moment, cette équation est très générale, toute l'interaction est décrite par le potentiel d'interaction  $V(\mathbf{r})$  que nous allons détailler. Le système diffuseur passe de l'énergie  $E_\lambda$  à  $E_{\lambda'}$  et le neutron passe de l'énergie  $E_i$  à  $E_f$ .

Le potentiel d'interaction  $V$  entre le neutron et le système diffuseur peut se décomposer comme la somme de potentiels d'interaction avec chacun des noyaux de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

où  $\mathbf{r}$  est la position du neutron et  $\mathbf{R}_j$  la position du noyau  $j$ . Chaque  $V_j$  peut alors prendre la forme du **pseudo-potentiel de Fermi** [Squires 78] représentant l'interaction forte avec un noyau unique :

$$V_j(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

Où  $m_n$  est la masse du neutron (voir Tab. 1 page iii) et les  $b_j$  sont les **longueurs de diffusion** associées aux noyaux  $j$ . Nous pouvons alors facilement montrer [Squires 78] l'équation suivante avec  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  :

$$| \langle \mathbf{k}_f | V | \mathbf{k}_i \rangle | = \sum_j V_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} N(\mathbf{Q}, t) \quad (\text{A.5})$$

où  $V_j(\mathbf{Q})$  est la transformée de Fourier de  $V_j(\mathbf{r})$  :

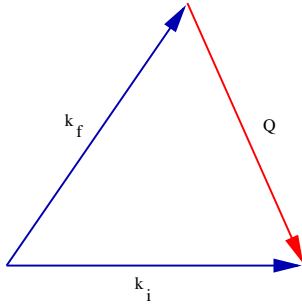
$$V_j(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j$$

et  $N(\mathbf{Q}, t)$  représente le **facteur de structure nucléaire** calculé en fonction des longueurs de diffusion de chaque noyau  $j$  situé à la position  $\mathbf{R}_j(t)$  :

$$N(\mathbf{Q}, t) = \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \quad (\text{A.6})$$

**Attention** : Nous avons fait le choix de la notation suivante :  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ , où  $\mathbf{Q}$  est le **vecteur de diffusion** que nous utiliserons par la suite. Dans ce chapitre la convention retenue pour le vecteur de diffusion est celle utilisée dans la référence [Squires 78] c'est-à-dire que le vecteur de diffusion est la différence des vecteurs d'onde incident et diffusé.

Nous avons ainsi :



$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} | \langle \lambda' | N(\mathbf{Q}, t) | \lambda \rangle |^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (\text{A.7})$$

Cette relation exprime la **section efficace de diffusion différentielle partielle** pour un processus faisant passer le système diffuseur d'un état  $\lambda$  à un état  $\lambda'$ .

La fonction delta de l'énergie utilisée dans l'équation A.7 peut être réécrite sous la forme d'une intégrale en fonction du temps, ceci va nous permettre de faire apparaître les **fonctions de corrélations de paires spatio-temporelles**.

Soit  $H$  l'hamiltonien du système diffuseur.  $E_\lambda$  est alors la valeur propre de l'hamiltonien  $H$  associée à l'état  $\lambda$  et nous avons la relation suivante :

$$e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \lambda \rangle = e^{-\frac{iE_\lambda t}{\hbar}} | \lambda \rangle$$

En utilisant la représentation intégrale de la fonction Dirac ainsi que la relation ci-dessus, nous pouvons réécrire l'équation A.7 de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} &= \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \\ &\langle \lambda | e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{\frac{iHt}{\hbar}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \lambda \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned}$$

où  $\hbar\omega = E_i - E_f$  est le transfert d'énergie du neutron entre l'état initial et l'état final du neutron.

Cette dernière équation est celle de tout processus qui conduit le système diffuseur dans l'état  $\lambda'$ . Pour obtenir la section efficace de diffusion différentielle **totale**, nous devons sommer sur tous les états  $\lambda'$  accessibles au système donnant une contribution dans l'angle solide  $d\Omega$ . Ensuite, étant donné que nous ne connaissons pas exactement l'état initial  $\lambda$  dans lequel est le système diffuseur, nous devons faire une moyenne statistique thermodynamique en fonction de la température du système. Nous obtenons ainsi la relation suivante :

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

Où  $p_\lambda$  est la probabilité d'occupation de l'état  $\lambda$ .

Pour finir, en utilisant la **représentation de Heisenberg** dépendante du temps pour l'opérateur  $\mathbf{R}_j$ , nous réécrivons la section efficace de diffusion nucléaire de la façon suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.8})$$

La valeur moyenne notée  $\langle \cdot \cdot \rangle$  est ici une moyenne statistique sur les états  $\lambda$  associé aux probabilités  $p_\lambda$ .

Dans le système réel, la distribution des  $b_j$  du système diffuseur peut ne pas être connue avec précision. Par conséquent, nous devons réaliser la moyenne des sections efficaces de diffusion différentielle partielle pour toutes les combinaisons possibles concernant la distribution des différents  $b_j$ . Ceci revient à modifier dans l'expression finale A.8 la somme sur  $b_j b_{j'}$  en une somme sur  $\overline{b_j b_{j'}}$  associée à la somme sur les isotopes.

Pour finir, il est possible de réécrire cette équation sous une forme légèrement différente que nous utiliserons dans les chapitres suivants et qui fait intervenir le facteur de structure  $N(\mathbf{Q}, t)$  :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.9})$$

Où la notation  $^\dagger$  représente le conjugué complexe.

### A.2.3 Diffusion cohérente et incohérente

Ayant exprimé la section efficace de diffusion nucléaire de façon générale, décomposons cette section efficace comme la somme de deux termes :

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

Chacun de ces deux termes représente deux processus d'interférences différents et leurs expressions sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}} &= \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \int \langle j', j \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \\ \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{inc}} &= \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int \langle j, j \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \end{aligned}$$

où  $\langle j, j' \rangle = \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle$  est la fonction de corrélation de paire,  $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi(\overline{b})^2$  et  $\sigma_{\text{inc}} = 4\pi(\overline{b^2} - (\overline{b})^2)$ .

Le terme de diffusion cohérente est celui que nous obtiendrions si le système diffuseur était constitué d'atomes dont la longueur de diffusion est rigoureusement la même pour tous les noyaux (longueur de diffusion moyenne), c'est-à-dire qu'ils seraient tous identiques.

Le terme de diffusion incohérent correspond à la somme pour chaque noyau d'un terme lié à l'écart à la valeur moyenne de la longueur de diffusion. C'est donc en quelque sorte une mesure sur le désordre moyen en terme de longueur de diffusion nucléaire.

### A.2.4 Diffusion cohérente nucléaire pour un cristal

Nous avons déterminé la section efficace de diffusion pour un ensemble de noyaux, nous pouvons maintenant l'appliquer au cas d'un cristal. Pour cela, nous allons relier la fonction de corrélation de paire  $\langle l, l' \rangle$  aux déplacements relatifs des atomes  $\mathbf{u}_l$  avec  $\mathbf{R}_l(t) = \mathbf{l} + \mathbf{u}_l(t)$  où le vecteur  $\mathbf{l}$  représente la position de l'atome  $l$ . Nous ne



considérons ici que le cas d'un réseau de Bravais, pour lequel la corrélation  $\langle l, l' \rangle$  entre les positions des atomes ne dépend que de la différence des positions des atomes, nous avons alors :

$$\sum_{l'l} \langle l, l' \rangle = N \sum_l e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_l(t)} \rangle$$

et

$$\sum_l \langle l, l \rangle = N \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(t)} \rangle$$

où  $N$  est le nombre d'atome dans le cristal.

Sans entrer dans les détails, il est montré dans la référence [Squires 78] qu'en utilisant la fonction de probabilité d'un *oscillateur harmonique*, il est possible d'exprimer la section efficace de diffusion cohérente pour un cristal de la façon suivante :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \frac{N}{2\pi\hbar} e^{\langle U^2 \rangle} \sum_l e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}} \int e^{\langle UV \rangle} e^{-i\omega t} dt$$

Où  $U = -i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0)$  et  $V = i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_l(t)$ .

Nous décomposerons par la suite le terme  $e^{\langle UV \rangle}$  en série, permettant de séparer les processus élastique des processus inélastique à un phonon (et même multi-phonons).

### A.2.5 Diffusion élastique cohérente - Loi de Bragg

Dans ce paragraphe, nous allons remplacer  $e^{\langle UV \rangle}$  par sa décomposition à l'ordre zéro, à savoir 1. Le terme intégral devient alors une fonction de Dirac et la diffusion est donc élastique, la norme du vecteur d'onde est conservée et nous avons :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N e^{\langle U^2 \rangle} \sum_l e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}} \delta(\hbar\omega)$$

L'intégration sur l'énergie du neutron diffusé donne accès à la section efficace de diffusion différentielle grâce à la relation suivante, où  $\tau$  est un noeud du réseau réciproque :

$$\sum_l e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{l}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \tau) \quad (\text{A.10})$$

nous obtenons alors :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N \frac{(2\pi)^3}{v_0} e^{-2W} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \tau) \quad (\text{A.11})$$

Avec  $2W = -\langle U^2 \rangle = \langle (-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0(0))^2 \rangle$  le **facteur de Debye-Waller**.

Il est possible de généraliser la relation A.11 à un cristal dont la maille est définie par plusieurs réseaux de Bravais. Le calcul est le même sauf que nous devons prendre en compte les différents atomes dans la maille et le

fait que la longueur de diffusion est différente d'un atome à l'autre de la maille. Le résultat est la **loi de Bragg** suivante :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} \delta(\mathbf{Q} - \tau) |F_N(\mathbf{Q})|^2 \quad (\text{A.12})$$

Avec

$$F_N(\mathbf{Q}) = \sum_d \bar{b}_d e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_d} e^{-W_d}$$

$F_N(\mathbf{Q})$  est le **facteur de structure nucléaire** d'une maille et  $W_d$  est le **facteur de Debye-Waller** défini par  $W_d = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_d)^2 \rangle$ . La somme sur  $d$  est la somme sur les atomes de la maille.

L'équation A.12 est une forme non familière de la loi de Bragg (voir Ref. [Squires 78] pour retrouver la forme classique) et nous indique que la diffusion élastique cohérente pour un cristal de Bravais a lieu aux noeuds de Bragg définis par  $\mathbf{Q} = \tau$ , où  $\tau$  est un vecteur du réseau réciproque.

## A.2.6 Fonctions de corrélation de paires

Pour terminer avec la diffusion nucléaire, nous introduisons dans le paragraphe suivant quelques notations concernant les fonctions de corrélation de paires couramment utilisées pour décrire les sections efficaces de diffusion.

Nous cherchons ici à relier les sections efficaces de diffusion des neutrons thermiques aux moyennes thermiques sur les opérateurs du système diffuseur. Le formalisme suivant est général et s'applique à tout système (solide, liquide, gaz) pour lequel la diffusion peut se décomposer en une partie cohérente et une partie incohérente.

Nous définissons d'abord la **fonction intermédiaire** par :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{jj'} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle \quad (\text{A.13})$$

Nous définissons ensuite la **fonction de corrélation de paire** dépendante du temps par :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{Q} \quad (\text{A.14})$$

Et enfin, la **fonction de diffusion** est définie par :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.15})$$

La fonction de diffusion est donc la transformée de Fourier dans l'espace et dans le temps de la fonction de corrélation de paire  $G(\mathbf{r}, t)$ . C'est le plus souvent cette fonction de diffusion qui est utilisée et nous la retrouverons dans les chapitres suivants.

Nous définissons aussi trois autres fonctions dites d'auto-corrélation :

$$I_s(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi^3} \int I_s(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{Q}$$

$$S_i(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int I_s(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt$$

$S_i(\mathbf{Q}, \omega)$  est aussi appelé **fonction de diffusion incohérente**.

Les parties cohérentes et incohérentes de la section efficace de diffusion différentielle partielle nucléaire sont alors données par :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} N \cdot S(\mathbf{Q}, \omega)$$

et

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\text{inc}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} N \cdot S_i(\mathbf{Q}, \omega)$$

En supposant que les opérateurs  $\mathbf{R}_j(t)$  et  $\mathbf{R}_{j'}(0)$  commutent, nous pouvons écrire une forme 'classique' de la fonction de corrélation de paire [Hove 54] :

$$G^{cl}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t) + \mathbf{R}_0(0)) \rangle$$

cette forme 'classique' donne à  $t = 0$  :

$$G^{cl}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$$

où  $g(\mathbf{r})$  est la fonction de corrélation de paire atome-atome statique :

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq 0} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t) + \mathbf{R}_0(0)) \rangle$$

En définissant l'opérateur densité de particule à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$  par :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t))$$

Il est alors possible de relier la fonction intermédiaire  $I$  à l'**opérateur densité de particules** :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{Q}}(0) \rho_{-\mathbf{Q}}(t) \rangle$$

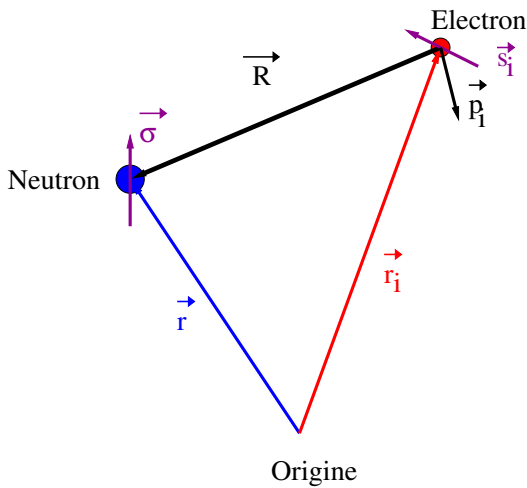
Cet exemple d'utilisation reliant la fonction intermédiaire à l'opérateur densité de particules illustre l'intérêt de ces notations dans le cadre de la diffusion nucléaire. Nous allons maintenant étudier le cas de la diffusion magnétique.

### A.3 La diffusion magnétique

Après avoir décrit la diffusion des neutrons par les noyaux, nous allons maintenant nous intéresser à la diffusion des neutrons sur le cortège électronique entourant les noyaux. En effet, le neutron possédant un moment magnétique de spin, celui-ci subit une interaction dipolaire avec les moments magnétiques des électrons non-appariés circulant autour des noyaux.

- ♦ Le moment magnétique pour le neutron s'écrit  $\mu_n = -\gamma\mu_N\sigma$  avec  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_n}$ , où  $m_n$  est la masse du neutron,  $\sigma$  son spin et  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du neutron qui vaut 1.913.
- ♦ Le moment magnétique de spin de l'électron s'écrit  $\mu_e = -2\mu_B s$  avec  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  et  $s = 1/2$ .

Ces deux moments magnétiques sont alors en interaction l'un dans le potentiel d'interaction de l'autre. Nous pouvons alors formaliser le **potentiel d'interaction créé par l'électron** dans lequel se trouve le neutron.



Pour cela, nous allons tenir compte d'une part du champ magnétique créé par le spin d'un électron noté  $\mathbf{B}_S$ , et d'autre part nous devons introduire le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron  $\mathbf{B}_L$ . Le potentiel d'interaction d'un neutron dans ce champ électromagnétique créé par l'électron est alors [Squires 78] :

$$V_m^i = -\mu_n \cdot (\mathbf{B}_{S_i} + \mathbf{B}_{L_i}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\gamma\mu_N\mu_B \sigma \cdot (\mathbf{W}_{S_i} + \mathbf{W}_{L_i})$$

avec :

$$\mathbf{W}_{S_i} = \text{Rot}\left(\frac{\mathbf{s}_i \wedge \mathbf{R}}{R^2}\right)$$

$$\mathbf{W}_{L_i} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p}_i \wedge \mathbf{R}}{R^2}$$

où le vecteur  $\mathbf{R}$  est la différence entre la position du neutron  $\mathbf{r}$  et la position de l'électron  $\mathbf{r}_i$  (de spin  $\mathbf{s}_i$  et de moment  $\mathbf{p}_i$ ).

Le potentiel d'interaction total entre le neutron et l'ensemble des électrons non appariés du système diffuseur est noté  $V_m = \sum_i V_m^i$ . En présence d'un champ extérieur, nous ajouterons un troisième terme  $\mathbf{B}_{ext}$  pour obtenir le potentiel d'interaction total.

De la même façon que pour la diffusion nucléaire et la diffusion sur les spins nucléaires, nous revenons à l'équation la plus générale A.3 donnant la section efficace de diffusion différentielle partielle en fonction du potentiel d'interaction magnétique  $V_m$ , pour un système (cible et neutron) passant de l'état initial  $(\mathbf{k}_i, \sigma, \lambda)$  à l'état final  $(\mathbf{k}_f, \sigma', \lambda')$  :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\mathbf{k}_i\sigma\lambda \rightarrow \mathbf{k}_f\sigma'\lambda'} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 | \langle \mathbf{k}_f\sigma'\lambda' | V_m | \mathbf{k}_i\sigma\lambda \rangle |^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f)$$

Remarquons dans cette dernière équation que l'état de spin du neutron  $\sigma$  vient s'ajouter l'état  $|\mathbf{k}_i\rangle$  du neutron car nous le traiterons séparément plus tard lorsque nous aborderons le sujet des neutrons polarisés (cf chapitre B)

### A.3.1 Section efficace de diffusion magnétique

Nous allons maintenant nous attacher à décrire le potentiel total  $V_m$  en termes de spin électronique et de moment orbital électronique de chaque électron  $V_m^i$ .

$$\langle \mathbf{k}_f | V_m | \mathbf{k}_i \rangle = \sum_i \langle \mathbf{k}_f | V_m^i | \mathbf{k}_i \rangle$$

Il n'est alors pas difficile de montrer [Squires 78] que l'élément de matrice  $\langle \mathbf{k}_f | V_m^i | \mathbf{k}_i \rangle$  peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | V_m^i | \mathbf{k}_i \rangle &= -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\gamma\mu_N\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \{ \langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{Si} + \mathbf{W}_{Li} | \mathbf{k}_i \rangle \} \\ &= -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\gamma\mu_N\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \left\{ 4\pi e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \cdot (\hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{s}_i \wedge \hat{\mathbf{Q}})) + \frac{4\pi i}{\hbar} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \frac{\mathbf{p}_i \wedge \hat{\mathbf{Q}}}{|\mathbf{Q}|} \right\} \end{aligned}$$

Le vecteur  $\hat{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$  est un vecteur unitaire dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et  $\boldsymbol{\sigma}$  le spin du neutron. Nous obtenons alors l'expression générale pour le potentiel d'interaction magnétique :

$$\langle \mathbf{k}_f | V_m | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{M}_\perp \quad (\text{A.16})$$

en notant  $\mathbf{M}_\perp$  le **vecteur interaction magnétique** qui est la projection du **facteur de structure magnétique**  $\mathbf{M}$  dans le plan perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{Q}$  (cf. paragraphe suivant) :

$$\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) = \gamma r_0 \sum_i e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \cdot \left( \hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{s}_i(t) \wedge \hat{\mathbf{Q}}) - \frac{i}{\hbar} \frac{\hat{\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{p}_i(t)}{|\mathbf{Q}|} \right) \quad (\text{A.17})$$

où :

$$r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \text{ est le rayon classique de l'électron (cf. Tab. 1 page iii).}$$

La section efficace différentielle partielle s'écrit alors sous une forme simple et très analogue à celle déterminée pour la diffusion nucléaire (voir Eqn. A.7) :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = \frac{k_f}{k_i} | \langle \sigma'\lambda' | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) | \sigma\lambda \rangle |^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (\text{A.18})$$

Enfin, en appliquant la méthode utilisée pour la diffusion nucléaire décrite au paragraphe A.2.2, et en introduisant les relations associées aux matrices de Pauli [Squires 78] il est possible de réécrire l'équation A.18 sous sa forme intégrale que nous retrouverons par ailleurs au chapitre B :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A.19})$$

Enfin, lorsque nous traiterons le cas inélastique, nous utiliserons une notation plus synthétique qui est la suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \langle \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}) \rangle_\omega \quad (\text{A.20})$$

### A.3.2 Représentation géométrique du terme $\mathbf{M}_\perp$

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que le vecteur interaction magnétique  $\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t)$  intervenant dans la section efficace différentielle partielle est directement relié à la transformée de Fourier de l'opérateur densité d'aimantation totale  $\mathcal{M}(\mathbf{r})$  et plus particulièrement à sa projection dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

Décomposons le vecteur interaction magnétique en deux composantes, l'une représentant la partie de spin et l'autre représentant la partie purement orbitale :

$$\mathbf{M}_\perp = \mathbf{M}_{S\perp} + \mathbf{M}_{L\perp}$$

Décrivons tout d'abord la composante de spin du vecteur interaction magnétique

$$\mathbf{M}_{S\perp} = \hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{M}_S \wedge \hat{\mathbf{Q}})$$

$$\mathbf{M}_S = \gamma r_0 \sum_i \mathbf{s}_i e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i}$$

et introduisons un opérateur densité de spin comme étant une somme discrète des spins situés sur les sites  $\mathbf{r}_i$  :

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{s}_i$$

Ainsi la composante de spin du facteur de structure magnétique  $\mathbf{M}_S$  est la transformée de Fourier spatiale de  $\rho_S$ . De plus, l'opérateur densité magnétique (ou aimantation) est défini par :

$$\mathcal{M}_S(\mathbf{r}) = -2\mu_B \rho_S(\mathbf{r})$$

Le facteur de structure magnétique  $\mathbf{M}_S$  est donc relié à l'opérateur magnétisation de spin  $\mathcal{M}_S$  par :

$$\mathbf{M}_S(\mathbf{Q}) = -\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \mathcal{M}_S(\mathbf{Q})$$

Ainsi, en ce qui concerne la partie de spin, le terme  $\mathbf{M}_S$  est bien directement relié à la transformée de Fourier de la densité magnétique de spin  $\mathcal{M}_S(\mathbf{r})$ . Ensuite, concernant la partie orbitale du vecteur interaction magnétique  $\mathbf{M}_\perp$ , nous avons :

$$\sum_{\sigma\sigma'} p_\sigma | \langle \sigma' \lambda' | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{M}_{L\perp} | \sigma \lambda \rangle |^2$$

$$\mathbf{M}_{L\perp} = -\gamma r_0 \sum_i e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \frac{i}{\hbar \mathbf{Q}} (\hat{\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{p}_i)$$

or il est possible de montrer qu'il existe le même type de relations que pour la composante de spin et nous obtenons (cf Annexe H.1 de la Ref. [Squires 78]) :

$$\mathbf{M}_L(\mathbf{Q}) = -\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \mathcal{M}_L(\mathbf{Q})$$

$$\mathbf{M}_{L\perp} = \hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{M}_L \wedge \hat{\mathbf{Q}})$$

Nous pouvons alors écrire la densité magnétique total comme la somme des deux contribution :

$$\mathcal{M}(\mathbf{Q}) = \mathcal{M}_L(\mathbf{Q}) + \mathcal{M}_S(\mathbf{Q})$$

Et finalement :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_S + \mathbf{M}_L = -\frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \mathcal{M}(\mathbf{Q})$$

Où :

$$\mathbf{M}_{\perp} = \hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{M} \wedge \hat{\mathbf{Q}}) = \mathbf{M}_{S\perp} + \mathbf{M}_{L\perp} \quad (\text{A.21})$$

En conclusion, la diffusion des neutrons ne permet pas de séparer facilement les parties de spin et d'orbites présentes dans la section efficace de diffusion magnétique sauf si les électrons en question ont une tendance à la délocalisation : les parties orbitales vont disparaître assez vite avec  $\mathbf{Q}$  et nous n'observerons que la partie de spin. L'inverse est bien entendu difficile et il est alors nécessaire de faire appel aux rayons-X pour espérer distinguer ces deux contributions.

### A.3.3 Règle de sélection des neutrons

La figure A.5 représente la relation géométrique entre  $\mathbf{M}$  et  $\mathbf{M}_{\perp}$  donnée par la relation A.21. Il est très clair sur cette figure que le terme  $\mathbf{M}_{\perp}$  n'est rien d'autre que la projection de  $\mathbf{M}$  dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . Le repère (x,y,z) introduit sur la figure A.5 est le repère de référence utilisé pour CRYOPAD, il consiste à choisir l'axe  $x$  dans la direction du vecteur  $\mathbf{Q}$ ,  $y$  dans le plan de diffusion et perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{Q}$  et  $z$  vertical (perpendiculaire au plan de diffusion).

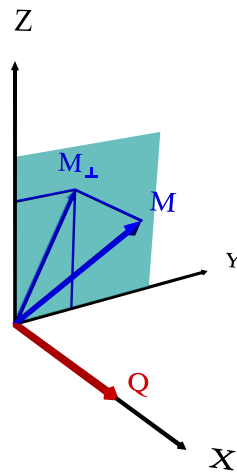
Dans certain cas, Il est intéressant d'écrire la relation A.21 sous la forme suivante :

$$\mathbf{M}_{\perp} = \mathbf{M} - (\mathbf{M} \cdot \hat{\mathbf{Q}}) \cdot \hat{\mathbf{Q}}$$

Pour finir, la section efficace différentielle partielle totale doit être calculée. Pour cela, nous effectuons la somme sur les états finaux  $\sigma', \lambda'$  du système total puis en faisant la moyenne thermique sur les états initiaux  $\sigma, \lambda$ .

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

Enfin, nous décomposons ces différentes sommes en faisant d'abord la somme sur les états de spins du neutron en calculant :



**FIG. A.5:** Projection de  $M$  dans le plan perpendiculaire  $Q$ .

$$\sum_{\sigma\sigma'} p_{\sigma} | \langle \sigma' \lambda' | \sigma \cdot M_{\perp} | \sigma \lambda \rangle |^2$$

Le calcul de cette expression n'est pas simple sauf dans le cas des neutrons non polarisés et nous n'entrerons pas plus dans le détail des calculs des sections efficaces magnétiques. De nombreux exemples sont traités dans la référence [Squires 78] et dans les deux tomes du Lovesey [Lovesey 84a, Lovesey 84b].

## A.4 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire les notations utilisées pour la diffusion neutronique ainsi que les équations de la diffusion non polarisée. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les équations de Blume-Maleyev décrivant la section efficace et l'état de polarisation finale d'un faisceau de neutrons polarisés utilisés pour des expériences de diffusion élastique ou inélastique.



## Bibliographie

- [Furrer 98] A. Furrer. Neutron scattering in layered copper-oxide superconductors. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [Hove 54] L. Van Hove. *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles*. Phys. Rev., **95**, page 249, 1954.
- [Lovesey 84a] S.W. Lovesey. Theory of neutron scattering from condensed mater, volume I. Oxford Science Publications, 1984.
- [Lovesey 84b] S.W. Lovesey. Theory of neutron scattering from condensed mater, volume II. Oxford Science Publications, 1984.
- [Squires 78] G.L. Squires. Introduction to the theory of thermal neutron scattering. Cambridge University Press, 1978.
- [Trammell 53] G.T. Trammell. *Magnetic Scattering of Neutrons from Rare Earth Ions*. Phys. Rev., **92**, page 1387, 1953.
- [Williams 88] W.G. Williams. Polarized neutrons. Oxford Science Publications, 1988.

## Chapitre B

# De l'usage des neutrons polarisés

### Sommaire

---

<b>B.1 Dispositifs expérimentaux</b>	<b>27</b>
B.1.1 Couple polariseur-analyseur	27
B.1.2 Champs de guidage et flippers	29
B.1.3 Techniques d'analyse	30
<b>B.2 Équations de Blume-Maleyev</b>	<b>31</b>
B.2.1 Section efficace	31
B.2.2 Polarisation du faisceau diffusé	35
<b>B.3 Comment mesure-t-on la polarisation du faisceau ?</b>	<b>37</b>
B.3.1 Polarisation finale et section efficace	37
B.3.2 Incertitude sur la mesure	38
B.3.3 Qu'est-ce que la matrice de polarisation ?	39
B.3.4 Notation tensorielle	44
<b>B.4 Analyse de polarisation longitudinale LPA</b>	<b>46</b>
B.4.1 Termes longitudinaux	46
B.4.2 Mesure du bruit de fond	52
<b>B.5 Analyse de polarisation sphérique SNP</b>	<b>53</b>
B.5.1 Interférences magnétique-nucléaire	54
B.5.2 Corrélations magnétiques croisées et chiralité	56
<b>B.6 Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>57</b>

---

DÈS le début des années 40, la diffusion des neutrons polarisés s'est révélée être une des techniques de diffusion neutronique les plus importantes dont les travaux théoriques ont initialement été développés par Halpern et Johnson [[Halpern 39](#), [Halpern 41](#)]. Depuis les années 50, leurs prédictions concernant les mesures de sections efficaces ont été vérifiées expérimentalement [[Shull 51](#), [Nathans 59](#)]. Cependant, ces auteurs s'étaient limités aux cas des structures ferromagnétiques et anti-ferromagnétiques simples. Par conséquent, ils ont omis dans leurs équations un certain nombre de termes qui peuvent apparaître d'une part dans la section efficace et d'autre part dans l'expression de l'état de polarisation finale. Dans le cas d'un arrangement de spin plus complexe (structure hélimagnétique par exemple), ces termes s'avèrent être de première importance et peuvent donner naissance à des effets de polarisation du faisceau de neutrons.

Par la suite, dans les années 60 leurs travaux furent repris par Blume [[Blume 63](#), [Blume 64](#), [Blume 68](#)] et Maleyev [[S.V.Maleyev 61](#), [Maleyev 63](#)] qui dérivèrent les expressions complètes de la section efficace et de la polarisation finale du faisceau dans le cas élastique. Ce sont donc ces 'nouvelles' équations que nous nous attachons à décrire dans ce chapitre en réutilisant les notations et les équations du chapitre précédent, en tenant compte du spin du neutron et en traitant le cas inélastique [[S.V.Maleyev 99](#), [S.V.Maleyev 01](#), [S.V.Maleyev 02](#)].

Nous introduirons ainsi les équations de Blume-Maleyev qui décrivent la section efficace et l'état de polarisation finale en fonction des composantes nucléaires et magnétiques intervenant dans les processus d'interactions entre le faisceau de neutrons et la matière. Dans un second temps, nous développerons l'analyse de polarisation longitudinale et surtout l'analyse de polarisation sphérique qui peuvent désormais être utilisées en diffusion inélastique grâce à un nouveau dispositif appelé CRYOPAD (acronyme de CRYOgenic Polarisation Analysis Device) mis au point à l'ILL à la fin des années 80 [[Tasset 88](#), [Tasset 89](#)].

## B.1 Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre ainsi que dans les suivants, nous allons discuter de l'analyse de polarisation qui est une technique expérimentale utilisant les neutrons polarisés. Les neutrons polarisés peuvent être utilisés sur de nombreux instruments (diffractomètre, triple-axe, réflectomètre, petits angles, etc ...). En ce qui concerne ce manuscrit, tous les résultats expérimentaux qui seront présentés ont été obtenus sur un triple-axe thermique. C'est pourquoi nous allons décrire le schéma de principe d'une expérience utilisant les neutrons polarisés uniquement sur un instrument de type triple-axe.

La figure B.1 présente la configuration globale du triple-axe thermique CRG-CEA IN22 installé sur le guide H25 de l'ILL en configuration CRYOPAD, sur laquelle on retrouve les principaux éléments : sortie du guide de neutrons H25, monochromateur, zone échantillon (CRYOPAD, cryostat orange), analyseur et détecteur. Les paragraphes suivants détaillent les différents éléments de ce dispositif.

### B.1.1 Couple polariseur-analyseur

Lors d'une expérience neutronique, le faisceau de neutrons incident provenant du réacteur est polychromatique et non polarisé. Cela signifie d'une part que le faisceau présente un spectre large en énergie et d'autre part, que la direction des spins de chaque neutron pris individuellement est quelconque.

Historiquement, sur les réacteurs de recherche, l'utilisation d'un cristal monochromateur en condition de Bragg permet de sélectionner l'énergie du faisceau incident avec une certaine résolution en énergie. Or, pour certains cristaux dont les propriétés magnétiques sont très particulières (en pratique, leurs amplitudes de diffusion magnétique et nucléaire sont égales), il est possible d'utiliser le monochromateur à la fois pour sélectionner l'énergie des neutrons mais aussi pour fixer la direction des spins du faisceau de neutrons et d'imposer une sélection entre les spins neutroniques dans l'état  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ .

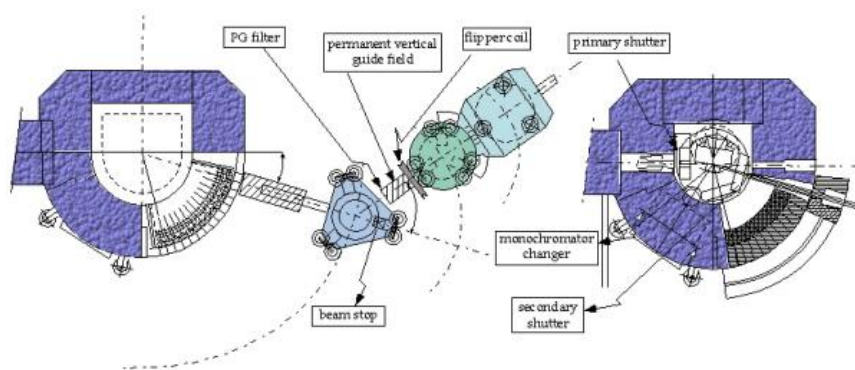
Un des matériaux le plus utilisé et le plus connu est l'alliage d'Heusler ferromagnétique de formule  $Cu_2MnAl$  (111) dont la réflexion [111] présente la propriété de ne diffuser qu'un seul des états de spins lorsque cet alliage est installé dans un champ magnétique produit par des aimants permanents [Delapalme 71]. De cette façon, il est alors possible d'aligner tous les spins des neutrons sur une direction commune et de sélectionner de façon majoritaire un des deux états  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ .

Le rapport des populations entre ces deux états à la sortie du monochromateur permet de définir la polarisation du faisceau incident  $P_0 = 2f - 1$  avec  $f$  la fraction de spin  $|+\rangle$ . Ainsi,  $P_0 = 0$  pour un faisceau non polarisé ( $f=1/2$ ) et  $P_0 = \pm 1$  pour un faisceau complètement polarisé  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ .

Ainsi, en utilisant un monochromateur de type Heusler, nous sommes en mesure d'obtenir un faisceau incident polarisé ( $P_0$ ) dont les spins sont orientés soit horizontalement, soit verticalement en fonction de la direction du champ magnétique appliqué. Dans le cas du spectromètre triple-axe thermique CEA-CRG IN22, le faisceau est orienté verticalement avec  $P_0 < 0$ . La figure B.2 présente les monochromateur et analyseur Heusler utilisés en configuration neutrons polarisés sur l'instrument IN22.

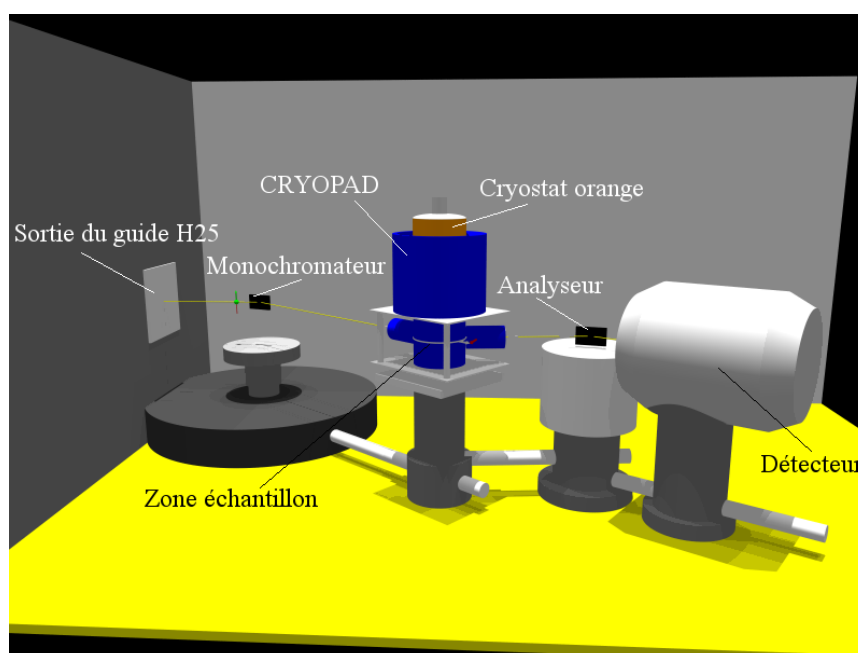
De façon symétrique, il est possible d'utiliser un cristal d'Heusler pour analyser l'état de polarisation du faisceau après diffusion sur l'échantillon. En effet, lorsque le faisceau diffusé diffracte sur l'analyseur, non seulement cet analyseur est utilisé pour sélectionner l'énergie du faisceau mais aussi pour déterminer la fraction de neutrons  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$  dont la direction d'analyse est imposée par les champs magnétiques autour de l'analyseur.

Il apparaît alors clairement que l'utilisation du couple 'polariseur-analyseur' à base d'alliage d'Heusler est bien adaptée aux expériences dites 'inélastiques' dans la gamme d'énergie "thermique" et correspond à une configuration standard à l'ILL. Cependant, il est important de noter que l'usage de ce couple par rapport au couple



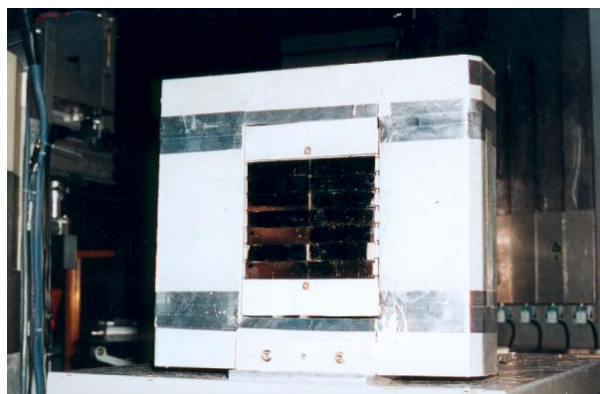
IN22

(a) Setup expérimental de l'instrument IN22

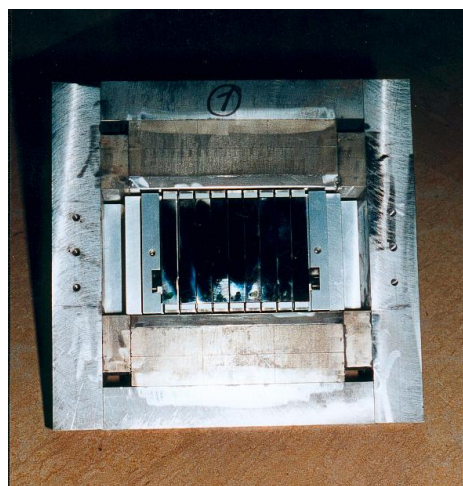


(b) Représentation du spectromètre triple-axe thermique CRG-CEA IN22 en configuration CRYOPAD.

**FIG. B.1:** Neutrons polarisés sur l'instrument IN22.



(a) Monochromateur Heusler à focalisation verticale (champ horizontal)



(b) Analyseur Heusler à focalisation horizontale (champ vertical)

**FIG. B.2:** Monochromateur Heusler à focalisation verticale et analyseur Heusler à focalisation horizontale utilisés sur IN22.

Graphite-Graphite utilisé pour les expériences en neutrons non polarisé diminue fortement les taux de comptage dans le détecteur. Cette réduction est de l'ordre d'un facteur vingt pour le couple Heusler-Heusler ce qui rend les expériences inélastiques délicates compte tenu de la petitesse des signaux inélastiques attendus.

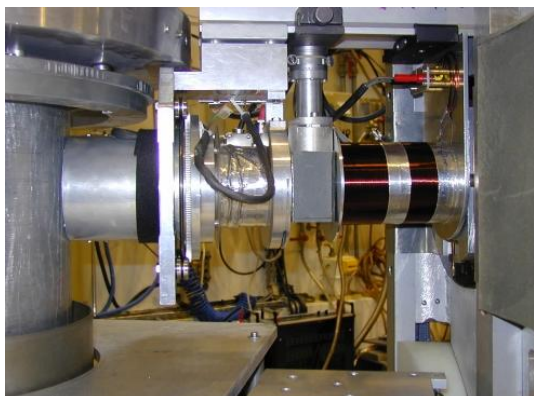
### B.1.2 Champs de guidage et flippers

Après avoir polarisé le faisceau incident, il est crucial de pouvoir maintenir correctement d'une part la direction de la polarisation et d'autre part son amplitude. Pour cela, il faut introduire sur l'intégralité du chemin parcouru par les neutrons des champs de guidage de quelques dizaines de Gauss qui vont permettre de maintenir la polarisation du faisceau de neutrons. En effet, sans champ de guidage, toute perturbation d'origine magnétique, que ce soit un champ parasite ou le champ magnétique terrestre ( $\sim 300$  mG) aura tendance à faire précesser les spins neutroniques et par conséquent aura tendance à dépolariiser le faisceau.

Par ailleurs, il est nécessaire dans une expérience en neutrons polarisés de pouvoir choisir d'une part le signe de la polarisation du faisceau incident et d'autre part d'analyser les deux états de polarisation du faisceau diffusé. Pour cela, nous utilisons en général un dispositif appelé 'flipper' qui permet grâce à une transition adiabatique produite par une configuration de champ magnétique appropriée de faire précesser le spin neutronique d'un demi-tour autour d'un champ magnétique. Dans ces conditions, nous pouvons alors choisir en amont comme en aval de l'échantillon le signe de la polarisation du faisceau.

Les photos B.3 présentent les champs de guidage (en configuration CRYOPAD) et flippers utilisés (en configuration "Helmoltz") sur l'instrument CRG-CEA IN22 à l'ILL. Ajoutons pour être précis que dans le cas du dispositif CRYOPAD, nous utilisons le principe du cryoflipper (constitué d'un nutateur et d'un écran niobium) pour flipper la polarisation.





(a) Champ de guidage et cryoflipper en configuration CRYOPAD.



(b) Flipper en configuration LPA classique.

**FIG. B.3:** Champs de guidage et flipper utilisés sur IN22 à l'ILL.

### B.1.3 Techniques d'analyse

Dans nos investigations, nous avons utilisé les neutrons polarisés dans les trois types de configurations suivantes :

- ◆ Neutrons polarisés en champ fort pour réaliser une carte de densité de spins dans la phase paramagnétique.
- ◆ Neutrons polarisés en champ faible utilisant une bobine supraconductrice ou un système de bobines d'Helmholtz pour faire de l'analyse de polarisation longitudinale.
- ◆ Neutrons polarisés en champ nul à l'aide par exemple de CRYOPAD pour faire de l'analyse de polarisation sphérique (uniquement pour les anti-ferromagnétiques).

La description d'une expérience permettant de réaliser la carte de densité de spins d'un cristal magnétique sort du cadre de ce manuscrit et ne sera pas décrit en détail ici bien que ce type d'expérience ait été mené sur le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  dont les résultats seront présentés au chapitre E.

Les premières expériences en neutrons polarisés sur triple-axe ont été faites en utilisant un système de bobines dites d'Helmholtz permettant de contrôler la direction de la polarisation dans les trois directions. Grâce à un système couplé de 3 bobines horizontales et d'une bobine verticale, il est possible d'orienter un champ magnétique de quelques Gauss (0 à 20G) dans une direction voulue. Lorsque le faisceau polarisé incident entre dans la zone où se trouve ce champ magnétique, les spins des neutrons suivent adiabatiquement la direction du champ. En ajustant différents courants dans les bobines, il est alors possible de contrôler la direction de polarisation.

Le faisceau de neutrons ainsi polarisé interagit avec l'échantillon dont les composantes magnétiques peuvent modifier la polarisation du faisceau en modifiant la proportion de spins neutroniques  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ . Ces modifications de la polarisation peuvent être différentes en fonction du vecteur diffusion  $\mathbf{Q}$  et du transfert d'énergie  $\hbar\omega$  associé aux processus de diffusion.

Comme nous le verrons un peu plus loin, l'utilisation de bobines d'Helmholtz ne permet pas de maîtriser séparément la direction des spins des neutrons en entrée et en sortie de la zone échantillon. En effet, la zone échantillon

est à l'intérieur des bobines d'Helmoltz imposant une direction d'analyse identique à la direction incidente. Dans ce cas nous parlerons **d'analyse de polarisation longitudinale** (LPA) ou d'analyse unidirectionnelle décrite en détails au paragraphe B.4 de ce chapitre pour laquelle seules les composantes diagonales de la matrice de polarisation peuvent être mesurées.

Pour pouvoir découpler totalement la polarisation incidente et la polarisation finale, nous verrons qu'il est nécessaire d'utiliser un nouveau dispositif d'analyse appelé CRYOPAD décrit au chapitre C. Avec ce dispositif, en choisissant un jeu de polarisation incidente en fonction des investigations souhaitées, il est possible de reconstruire le vecteur polarisation après diffusion en mesurant indépendamment ses trois composantes. Dans ce cas, nous parlerons **d'analyse de polarisation sphérique** (SNP), décrite en détails au paragraphe B.5 de ce chapitre, donnant ainsi la possibilité de mesurer les termes non-diagonaux de la matrice de polarisation.

## B.2 Équations de Blume-Maleyev

Après avoir décrit les différents dispositifs expérimentaux permettant l'utilisation des neutrons polarisés, voyons maintenant à partir des équations données au chapitre A et en introduisant l'état de spin de chaque neutron, comment il est possible d'obtenir une expression analytique de la section efficace de diffusion ainsi que de l'état de polarisation du faisceau diffusé. Nous verrons par la suite que les équations de Blume-Maleyev décrivant la section efficace seront surtout utilisées dans le cadre de l'analyse de polarisation longitudinale alors que les équations décrivant la polarisation finale seront utilisées principalement pour l'analyse de polarisation sphérique.

### B.2.1 Section efficace

Nous allons utiliser la relation A.3 décrivant la section efficace différentielle partielle d'un neutron passant de l'état  $\lambda$  à l'état  $\lambda'$  en introduisant l'état de spin  $\sigma$  :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \mathbf{k}_f \sigma' \lambda' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \sigma \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f)$$

De façon analogue au pseudo-potentiel de Fermi (A.4) décrivant l'interaction d'un neutron avec un ensemble de noyaux, Blume [Blume 63] dérive le potentiel d'interaction de façon générale, c'est-à-dire en prenant en compte l'interaction nucléaire, l'interaction avec le spin nucléaire et l'interaction magnétique avec le spin du neutron. A partir des équations A.6 et A.16, le potentiel d'interaction total entre le système et le neutron peut s'écrire :

$$\langle \mathbf{k}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} (N + \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{M}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (\text{B.1})$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  correspond au spin du neutron décrit par les matrices de Pauli. Dans cette expression, le dernier terme correspond à la diffusion magnétique alors que les deux premiers termes correspondent à la diffusion nucléaire.

Pour la contribution nucléaire, nous avons :



$$\begin{aligned}
 N(\mathbf{Q}, t) &= \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \\
 \mathbf{T}(\mathbf{Q}, t) &= \sum_j B_j \mathbf{I}_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \\
 b_j &= \frac{b^+(I_j + 1) + b^- I_j}{2I_j + 1} \\
 B_j &= \frac{b^+ - b^-}{2I_j + 1}
 \end{aligned}$$

où les sommes sur  $j$  se font sur tous les noyaux du système,  $\mathbf{Q}$  est le vecteur de diffusion,  $b_j$  est la longueur de diffusion associée au noyau  $j$ ,  $R_j$  sa position et  $I_j$  son spin nucléaire. Les longueurs de diffusion  $b^+$  et  $b^-$  sont associées à la composition de moment de spin  $I_j + 1/2$  et  $I_j - 1/2$ .

Pour la contribution magnétique, nous avons l'expression suivante [Squires 78] :

$$\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) = \gamma r_0 \sum_i e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \left[ (\hat{\mathbf{Q}} \wedge (\mathbf{s}_i(t) \wedge \hat{\mathbf{Q}})) - \frac{i}{\hbar} (\hat{\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{p}_i(t)) \right]$$

où cette fois la somme sur  $i$  se fait sur tous les électrons non appariés du système avec  $\gamma = 1.913$  et  $r_0 = 2.818 \times 10^{-15} \text{m}$ . Dans cette dernière expression,  $s_i$ ,  $r_i$  et  $p_i$  sont les opérateurs de spin, de position et de moment associés à l'électron  $i$ .

Comme cela a déjà été mentionné au paragraphe A.3.3, seules les composantes magnétiques (spin ou orbite) perpendiculaires au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  jouent un rôle dans le processus de diffusion magnétique, c'est la **règle de sélection** des neutrons.

Nous obtenons alors l'expression générale de la section efficace prenant en compte l'interaction nucléaire, l'interaction avec les spins nucléaires et l'interaction magnétique :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = \frac{k_f}{k_i} |\langle \sigma' \lambda' | (N + \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{M}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}) | \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) \quad (\text{B.2})$$

A ce stade, pour obtenir la section efficace totale, nous devons utiliser d'une part la représentation intégrale de la fonction de Dirac  $\delta$  en énergie :

$$\delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E_i - E_f) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i(E_\lambda - E_{\lambda'})t}{\hbar}} e^{-i\omega t} dt$$

où  $\hbar\omega = E_i - E_f$  et effectuer d'autre part les moyennes sur les états initiaux et finaux en introduisant le formalisme associé aux matrices de Pauli [Squires 78] :

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

Le développement complet de ce calcul est assez long et largement décrit dans l'article original de Moon & al. [Moon 69]. Dans cet article, les auteurs utilisent la description du faisceau polarisé à partir de la théorie de la **matrice densité** introduite par Tolhoek & de Groot [Tolhoek 49] et Wolfenstein [Wolfenstein 49] dans le cadre de la diffusion nucléaire.

A partir de ces considérations, il est possible de dériver l'expression analytique de la section efficace dont l'expression complète est donnée dans la table B.1.

Dans l'expression complète B.1 de la section efficace, les termes linéaires en  $T$  ont disparu car dans la plus part des cas, la moyenne sur l'orientation des spins nucléaires est nulle lorsqu'ils sont distribués aléatoirement. En général, les expressions utilisées ne prennent pas en compte les termes de spin nucléaire  $T$  par soucis de simplification. Par ailleurs, cette expression est très générale et décrit à la fois les processus nucléaires et magnétiques ainsi que leurs interférences que ce soit pour la diffraction ou pour la diffusion inélastique.

Les dépendances en  $\mathbf{Q}$  et en temps ont été explicitement données (dans la version complète) pour montrer que tous les termes dans ce développement font intervenir des paires dépendantes de  $\mathbf{Q}$ , prises aux temps 0 et  $t$ . La notation  $\langle \dots \rangle$  correspond ensuite aux moyennes statistiques sur les états  $\lambda$  du système associé à la probabilité  $p_\lambda$  (c.f A.2.2). Pour finir, la transformée de Fourier temporelle est réalisée pour chacune de ces paires.

Enfin, notons que le terme  $N(\mathbf{Q}, t)$  est un scalaire (réel ou complexe) alors que les termes  $\mathbf{T}(\mathbf{Q}, t)$  et  $\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t)$  sont des vecteurs (réels ou complexes) et que d'autre part la notation  $^\dagger$  utilisée dans ce chapitre et les suivants correspond au **complexe conjugué** du terme dans le cas élastique et à l'opérateur adjoint dans le cas plus général de la diffusion inélastique.

La version simplifiée présentée dans la table B.1 permet d'apporter de la lisibilité aux différentes équations qui suivent et nous utiliserons cette version par la suite. Le premier terme  $\langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega$  représente le facteur de structure nucléaire (cf. A.9) et le terme  $\langle \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}} \cdot \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega$  est le facteur de structure magnétique (cf. A.20). Les autres termes seront décrits par la suite.

a) Version complète :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} ( \\
 &\quad \langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad \text{terme purement nucléaire} \\
 &+ \langle \mathbf{T}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{T}^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad \text{terme purement spin nucléaire} \\
 &+ \langle \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad \text{terme purement magnétique} \\
 &+ \langle N^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) \rangle + \langle \mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \cdot N(\mathbf{Q}, t) \rangle \quad \text{termes d'interférences nucléaire-magnétique} \\
 &- i\mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \rangle \quad \text{terme chirale} \\
 & ) \times e^{-i\omega t} dt
 \end{aligned}$$

b) Version avec la notation simplifiée :

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \langle N\mathbf{Q} \cdot N^\dagger\mathbf{Q} \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_\perp\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger\mathbf{Q} \rangle_\omega \\
 &- i\mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_\perp\mathbf{Q} \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger\mathbf{Q} \rangle_\omega \\
 &+ \mathbf{P}_0 \cdot [ \langle N^\dagger\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M}_\perp\mathbf{Q} \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_\perp^\dagger\mathbf{Q} \cdot N\mathbf{Q} \rangle_\omega ]
 \end{aligned}$$

**TAB. B.1:** Expression analytique de la section efficace totale

### B.2.2 Polarisation du faisceau diffusé

La seconde équation maîtresse utilisée en diffusion de neutrons polarisés est celle décrivant les composantes de la polarisation finale.

Tout comme pour la section efficace, cette relation s'obtient en utilisant le formalisme associé à la matrice densité. Les détails du calcul sont indiqués dans la référence [Blume 63] et l'expression analytique finale est donnée en Tab. B.2.

A nouveau, la version complète permet de détailler toutes les dépendances des différents termes en fonction de  $\mathbf{Q}$  et du temps  $t$ , mais cette forme nuit lourdement à la lisibilité. C'est pourquoi par la suite, nous utiliserons la version simplifiée de la table B.2 qui, comme nous le verrons plus tard, permet d'interpréter correctement les différentes grandeurs physiques qui lui sont associées.

a) Version complète

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{P}_0 \langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle \rangle && \text{terme purement nucléaire} \\
 &+ \langle \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \cdot (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t)) \rangle + \langle (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, 0)) \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) \rangle - \mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, 0) \rangle && \text{termes magnétiques} \\
 &+ \langle \mathbf{T}^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{T}(\mathbf{Q}, 0)) \rangle + \langle (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{T}^\dagger(\mathbf{Q}, t)) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{Q}, 0) \rangle - \mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{T}^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot \mathbf{T}(\mathbf{Q}, 0) \rangle && \text{termes purement spin nucléaire} \\
 &+ \langle N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, 0) \rangle + \langle \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot N(\mathbf{Q}, 0) \rangle && \text{termes d'interférence réels nucléaire-magnétique} \\
 &+ i\mathbf{P}_0 \wedge \left[ \langle \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot N(\mathbf{Q}, 0) \rangle - \langle N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, 0) \rangle \right] && \text{termes d'interférence imaginaires nucléaire-magnétique} \\
 &+ i\langle \mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}, t) \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger(\mathbf{Q}, 0) \rangle && \text{terme de chiralité} \\
 &) \times e^{-i\omega t} dt
 \end{aligned}$$

b) Version simplifiée .

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \mathbf{P}_0 \cdot \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega - \mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega \\
 &+ \langle N_{\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot N_{\mathbf{Q}} \rangle_\omega \\
 &+ i\langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega \\
 &+ \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}) \rangle_\omega + \langle (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger) \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega \\
 &+ i\mathbf{P}_0 \wedge \left[ \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot N_{\mathbf{Q}} \rangle_\omega - \langle N_{\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega \right]
 \end{aligned}$$

**TAB. B.2:** Expression analytique du vecteur polarisation finale.

### B.3 Comment mesure-t-on la polarisation du faisceau ?

Ayant vu les équations très générales de Blume-Maleyev dérivant la section efficace et la polarisation finale du faisceau pour les neutrons polarisés, nous allons maintenant décrire comment il est possible de mesurer la polarisation finale du faisceau au cours d'une expérience.

Que nous souhaitions faire de l'analyse de polarisation longitudinale ou sphérique, la polarisation incidente d'amplitude  $P_0$  est fixée par la qualité du polariseur. Par ailleurs, sa direction est imposée par le dispositif utilisé comme sélecteur de polarisation (Helmoltz, bobine magnétique ou CRYOPAD).

#### B.3.1 Polarisation finale et section efficace

Dans le cadre de l'analyse de polarisation longitudinale que nous détaillerons par la suite (cf. B.4), intéressons-nous à la méthodologie permettant de mesurer la polarisation du faisceau diffusé. Pour une direction quelconque de la polarisation incidente, soient  $n^+$  et  $n^-$  le nombre de neutrons initialement dans l'état de spin  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ . La section efficace différentielle partielle  $\sigma$  mesurée sur le faisceau diffusé est alors la somme des sections efficaces correspondant aux quatre combinaisons d'états de spins  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ . Par exemple,  $\sigma^{++}$  correspond à des spins incident dans l'état  $|+\rangle$  et qui sont après diffusion toujours dans l'état  $|+\rangle$ . Nous avons donc quatre sections efficaces ( $\sigma^{++}$ ,  $\sigma^{+-}$ ,  $\sigma^{-+}$ ,  $\sigma^{--}$ ) pondérés respectivement par les nombres de neutrons  $n^+$  et  $n^-$  :

$$\sigma = n^+ \sigma^{++} + n^+ \sigma^{+-} + n^- \sigma^{-+} + n^- \sigma^{--}$$

La polarisation finale du faisceau se calcule de la même façon en effectuant le produit entre la section efficace  $\sigma$  et la polarisation finale  $P_f$ . Les sections efficaces  $\sigma^{++}$  et  $\sigma^{-+}$  contribuent à rendre positive la polarisation finale alors que  $\sigma^{+-}$  et  $\sigma^{--}$  contribuent négativement pour une direction d'analyse donnée. En pondérant à nouveau nous obtenons la polarisation finale :

$$\sigma P_f = n^+ \sigma^{++} + n^- \sigma^{-+} - n^+ \sigma^{+-} - n^- \sigma^{--}$$

Avec les relations suivantes :

$$\begin{aligned} n^+ + n^- &= 1 \\ n^+ &= \frac{1}{2}(1 + P_0) \\ n^- &= \frac{1}{2}(1 - P_0) \end{aligned}$$

Il est alors tout à fait clair que pour déterminer l'état de polarisation du faisceau diffusé, nous devons utiliser un dispositif expérimental permettant de déterminer la fraction de spin dans l'état  $|+\rangle$  par rapport à la fraction de spins dans l'état  $|-\rangle$ . Pour cela, nous pouvons utiliser un flipper dont l'intérêt, comme mentionné plus haut, est de retourner le "mauvais" état de spin pour l'amener dans la direction d'analyse. Le flipper nous permet alors de sélectionner parmi les neutrons diffusés ceux qui sont dans l'état  $|+\rangle$  de ceux qui sont dans l'état de spin  $|-\rangle$ .

Pour un axe de polarisation finale donné, nous pouvons alors définir le nombre de neutrons diffusés dans l'état  $|+\rangle$  noté  $I^+$ , c'est-à-dire contribuant positivement à la polarisation et le nombre de neutrons diffusés dans l'état  $|-\rangle$  noté  $I^-$  (contribuant négativement). Le sens positif étant pris en référence par rapport à la configuration des champs magnétiques autour de l'analyseur. Dans ce cas nous avons :

$$I^+ = n^+ \sigma^{++} + n^- \sigma^{-+}$$

et

$$I^- = n^+ \sigma^{+-} + n^- \sigma^{--}$$

Nous pouvons donc simplement réécrire la section efficace et la polarisation du faisceau diffusé en fonction de  $I^+$  et  $I^-$  :

$$\sigma = I^+ + I^- \quad (\text{B.3})$$

$$P_f = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (\text{B.4})$$

L'expression de la section efficace indique clairement qu'elle est la somme des deux contributions  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ . Ces deux dernières expressions sont très importantes car elles sont à la base de la détermination des termes de la matrice de polarisation que nous verrons par la suite. En effet pour chaque configuration de l'orientation de la polarisation incidente selon les axes (x, y, z) du repère de CRYOPAD (cf. figure B.4 pour la définition des axes), il est possible de mesurer l'état de polarisation finale selon la direction d'analyse.

Il faut préciser que nous avons jusqu'ici fait l'hypothèse que tous les neutrons participants aux différentes sections efficaces sont des neutrons correspondant à des processus physiques connus. Malheureusement, la réalité de l'expérience fait que les sections efficaces mesurées sont entachées d'un bruit de fond (dont l'origine peut être multiple).

Pour mesurer de façon exacte et précise un état de polarisation finale, il est alors nécessaire de faire une mesure permettant d'évaluer la proportion de bruit de fond par rapport au signal mesuré, ceci est d'autant plus vrai que les signaux sont faibles, par exemple dans le cas de la diffusion inélastique. Par exemple si nous voulons connaître un état de polarisation finale en un point de l'espace réciproque ( $\mathbf{Q}, \omega$ ), nous devons alors faire une première mesure en ce point (mesure de  $I^+$  et  $I^-$ ), puis une mesure du bruit de fond en un point ( $\mathbf{Q} + \delta\mathbf{Q}, \omega + \delta\omega$ ) avec  $\delta\mathbf{Q}$  et  $\delta\omega$  les plus petits possibles tout en s'assurant que nous ne mesurons QUE du bruit de fond (mesure de  $bg^+$  et  $bg^-$ ). Nous verrons par la suite qu'il n'est pas toujours possible de faire une mesure du bruit de fond correcte et dans ce cas l'évaluation de l'état de la polarisation finale est difficile. Si la mesure du bruit de fond est bonne, nous avons alors l'expression suivante pour la polarisation finale :

$$P_f = \frac{(I^+ - bg^+) - (I^- - bg^-)}{(I^+ - bg^+) + (I^- - bg^-)} \quad (\text{B.5})$$

C'est cette dernière expression qui doit toujours être utilisée car elle tient compte du bruit de fond inhérent à la mesure.

### B.3.2 Incertitude sur la mesure

Après avoir déterminé l'état de polarisation du faisceau diffusé pour une certaine configuration de la polarisation incidente, il est très important de pouvoir déterminer l'incertitude sur cette polarisation en fonction des différentes mesures qui ont été faites.

Pour faire le calcul de cette barre d'erreur, nous allons utiliser la formule B.5 donnant l'état de polarisation en fonction de  $I^+$ ,  $I^-$ ,  $bg^+$  et  $bg^-$  à laquelle nous ajoutons le fait que chaque mesure n'a pas forcément été faite avec le même temps de comptage (ou même moniteur).

Pour un couple  $(\mathbf{Q}, \omega)$  nous mesurons l'intensité sur un pic  $I^+$  et  $I^-$  puis, nous mesurons le bruit de fond noté  $bg^+$  et  $bg^-$ . Les moniteurs peuvent être différents selon les mesures et l'expression la plus générale pour la polarisation est la suivante :

$$P_f = \frac{\left(\frac{I^+}{M_I^+} - \frac{bg^+}{M_{bg}^+}\right) - \left(\frac{I^-}{M_I^-} - \frac{bg^-}{M_{bg}^-}\right)}{\left(\frac{I^+}{M_I^+} - \frac{bg^+}{M_{bg}^+}\right) + \left(\frac{I^-}{M_I^-} - \frac{bg^-}{M_{bg}^-}\right)}$$

A partir de cette dernière expression, il est alors possible de calculer la barre d'erreur en utilisant la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta P_f^2 = & \left(\frac{\partial P_f}{\partial I^+}\right)^2 (\Delta I^+)^2 \\ & + \left(\frac{\partial P_f}{\partial I^-}\right)^2 (\Delta I^-)^2 \\ & + \left(\frac{\partial P_f}{\partial bg^+}\right)^2 (\Delta bg^+)^2 \\ & + \left(\frac{\partial P_f}{\partial bg^-}\right)^2 (\Delta bg^-)^2 \end{aligned}$$

Pour chaque mesure faite  $I^+$ ,  $I^-$ ,  $bg^+$  et  $bg^-$ , il est possible de déterminer l'incertitude  $\Delta I^+$ ,  $\Delta I^-$ ,  $\Delta bg^+$  et  $\Delta bg^-$  en prenant tout simplement la racine carré du signal neutronique, ce qui donne par exemple  $\Delta I^+ = \sqrt{I^+}$ .

Le calcul complet est relativement simple et l'expression finale pour l'incertitude sur la polarisation du faisceau diffusé ainsi que les détails du calcul sont donnés en annexe I pour ne pas nuire à la lecture du manuscrit. Cependant, il est impératif d'utiliser le résultat donné en annexe I pour déterminer correctement la barre d'erreur associée à la mesure de la polarisation finale.

### B.3.3 Qu'est-ce que la matrice de polarisation ?

Avant d'aller plus loin dans la description des équations, introduisons dès maintenant la notion de matrice de polarisation que nous utiliserons très souvent par la suite.

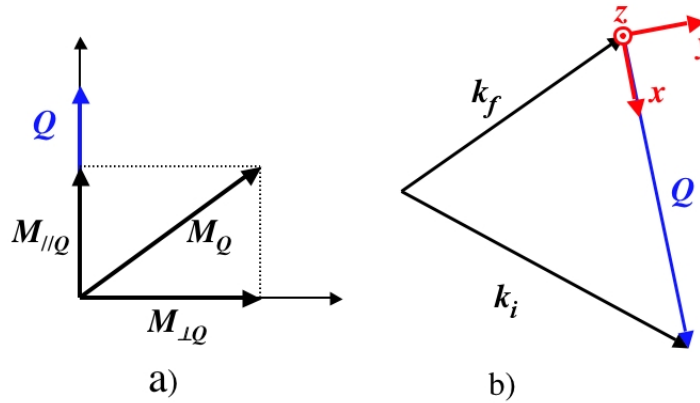
Nous entendons par matrice de polarisation, la matrice dont les éléments dépendent de l'état de polarisation incidente et de l'état de polarisation du faisceau diffusé. Par convention et pour être facilement mémorisable, nous représenterons en ligne les composantes de la polarisation incidente et en colonne les composantes de la polarisation finale.

Ainsi prenons par exemple l'élément de matrice  $P_{12}$ , celui-ci correspond à une polarisation incidente orientée selon  $x$  et à une polarisation finale analysée selon  $y$ .

Dans tout ce qui va suivre, les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont celles de la polarisation prise dans le référentiel associé au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  :

- ♦  $x$  est défini parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .
- ♦  $y$  est défini dans le plan de diffusion perpendiculairement au vecteur  $\mathbf{Q}$ .
- ♦ et  $z$  est la coordonnée selon le troisième axe qui est en général l'axe vertical.





**FIG. B.4:** a) Règle de sélection des neutrons, seule la contribution magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  contribue à la diffusion magnétique. b) Repère  $(x, y, z)$  utilisé avec CRYOPAD.

		Polarisation finale		
		X	Y	Z
Polarisation incidente	X	$P_{xx}$	$P_{xy}$	$P_{xz}$
	Y	$P_{yx}$	$P_{yy}$	$P_{yz}$
	Z	$P_{zx}$	$P_{zy}$	$P_{zz}$

**TAB. B.3:** Représentation de la matrice de polarisation.

La figure B.4 représente l'orientation du repère  $(x, y, z)$  par rapport au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et à titre indicatif, le tableau B.3 représente l'intégralité de la matrice de polarisation dont nous allons dériver chaque élément à partir des équations de Blume-Maleyev données aux paragraphes B.1 et B.2.

Pour obtenir tous les termes de la matrice de polarisation, nous allons utiliser les équations de Blume-Maleyev en choisissant la polarisation incidente selon une direction particulière, puis en dérivant l'équation donnant la polarisation du faisceau diffusé et en la projetant sur la direction d'analyse.

A titre d'exemple, prenons la polarisation incidente  $P_0$  selon l'axe  $x$ . Dans ce cas, nous pouvons réécrire la section efficace très simplement en séparant les différents termes en deux catégories, ceux étant indépendants de  $P_0$  et ceux étant dépendants de  $P_0$ . Pour ce qui est du terme de chiralité (se présentant sous la forme d'un produit vectoriel [S.V.Maleyev 95]), seule la composante selon l'axe  $x$  est non nulle et intervient dans l'expression de la section efficace :

$$\sigma_0^x = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \langle N \cdot N^\dagger \rangle + \langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle + \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - iP_0(\langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle)$$

De façon similaire l'expression de la polarisation du faisceau diffusé dans le repère  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  est donné par le vecteur suivant :

$$\mathbf{P}_f \sigma_0^x = \begin{pmatrix} i(\langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle) - P_0(\langle N \cdot N^\dagger \rangle + \langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle + \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle) \\ \langle N^\dagger \cdot M_\perp^y \rangle + \langle N \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle + iP_0(\langle N^\dagger \cdot M_\perp^z \rangle - \langle N \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle) \\ \langle N^\dagger M_\perp^z \rangle + \langle N \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - iP_0(\langle N^\dagger \cdot M_\perp^y \rangle - \langle N \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle) \end{pmatrix}$$

Cette dernière équation nous donne l'expression de la polarisation du faisceau diffusé sur les trois axes du repère lié au vecteur de diffusion. On peut alors extraire les trois composantes de la polarisation finale correspondant à une polarisation incidente selon l'axe  $x$  :

$$\begin{aligned} P_{xx} \sigma_0^x &\propto i(\langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle) - P_0(\langle N \cdot N^\dagger \rangle + \langle M_\perp^y \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle + \langle M_\perp^z \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle) \\ P_{xy} \sigma_0^x &\propto \langle N^\dagger \cdot M_\perp^y \rangle + \langle N \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle + iP_0(\langle N^\dagger \cdot M_\perp^z \rangle - \langle N \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle) \\ P_{xz} \sigma_0^x &\propto \langle N^\dagger M_\perp^z \rangle + \langle N \cdot M_\perp^{z\dagger} \rangle - iP_0(\langle N^\dagger \cdot M_\perp^y \rangle - \langle N \cdot M_\perp^{y\dagger} \rangle) \end{aligned}$$

Ainsi, nous avons exprimé trois des éléments de la matrice de polarisation. Pour toutes ces expressions,  $M_\perp^y$  et  $M_\perp^z$  sont les composantes du vecteur  $\mathbf{M}_\perp$  dans le repère  $(x, y, z)$ , ce dernier n'ayant pas de composante selon  $x$  d'après la règle de sélection des neutrons (cf. paragraphe A.5).

Pour simplifier la lecture, nous allons désormais utiliser les notations réduites suivantes :

♦ Termes purement nucléaire ou magnétiques :

$$\sigma_N = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot N^\dagger(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.6})$$

$$= \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega \quad (\text{B.7})$$

$$\sigma_M^y = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{M}_\perp^y(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{y\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.8})$$

$$= \langle M_{\perp\mathbf{Q}}^y \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{y\dagger} \rangle_\omega \quad (\text{B.9})$$

$$\sigma_M^z = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{M}_\perp^z(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{z\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{B.10})$$

$$= \langle M_{\perp\mathbf{Q}}^z \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{z\dagger} \rangle_\omega \quad (\text{B.11})$$

♦ Termes croisés magnétiques :

$$\begin{aligned} M_{ch} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} i(\langle \mathbf{M}_\perp^y(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{z\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle - \langle \mathbf{M}_\perp^z(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{y\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\ &= i(\mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{yz} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} (\langle \mathbf{M}_\perp^y(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{z\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle + \langle \mathbf{M}_\perp^z(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_\perp^{y\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\ &= \langle M_{\perp\mathbf{Q}}^y \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{z\dagger} \rangle_\omega + \langle M_{\perp\mathbf{Q}}^z \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{y\dagger} \rangle_\omega \end{aligned}$$

♦ Termes d'interférence nucléaire-magnétique :

$$\begin{aligned}
R_y &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} (\langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^{y\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle + \langle N^{\dagger}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^y(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\
&= \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{y\dagger} \rangle_{\omega} + \langle N_{\mathbf{Q}}^{\dagger} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^y \rangle_{\omega} \\
R_z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} (\langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^{z\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle + \langle N^{\dagger}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^z(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\
&= \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{z\dagger} \rangle_{\omega} + \langle N_{\mathbf{Q}}^{\dagger} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^z \rangle_{\omega} \\
I_y &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} i(\langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^{y\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle - \langle N^{\dagger}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^y(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\
&= i(\langle N_{\mathbf{Q}} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{y\dagger} \rangle_{\omega} - \langle N_{\mathbf{Q}}^{\dagger} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^y \rangle_{\omega}) \\
I_z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{+\infty} i(\langle N(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^{z\dagger}(\mathbf{Q}, t) \rangle - \langle N^{\dagger}(\mathbf{Q}, 0) \cdot \mathbf{M}_{\perp}^z(\mathbf{Q}, t) \rangle) e^{-i\omega t} dt \\
&= i(\langle N_{\mathbf{Q}} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^{z\dagger} \rangle_{\omega} - \langle N_{\mathbf{Q}}^{\dagger} \cdot M_{\perp\mathbf{Q}}^z \rangle_{\omega})
\end{aligned} \tag{B.12}$$

Avec ces notations,  $\sigma_N$  est le facteur de structure nucléaire,  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  sont les facteurs de structure magnétique associés respectivement au composantes magnétiques le long des axes  $y$  et  $z$ .

$M_{ch}$  est le facteur de structure chirale,  $M_{yz}$  est le facteur de structure magnétique croisé couplant les composantes magnétiques selon  $y$  et  $z$ .

$R_y$  et  $R_z$  sont les parties symétriques des termes d'interférences nucléaire-magnétique et pour finir,  $I_y$  et  $I_z$  sont les parties antisymétriques des termes d'interférences nucléaire-magnétique.

Enfin, le tableau B.4 résume alors tous les éléments de la matrice de polarisation dans le cas le plus général (cas élastique et cas inélastique).

Il faut noter que tous les termes décrits dans le tableau B.4 ont été dérivé pour  $P_0$  positif, mais il est possible de choisir la polarisation incidente selon les axes  $-x$ ,  $-y$  et  $-z$ . Dans ce cas les termes de la matrice de polarisation sont modifié en remplaçant tout simplement  $P_0$  par  $-P_0$ .

	Polarisation finale		
	X	Y	Z
X	$P_{xx} = \frac{M_{ch} + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$	$P_{xy} = \frac{R_y - I_z P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$	$P_{xz} = \frac{R_z + I_y P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}}$
Y	$P_{yx} = \frac{M_{ch} + I_z P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$	$P_{yy} = \frac{R_y + P_0(\sigma_N + \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$	$P_{yz} = \frac{R_z + P_0 M_{yz}}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y}$
Z	$P_{zx} = \frac{M_{ch} - I_y P_0}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$	$P_{zy} = \frac{R_y + P_0 M_{yz}}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$	$P_{zz} = \frac{R_z + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y + \sigma_M^z)}{\sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z}$

**TAB. B.4:** Expressions complètes des éléments de la matrice de polarisation.

### B.3.4 Notation tensorielle

Une autre façon très courante d'utiliser les équations de Blume-Maleyev est d'utiliser la notation tensorielle pour décrire la relation entre polarisation finale et polarisation incidente.

Nous pouvons alors écrire la section efficace sous la forme suivante :

$$\sigma(\mathbf{Q}, \omega) = \sigma_0(\mathbf{Q}, \omega) + \mathbf{P}_0 \cdot \boldsymbol{\Sigma}_0(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{B.13})$$

$$= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_{0x}M_{ch} + P_{0y}R_y + P_{0z}R_z \quad (\text{B.14})$$

où  $\mathbf{P}_0 = (P_{0x}, P_{0y}, P_{0z})$  et  $\sigma_0(\mathbf{Q}, \omega) = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z$

Le terme  $\boldsymbol{\Sigma}_0(\mathbf{Q}, \omega)$  est un vecteur défini par :

$$\boldsymbol{\Sigma}_0(\mathbf{Q}, \omega) = \begin{pmatrix} -M_{ch} \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

De même, l'équation décrivant la polarisation du faisceau diffusé B.2 peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\sigma(\mathbf{Q}, \omega) \mathbf{P}_f = \overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega) \cdot \mathbf{P}_0 + \boldsymbol{\Sigma}_1(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{B.16})$$

où  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega)$  est un tenseur de rang deux agissant sur le vecteur  $\mathbf{P}_0 = (P_{0x}, P_{0y}, P_{0z})$  et s'exprimant sous la forme  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega) \cdot \mathbf{P}_0 = T_{\alpha\beta} P_{0\beta}$ .

Le terme  $\boldsymbol{\Sigma}_1(\mathbf{Q}, \omega)$  est un vecteur associé aux contributions qui créent de la polarisation. Ce terme  $\boldsymbol{\Sigma}_1(\mathbf{Q}, \omega)$  est défini par :

$$\boldsymbol{\Sigma}_1(\mathbf{Q}, \omega) = \begin{pmatrix} M_{ch} \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} \quad (\text{B.17})$$

Pour simplifier l'écriture du tenseur  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega)$ , nous introduisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_{0x}M_{ch} \\ \sigma_y &= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_{0y}R_y \\ \sigma_z &= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_{0z}R_z \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Avec ces notations et les équations ci-dessus il n'est pas difficile de montrer que le tenseur  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega)$  peut se mettre sous la forme donnée au tableau B.5

Dans le cas le plus général,  $\overline{\overline{\mathbf{T}}} = \overline{\overline{\mathbf{T}}}^S + \overline{\overline{\mathbf{T}}}^A$  peut être décomposé en une partie symétrique  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}^S(\mathbf{Q}, \omega)$  et une partie antisymétrique  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}^A(\mathbf{Q}, \omega)$  telle que  $\overline{\overline{\mathbf{T}}}^A(\mathbf{Q}, \omega) = \mathbf{A} \wedge \mathbf{P}_0$ , où  $\mathbf{A}$  est un vecteur axial. Les parties non

$$\overline{\overline{\mathbf{T}}}(\mathbf{Q}, \omega) = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_N - \sigma_M^y - \sigma_M^z}{\sigma_x} & \frac{I_z}{\sigma_y} & \frac{-I_y}{\sigma_z} \\ \frac{-I_z}{\sigma_x} & \frac{\sigma_N + \sigma_M^y - \sigma_M^z}{\sigma_y} & \frac{M_{yz}}{\sigma_z} \\ \frac{I_y}{\sigma_x} & \frac{M_{yz}}{\sigma_y} & \frac{\sigma_N - \sigma_M^y + \sigma_M^z}{\sigma_z} \end{bmatrix}$$

**TAB. B.5:** Représentation tensorielle de la polarisation diffusée.

diagonales de la matrice de polarisation résultent alors de l'existence d'un tel vecteur axial dans la description du problème.

Bien entendu, en utilisant les équations B.13 et B.16 avec les notations B.18 et la définition du tenseur (Tab. B.5), il est possible de reconstruire les éléments de la matrice de polarisation B.4.

## B.4 Analyse de polarisation longitudinale LPA

En 1969, Moon, Riste et Koehler inventèrent une méthode d'analyse aujourd'hui bien connue sous le nom d'analyse de polarisation longitudinale (LPA). Dans leur article de référence [Moon 69], ces auteurs décrivent l'utilisation du couple monochromateur/analyseur polarisant sur un triple-axe. La figure B.5 présente la configuration générale utilisée sur le triple-axe CEA-CRG IN22 en configuration LPA et la photo B.5 montre cette même configuration installée sur la zone expérience d'IN22.

Lors d'une expérience permettant l'analyse de polarisation longitudinale, l'échantillon est placé dans un champ magnétique qui définit la direction de polarisation des neutrons incident et du faisceau diffusé. Ce "sélecteur de polarisation" est en général composé de bobines d'Helmoltz permettant de contrôler la direction du champ magnétique dans n'importe quelle direction. Les différents états de spin  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  du faisceau de neutron peuvent être sélectionnés grâce à deux flippers placés d'une part sur le faisceau incident et d'autre part sur le faisceau diffusé. Il est ainsi possible de mesurer les différentes sections efficaces associées aux différentes configurations des flippers.

Nous allons voir dans les paragraphes qui suivent quelles informations nous pouvons extraire en utilisant cette méthode et quelles sont d'autre part les conditions d'utilisation à respecter.

### B.4.1 Termes longitudinaux

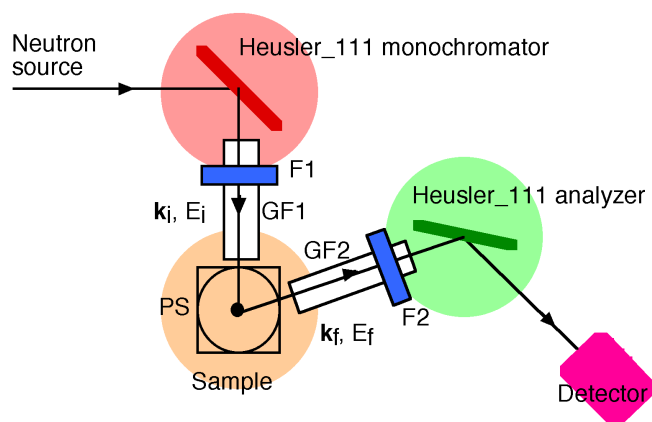
Le point de départ de l'analyse de polarisation longitudinale est bien évidemment l'utilisation des équations du tableau B.1 et du tableau B.2 donnant la section efficace et la polarisation du faisceau diffusé. Compte tenu du dispositif expérimental imposant à la direction d'analyse d'être identique à la direction de la polarisation incidente, nous devons utiliser dans ce cas uniquement les termes du tableau B.2 qui donneront des contributions longitudinales. Dans ces conditions, le dernier terme de l'équation B.2 page 36 ne donnant pas de contributions longitudinales, nous pouvons simplifier cette équation de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}_f \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = & \mathbf{P}_0 \cdot \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega - \mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega \\
 & + \langle N_{\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot N_{\mathbf{Q}} \rangle_\omega \\
 & + i \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega \\
 & + \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}) \rangle_\omega + \langle (\mathbf{P}_0 \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger) \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega
 \end{aligned} \tag{B.19}$$

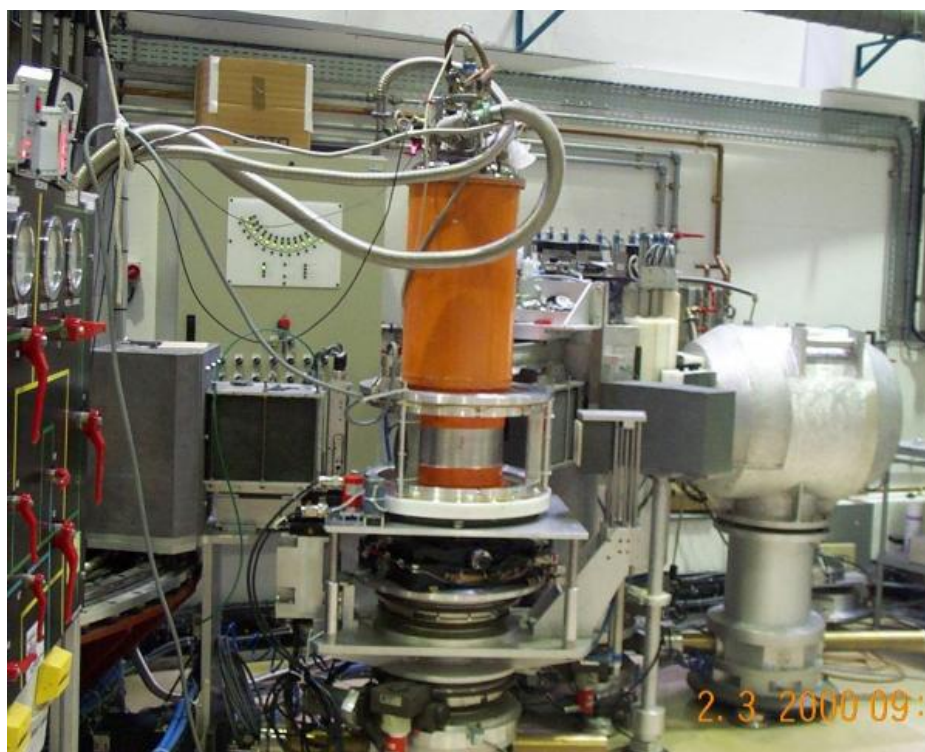
Bien entendu, il est équivalent de réutiliser les expressions des termes diagonaux de la matrice B.4. Notons par ailleurs que pour l'analyse de polarisation longitudinale nous mesurons la projection de  $\mathbf{P}_f$  sur le vecteur  $\hat{\mathbf{u}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{|\mathbf{P}_i|}$ .

Comme expliqué précédemment, nous introduisons le repère ( $x, y, z$ ) pour lequel la direction  $x$  est définie par la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ ,  $z$  est la direction verticale et  $y$  est la troisième direction dans le plan de diffusion permettant d'avoir un repère ortho-normé (voir Fig. B.4)<sup>1</sup>. Précisons ici que l'analyse de polarisation longitudinale fait intervenir différentes sections efficaces introduites ci-dessous en relation avec l'équation générale B.19 de la polarisation du faisceau diffusé.

<sup>1</sup>Ce repère est différent de celui utilisé par Moon, Riste et Koehler [Moon 69], il est plus général et permet d'inclure facilement les termes d'interférences et le terme chiral



(a) Schéma de principe correspondant à l'analyse de polarisation longitudinale sur un triple axe avec les notations suivantes GF : champ de guidage, F : flipper et PS : sélecteur de polarisation (en général un système de bobines d'Helmoltz).



(b) Photo de l'instrument CEA-CRG IN22 installé sur le guide thermique H25 de l'ILL en configuration LPA.

**FIG. B.5:** Analyse de polarisation longitudinale sur IN22.



Dans la première ligne de l'équation simplifiée B.19 nous voyons apparaître un terme proportionnel à  $+\mathbf{P}_0$  ainsi qu'un terme proportionnel à  $-\mathbf{P}_0$ . Sur la seconde ligne et la troisième ligne, nous avons un terme d'interférence nucléaire-magnétique symétrique réel et un terme chirale qui ne sont pas reliés directement à la polarisation incidente. Enfin, en ce qui concerne la dernière ligne introduisant le terme appelé terme croisé nous allons voir qu'il donne naissance à deux termes, l'un proportionnel à  $+\mathbf{P}_0$  et l'autre annulant une partie du terme  $\langle \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}} \rangle_\omega$  proportionnel à  $-\mathbf{P}_0$ .

Les termes proportionnels à  $\mathbf{P}_0$  contribuent aux trois composantes du vecteur de polarisation finale alors que le terme de chiralité n'intervient que dans la composante selon  $x$  et que le terme d'interférence symétrique ne contribue pour sa part que selon les composantes  $y$  et  $z$ .

Ainsi, pour chaque orientation  $x$ ,  $y$  ou  $z$  de la polarisation incidente, nous allons introduire une notation traduisant d'une part la section efficace dite 'non spin-flip' associée aux processus ne modifiant pas le signe de la polarisation finale et d'autre part la section efficace dite 'spin-flip' associée aux processus inversant le signe de la polarisation. Ces notations décrivent uniquement les sections efficaces de l'équation B.19 proportionnels à  $\pm \mathbf{P}_0$  qui sont en quelques sortes les seules sections efficaces restantes dans l'hypothèse où les termes d'interférences  $R_y$ ,  $R_z$  et le terme chirale sont négligeables.

i) Pour une polarisation incidente orientée selon  $x$ , le seul terme intervenant dans la section efficace 'non spin-flip' est le terme  $\sigma_N = \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega$ . Pour la section efficace 'spin-flip' nous avons les deux contributions suivants :  $\sigma_M^y + \sigma_M^z = \langle \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp \mathbf{Q}} \rangle_\omega$ ,  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  ayant été introduit page 41.

ii) Pour la polarisation incidente orientée selon  $y$ , cette fois-ci nous avons deux contributions dans la section efficace 'non spin-flip' : d'une part le terme  $\sigma_N$  et d'autre par le terme  $\sigma_M^y$  provenant du terme croisé. Pour la section efficace 'spin-flip', compte tenu de la contribution du terme croisé qui annule le terme  $\sigma_M^y$ , il ne reste plus alors que  $\sigma_M^z$ .

iii) Le raisonnement est le même pour la polarisation incidente orientée selon  $z$  et nous obtenons ainsi le jeu d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 \sigma_x^{nsf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_N \\
 \sigma_x^{sf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_M^y + \sigma_M^z \\
 \sigma_y^{nsf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_N + \sigma_M^y \\
 \sigma_y^{sf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_M^z \\
 \sigma_z^{nsf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_N + \sigma_M^z \\
 \sigma_z^{sf}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_M^y
 \end{aligned} \tag{B.20}$$

Ayant ainsi défini ces différentes expressions homogènes à des sections efficaces, nous pouvons maintenant, pour chaque direction  $i$  de la polarisation suivant  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , définir les sections efficaces mesurées  $\sigma_i^{++}$  et  $\sigma_i^{--}$  associées aux processus dit 'non spin-flip' qui ne retournent pas les spins neutroniques et les sections  $\sigma_i^{+-}$  et  $\sigma_i^{-+}$  associées aux processus dit 'spin-flip' qui retournent le spin des neutrons.

Dans l'hypothèse où les termes  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$  sont non nuls, chacune de ces sections efficaces intervient dans certains termes de l'équation Tab. B.1 page 36 :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \langle N_{\mathbf{Q}} \cdot N_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega \\
&- i\mathbf{P}_0 \cdot \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \rangle_\omega \\
&+ \mathbf{P}_0 \cdot \left[ \langle N_{\mathbf{Q}}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}} \rangle_\omega + \langle \mathbf{M}_{\perp\mathbf{Q}}^\dagger \cdot N_{\mathbf{Q}} \rangle_\omega \right]
\end{aligned} \tag{B.21}$$

Plus précisément, lorsque la polarisation incidente est par exemple orientée négativement selon  $x$ , nous avons :

$$\begin{aligned}
\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_x^- &= \sigma_x^{--} + \sigma_x^{-+} \\
&= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 \cdot M_{ch} \\
&= \sigma_x^{nsf} + \sigma_x^{sf} + P_0 \cdot M_{ch}
\end{aligned}$$

Dans cet exemple, la polarisation des neutrons incident est de type '-' et le terme chiral contribue positivement, nous allons donc l'inclure dans la section efficace 'spin-flip', ainsi :

$$\begin{aligned}
\sigma_x^{--} &= \sigma_x^{nsf} \\
\sigma_x^{-+} &= \sigma_x^{sf} + P_0 M_{ch}
\end{aligned} \tag{B.22}$$

De la même façon, si la polarisation selon  $x$  était positive, nous en déduirions :

$$\begin{aligned}
\sigma_x^{++} &= \sigma_x^{nsf} \\
\sigma_x^{+-} &= \sigma_x^{sf} - P_0 M_{ch}
\end{aligned} \tag{B.23}$$

Voyons maintenant ce que devient l'expression de la section efficace lorsque la polarisation incidente est orientée négativement selon l'axe  $y$  :

$$\begin{aligned}
\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_y^- &= \sigma_y^{--} + \sigma_y^{-+} \\
&= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 \cdot R_y \\
&= \sigma_x^{nsf} + \sigma_x^{sf} - P_0 \cdot R_y
\end{aligned}$$

Cette fois-ci nous avons alors :

$$\begin{aligned}
\sigma_y^{++} &= \sigma_y^{nsf} + P_0 \cdot R_y \\
\sigma_y^{--} &= \sigma_y^{nsf} - P_0 \cdot R_y \\
\sigma_y^{+-} &= \sigma_y^{sf} \\
\sigma_y^{-+} &= \sigma_y^{sf}
\end{aligned} \tag{B.24}$$

et de façon équivalente nous pouvons écrire les relations pour une polarisation incidente orientée selon  $z$  :

$$\begin{aligned}
 \sigma_z^{++} &= \sigma_z^{nsf} + P_0 \cdot R_z \\
 \sigma_z^{--} &= \sigma_z^{nsf} - P_0 \cdot R_z \\
 \sigma_z^{+-} &= \sigma_z^{sf} \\
 \sigma_z^{-+} &= \sigma_z^{sf}
 \end{aligned} \tag{B.25}$$

Nous venons d'écrire les expressions de toutes les sections efficaces (B.20, B.22, B.23, B.24, B.25) qu'il est possible de mesurer en utilisant l'analyse de polarisation longitudinale.

À partir de combinaisons linéaires de ces expressions, il est alors possible d'extraire séparément les différents termes ayant un sens physique (nucléaire, magnétisme, NMI, chiralité) :

$$\begin{aligned}
 \sigma_N &= \sigma_x^{++} = \sigma_x^{--} \\
 \sigma_M^y &= \frac{\sigma_y^{++} + \sigma_y^{--}}{2} - \frac{\sigma_x^{++} + \sigma_x^{--}}{2} = \frac{\sigma_x^{+-} + \sigma_x^{-+}}{2} - \frac{\sigma_y^{+-} + \sigma_y^{-+}}{2} \\
 \sigma_M^z &= \frac{\sigma_z^{++} + \sigma_z^{--}}{2} - \frac{\sigma_x^{++} + \sigma_x^{--}}{2} = \frac{\sigma_x^{+-} + \sigma_x^{-+}}{2} - \frac{\sigma_z^{+-} + \sigma_z^{-+}}{2} \\
 M_{ch} &= \frac{\sigma_x^{+-} - \sigma_x^{-+}}{2P_0} \\
 R_y &= \frac{\sigma_y^{++} - \sigma_y^{--}}{2P_0} \\
 R_z &= \frac{\sigma_z^{++} - \sigma_z^{--}}{2P_0}
 \end{aligned}$$

Nous venons de détailler le cas le plus général pour lequel le terme de chiralité ainsi que les termes d'interférences nucléaires magnétiques ne sont pas négligeables. Cependant, dans l'hypothèse où nous aurions une contribution négligeable de ces différents termes, les différentes équations se simplifient et il est relativement facile de montrer que les composantes de la polarisation finale peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{\sigma_{\alpha}^{nsf} - \sigma_{\alpha}^{sf}}{\sigma_{\alpha}^{nsf} + \sigma_{\alpha}^{sf}}$$

Une remarque très importante à noter ici concerne le cas où  $\alpha = x$ , c'est-à-dire lorsque la direction de polarisation est dirigée selon le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . En effet, lorsque  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{Q}$ , la contribution nucléaire est purement '*non spin-flip*' et les contributions magnétiques sont purement '*spin-flip*' (voir Eqn. B.20). Ce résultat très important est souvent considéré comme l'intérêt principal de l'analyse de polarisation longitudinal en permettant de séparer la mesure des contributions nucléaires et magnétiques lorsque les termes chiraux et d'interférences sont négligeables.

En résumé, lorsque la polarisation incidente  $\mathbf{P}_0$  est parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et que la direction d'analyse est aussi parallèle à  $\mathbf{Q}$  (analyse longitudinale) :

- i) L'intégralité du signal nucléaire  $\sigma_N$  peut se mesurer dans le canal '*non spin-flip*'

- ii) L'intégralité du signal magnétique  $\sigma_M^y + \sigma_M^z$  peut se mesurer dans le canal '*spin-flip*'

De plus, pour déterminer si une des deux contributions magnétiques  $M_y$  ou  $M_z$  s'exprime dans la section efficace '*spin-flip*' ou '*non spin-flip*', nous pouvons appliquer la règle suivante :

- iii) Les composantes magnétiques *parallèles* à  $\mathbf{P}_0$  sont toujours '*non spin-flip*'.
- iv) Les composantes magnétiques *perpendiculaires* à  $\mathbf{P}_0$  sont toujours '*spin-flip*'

Par ailleurs, en mesurant les différentes sections efficaces '*spin-flip*' et '*non spin-flip*' pour les trois directions de la polarisation incidente  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{x}$ ,  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{y}$  et  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{z}$ , il est possible d'avoir accès et de séparer les deux composantes magnétiques  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  observables dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

Enfin, toujours dans l'hypothèse où les termes  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$  sont négligeables, nous pouvons noter que les composantes magnétiques selon  $y$  et  $z$  peuvent se déterminer respectivement à partir des différences  $\sigma_x^{sf} - \sigma_y^{sf}$  et  $\sigma_x^{sf} - \sigma_z^{sf}$ , ou de façon équivalente,  $\sigma_y^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  et  $\sigma_z^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  [Moon 69]. Cette méthode présente l'avantage très important d'éliminer naturellement le bruit de fond et les contributions nucléaires et d'obtenir directement et uniquement les composantes magnétiques  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$ .

Avant de passer à l'étude des difficultés liées à la détermination du bruit de fond lors d'une expérience en neutrons polarisés, rappelons que l'utilisation des neutrons polarisés est en général assez difficile car les comptages sont souvent longs. Cependant, si nous souhaitons mesurer plus précisément les termes  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$ , il est possible d'utiliser un faisceau incident non polarisé car comme nous allons le voir, dans ce cas, le faisceau diffusé est naturellement polarisé sous l'effet de ces trois contributions  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$ .

Cette remarque est très importante car il est alors possible de mesurer ces trois termes en configuration Graphite/Heusler pour laquelle le signal dans le détecteur est considérablement augmenté (typiquement multiplié par un facteur 5 à 6). A partir des équations simplifiée B.19 et B.22 pour lesquels  $\mathbf{P}_0 = 0$ , nous obtenons facilement :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{M_{ch}}{\sigma_0} = P_{0x} \\ \frac{R_y}{\sigma_0} = P_{0y} \\ \frac{R_z}{\sigma_0} = P_{0z} \end{array} \right\} \text{ Si } P_0 = 0 \text{ (en configuration Graphite/Heusler)} \quad (\text{B.26})$$

$$\sigma_0 = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z$$

où  $P_{0x}$ ,  $P_{0y}$  et  $P_{0z}$  sont les composantes de la polarisation finale lorsque  $\mathbf{P}_0 = 0$ . Nous avons donc ici une mesure directe de la chiralité et des parties symétriques réelles des termes d'interférence nucléaire-magnétique. Précisons encore que le raisonnement ci-dessus s'applique aussi en configuration Heusler/Graphite pour laquelle le faisceau incident est polarisé mais nous n'analysons pas l'état de polarisation en sortie. Dans ce cas, les termes  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$  se déduisent des sections efficaces  $\sigma_{x,y,z}(\mathbf{P}_0)$  et  $\sigma_{x,y,z}(-\mathbf{P}_0)$

Dans cette description, il faut préciser que nous n'avons pas tenu compte du bruit de fond. Lors d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons polarisés par exemple, le signal mesuré est parfois très faible et il est souvent laborieux d'extraire le signal pertinent du bruit de fond sous-jacent. C'est pourquoi la question du bruit de fond est cruciale lorsque nous souhaitons interpréter correctement une mesure faite avec les neutrons polarisés.

Deux cas de figures peuvent se présenter :

- ♦ soit il est possible de mesurer le bruit de fond en un point de l'espace réciproque proche de celui où est observé le signal intéressant.
- ♦ soit il n'est pas possible de mesurer le bruit de fond car il existe du signal (magnétique ou nucléaire) dans toute la zone proche du signal observé, c'est par exemple le cas lorsqu'on cherche à mesurer un magnon présent dans un large spectre phononique.

### B.4.2 Mesure du bruit de fond

Plaçons nous tout d'abord dans l'hypothèse où le bruit de fond peut être mesuré. Dans ce cas, il est possible de calculer complètement l'état de polarisation du faisceau diffusé pour une configuration donnée de la polarisation incidente. De façon générale, nous calculons l'état de polarisation finale grâce à l'équation suivante :

$$P_{\alpha\beta} = \frac{\left( \frac{I_{\alpha\beta}^{++}}{M(I_{\alpha\beta}^{++})} - \frac{bg_{\alpha\beta}^{++}}{M(bg_{\alpha\beta}^{++})} \right) - \left( \frac{I_{\alpha\beta}^{+-}}{M(I_{\alpha\beta}^{+-})} - \frac{bg_{\alpha\beta}^{+-}}{M(bg_{\alpha\beta}^{+-})} \right)}{\left( \frac{I_{\alpha\beta}^{++}}{M(I_{\alpha\beta}^{++})} - \frac{bg_{\alpha\beta}^{++}}{M(bg_{\alpha\beta}^{++})} \right) + \left( \frac{I_{\alpha\beta}^{+-}}{M(I_{\alpha\beta}^{+-})} - \frac{bg_{\alpha\beta}^{+-}}{M(bg_{\alpha\beta}^{+-})} \right)}$$

Dans cette équation  $\alpha$  représente la direction de la polarisation incidente et  $\beta$  représente la composante de la polarisation du faisceau diffusé. Pour un couple  $(\alpha, \beta)$  donné,  $I_{\alpha\beta}$  représente le signal mesuré avec un moniteur  $M(I_{\alpha\beta})$  dans les deux canaux  $nsf$  et  $sf$ . A ce signal, nous retranchons le bruit de fond noté  $bg_{\alpha\beta}$  et mesuré avec un moniteur  $M(bg_{\alpha\beta})$ . Dans cette partie du chapitre, nous étudions l'analyse de polarisation longitudinale pour laquelle  $\beta = \alpha$ .

A partir du moment où la mesure du bruit de fond est possible, nous pouvons calculer de façon précise tous les termes (longitudinaux mais aussi transverses) de la matrice de polarisation. Dans le cadre de l'analyse de polarisation longitudinale, nous en déduisons alors facilement les différentes expressions suivantes (en supposant négligeables  $R_y$ ,  $R_z$  et  $T_{chiral}$ ) :

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z \\ \frac{\sigma_N}{\sigma_0} &= \frac{1}{4} \left( \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{P_0} + 1 \right) \\ \frac{\sigma_N}{\sigma_0} &= \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2P_0} \\ \frac{\sigma_M^y - \sigma_M^z}{\sigma_0} &= \frac{P_{yy} - P_{zz}}{2P_0} \\ \frac{\sigma_M^y + \sigma_M^z}{\sigma_0} &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{P_{xx}}{P_0} \right) \end{aligned} \tag{B.27}$$

Ces équations ne sont utilisables que lorsque le bruit de fond est mesurable, ce qui signifie qu'il est possible de déterminer précisément les éléments de matrice  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$ . Dans ce cas, nous obtenons deux façons redondantes de déterminer  $\sigma_N$  qui doivent bien évidemment être consistantes dans la limite des barres d'erreur et nous obtenons aussi les deux composantes de la contribution magnétique  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$ .

### S'il n'est pas possible de mesurer précisément le bruit de fond.

Le bruit de fond noté 'bg' peut avoir plusieurs origines :

- ♦ Bruit de fond ambiant provenant de l'environnement (autres spectromètres, réacteur, rayons cosmiques...). Ce bruit de fond est à priori très faible et non polarisé.
- ♦ Bruit de fond incohérent provenant de l'échantillon, ce bruit de fond est le bruit de fond principal, il peut ne pas être le même dans le canal  $SF$  et le canal  $NSF$ . A priori, ce bruit de fond est plus ou moins polarisé et ne dépend pas de  $P_0$ . Il provient principalement du terme nucléaire  $\vec{\sigma} \cdot \vec{I}$  et du mélange isotopique c'est-à-dire tout ce qui produit de l'incohérent.
- ♦ Bruit de fond de type électronique (de l'ordre de 7 neutrons par heure suivant une Gaussienne pour l'instrument CEA-CRG IN22).
- ♦ Bruit de fond 'spurionique'. Par exemple, les contributions liés à des diffusions du faisceau incident et secondaire sur l'incohérent ou les phonons respectivement du monochromateur et de l'analyseur [Rønnow 04].

A priori, le bruit de fond peut être différent dans les canaux  $SF$  et  $NSF$  et sa mesure peut se faire soit en se décalant en énergie en un point proche de l'excitation en s'assurant que nous ne sommes pas à proximité d'un phonon par exemple, soit en se décalant en  $Q$  si la largeur en  $Q$  de l'excitation est faible et qu'il n'y a pas un mode de phonon optique plat qui vient se superposer au bruit de fond.

Dans un certain nombre de cas, la détermination du bruit de fond peut poser des problèmes en diffusion inélastique. En particulier, la séparation du bruit de fond et du signal n'est pas toujours possible pour les contributions de réseaux (phonons optiques à dispersion plate). Cependant, si les termes d'interférences et de chiralité peuvent être considérés comme faibles et si nous nous intéressons uniquement aux contributions magnétiques, nous pouvons alors faire l'analyse classique en utilisant la méthode "XYZ" ou "HF-VF" (Horizontal Field-Vertical Field) dont l'avantage est de faire disparaître naturellement les composantes de bruit de fond comme nous l'avons vu précédemment.

En conclusion, si la mesure du bruit de fond est possible, la détermination des éléments de matrice  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  permet d'estimer les différentes grandeurs physiques. Si la mesure du bruit de fond n'est pas possible mais que les termes d'interférences et le terme chiral sont négligeable alors il est possible de déterminer les composantes magnétiques par l'analyse des sections efficaces mais dans ce cas la mesure de la contribution nucléaire n'est pas possible.

L'étude des termes longitudinaux accessibles grâce à l'analyse de polarisation longitudinale donne accès à la fois à la composante nucléaire  $\sigma_N$  et aux deux composantes magnétiques du signal  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion. D'autre part, nous pouvons remarquer que la superposition du nucléaire et du magnétisme tend à diminuer la polarisation  $P_{xx}$  qui vaut  $+P_0$  si l'intégralité du signal est nucléaire et  $-P_0$  si l'intégralité du signal est magnétique. La présence du terme chiral aura en général pour effet de réduire le terme  $P_{xx}$ .

Après avoir étudié les termes longitudinaux 'classiques', nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des termes accessibles par l'analyse de polarisation sphérique. Ces termes sont les termes transverses qui vont faire apparaître des fonctions de corrélation non-triviales.

## B.5 Analyse de polarisation sphérique SNP

Après avoir étudié en détail les équations de Blume-Maleyev qui conduisent à la description de la matrice de polarisation et à la représentation tensorielle, nous avons détaillé le principe de l'analyse de polarisation longitudinale. Les principaux concepts ont été introduit dans les paragraphes précédents et nous allons maintenant étudier

le cas où il est possible de choisir une direction d'analyse indépendamment de la direction de la polarisation incidente. Dans ce cas, il sera possible d'avoir accès aux éléments de matrice non diagonaux et donc à la mesure de nouvelles grandeurs [Regnault 04].

Lorsque par exemple, les contributions nucléaires et magnétiques sont fortement hybridées ou lorsque la structure magnétique présente une certaine chiralité, il est nécessaire de recourir à l'analyse de polarisation sphérique pour mesurer les fonctions de corrélation non triviales que sont les parties antisymétriques des termes d'interférences nucléaire-magnétique et le terme croisé  $M_{yz}$  qui couple les deux composantes  $M_y$  et  $M_z$  de la réponse magnétique.

Lorsque les fonctions de corrélation hybrides sont d'amplitude finie, il est possible de les mesurer car elles produisent une rotation de la polarisation incidente et donnent naissance aux termes transverses. Nous verrons par la suite aux chapitres E et D l'étude de cas concrets où nous avons mesuré les parties symétriques et antisymétriques des termes d'interférence nucléaire-magnétique ainsi que la chiralité et la contribution croisant les composantes magnétiques. Un certain nombre de ces mesures ont été faites dans la cadre de la diffraction et beaucoup d'autres dans le cadre de la diffusion inélastique.

### B.5.1 Interférences magnétique-nucléaire

A partir de l'expression de la matrice de polarisation Tab. B.4, nous avons discutés des termes appelés termes d'interférence magnétique-nucléaire. Deux types de termes sont en réalité accessibles :

- ◆ les termes symétriques  $R_y$  et  $R_z$ .
- ◆ les termes antisymétriques  $I_y$  et  $I_z$ .

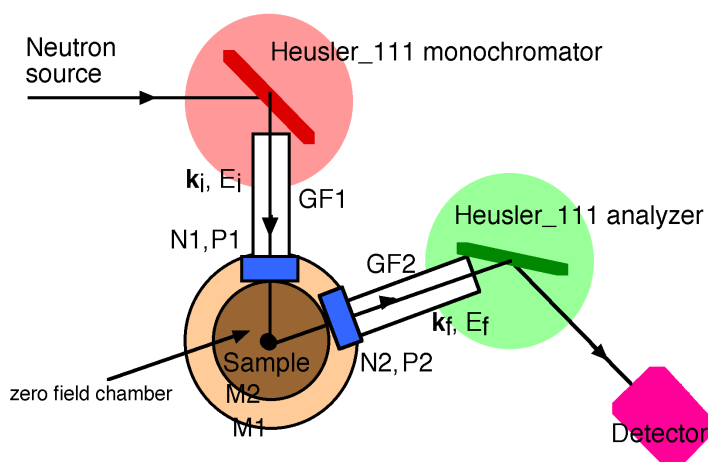
Nous avons déjà traité le cas des termes symétriques car ceux-ci peuvent être responsables de la polarisation d'un faisceau non polarisé et sont donc détectables sans avoir à faire intervenir l'analyse de polarisation sphérique. Cependant, ces contributions interviennent aussi dans l'expression des termes transverses de la matrice de polarisation et sont mesurables, à partir des combinaisons des termes non-diagonaux suivants (pour une polarisation incidente  $\pm \mathbf{P}_0$ ) :

$$\begin{aligned} R_y &\simeq \frac{P_{xy} + P_{\bar{x}y}}{2} \sigma_0 \simeq \frac{P_{zy} + P_{\bar{z}y}}{2} \sigma_0 \\ R_z &\simeq \frac{P_{xz} + P_{\bar{x}z}}{2} \sigma_0 \simeq \frac{P_{yz} + P_{\bar{y}z}}{2} \sigma_0 \end{aligned}$$

où  $\sigma_0 = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z$ . Il est important de noter ici que dans le cas général, le terme  $\sigma_0$  doit dépendre de  $M_{ch}$ ,  $R_y$  et  $R_z$ . Cependant, par soucis de simplification, nous considérerons dans la suite que ces termes sont d'amplitude finie mais qu'ils sont toujours faibles devant les contributions nucléaire et magnétiques. Dans ce cas, l'expression de  $\sigma_0$  donnée ci-dessus est celle que nous utiliserons par la suite. Pour être rigoureux, il faudrait utiliser les relations introduites en Tab. B.4.

Avant d'aller plus loin, précisons que dans le cadre de l'analyse de polarisation sphérique, toutes les équations qui vont être données ici supposent que la détermination des éléments de matrice  $P_{\alpha\beta}$  est précise. Ceci implique qu'il est possible de mesurer très précisément les niveaux de bruit de fond pour chaque configuration et de calculer ainsi chaque terme  $P_{\alpha\beta}$ . Dans l'hypothèse où le niveau de bruit de fond n'est pas mesurable précisément, l'analyse de polarisation sphérique ne peut pas être faite et les résultats suivants ne peuvent pas être appliqués.





(a) Schéma de principe correspondant à l'analyse de polarisation sphérique sur un triple axe thermique avec les notations suivantes GF : champ de guidage, P : bobines de précession, N : nutateurs, M : écrans Meissner.



(b) Photo de l'instrument CEA-CRG IN22 installé sur le guide thermique H25 de l'ILL en configuration CRYOPAD.

**FIG. B.6:** Analyse de polarisation sphérique sur IN22.



Les termes d'interférence antisymétriques imaginaires sont pour leur part accessibles **uniquement** grâce à l'analyse de polarisation sphérique et interviennent dans les termes  $P_{xy}$ ,  $P_{xz}$ ,  $P_{yx}$  et  $P_{zx}$ . Par combinaison antisymétrique de ces termes nous trouvons :

$$\begin{aligned} I_y &\simeq \frac{P_{xz} - P_{xz}}{2P_0} \sigma_0 \simeq -\frac{P_{zx} - P_{zx}}{2P_0} \sigma_0 \\ I_z &\simeq \frac{P_{xy} - P_{xy}}{2P_0} \sigma_0 \simeq -\frac{P_{yx} - P_{yx}}{2P_0} \sigma_0 \end{aligned}$$

Bien entendu, la détermination des termes  $\sigma_N$ ,  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  se fait en mesurant les termes diagonaux de la matrice de polarisation.

### B.5.2 Corrélations magnétiques croisées et chiralité

Les deux derniers termes que nous allons préciser sont le terme chiral et le terme croisé magnétique. Comme nous l'avons vu au paragraphe B.4, la contribution magnétique se décompose en deux contributions dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . Ces deux amplitudes de diffusion peuvent elles-mêmes interférer et donnent naissance à deux contributions dans l'expression de la polarisation finale :  $M_{ch}$  et  $M_{yz}$ .

Nous avons déjà vu qu'il est possible de mesurer le terme chiral en utilisant l'analyse de polarisation longitudinale pour un faisceau incident non polarisé. Cependant, il ne faut pas oublier que ce terme intervient aussi dans deux autres éléments de la matrice de polarisation :  $P_{yx}$  et  $P_{zx}$ . Les combinaisons symétriques de ces termes permettent la détermination du terme chiral :

$$M_{ch} \simeq \frac{P_{yx} + P_{yx}}{2} \sigma_0 \simeq \frac{P_{zx} + P_{zx}}{2} \sigma_0$$

Enfin, le terme croisé magnétique intervient lui aussi dans deux éléments transverses de la matrice de polarisation :  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  et par combinaison antisymétrique nous trouvons :

$$M_{yz} \simeq \frac{P_{yz} - P_{yz}}{2P_0} \sigma_0 \simeq -\frac{P_{zy} - P_{zy}}{2P_0} \sigma_0$$

## B.6 Conclusion

Grâce aux développements de Blume et Maleyev dans le domaine de la diffusion neutronique polarisée, nous avons pu introduire dans ce chapitre le formalisme utilisé à la fois pour l'analyse de polarisation longitudinale et surtout l'analyse de polarisation sphérique. A l'heure actuelle, il existe désormais deux dispositifs expérimentaux permettant l'analyse de polarisation sphérique : CRYOPAD et MuPAD. Historiquement CRYOPAD (Cryogenic Polarisation Analysis Device) fût le premier dispositif inventé à la fin des années 80 [Tasset 88, Tasset 89]. Dans le chapitre suivant, nous allons détailler le dispositif CRYOPAD qui est actuellement le seul dispositif permettant de mesurer précisément les termes transverses de la matrice de polarisation dont nous donnerons les performances actuelles et comparerons avec le nouveau dispositif appelé MuPAD ( $\mu$ -métal Polarisation Analysis Device) construit en 2004.

## Bibliographie

- [Blume 63] M. Blume. *Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons I*. Phys. Rev., **130**, no. 5, pages 1670–1676, 1963.
- [Blume 64] M. Blume. *Polarization effects in slow neutron scattering II. Spin-orbit scattering and interference*. Phys. Rev., **133**, no. 5A, pages 1366–1369, 1964.
- [Blume 68] M. Blume. *Polarization effects in slow-neutron scattering III. Nuclear polarization*. Phys. Rev., **166**, no. 2, pages 554–561, 1968.
- [Delapalme 71] A. Delapalme, J. Schweitzer, G. Couderchon & R. Perrier de la bathie. *Étude de l'alliage de Heussler Cu<sub>2</sub>MnAl comme monochromateur de neutrons polarisés*. Nucl. Instr. Methods, **95**, pages 584–594, 1971.
- [Halpern 39] O. Halpern & M.H. Johnson. *On the Magnetic Scattering of Neutrons*. Phys. Rev., **55**, page 898, 1939.
- [Halpern 41] O. Halpern & T. Holstein. *On the Passage of Neutrons Through Ferromagnets*. Phys. Rev., **59**, page 960, 1941.
- [Maleyev 63] S.V. Maleyev, V.G. Baryakhtar & A. Suris. Sov. Phys. Solid State, **4**, page 2533, 1963.
- [Moon 69] R. M. Moon, T. Riste & W. C. Koehler. *Polarization analysis of thermal-neutron scattering*. Phys. Rev., **181**, no. 2, pages 920–931, 1969.
- [Nathans 59] R. Nathans, C.G. Shull, G. Shirane & A. Andresen. *The use of polarized neutrons in determining the magnetic scattering by iron and nickel*. J. Phys. Chem. Solids, **10**, page 138, 1959.
- [Regnault 04] L-P. Regnault, C. Boullier, H.M. Rønnow, J.E. Lorenzo & C. Marin. *Inelastic neutron polarization analysis in low-dimensional systems*. Physica B, **345**, pages 111–118, 2004.
- [Rønnow 04] H.M. Rønnow, L-P. Regnault & J.E. Lorenzo. *Chasing ghosts in reciprocal space - a novel inelastic neutron multiple scattering process*. Physica B, **350**, pages 11–16, 2004.
- [Shull 51] C.G. Shull, E.O. Wollan & W.C. Koehler. *Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials*. Phys. Rev., **84**, page 912, 1951.
- [Squires 78] G.L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, 1978.
- [S.V.Maleyev 61] S.V.Maleyev. Sov. Phys. JETP, **14**, page 1168, 1961.
- [S.V.Maleyev 95] S.V.Maleyev. *Investigation of Spin Chirality by Polarized Neutrons*. Phys. Rev. Lett., **75**, page 4682, 1995.
- [S.V.Maleyev 99] S.V.Maleyev. *Nuclear-magnetic interference in the inelastic scattering of the polarized neutrons*. Physica B, **267**, pages 236–242, 1999.
- [S.V.Maleyev 01] S.V.Maleyev. *Polarised neutrons and axial-vector interactions in magnetic materials*. Physica B, **297**, pages 67–74, 2001.
- [S.V.Maleyev 02] S.V.Maleyev. Physics-Uspekhi, **45**, page 569, 2002.
- [Tasset 88] F. Tasset, P.J. Brown & J.B. Forsyth. *Determination of the absolute magnetic moment direction in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using generalized polarization analysis*. J. Appl. Phys., **63**, pages 3606–3608, 1988.
- [Tasset 89] F. Tasset. *Zero field neutron polarimetry*. Physica B, **156 & 157**, pages 627–630, 1989.
- [Tolhoek 49] H.A. Tolhoek & S.R. de Groot. Physica, **15**, page 833, 1949.
- [Wolfenstein 49] L. Wolfenstein. *Theory of Proposed Reactions Involving Polarized Protons*. Phys. Rev., **75**, pages 1664–1674, 1949.



## Chapitre C

# Analyse de polarisation sphérique : CRYOPAD

### Sommaire

<b>C.1 Le dispositif d'analyse</b>	<b>61</b>
C.1.1 Écrans Meissner et protection $\mu$ -métal	62
C.1.2 Les nutateurs	62
C.1.3 Les bobines de précession	64
C.1.4 Optimisations pour l'inélastique	65
<b>C.2 La phase de calibration</b>	<b>65</b>
C.2.1 Orthogonalité et réglage des nutateurs.	66
C.2.2 Calibration des bobines de précession et détermination des intégrales de champ.	70
<b>C.3 Les performances du dispositif</b>	<b>75</b>
C.3.1 Performances et précision instrumentale	75
C.3.2 Défauts de calibration	78
C.3.3 Comparaison avec MuPAD	80
<b>C.4 Conclusion</b>	<b>81</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>82</b>

DÈS le début des années 60, après que Blume [Blume 63, Blume 64, Blume 68] et Maleyev [Maleyev 63] aient décrit l'utilisation du spin neutronique pour extraire des informations supplémentaires lors d'une expérience de diffusion neutronique, l'intérêt pour l'utilisation des neutrons polarisés s'est trouvé grandement renforcé.

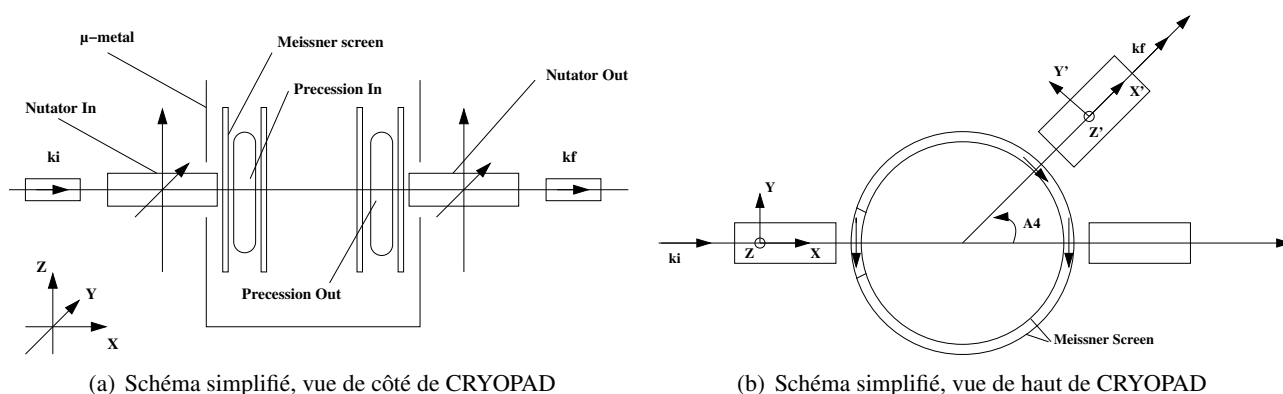
Jusqu'au milieu des années 90, les expériences en neutrons polarisés ont été rendues possibles grâce à différents systèmes à base de bobines d'Helmoltz permettant d'appliquer un champ magnétique de direction quelconque dans la zone échantillon. La polarisation d'un faisceau de neutron incident est alors orientée dans une direction bien précise et les équations de Blume-Maleyev permettent de séparer les contributions nucléaires et magnétiques du signal enregistré. Cependant, l'inconvénient d'un tel dispositif est qu'il n'est pas possible de dissocier le champ magnétique alignant la polarisation du faisceau incident et le champ magnétique permettant l'analyse du faisceau diffusé. Nous parlons alors d'analyse de polarisation longitudinale ou unidirectionnelle [Moon 69] (LPA décrite au paragraphe B.4 du chapitre B).

A la suite des travaux de Blume-Maleyev, il s'est avéré très intéressant de pouvoir dissocier l'orientation de la polarisation du faisceau incident et l'orientation de la direction d'analyse de la polarisation du faisceau diffusé. D'après leurs équations, décrites au chapitre B, il est alors possible d'observer par exemple des interférences entre les différentes amplitudes de diffusion qu'elles soient d'origine nucléaire ou magnétique.

Pour pouvoir utiliser pleinement les équations de Blume-Maleyev, il est nécessaire de disposer d'un dispositif permettant l'analyse de polarisation sphérique. À la fin des années 80, grâce aux travaux de F. Tasset & al., le premier instrument [Tasset 88, Tasset 89, Brown 93] de la famille CRYOPAD (Cryogenic Polarisation Analysis Device) est construit pour être utilisé dans le cadre de la diffraction des neutrons, avec comme objectif principal la détermination de structures magnétiques non-triviales.

Depuis, de nombreuses améliorations techniques ont été apportées et une version pour la diffusion inélastique des neutrons a vu le jour [Regnault 04a]. Grâce à l'utilisation judicieuse d'écrans supra-conducteurs et de  $\mu$ -métal, il est possible d'avoir une zone de champ magnétique nul autour de l'échantillon. Nous allons détailler par la suite le principe de fonctionnement du dispositif CRYOPAD avec lequel la polarisation incidente du faisceau est orientée grâce à l'usage couplé d'un nutateur et d'une bobine de précession. La polarisation du faisceau diffusé est alors analysée grâce à un autre couple nutateur/bobine de précession. Nous pouvons noter aussi la réalisation récente d'un nouvel appareil appelé MuPAD ( $\mu$ -métal Polarisation Analysis Device), permettant lui aussi l'analyse de polarisation sphérique, construit uniquement à base de  $\mu$ -métal et dont nous comparerons les performances au paragraphe C.3.3.

Ce chapitre est consacré tout d'abord à la description du dispositif d'analyse CRYOPAD permettant de mettre en oeuvre l'analyse de polarisation sphérique. Ensuite, nous présentons la méthode de calibration utilisée sur l'instrument CRG-CEA IN22 en insistant sur les différentes précautions qu'il est nécessaire de prendre pour assurer un réglage optimal. Pour finir, nous donnerons les performances actuelles de la version de CRYOPAD optimisée pour l'analyse inélastique et nous donnerons à titre de comparaison les performances récentes du premier prototype MuPAD.

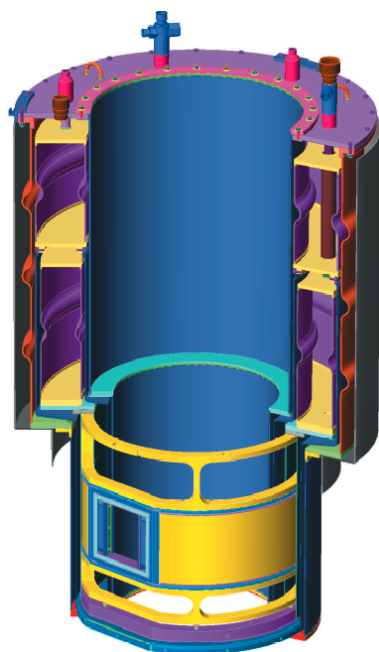


(a) Schéma simplifié, vue de côté de CRYOPAD

(b) Schéma simplifié, vue de haut de CRYOPAD

**FIG. C.2:** Représentations schématiques de l'instrument CRYOPAD.

## C.1 Le dispositif d'analyse

**FIG. C.1:** Vue en coupe de CRYOPAD.

Commençons ce chapitre par la description des principales caractéristiques techniques de l'instrument CRYOPAD (Vue en coupe : Fig. C.1). Cette description permettra d'expliquer comment il est possible de séparer totalement la polarisation incidente de la polarisation finale et ainsi utiliser l'analyse de polarisation sphérique (SNP).

Les figures qui vont être présentées ici correspondent à l'utilisation de CRYOPAD sur l'instrument CRG-IN22 (triple-axe thermique) à l'ILL. Les figures C.2 a) et b) représentent une vue schématique des différents éléments de CRYOPAD présents sur le chemin des neutrons depuis le monochromateur jusqu'à l'analyseur.

Les quatre principaux éléments : nutateurs, bobines de précessions, écrans Meissner et protection  $\mu$ -métal sont décrits individuellement dans les sections suivantes. Les nutateurs et les bobines de précession sont utilisés pour définir les directions de polarisation alors que les écrans Meissner et le  $\mu$ -métal sont utilisés pour créer la zone de champ magnétique nul autour de l'échantillon et découpler ainsi l'entrée et la sortie du dispositif.

En résumé, les deux grandes caractéristiques qui font de CRYOPAD un instrument de choix pour l'utilisation des neutrons polarisés sont d'une part la possibilité d'avoir une zone échantillon où le champ magnétique peut être considéré comme nul (résidu de l'ordre de 2 mG) et d'autre part la possibilité de définir de façon indépendante la direction de la polarisation du faisceau incident et la direction d'analyse de la polarisation du faisceau diffusé.

Les différentes optimisations techniques apportées entre la version originale et la version optimisée pour l'inélastique présentée dans ce chapitre ont permis d'améliorer grandement la précision sur les différentes directions de polarisation passant de quelques degrés pour la version originale à 0.2 degrés aujourd'hui.

### C.1.1 Écrans Meissner et protection $\mu$ -métal

Avant de décrire l'utilisation couplée des nutateurs et des bobines de précession pour orienter la direction des différents vecteurs polarisation, nous allons brièvement décrire le dispositif à base d'écrans Meissner et de  $\mu$ -métal pour obtenir une zone échantillon où le champ magnétique peut-être considéré comme quasiment nul.

Les écrans Meissner sont constitués d'un métal de niobium supra-conducteur de type I en dessous de  $T_c \simeq 9.25$  K. Lorsque les écrans atteignent la transition supra-conductrice, l'effet Meissner entre en jeu et permet l'exclusion des lignes de champ magnétique à l'intérieur de l'enceinte de CRYOPAD, au niveau de la zone échantillon. Pour améliorer le dispositif, l'enveloppe extérieure de CRYOPAD est faite en  $\mu$ -métal de façon à canaliser les lignes de champ magnétique sur cette enveloppe et réduire encore le champ intérieur. Enfin, lors de la mise en froid des écrans du dispositif CRYOPAD, l'ensemble est introduit dans un long cylindre de  $\mu$ -métal, dont le but est d'écranter presque totalement le champ magnétique terrestre lors du passage de la transition supra-conductrice des écrans (valeur résiduelle inférieur à 0.5 mG).

En prenant soin lors de la mise en froid du dispositif de diminuer au maximum le champ magnétique à l'intérieur de CRYOPAD, nous avons pu obtenir après la transition supra-conductrice des écrans un champ magnétique résiduel intérieur de l'ordre de 1 mG à l'endroit où se trouve l'échantillon. Bien entendu, la cartographie magnétique du champ sur l'ensemble de la zone échantillon est relativement complexe. Les variations mesurées peuvent monter jusqu'à environ 10 mG au contact des parois intérieures et le champ magnétique augmente rapidement si on s'écarte de quelques centimètres de part et d'autre du plan de diffusion. L'homogénéité de la zone de champ vertical peut être augmentée par l'adjonction d'un bobinage sur la partie supérieure de l'écran  $\mu$ -métal de CRYOPAD.

Cette zone de champ magnétique nul est très importante pour deux raisons. La première est que cette zone tampon permet de découpler totalement les champs magnétiques des nutateurs d'entrée et de sortie et d'éviter ainsi toutes interférences entre eux (ceci n'est pas forcément toujours vrai lorsque la diffusion se fait à grands angles). L'analyse de polarisation sphérique est alors rendue possible. La seconde raison est que cette zone de champ nul permet l'étude et l'analyse de matériaux supra-conducteurs avec les neutrons polarisés. Si la zone échantillon n'était pas une zone de champ nul alors d'une part le champ magnétique résiduel pourrait être suffisamment fort pour perturber, voir détruire, la supraconductivité et d'autre part, un échantillon dans sa phase supra-conductrice présenterait des lignes de champ magnétique distordues à sa surface en raison de l'effet Meissner. La polarisation du faisceau de neutron serait affectée et l'analyse serait alors faussée par des effets de dépolarisation.

Maintenant que nous avons vu pourquoi la zone échantillon est une zone de champ nul, décrivons comment est orientée la direction de la polarisation du faisceau.

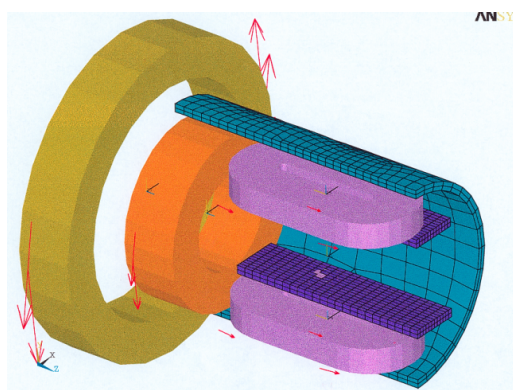
### C.1.2 Les nutateurs

La figure C.3 représente une vue 3D d'un nutateur. Chaque nutateur est constitué d'une première bobine créant un champ magnétique statique horizontal (représentée en orange) et de deux bobines dipolaires (représentées en violet) permettant de créer un champ magnétique dipolaire tournant.

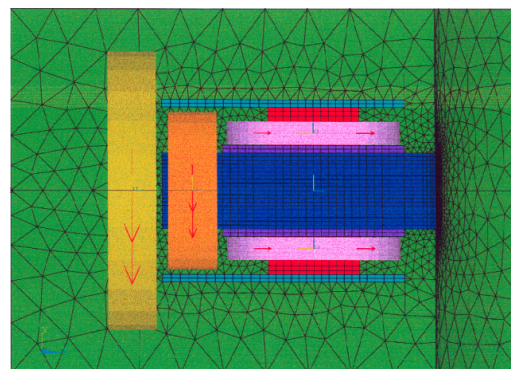
Pour définir la direction de la polarisation incidente, nous pouvons la décomposer en deux contributions, l'une dans le plan de diffusion et dirigée selon la direction de propagation des neutrons, l'autre dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation des neutrons (plan équivalent au plan de l'écran Meissner d'entrée).

Le nutateur d'entrée doit alors permettre de définir l'orientation de la polarisation incidente dans le plan de l'écran Meissner d'entrée. Pour cela, la tête du nutateur portant les bobines dipolaires est motorisée pour pouvoir faire tourner le champ magnétique dans la direction souhaitée. Les bobines axiales et dipolaires sont insérées dans





(a) Schéma éclaté d'un nutateur



(b) Vue de dessus d'un nutateur

**FIG. C.3:** Représentation des nutateurs utilisés sur l'instrument CRYOPAD pour orienter la polarisation des faisceaux incident et diffusé. La bobine orange est utilisée pour créer un champ magnétique statique horizontal et les deux bobines dipolaires violettes permettent de créer le champ dipolaire tournant.

un cylindre de  $\mu$ -métal dont le but est de canaliser les lignes de champ en retour. À titre d'information, dans chaque nutateur, nous avons mesuré le champ magnétique axial de l'ordre de  $H_a = 100$  G et le champ magnétique dipolaire de l'ordre de  $H_d = 200$  G. Le comportement du nutateur de sortie est identique, à la différence près que seule la composante de polarisation parallèle à la direction du champ dipolaire peut-être mesurée (précession de Larmor autour de  $H_d$ ).

En amont de CRYOPAD, le faisceau de neutron est polarisé avec une direction de polarisation verticale (ceci est dû à la géométrie des aimants permanents utilisés avec le monochromateur Heusler produisant la polarisation du faisceau) et cette polarisation est maintenue verticale grâce aux différents champs de guidage.

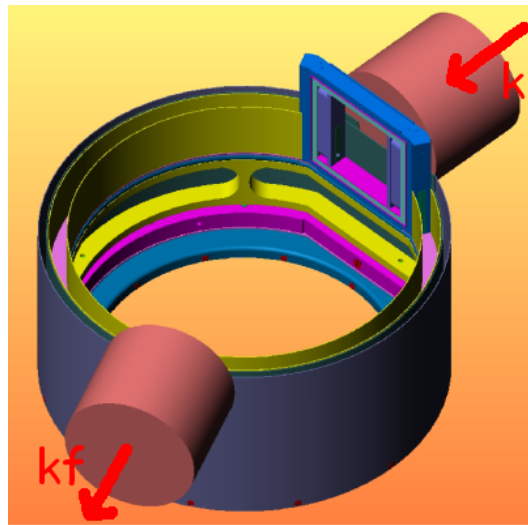
En entrant dans le premier nutateur de CRYOPAD, les spins neutroniques commencent par subir une rotation adiabatique sous l'effet du champ magnétique axial statique. Ceci a pour conséquence d'aligner la polarisation du faisceau selon l'axe du nutateur. Ainsi, une rotation du nutateur autour de cet axe de référence est sans effet sur la polarisation.

Le faisceau polarisé ainsi aligné sur l'axe du champ magnétique statique entre alors dans la zone du champ dipolaire. Pour un angle de rotation donné des bobines dipolaires autour de l'axe de référence, les spins neutroniques subissent de nouveau une rotation adiabatique pour venir s'aligner sur ce champ dipolaire. Ainsi, à la sortie du nutateur incident, la direction de la polarisation du faisceau est à priori dans le plan de l'écran Meissner (perpendiculaire à la direction de propagation des neutrons) et forme un certain angle avec la direction verticale  $z$  prise comme référence. Cette angle est ajustable grâce à la motorisation des bobines dipolaires.

Après le nutateur de sortie, le faisceau de neutrons et sa polarisation sont guidés au travers des champs de guidage et la polarisation est analysée sur la direction principale de l'analyseur qui est, dans le cas de l'instrument CRG-CEA IN22, un cristal d'Heusler.

À ce stage, plusieurs défauts ou parasites peuvent venir perturber le fonctionnement des nutateurs. Nous pouvons citer, par exemple sur IN22, les effets des composantes des champs de guidage parallèles aux plans des





**FIG. C.4:** Représentation des bobines de précession permettant d'incliner la polarisation des faisceaux dans le plan de diffusion (géométrie "3-axes").

écrans, qui peuvent modifier la direction de polarisation en sortie du nutateur et ainsi fausser l'angle de rotation de la polarisation. Nous pouvons aussi citer un effet de non-adiabaticité des composantes transverses lors du passage "axial-dipolaire" (effet d'autant plus important que la longueur d'onde sera grande). Enfin, une catégorie d'aberrations sera liée à la courbure des écrans Meissner (surtout pour le nutateur de sortie). Une remarque importante, liée à la présence des écrans supra-conducteurs : les effets des composantes de champs parallèles à  $\mathbf{k}_i$  ou  $\mathbf{k}_f$  dans les nutateurs (pouvant atteindre jusqu'à 8 G sur IN22) sont très fortement atténués par l'effet "miroir" de ces écrans.

Désormais, nous noterons,  $\theta_i$  ( $\theta_f$ ) l'angle du nutateur d'entrée (de sortie) mesuré relativement à la direction verticale  $z$  de référence. Nous verrons par la suite que cette direction de référence est celle perpendiculaire au plan des bobines de précession. Par convention, le sens positif de rotation pour les nutateurs sera le sens trigonométrique (inverse des aiguilles d'une montre) pour un observateur placé dans le sens de propagation des neutrons.

### C.1.3 Les bobines de précession

Ayant décrit le comportement des nutateurs d'entrée et de sortie, nous sommes en mesure d'orienter la polarisation dans le plan des écrans Meissner. Nous devons maintenant décrire la façon dont nous allons définir la troisième composante de la polarisation qui est dirigée selon la direction de propagation du faisceau de neutrons.

C'est précisément le rôle des deux bobines de précession que de permettre l'orientation de la polarisation selon cette troisième direction. Les bobines de précession sont situées à l'intérieur des écrans Meissner. La bobine d'entrée est la plus petite et décrit l'angle solide d'entrée alors que la bobine de sortie décrit l'ensemble de la gamme possible pour l'angle de diffusion entre  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$  que nous noterons  $A4$  (c.f. Fig C.2-b).

Nous avons vu qu'à la sortie du nutateur d'entrée, la polarisation du faisceau incident est plus ou moins orientée dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation des neutrons. Le but des bobines de précession incidente et finale est de contrôler la polarisation dans le plan de diffusion grâce aux précessions de Larmor. Comme indiqué sur la figure C.2-a, les bobines de précession sont insérées entre les deux écrans Meissner extérieur (découplage

nutateur/précession) et intérieur (écranage pour la zone de champ nul). Ces bobines produisent, lorsqu'elles sont alimentées, un champ magnétique horizontal perpendiculaire à la direction de propagation des neutrons sur une épaisseur de l'ordre de 10 mm. L'intensité du courant est fonction de la longueur d'onde, de l'intégrale de champ et de l'angle de précession désiré. Précisons que l'angle de rotation total dû au champ magnétique ainsi créé est proportionnel au rapport entre l'intégrale du champ magnétique sur le parcours du faisceau de neutron dans la bobine et la vitesse des neutrons ( $\theta \propto \frac{1}{V} \int H(l) \cdot l$ ).

De façon schématique, la calibration des bobines de précession doit permettre de déterminer le plus précisément possible les intégrales de champ correspondantes. Cette étape de calibration des bobines de précession est d'une très grande importance car l'imprécision sur ces courants sera directement reliée aux résidus de polarisation observables dans la matrice de polarisation. Cette calibration est décrite à la section C.2 et l'estimation des termes transverses résiduels à la section C.3.1. Pour fixer les idées sur les ordres de grandeur de précision requis, une erreur de  $0.2^\circ$  sur une précession de  $90^\circ$  nécessite de connaître les intégrales de champ à mieux que 2‰ sur toute la gamme d'angle de diffusion et nous verrons lors de la calibration que cette précision est très difficile à atteindre.

### C.1.4 Optimisations pour l'inélastique

Le dispositif CRYOPAD utilisé pour les mesures présentées dans ce mémoire correspond à une version optimisée pour la diffusion inélastique des neutrons, réalisée dans le cadre du réseau Européen ENPI (contrat HPRI-CT-1999-50016) et d'une collaboration entre l'ILL, le Commissariat à l'Énergie Atomique (via le laboratoire MDN) et JAERI au Japon à Tokai [Regnault 99, Regnault 03, Regnault 04b, Regnault 04a, Takeda 05, Lelièvre-Berna 05].

Le but était d'atteindre une précision meilleure que 2% sur les composantes transverses de polarisation, pour des faisceaux de surface typique  $L \times H = 20 \times 30 \text{ mm}^2$ . La figure C.1 montre une vue éclatée du dispositif CRYOPAD optimisé. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

- ◆ Bobine de précession et écran niobium plats en entrée, de façon à éliminer les aberrations dues à la courbure des écrans.
- ◆ Optimisation des pièces polaires du nutateur d'entrée, adaptées à la géométrie plane de l'écran d'entrée.
- ◆ Minimisation de l'aberration due à la courbure des écrans Meissner en sortie par l'utilisation de pièces polaires courbées pour le nutateur de sortie.
- ◆ Amélioration du découplage des bobines de précession en entrée et en sortie par un écranage amélioré à base d'éléments en  $\mu$ -métal et en niobium.
- ◆ Adjonction d'un écran en  $\mu$ -métal plus efficace autour de CRYOPAD.
- ◆ Mesure en continu du champ magnétique à l'intérieur de la zone en champ nul.
- ◆ Adjonction d'un bobinage de compensation sur la partie supérieure de l'écran  $\mu$ -métal, utilisé pour désaimanter le  $\mu$ -métal et, le cas échéant, annuler complètement la composante verticale résiduelle au niveau du faisceau.

Les performances accrues du dispositif nous ont aussi amené à "sophistiquer" la procédure de calibration, en particulier la façon de découpler les différentes sources d'erreur, que nous allons maintenant présenter.

## C.2 La phase de calibration

Nous allons maintenant aborder le difficile problème de la calibration du dispositif CRYOPAD. Rappelons avant d'aller plus loin que l'objectif affiché lors de la réalisation de cette troisième version de CRYOPAD était de maîtriser la direction de la polarisation du faisceau avec une précision de l'ordre de  $0.2^\circ$ , permettant a priori d'obtenir des termes résiduels sur l'ensemble des éléments de la matrice de polarisation inférieurs à 1%. Il est alors

absolument nécessaire de maîtriser toutes les étapes de la calibration à mieux que  $0.2^\circ$  et le réglage très précis de CRYOPAD est une condition 'sine qua none' à l'obtention d'une précision suffisante pour l'étude des fonctions de corrélations mixtes inélastiques.

Chacune des étapes de la calibration va être ici décrite en détail en précisant dans la mesure du possible quels sont les paramètres dominants. Historiquement, le principe de la calibration de CRYOPAD a été décrit dans la thèse de T. Roberts [Roberts 99] et dans l'article de F. Tasset & al. [Tasset 98], dont nous présentons ici une version améliorée.

### C.2.1 Orthogonalité et réglage des nutateurs.

La première étape de la calibration de CRYOPAD consiste à régler les deux nutateurs de façon couplée. L'objectif de ce premier réglage est double : il faut d'une part déterminer très précisément les "zéros" angulaires de chacun des deux nutateurs et d'autre part s'assurer que la polarisation est rigoureusement nulle lorsque ces deux nutateurs sont orthogonaux, comme c'est le cas par exemple pour une mesure sur le faisceau direct ou sur un diffuseur purement "nucléaire" (pic de Bragg ou incohérent). Pour donner une image simple, il est possible de considérer chaque nutateur comme un polariseur axial de lumière, la polarisation du faisceau de neutron est alors analogue à la polarisation rectiligne d'un faisceau lumineux et pour deux polariseurs optiques orthogonaux, il n'y a pas de transmission de la lumière.

Avant d'aller plus loin, nous allons préciser et définir quel est le plan de référence qui va servir pour décrire toute la procédure de calibration. La référence **absolue** pour tous les réglages du dispositif CRYOPAD est le plan défini par les deux bobines de précessions. Par construction, ce plan de référence doit être dans le plan de diffusion du spectromètre. La perpendiculaire à ce plan définit alors l'axe de référence dit **vertical** et lorsque les nutateurs seront parfaitement réglés, pour un angle nutateur nul, le champ dipolaire doit être aligné selon cet axe vertical.

Pour bien définir les différents axes utilisés pour la calibration, nous allons introduire un repère orthonormé (**X**, **Y**, **Z**) associé à chacun des deux nutateurs (cf. Fig. C.3-b), pour lesquels :

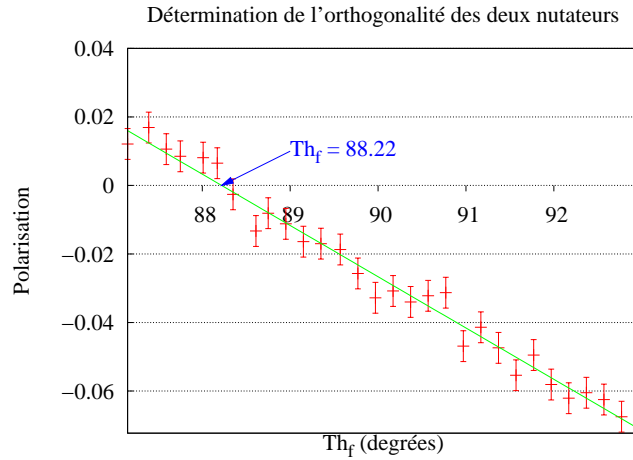
- ◆ l'axe *X* est défini selon l'axe du faisceau de neutrons.
- ◆ l'axe *Z* est défini par l'axe vertical, lui même défini par rapport au plan de référence.
- ◆ l'axe *Y* est le troisième axe du repère direct.

Sur l'instrument CRG-CEA IN22, une rotation motorisée de l'ensemble de CRYOPAD autour de son axe vertical a été ajoutée pour permettre en premier lieu d'aligner correctement le nutateur incident dans l'axe du faisceau incident. Après ce premier réglage, nous nous plaçons dans le faisceau direct, c'est-à-dire que l'angle  $A_4$  est nul et nous n'utilisons pas pour l'instant d'échantillon.

Au démarrage de la procédure, les nutateurs sont alignés de façon optique pour avoir leurs champs dipolaires à peu près verticaux. Dans ces conditions, l'angle nutateur  $\theta_i \simeq 0$  et l'angle nutateur  $\theta_f \simeq 0$ , le but de l'opération étant de déterminer les pré-zéros "optiques" des nutateurs d'entrée et de sortie. Les zéros "neutroniques"  $\delta_i$  et  $\delta_f$  seront ensuite plus précisément déterminés à l'aide des neutrons polarisés pour un angle  $A_4 \simeq 0$  (faisceau direct). Nous noterons  $th_i$  (respectivement  $th_f$ ), les "consignes" (angles physiques mesurés) des angles associés respectivement aux nutateurs incident ( $\theta_i$ ) et de sortie ( $\theta_f$ ). Les angles nutateurs réels  $\theta_i$  et  $\theta_f$  sont alors reliés aux consignes ( $th_i$  et  $th_f$ ) et aux zéros ( $\delta_i$  et  $\delta_f$ ) respectifs par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\theta_i &= th_i + \delta_i \\ \theta_f &= th_f + \delta_f\end{aligned}$$

L'objectif de la calibration des nutateurs est de régler l'orthogonalité des nutateurs et de déterminer  $\delta_i$  et  $\delta_f$ .



**FIG. C.5:** Première étape : le nutateur incident a pour consigne  $th_i = 0$ , nous scanons le nutateur de sortie autour de la consigne  $th_f = 90^\circ$  en s'assurant qu'il n'y a aucun courant dans les bobines de précession. En l'absence de champ parasite, lorsque la polarisation s'annule, les deux nutateurs sont parfaitement orthogonaux.

### Réglage de l'orthogonalité des nutateurs

Pour commencer, nous allons régler les deux nutateurs de façon à ce qu'ils soient parfaitement orthogonaux. Ce réglage peut se faire indépendamment de l'origine (pour le moment mal définie) des deux nutateurs.

Nous fixons tout d'abord la consigne du nutateur d'entrée  $th_i$  à zéro pour avoir l'axe du champ dipolaire du nutateur incident à peu près vertical et être le moins possible perturbé par les composantes verticales de champs magnétiques parasites. Nous fixons ensuite la consigne  $th_f$  du nutateur de sortie à  $90^\circ$  donc à peu près orthogonal au nutateur d'entrée.

Sans toucher au nutateur d'entrée, nous mesurons l'état de polarisation à la sortie du second nutateur en faisant tourner ce dernier autour de cette position orthogonale. Notons ici, qu'il est très important de vérifier qu'aucun courant n'est présent dans les deux bobines de précession. Dans ce cas, les bobines de précession sont donc "transparentes" pour la polarisation et n'ont aucun effet sur elle.

La figure C.5 illustre cette première étape. Dans une faible gamme angulaire autour de la position  $th_f = 90^\circ$ , nous pouvons considérer que la polarisation du faisceau varie linéairement et nous pouvons alors déterminer précisément la position du nutateur de sortie pour laquelle la polarisation du faisceau est rigoureusement nulle.

Dans l'exemple de la figure C.5, les deux nutateurs sont orthogonaux pour une consigne  $th_f = 88.22$ . Précisons que le champ dipolaire du nutateur d'entrée est produit grâce aux deux bobines dipolaires parcourues par un courant que nous noterons  $IND_i$ . A priori, si le nutateur était parfait et en l'absence de composante parasite dans le plan de diffusion, l'inversion du courant  $IND_i$  ne devrait pas modifier la valeur obtenue pour la consigne  $th_f$  (pour laquelle la polarisation est nulle). Cependant, dans le cas réel, l'inversion du courant dipolaire dans le nutateur incident modifie légèrement la position du nutateur de sortie pour laquelle la polarisation s'annule. Dans les

mêmes conditions que précédemment mais avec cette fois-ci le courant  $-IND_i$  nous trouvons  $th_f = 88.42$ , nous avons alors une position moyenne dans notre exemple  $\overline{th_f} = 88.32 \pm 0.1$ . Ainsi, la mesure pour des polarisations incidentes opposées permet d'éliminer au premier ordre les effets des composantes de champ parasite et de régler plus précisément l'orthogonalité des nutateurs.

Pour être complet, nous avons aussi vérifié qu'en inversant les rôles des deux nutateurs, nous trouvons le même réglage d'orthogonalité. Dans ce cas, nous fixons la consigne du nutateur de sortie à zéro et celle du nutateur incident à  $90^\circ$  puis nous scannons le nutateur incident autour de cette position orthogonale. De façon similaire nous répétons l'expérience en inversant le courant dipolaire incident  $IND_i$ . Nous trouvons cette fois-ci que la polarisation incident s'annule pour une consigne sur le nutateur incident égale à  $\overline{th_i} = 91.69 \pm 0.33$ , l'influence du signe de  $IND_i$  est plus importante dans cette configuration car nous sommes cette fois-ci sensible aux composantes verticales des champs magnétiques parasites (par conséquent l'erreur sur  $\overline{th_i}$  est plus importante). Si nous comparons les deux valeurs moyennes obtenues, nous trouvons bien un décalage de l'ordre de  $1.69^\circ$  par rapport à l'orthogonalité parfaite. Il est important de noter que ce petit angle n'est pas un zéro nutateur mais qu'il est lié à la différence des deux zéros de chacun des deux nutateurs.

Nous venons de régler l'orthogonalité des deux nutateurs avec une précision de l'ordre de  $0.2^\circ$ . Cependant, nous n'avons toujours pas déterminé les deux zéros  $\delta_1$  et  $\delta_2$  et c'est l'objectif de la seconde étape.

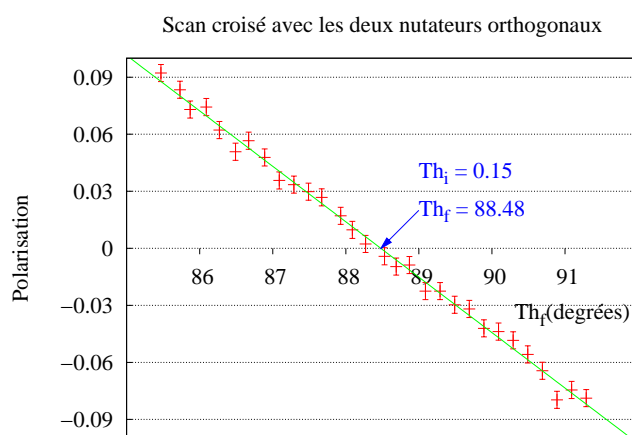
### Réglage des zéros "neutroniques" $\delta_i$ et $\delta_f$ des nutateurs

Nous avons déterminé lors du réglage précédent la valeur de  $th_f$  pour laquelle la polarisation mesurée est nulle avec  $th_i = 0$ . Nous fixons alors les consignes de ces nutateurs aux valeurs  $th_i = 0$  et  $th_f = 88.32$  (ils sont donc parfaitement orthogonaux). Si nous n'imposons aucun courant dans les bobines de précession alors la polarisation est verticale à la sortie du nutateur incident puis parcourt l'enceinte de champ nul de CRYOPAD et est analysée sur le second nutateur dont le champ dipolaire est orthogonal. Si nous tournons le deux nutateurs ensemble en conservant leur orthogonalité, la polarisation doit a priori rester nulle. Par contre, si nous imposons un courant dans l'une ou l'autre des bobines de précession alors la polarisation est affectée. Nous choisissons d'imposer un courant dans la bobine de précession de sortie noté  $IP_f$  de telle sorte que lorsque le faisceau traverse cette bobine, la polarisation subit une précession d'environ  $180^\circ$  autour du champ dipolaire (dans notre cas il s'agit d'un courant  $IP_f \simeq 2.45A$ ).

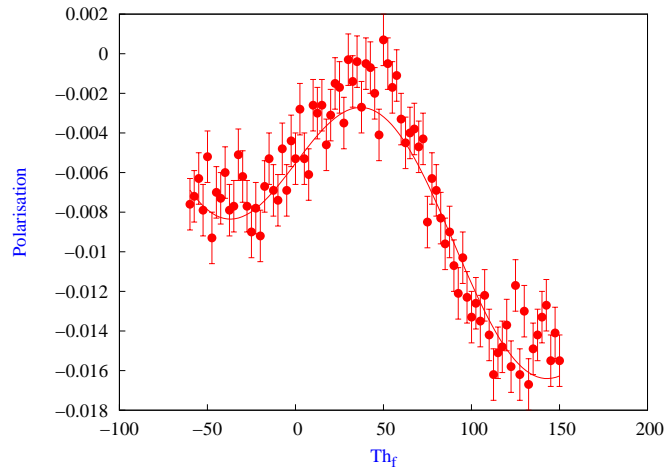
Ainsi, en faisant tourner les deux nutateurs orthogonaux lorsque  $IP_f \neq 0$ , nous modifions la valeur de la polarisation. Cette dernière s'annulant précisément lorsque la direction du champ dipolaire du nutateur incident est perpendiculaire au plan des bobines de précession et que la direction du nutateur de sortie est dans le plan des bobines de précession.

La figure C.6 illustre le scan des deux nutateurs croisés. Lors de cette mesure, sur une faible plage angulaire le comportement de la polarisation est linéaire et nous pouvons déduire précisément les valeurs de  $th_i$  et  $th_f$  pour lesquelles la polarisation est nulle. Dans notre exemple de la figure C.6, nous trouvons  $th_i = 0.15$  et  $th_f = 88.48$ . Bien entendu, tout comme pour le réglage de l'orthogonalité des deux nutateurs nous devons répéter la mesure en changeant le signe du courant dipolaire  $IND_i$ . Avec ces deux mesures qui éliminent plus ou moins les effets des champs parasites, nous avons pu déterminer les valeurs expérimentales moyennes  $\overline{th_i} = 0.19 \pm 0.04$  et  $\overline{th_f} = 88.52 \pm 0.04$  qui sont à comparer aux valeurs "physiques" souhaitées  $\theta_i \simeq 0$  et  $\theta_f \simeq 90^\circ$ .

Ainsi, les valeurs moyennes mesurées pour les angles nutateurs lors de cette seconde phase de la calibration donnent précisément les deux zéros  $\delta_1 \simeq -0.19$  et  $\delta_2 \simeq +1.48$  que nous cherchions ainsi que l'ordre de grandeur de l'erreur systématique due aux imperfections des nutateurs. Ces zéros sont alors utilisés comme paramètres par le logiciel de pilotage du spectromètre.



**FIG. C.6:** Seconde étape : les deux nutateurs sont rigoureusement orthogonaux, nous réalisons un scan couplé sur les deux nutateurs pour les maintenir orthogonaux. Il faut s'assurer que le courant dans la bobine de précession incidente est nul et imposer un courant dans la bobine de précession de sortie. Lorsque la polarisation est rigoureusement nulle, le nutateur d'entrée est parfaitement vertical et l'axe dipolaire du nutateur de sortie est parfaitement dans le plan de référence. C'est dans cette position que les zéros des deux nutateurs sont déterminés.



**FIG. C.7:** Scan couplé en conservant  $\theta_i$  et  $\theta_f$  orthogonaux sur une large plage de  $th_f$ , sans courant dans les bobines de précession.

Afin de s'assurer de la qualité du réglage de l'orthogonalité des deux nutateurs et de la détermination des zéros, il est utile de faire un scan couplé ( $\theta_i, \theta_f$ ) en conservant les nutateurs orthogonaux sur une large gamme de valeur de  $th_f$  et sans aucun courant dans les bobines. Cette mesure permet en particulier de tester les effets de la courbure des écrans Meissner en sortie dont le maximum est prévu pour  $\theta_{i,f} \simeq 45^\circ$  [Regnault 04a].

La figure C.7 montre le résultat typique d'un scan obtenu. En particulier, l'amplitude des oscillations résiduelles de polarisation est dans ce cas inférieure à 5‰, correspondant à un écart à l'orthogonalité inférieur à  $\pm 0.2^\circ$  dans toute la gamme angulaire. Si on appelle  $\delta\theta_i$  et  $\delta\theta_f$  les aberrations respectives associées aux nutateurs d'entrée et de sortie, cette mesure signifie simplement que  $\delta\theta_i + \delta\theta_f < 0.2^\circ$ . Précisons que pour une raison inconnue, l'ajustement utilisé sur la figure C.7 présente une composante linéaire à laquelle se superpose la composante en  $\sin 2\theta_f$  due à l'imperfection des nutateurs.

Nous venons de voir en détail comment régler les nutateurs dans le faisceau direct et sans échantillon. Nous allons voir maintenant comment calibrer les bobines de précession dans le faisceau direct, puis en fonction de l'angle  $A4$ , en utilisant l'échantillon pour lequel l'utilisation de CRYOPAD est requise.

## C.2.2 Calibration des bobines de précession et détermination des intégrales de champ.

Comme nous l'avons déjà dit, les bobines de précession sont là pour permettre d'orienter la polarisation dans le plan de diffusion. Ces deux bobines produisent un champ magnétique dans le plan de diffusion et qui est perpendiculaire à la direction de propagation des neutrons. En fonction de la valeur du courant dans chaque bobine, la précession de la polarisation est plus ou moins importante. L'objectif de la calibration des bobines est de déterminer de façon précise les intégrales de champ associées à chacune des bobines de précession.



## Calibration des intégrales de champs dans le faisceau direct

En ce qui concerne la bobine incidente, seule une mesure dans le faisceau direct est à priori nécessaire car la rotation de la polarisation se fait avant la zone échantillon et par conséquent elle doit être indépendante de l'angle  $A4$  de diffusion.

En ce qui concerne la bobine de précession de sortie, nous devons faire la mesure dans le faisceau direct mais aussi à différents angle de diffusion  $A4$  et nous allons voir par la suite que l'intégrale de champ pour la bobine sortante est très dépendante de l'angle de diffusion  $A4$  et de la géométrie de l'échantillon. Nous devons alors tenir compte de façon précise de cette dépendance pour optimiser le réglage de CRYOPAD.

La procédure pour déterminer les intégrales de champ consiste à placer les deux nutateurs parallèles avec  $th_i = th_f = 0$  et de scanner l'un des deux courants de précession de façon faire tourner progressivement la polarisation dans le plan  $(\mathbf{k}_i, \mathbf{z})$ , tout en maintenant nul l'autre courant. Ainsi, la polarisation mesurée en fonction de la valeur du courant va osciller entre  $+P_0$  et  $-P_0$ . Nous avons fait ce type de mesure en faisant tourner la polarisation sur au moins deux révolutions complètes de façon à déterminer précisément la période des oscillations.

La figure C.8 présente les oscillations de polarisation en fonction du courant soit dans la bobine d'entrée ( $IP_i$ ), soit dans la bobine de sortie ( $IP_f$ ). Nous voyons clairement sur cette figure que la période des oscillation n'est pas la même pour la bobine d'entrée que pour la bobine de sortie, ce qui est attendu compte tenu du fait que les bobines ne sont pas du tout identiques. Dans notre cas, nous trouvons une période  $\Delta IP_i = 1.861$  A pour la bobine de précession incidente et  $\Delta IP_f = 5.012$  A pour la bobine de sortie, correspondant à une précession de  $2\pi$  de la polarisation.

À ce stade, il est important de noter qu'il peut exister un léger décalage du zéro des oscillations. Dans le cas de la figure C.8, ce décalage équivaut à 3.85 mA sur  $IP_i$  et 1.36 mA sur  $IP_f$ . Ces valeurs peuvent sembler faibles mais sont malgré tout bien supérieures à la précision des alimentations KEPCO utilisées (précision  $< 1$  mA). En outre, ces décalages sont très dépendants des conditions de calibration, en particulier du réglage des nutateurs, et comme nous le verrons par la suite, peuvent même être fonction de l'angle de diffusion  $A4$ . En pratique, nous avons pu observer des valeurs "fluctuantes" de ce décalage sur  $IP_i$  pouvant atteindre 8 mA, sans vraiment d'explication claire quant à leur origine (un problème de calibration des alimentations étant totalement exclu). Le plus souvent, la correction du décalage sur  $IP_i$  par l'introduction d'un zéro  $\delta IP_i$  corrige aussi le décalage sur  $IP_f$  (ce qui n'est pas le cas pour la calibration correspondant à la figure C.8), ce qui tendrait à penser que la polarisation incidente arrive déjà inclinée vers le monochromateur d'un angle typiquement de l'ordre de  $1^\circ$  dans la zone de précession d'entrée.

## Intégrales de champ en fonction de l'angle $A4$

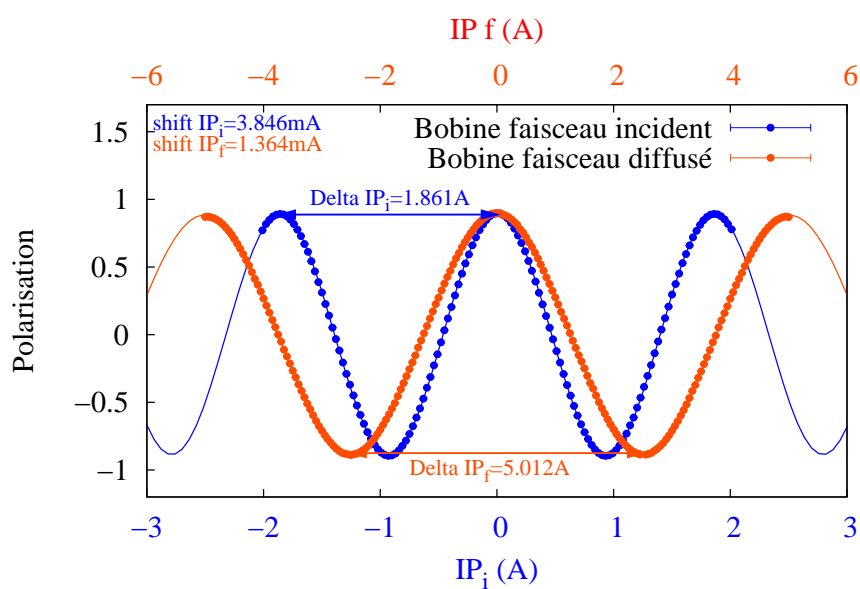
Nous avons déterminé les intégrales de champ dans le faisceau direct ( $A4 \simeq 0$ ), et nous devons maintenant étudier comment elles se comportent en fonction de l'angle de diffusion  $A4$ .

Pour pouvoir étudier l'évolution des oscillations de polarisation en fonction de l'angle de diffusion  $A4$ , nous devons bien évidemment introduire un échantillon et analyser la polarisation associée à une série de pic de Bragg "nucléaires". Étant donné que la calibration du dispositif CRYOPAD peut dépendre fortement de l'échantillon choisi, et en particulier de sa géométrie, il est conseillé d'établir la variation de l'intégrale de champ de la bobine de sortie en fonction de  $A4$  sur l'échantillon à étudier de façon précise et dans la gamme des angles de diffusion qui seront ensuite utilisés.

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, nous présentons maintenant les résultats obtenus lors de la calibration de CRYOPAD pour l'analyse de la structure magnétique du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  dont les résultats seront



Intégrales de champ mesurées pour CRYOPAD dans le faisceau direct



**FIG. C.8:** Détermination de la période des oscillations pour les bobines de précession incidente et sortante.

présentés au chapitre D. Bien entendu la calibration des intégrales de champ faite pour l'analyse du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (dont les résultats seront présentés au chapitre E) est à priori légèrement différente.

La première chose dont nous devons être sûr est l'orientation du cristal dans l'enceinte de CRYOPAD. En effet, à l'heure actuelle, il n'existe pas de dispositif permettant d'orienter le cristal de façon parfaite car il n'est pas possible d'incliner le plan de référence de CRYOPAD. Par conséquent, avant toute calibration de l'appareil, il faut s'assurer que les axes de référence de l'échantillon sont connus et orientés à mieux que  $0.2^\circ$  car toute désorientation de ces axes va nécessairement faire apparaître des aberrations sur les termes transverses. En ce qui concerne l'exemple que nous allons présenter ici, le composé de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  a été pré-orienté sur le diffractomètre CRG-CEA D23 à mieux que  $0.1^\circ$

Dans ces conditions, il est possible d'étudier les intégrales de champs en fonction de l'angle de diffusion  $A4$  pour différentes raies accessibles sur cet échantillon. Le tableau C.1 présente les résultats obtenus pour toute une série de raies associées à l'échantillon de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Pour être rigoureux, nous avons étudié à la fois l'intégrale de champ de la bobine de précession incidente et l'intégrale de champ de la bobine de sortie.

Tout d'abord, à la lumière des résultats présentés dans le tableau C.1, nous pouvons conclure que la période des oscillations de la bobine incidente est indépendante de l'angle de diffusion  $A4$  et nous trouvons  $\overline{\Delta IP_i} = 1.818 \pm 0.004$  A, ce résultat attendu est réjouissant à constater. D'autre part, le décalage des oscillations pour la bobine de précession incidente ( $\delta IP_i$ ) est lui aussi très constant et vaut en moyenne  $\overline{\delta IP_i} = 4.86 \pm 1$  mA. Il correspond à une rotation de l'ordre de  $-1^\circ$  dans le plan  $(\mathbf{k}_i, \mathbf{z})$  dont l'origine est mal comprise.

Concernant maintenant la période des oscillations de la bobine de précession sortante, nous voyons cette fois-ci clairement que cette période dépend fortement de l'angle de diffusion  $A4$ . Plus quantitativement, la figure C.9 illustre les variations de  $\Delta IP_f$  en fonction des angles  $A4$  obtenus.

Comme nous pouvons le vérifier, l'intégrale de champ sur  $IP_f$  varie de l'ordre de  $\pm 1.5\%$  dans la gamme des valeurs de  $A4$  accessibles. Cette amplitude de variation est plus d'un ordre de grandeur supérieur à la précision requise sur les intégrales de champ, et nécessite donc d'être corrigée lors de la procédure de mesure. Pour modéliser ces variations, nous avons utilisé une courbe empirique de la forme :

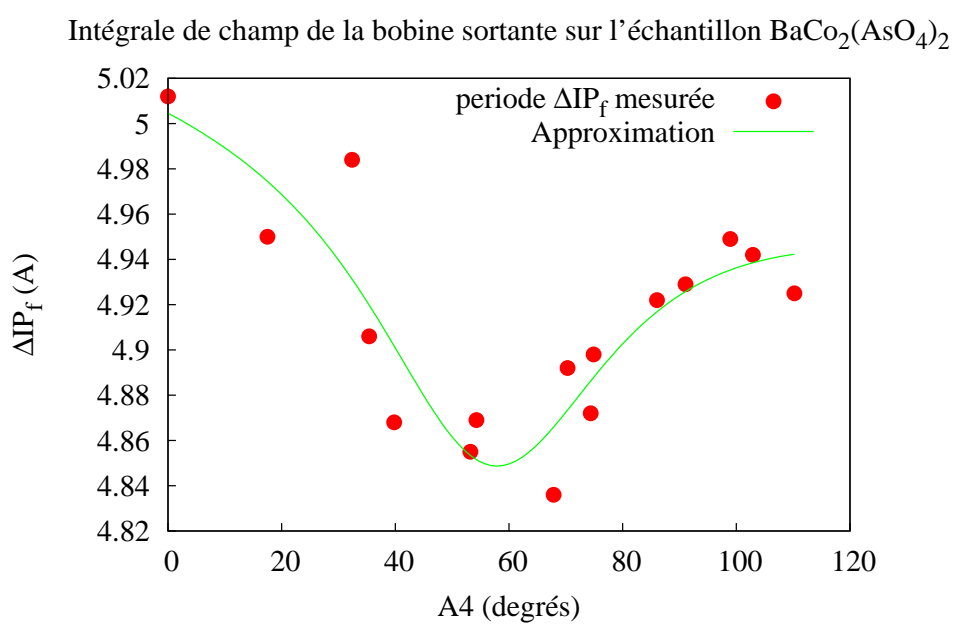
$$f(x) = d + e \cdot A4 - \frac{a}{(1 + (\frac{A4 - b}{c})^2)}$$

où  $a, b, c, d$  et  $e$  sont des paramètres ajustables.

Bien entendu cette courbe est arbitraire mais permet d'avoir une bonne approximation des variations de périodicité de l'intégrale de champ de la bobine de précession sortante, en fonction de l'angle  $A4$ . Une fois estimés les différents paramètres de cette approximation, nous avons utilisé cette fonction pour corriger l'intégrale de champ en fonction de l'angle de diffusion. L'erreur statistique ainsi obtenue après correction sur cette intégrale de champ est de l'ordre de  $4\%$  correspondant à une imprécision sur l'orientation de la polarisation de l'ordre de  $0.3-0.4^\circ$ .

Sans explication quantitative, nous pouvons constater que l'allure de la courbe  $\Delta IP_f(A4)$  reflète la courbe de résolution et doit quelque part être reliée aux divergences des faisceaux incidents et diffusés.

Enfin, en ce qui concerne le décalage  $\delta IP_f(A4)$ , il semble lui aussi suivre une courbe mal comprise et difficilement modélisable. Dans la gamme de valeur de  $A4$  accessible, nous observons  $\delta IP_f$  fluctuant entre  $\pm 7$  mA, ce qui correspond à une erreur angulaire maximum de l'ordre de  $\pm 0.5^\circ$  compatible avec la précision attendue du dispositif.



**FIG. C.9:** Variation de la période des oscillations de la bobine de précession sortante en fonction de l'angle de diffusion  $A4$ .

Raie	angle $A_4$ (°)	$\Delta IP_i$ (Å)	$\delta IP_i$ (mA)	$\Delta IP_f$ (Å)	$\delta IP_f$ (mA)
(0, 0, 3)	17.49	1.822	5.3	4.950	0.0
(1, 0, 1)	32.40	1.820	5.8	4.984	2.7
(0, 0, 6)	35.40	1.826	3.9	4.906	1.9
(1, 0, 4)	39.80	1.810	5.6	4.868	4.4
(1, 0, 7)	53.21	1.810	5.5	4.855	3.7
(0, 0, 9)	54.26	1.821	4.0	4.869	5.3
(2, 0, 2)	67.85			4.836	-6.0
(1, 0, 10)	70.31	1.817	3.3	4.892	6.9
(2, 0, 5)	74.38			4.872	7.7
(0, 0, 12)	74.90	1.822	6.0	4.898	-2.7
(2, 0, 8)	86.04			4.922	-1.7
(1, 0, 13)	91.06			4.929	0.0
(0, 0, 15)	98.94	1.822	3.6	4.949	0.7
(2, 0, 11)	102.93			4.942	-1.9
(3, 0, 0)	110.22	1.807	5.6	4.925	0.0

**TAB. C.1:** Tableau présentant les différentes périodes d'oscillation ( $\Delta IP_i$  et  $\Delta IP_f$ ) ainsi que les décalages en courant ( $\delta IP_i$  et  $\delta IP_f$ ) pour les deux bobines de précession en fonction de l'angle de diffusion  $A_4$  pour l'échantillon de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ .

Pour finir, ajoutons que lors de la phase de calibration, il est important de vérifier que les termes longitudinaux sont non dépolarisés (par exemple à cause de la  $\lambda/2$ ) et rejeter un pic de Bragg présentant une dépolarisation pour éviter une mauvaise calibration. Par ailleurs, il est conseillé d'avoir un échantillon de taille réduite par rapport à la taille du faisceau de neutrons pour éviter toute aberration due à l'inhomogénéité du faisceau de neutrons, à la divergence du faisceau et aux effets de précession de l'échantillon dans le faisceau. D'autre part, pour les mêmes raisons, l'utilisation d'un montage multi-cristaux n'est pas recommandée car chaque cristal diffusera une partie différente du faisceau. C'est pour cette raison que nous avons observé pour l'échantillon  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  des différences notables entre l'analyse sphérique sur des réflexions de Bragg élastiques et sur des contributions inélastiques.

## C.3 Les performances du dispositif

### C.3.1 Performances et précision instrumentale

Après l'étape de calibration des nutateurs et après la détermination des intégrales de champ pour les deux bobines de précession, il est important de mesurer la matrice de polarisation complète sur un certain nombre de raies nucléaires de références associées à l'échantillon étudié par la suite. En effet, la mesure des éléments de la matrice de polarisation pour une raie nucléaire permet d'estimer l'ordre de grandeur de la précision instrumentale obtenue lors de la phase de calibration. Par exemple, nous verrons dans ce qui suit qu'une erreur sur la calibration des nutateurs a pour conséquence l'apparition d'une petite contribution dans les éléments de matrice transverse  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$ .

Bien qu'il soit important de mesurer et d'analyser plusieurs raies nucléaires, nous allons détailler ici à titre d'exemple la précision obtenue avec CRYOPAD en analysant une unique raie nucléaire mesurée lors de l'étude de l'échantillon  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  (c.f chapitre D).

(a) Polarisation incidente positive				(b) Polarisation incidente négative			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	0.923 (0.002)	0.022 (0.004)	0.008 (0.004)	$\bar{x}$	-0.921 (0.002)	0.006 (0.004)	0.003 (0.004)
$y$	0.043 (0.004)	0.926 (0.002)	0.024 (0.004)	$\bar{y}$	-0.013 (0.004)	-0.924 (0.002)	-0.016 (0.004)
$z$	0.000 (0.004)	-0.011 (0.004)	0.929 (0.001)	$\bar{z}$	0.003 (0.004)	0.030 (0.004)	-0.925 (0.002)

(c) Partie symétrique				(d) Partie antisymétrique			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	0.001 (0.001)	0.014 (0.003)	0.005 (0.003)	$x$	0.922 (0.001)	0.008 (0.003)	0.002 (0.003)
$y$	0.015 (0.003)	0.001 (0.001)	0.004 (0.003)	$y$	0.028 (0.003)	0.925 (0.001)	0.020 (0.003)
$z$	0.002 (0.003)	0.010 (0.003)	0.002 (0.001)	$z$	-0.001 (0.003)	-0.021 (0.003)	0.927 (0.001)

**TAB. C.2:** Valeurs brutes, partie symétrique et partie antisymétrique de la matrice de polarisation pour la raie nucléaire (009) mesurée sur l'échantillon BaCo<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Nous avons choisi de présenter la raie nucléaire (009) qui est l'une des raies les plus intenses. Précisons que la raie (300) est analysée en détail au chapitre D et que les autres raies nucléaires mesurées sont données en annexe II.

Le tableau C.2 présente d'une part les résultats bruts de la matrice de polarisation pour une polarisation incidente positive puis négative et d'autre part, les parties symétriques et antisymétriques. Les éléments des matrices symétrique et antisymétriques sont obtenus à partir des relations suivantes :

$$P_{\alpha\beta}^{sym} = \frac{P_{\alpha\beta}^{P_0} + P_{\alpha\beta}^{-P_0}}{2}$$

$$P_{\alpha\beta}^{anti-sym} = \frac{P_{\alpha\beta}^{P_0} - P_{\alpha\beta}^{-P_0}}{2}$$

La première vérification à faire à partir des résultats bruts présentés dans le tableau C.2 est de s'assurer que la raie mesurée est bien purement nucléaire. Pour s'en assurer, il suffit de vérifier que les termes longitudinaux sont tous égaux avec une faible dispersion. Dans le cas de la raie (009), nous trouvons que tous les termes longitudinaux ont la valeur  $0.925 \pm 0.004$ , ce qui donne un bon ordre de grandeur de l'état de polarisation  $P_0$  du faisceau incident et prouve l'origine nucléaire de cette raie.

Nous venons de vérifier que la raie que nous étudions est bien une raie purement nucléaire. Cependant, l'analyse immédiate des termes transverses de la matrice de polarisation obtenue montre l'existence d'éléments transverses non nuls dont le plus significatif est l'élément  $P_{yx} = 0.043 \pm 0.04$  obtenu avec la polarisation incidente positive. Ce résultat est a priori étonnant car une raie parfaitement nucléaire ne doit pas présenter d'éléments de matrice transverses non nuls. Ces valeurs mesurées sont liées aux différents défauts du dispositifs CRYOPAD, qu'ils soient liés à la calibration, à la présence de champs magnétiques parasites ou aux imperfections du dispositif.

Les termes transverses que nous venons de discuter peuvent être relativement importants. En effet, le terme transverse  $P_{yx}$  mesuré de l'ordre de 4% représente une erreur de positionnement de la polarisation de l'ordre de 2.5°, ce qui est loin de la précision attendue avec ce dispositif. Cependant, les différentes grandeurs physiques (contribution nucléaire, contributions magnétiques, termes d'interférences et terme chiral) que nous avons

(a) Polarisation incidente positive				(b) Polarisation incidente négative			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	0.934 (0.001)	0.035 (0.004)	0.002 (0.004)	$\bar{x}$	-0.931 (0.001)	-0.010 (0.004)	0.009 (0.004)
$y$	-0.009 (0.004)	0.929 (0.002)	0.018 (0.004)	$\bar{y}$	-0.025 (0.004)	-0.932 (0.001)	-0.006 (0.004)
$z$	-0.006 (0.004)	-0.011 (0.004)	0.933 (0.001)	$\bar{z}$	-0.022 (0.004)	0.031 (0.004)	-0.932 (0.001)

(c) Partie symétrique				(d) Partie antisymétrique			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	0.002 (0.001)	0.013 (0.003)	0.005 (0.003)	$x$	0.932 (0.001)	0.023 (0.003)	-0.004 (0.003)
$y$	-0.017 (0.003)	-0.001 (0.001)	0.006 (0.003)	$y$	0.008 (0.003)	0.930 (0.001)	0.012 (0.003)
$z$	-0.014 (0.003)	0.010 (0.003)	0.000 (0.001)	$z$	0.008 (0.003)	-0.021 (0.003)	0.933 (0.001)

**TAB. C.3:** Valeurs brutes, partie symétrique et partie antisymétrique de la matrice de polarisation pour la raie nucléaire 009 mesurée sur l'échantillon BaCo<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

introduits au chapitre B sont déterminés de façon très générale à partir des termes des matrices symétriques et anti-symétriques. En effet, d'après le tableau B.4 (page 43 du chapitre B), certaines de ces grandeurs physiques sont dépendantes de la polarisation incidente  $P_0$  et d'autres sont indépendantes de la polarisation incidente. Celles qui sont indépendante de  $P_0$  vont alors s'exprimer dans la partie symétrique et celles qui sont dépendante de  $P_0$  s'exprimeront dans la partie anti-symétrique. Ainsi, l'erreur instrumentale associée à chaque grandeur physique doit être déterminée à partir des résultats obtenus sur les matrices symétriques et anti-symétriques et non pas sur les matrices brutes.

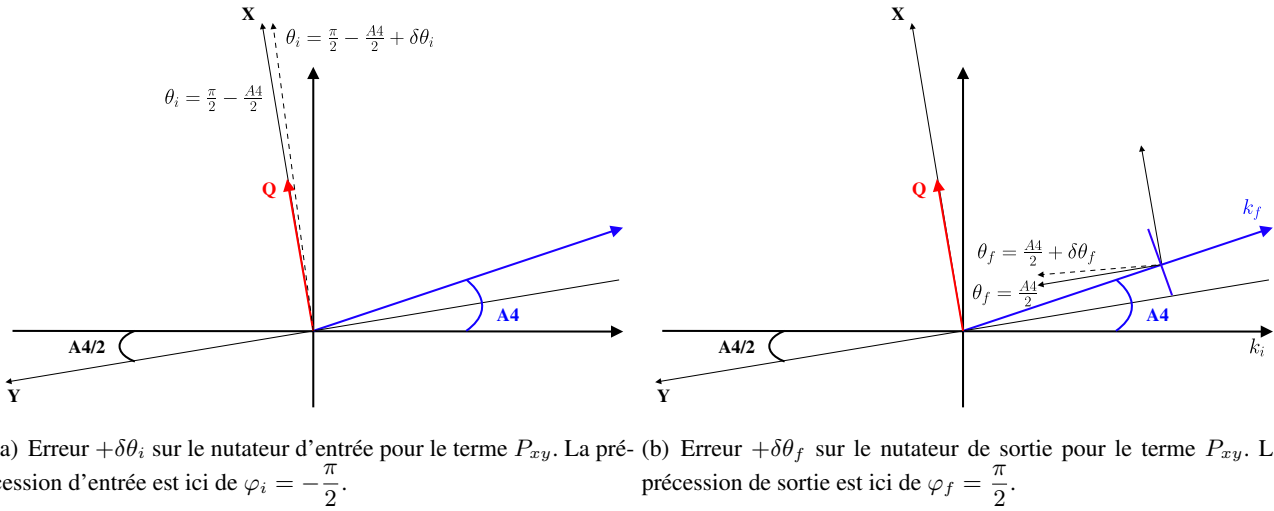
Dans le cas des grandeurs  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$  qui apparaissent de façon indépendantes de  $P_0$ , nous pouvons estimer l'erreur instrumentale en étudiant la matrice symétrique. Dans l'ordre, l'erreur instrumentale sur  $M_{ch}$ ,  $R_y$  et  $R_z$  est donnée par les résidus de la première, seconde et troisième colonne de la matrice de polarisation symétrique Tab. C.2-c. Ce qui donne respectivement environ 5‰, 7‰ et 4‰. Ainsi, l'erreur instrumental du dispositif CRYOPAD pour la mesure de ces trois grandeurs physiques est tout à fait de l'ordre de grandeur de ce qui était attendu.

L'analyse des termes transverses de la matrice antisymétrique Tab. C.2-d montre qu'en valeur absolue, le terme le plus grand est de l'ordre de 2.8%. Cette fois-ci, ce sont les grandeurs physiques  $I_y$ ,  $I_z$  et  $M_{yz}$  que nous pouvons extraire. Plus précisément, l'erreur instrumentale sur  $I_y$  est donnée par la moyenne des résidus sur  $P_{xz}$  et  $P_{zx}$  qui est dans notre cas égale à 1‰. Pour le terme  $I_z$ , nous moyennons sur les termes  $P_{xz}$  et  $P_{zx}$  (d'après le tableau B.4 page 43), ce qui donne environ 1.8%. Enfin, pour le terme  $M_{yz}$ , nous calculons la moyenne des termes  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  qui est dans notre cas nulle. Ainsi, excepté pour le terme  $I_z$ , la précision instrumentale de CRYOPAD est très bonne pour la raie nucléaire en question. Par contre, il faudra évidemment tenir compte de la forte imprécision sur la mesure du terme  $I_z$  lorsque nous analyserons les données concernant les satellites magnétiques.

Pour finir, le tableau C.3 donne les résultats mesurés sur la raie (009) qui est la "Fiedel" de la raie (009) correspondant à une rotation de 180° de l'échantillon. A priori, le signal physique doit être antisymétrique par rapport à cette rotation de 180° :

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = -P_{\alpha\beta}(-\mathbf{Q})$$

par conséquent, la mesure des matrices pour ces deux raies et l'étude de leur partie antisymétrique doit permettre d'éliminer un certain nombre de termes parasites, qu'ils soient dépendant ou indépendant de  $P_0$ . L'utilisa-



**FIG. C.10:** Représentation de la projection des angles nutateurs dans le plan de diffusion en fonction des angles de précession pour le terme  $P_{xy}$ .

tion de cette méthode a été appliquée au chapitre D pour déterminer très précisément le terme  $P_{yz}$  afin de pouvoir évaluer avec une bonne précision les paramètres d'ajustement de la structure magnétique du composé D.

### C.3.2 Défauts de calibration

Nous savons maintenant que la précision instrumentale brute sur chacun des éléments de matrice non diagonaux peut varier sensiblement jusqu'à atteindre environ 4%. Nous avons vu aussi qu'en général, ce sont les éléments  $P_{xy}$  ou  $P_{yx}$  qui sont entachés d'une erreur instrumentale la plus importante. Nous allons maintenant détailler l'influence d'une erreur de positionnement des nutateurs ou une erreur dans la détermination des intégrales de champ sur tous les termes transverses de la matrice de polarisation.

Pour commencer, étudions l'influence d'une erreur de positionnement sur les nutateurs. Nous allons voir avec le raisonnement qui suit que ce sont justement les éléments de matrice  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$  qui sont le plus sensibles aux défauts nutateurs  $\delta\theta_i$  en entrée et  $\delta\theta_f$  en sortie.

Commençons par décrire le cas du terme  $P_{xy}$  grâce à l'illustration présentée sur la figure C.10. Pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  donné auquel correspond un angle  $A4$ , pour aligner la polarisation incidente dans le plan de diffusion parallèlement au vecteur  $\mathbf{Q}$  (c'est-à-dire selon la direction  $\mathbf{X}$ ), nous devons imposer un angle nutateur  $\theta_i = \frac{\pi}{2} - \frac{A4}{2}$  ainsi qu'un angle de précession  $\varphi_i = -\frac{\pi}{2}$ . Supposons le nutateur de sortie sans aucun défaut et le nutateur d'entrée avec un défaut de positionnement  $+\delta\theta_i$  alors dans ce cas, comme illustré sur la figure C.10-a, la polarisation incidente est positionnée avec un défaut égal à  $+\delta\theta_i$  et sa projection sur l'axe  $\mathbf{Y}$  servant à l'analyse donne une contribution  $-\delta\theta_i$ .

Supposons maintenant que le nutateur d'entrée est parfait, la polarisation incidente est donc rigoureusement orientée selon l'axe  $\mathbf{X}$ , et supposons que le nutateur de sortie présente un défaut  $+\delta\theta_f$ . Pour analyser la polarisation selon l'axe  $\mathbf{Y}$ , nous devons positionner le nutateur de sortie avec  $\theta_f = \frac{A4}{2}$  et l'angle de précession  $\varphi_f = \frac{\pi}{2}$ . Contrairement au cas précédent, la projection de défaut d'orientation  $+\delta\theta_f$  sur l'axe d'analyse  $\mathbf{Y}$  est de signe

positif. Ainsi, lorsque chacun des deux nutateurs possède un défaut d'alignement alors le terme  $P_{xy}$  présente le résidu suivant :

$$\delta P_{xy} \simeq -\delta\theta_i + \delta\theta_f$$

Dans ce cas, les défauts d'alignement des nutateurs d'entrée et de sortie se retranchent. Cependant, nous allons voir que ce n'est pas toujours le cas, notamment pour le terme  $P_{yx}$ .

La figure C.11 illustre le cas de l'élément de matrice  $P_{yx}$ . Cette fois-ci, la polarisation incidente est aligné selon la direction **Y** ce qui impose pour l'entrée  $\theta_i = -\frac{A4}{2}$  et  $\varphi_i = -\frac{\pi}{2}$  et pour la sortie  $\theta_f = \frac{\pi}{2} - \frac{A4}{2}$  et  $\varphi_f = -\frac{\pi}{2}$ . Supposons tout d'abord un défaut d'alignement  $\delta\theta_i$  sur le nutateur d'entrée et aucun défaut sur le nutateur de sortie, dans ce cas le résidu de la projection de la polarisation incidente sur l'axe **X** est positif. Si c'est le nutateur de sortie qui présente un défaut  $\delta\theta_f$ , la projection est aussi positive. Ainsi, pour l'élément de matrice  $P_{yx}$ , le résidu lié aux défauts d'alignement des deux nutateurs est au premier ordre donné par :

$$\delta P_{yx} \simeq \delta\theta_i + \delta\theta_f$$

Cette fois-ci, les deux aberrations s'ajoutent,  $\delta\theta_i$  et  $\delta\theta_f$  sont déterminés à partir es deux relations :

$$\delta\theta_i = \frac{P_{xy} + P_{yx}}{2}$$

et

$$\delta\theta_f = \frac{P_{yx} - P_{xy}}{2}$$

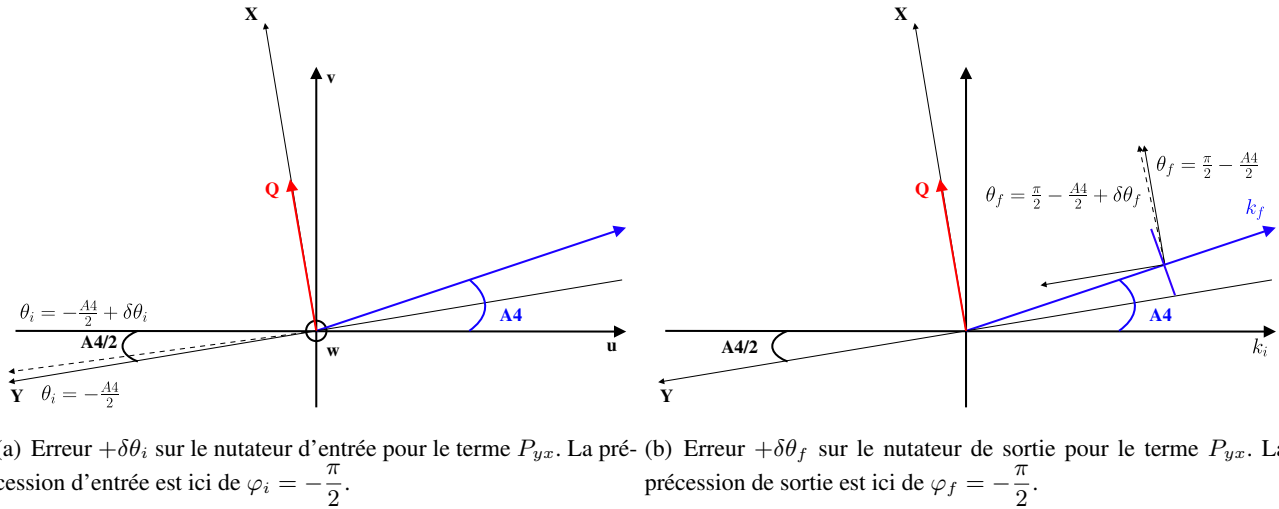
Pour les autres éléments de matrice comprenant au moins une direction selon l'axe vertical **Z**, le type de raisonnement est le même et il n'est pas difficile de montrer le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \delta P_{zx} &\simeq \delta\theta_i \sin \theta_f \simeq \delta\theta_i \sin \left( \frac{\pi}{2} - \frac{A4}{2} + \delta\theta_f \right) \\ \delta P_{zy} &\simeq -\delta\theta_i \sin \theta_f \simeq -\delta\theta_i \sin \left( \frac{A4}{2} + \delta\theta_f \right) \\ \delta P_{xz} &\simeq \delta\theta_f \sin \theta_i \simeq \delta\theta_f \sin \left( \frac{\pi}{2} - \frac{A4}{2} + \delta\theta_i \right) \\ \delta P_{yz} &\simeq -\delta\theta_f \sin \theta_i \simeq -\delta\theta_f \sin \left( -\frac{A4}{2} + \delta\theta_i \right) \end{aligned}$$

Pour un angle  $A4$  petit,  $\delta P_{zx} \simeq \theta_i$  et  $\delta P_{xz} \simeq \theta_f$  alors que  $\delta P_{zy} \simeq 0$  et  $\delta P_{yz} \simeq 0$ . Pour  $A4 \simeq \frac{\pi}{2}$ , c'est l'inverse.

Pour terminer, nous allons maintenant étudier l'effet d'un défaut  $\delta\varphi$  des angles de précession sur les termes transverses de la matrice de polarisation. Prenons tout d'abord le cas du terme  $P_{xy}$  en supposant cette fois-ci les





**FIG. C.11:** Représentation de la projection des angles nutateurs dans le plan de diffusion en fonction des angles de précession pour le terme  $P_{yx}$ .

deux nutateurs parfaits. Dans le repère  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$  de la figure C.11-a, la polarisation incidente qui devrait être orientée selon l'axe  $\mathbf{X}$  a en réalité les coordonnées suivantes (avec  $\varphi_i \simeq -\frac{\pi}{2} + \delta\varphi_i$  :

$$\frac{\mathbf{P}_0}{P_0} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \theta_i \\ \cos \theta_i \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \varphi_i & 0 & \sin \varphi_i \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_i & 0 & \cos \varphi_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \varphi_i \cos \theta_i \simeq (-1 + \delta\varphi_i^2) \cos \theta_i \\ \sin \theta_i \\ \cos \varphi_i \cos \theta_i \simeq \delta\varphi_i \cos \theta_i \end{pmatrix}$$

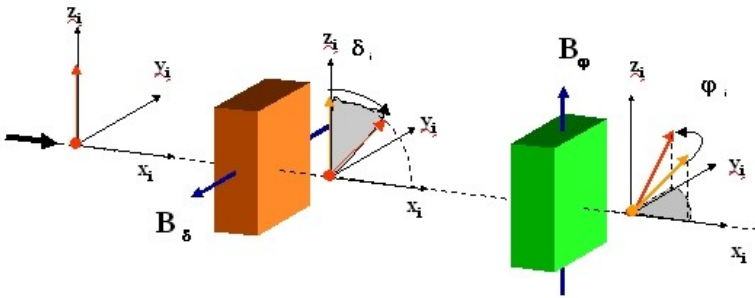
Ce dernier jeu d'équations montre que les composantes dans le plan de la polarisation incidente sont affectées à l'ordre deux par le défaut sur la précession d'entrée. Ce raisonnement peut être repris pour la polarisation de sortie ainsi que pour la détermination du terme  $P_{yx}$  et montre que les défauts d'intégrales de champ à l'entrée comme à la sortie sont d'ordre deux dans l'expression des éléments de matrice  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$ . Par contre, en suivant le même raisonnement, les défauts d'intégrales de champ apparaissent au premier ordre dans les éléments de matrice  $P_{zx}$ ,  $P_{zy}$ ,  $P_{xz}$  et  $P_{yz}$ .

En conclusion, nous pouvons retenir les règles suivantes :

- ♦ Les défauts d'alignement des nutateurs ont un effet au premier ordre principalement sur les éléments de matrice  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$  (en s'ajoutant ou se retranchant).
- ♦ Les défauts d'intégrales de champ des bobines de précessions ont une influence au premier ordre uniquement sur les éléments de matrice  $P_{zx}$ ,  $P_{zy}$ ,  $P_{xz}$  et  $P_{yz}$ .

### C.3.3 Comparaison avec MuPAD

Assez récemment, un nouveau dispositif permettant l'analyse de polarisation longitudinale a vu le jour. Ce nouveau dispositif appelé MuPAD ( $\mu$ -métal Polarisation Analysis Device) est un dispositif non cryogénique construit principalement à base d'écrantage en  $\mu$ -métal [Janoschek 02]. La zone échantillon en champ nul est écrantée uniquement grâce à un système de deux épaisseurs de  $\mu$ -métal. Le champ résiduel ( $< 1$  mG) est suffisamment petit pour maintenir le guidage de la polarisation avant et après la diffusion sur l'échantillon. L'orientation de la polarisation



**FIG. C.12:** Principe des bobines de précession pour MuPAD.



**FIG. C.13:** Premier prototype MuPAD installé sur IN22.

est réalisée par plusieurs bobines de précession découplées, fournissant des champs magnétiques perpendiculaires à  $k_i$  et  $k_f$ . Les deux principaux avantages de ce nouveau dispositif sont un coût réduit et une plus grande facilité d'utilisation compte tenu du fait qu'il n'y a aucun système cryogénique dans le dispositif. La figure C.12 présente le principe des bobines de précession et la photo C.13 montre le premier prototype installé sur l'instrument CRG-CEA IN22.

En juin 2004, le premier prototype de ce nouveau dispositif a pu être testé sur l'instrument triple-axe CRG-CEA IN22 à l'ILL en étudiant la structure magnétique chirale du composé MnSi [B. Roessli 02]. Les premiers résultats obtenus avec MuPAD ont été présentés dans la thèse de M. Janoschek [Janoschek 04] et nous allons reprendre ici les principaux résultats pour donner quelques indications concernant la précision instrumentale de ce premier prototype. Bien entendu, la comparaison avec la dernière version de CRYOPAD n'est pas vraiment pertinente compte tenu du fait que le dispositif CRYOPAD a déjà une longue histoire derrière lui.

La précision du dispositif MuPAD a été mesurée sur les réflexions de Bragg [200], [111] et [011] du composé MnSi. Certains éléments de matrice transverses qui devraient en théorie être rigoureusement nuls pour des réflexions nucléaires présentent des valeurs maximales entre 12% et 13% qui représentent des rotations de la polarisation de l'ordre de  $8^\circ$ . Dans le cas de MuPAD, les déviations les plus importantes ont été observées sur les termes  $P_{yx}$  et  $P_{xz}$  alors que des résultats très satisfaisants ( $< 1^\circ$ ) ont été obtenus sur le terme  $P_{zy}$ . Le détail de ces premiers résultats ainsi que leur analyse est donné dans la thèse de M. Janoschek [Janoschek 04].

Ajoutons pour finir, qu'une nouvelle version de MuPAD a vu le jour et que cette nouvelle version est en phase de test pour déterminer ces performances.

## C.4 Conclusion

En conclusion, après avoir détaillé le fonctionnement du dispositif CRYOPAD permettant la mise en oeuvre de l'analyse de polarisation sphérique, nous avons présenté la méthodologie complète favorisant une bonne calibration du dispositif qui est absolument essentielle pour l'étude des contributions inélastiques. Compte tenu des différentes améliorations qui ont été apportées et de l'amélioration de la procédure de calibration, nous avons atteint un niveau de précision mieux que 0.5% sur l'ensemble des éléments de la matrice de polarisation exception faite des termes  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$  dont l'un peut être nul lorsque l'autre est maximum, et vice-versa.

## Bibliographie

- [B. Roessli 02] W.E. Fischer and Y. Endoh B. Roessli P. Böni. *Chiral fluctuations in MnSi above the curie temperature*. Phys. Rev. Lett., **88**, page 237204, 2002.
- [Blume 63] M. Blume. *Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons*. Phys. Rev., **130**, no. 5, pages 1670–1676, 1963.
- [Blume 64] M. Blume. *Polarization effects in slow neutron scattering II. Spin-orbit scattering and interference*. Phys. Rev., **133**, no. 5A, pages 1366–1369, 1964.
- [Blume 68] M. Blume. *Polarization effects in slow-neutron scattering III. Nuclear polarization*. Phys. Rev., **166**, no. 2, pages 554–561, 1968.
- [Brown 93] P.J. Brown, J.B. Forsyth & F. Tasset. Proc. R. Soc. London A, **442**, page 147, 1993.
- [Janoschek 02] M. Janoschek, M. Schulz, P. Böni, R. Gähler & S. Prokudaylo. *Mupad - proposal for 3-dimensional polarisation analysis in neutron scattering based on  $\mu$ -metal shields and conventional coils*. Poster at PNCMI, 2002. Jülich, Germany.
- [Janoschek 04] M. Janoschek. *MuPAD 3d polarisation analysis in magnetic neutron scattering*. Master's thesis, Technische Universität München, 2004.
- [Lelièvre-Berna 05] E. Lelièvre-Berna, E. Bourgeat-Lami, P. Fouilloux, B. Geffray, Y. Gibert, K. Kakourai, N. Kernavanois, B. Longuet, F. Mantegazza, M. Nakamura, S. Pujol, L.-P. Regnault, F. Tasset, M. Takeda, M. Thomas & X. Tonon. *Advances in spherical neutron polarimetry with cryopad*. Physica B, **356**, pages 131–135, 2005.
- [Maleyev 63] S.V. Maleyev, V.G. Baryakhtar & A. Suris. Sov. Phys. Solid State, **4**, page 2533, 1963.
- [Moon 69] R. M. Moon, T. Riste & W. C. Koehler. *Polarization analysis of thermal-neutron scattering*. Phys. Rev., **181**, no. 2, pages 920–931, 1969.
- [Regnault 99] L.P. Regnault, F. Tasset, J.E. Lorenzo, T. Roberts, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Polarized neutron inelastic scattering on the spin-Peierls system CuGeO<sub>3</sub> : "three-directional" versus "three-dimensional" polarization analysis*. Phys. Rev., **130**, no. 5, pages 1670–1676, 1999.
- [Regnault 03] L.P. Regnault, H.M. Rønnow, J.E. Lorenzo, R. Bellisent & F. Tasset. *Inelastic neutron polarization analysis*. Physica B, **335**, pages 19–25, 2003.
- [Regnault 04a] L.P. Regnault, B. Geffray, P. Fouilloux, B. Longuet, F. Mantegazza, F. Tasset, E. Lelièvre-Berna, S. Pujol, E. Bourgeat-Lami, N. Kernavanois, M. Thomas & Y. Gibert. *Spherical neutron polarization analysis on the three-axis spectrometer IN22*. Physica B, **350**, pages e811–e814, 2004.
- [Regnault 04b] L.P. Regnault, H.M. Rønnow, C. Boullier, J.E. Lorenzo & C. Marin. *Inelastic neutron polarization analysis in low-dimensional systems*. Physica B, **345**, pages 111–118, 2004.
- [Roberts 99] Trefor William Roberts. *Neutron Polarimetry and its application to some rare-earth systems*. PhD thesis, University of London, 1999.
- [Takeda 05] M. Takeda, M. Nakamura, K. Kakurai, F. Tasset E. Lelièvre-berna & L-P. Regnault. *CRYOPAD on the triple-axis spectrometer TAS-1 at JAERI*. Physica B, **356**, pages 136–140, 2005.
- [Tasset 88] F. Tasset, P.J. Brown & J.B. Forsyth. *Determination of the absolute magnetic moment direction in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using generalized polarization analysis*. J. Appl. Phys., **63**, page 3606, 1988.
- [Tasset 89] F. Tasset. *Zero field neutron polarimetry*. Physica B, **156 & 157**, pages 627–630, 1989.
- [Tasset 98] F. Tasset, E. Lelièvre-Berna, T.W. Roberts, E. Bourgeat-Lami, S. Pujol & M. Thomas. *Calibration of the zero-field neutron polarimeter Cryopad II*. Physica B, **241-243**, pages 177–179, 1998.

## **Deuxième partie**

# **Systèmes magnétiques de basses dimensions**



## Chapitre D

# Système de spin planaire bidimensionnel $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

### Sommaire

<b>D.1 Structure et propriétés générales</b>	<b>87</b>
D.1.1 Structure nucléaire	87
D.1.2 Propriétés macroscopiques	90
D.1.3 Propriétés microscopiques	92
<b>D.2 Résultats expérimentaux : CRYOPAD</b>	<b>95</b>
D.2.1 Configuration expérimentale	95
D.2.2 Raies nucléaires - précision expérimentale du dispositif CRYOPAD	96
D.2.3 Raies magnétiques	99
D.2.4 Composantes du vecteur interaction magnétique	105
D.2.5 Analyse des résultats expérimentaux	108
<b>D.3 Modèles magnétiques</b>	<b>110</b>
D.3.1 Structure hélicoïdale simple	110
D.3.2 Hypothèse colinéaire	117
D.3.3 Modèles probables	120
<b>D.4 Spectre inélastique - excitations magnétiques</b>	<b>128</b>
D.4.1 Rappels sur le spectre des excitations	129
D.4.2 Analyse de polarisation sphérique	132
<b>D.5 Conclusion</b>	<b>136</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>

DANS ce chapitre, nous allons présenter l'étude d'un composé magnétique bidimensionnel à anisotropie planaire appartenant à la famille des composés  $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$ , avec M un atome magnétique comme le cobalt ou le nickel et X un ion intercalaire de type phosphate, arsenic ou vanadium.

Cette famille de composé a été largement étudiée [Krumhansl 75, Korteweg 95, Zabusky 65] depuis le milieu des années 1970. De nombreuses mesures macroscopiques (chaleur spécifique, susceptibilité et aimantation) ainsi que des mesures de neutrons (détermination des structures nucléaires et magnétiques, étude du spectre inélastique) ont été réalisées par L-P. Regnault [Regnault 81, Regnault 76, Regnault 90].

En ce qui concerne ce manuscrit, nous nous sommes concentrés sur le composé à base de cobalt et d'arsenic :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  qui présente à priori un certain nombre de caractéristiques mal comprises, tant du point de vue de la structure magnétique à basse température en champ nul que du point de vue du spectre des excitations magnétiques de basse énergie.

Après avoir rappelé les précédents résultats obtenus sur ce composé, nous nous attarderons sur les mesures récentes de diffraction que nous avons faites avec le dispositif CRYOPAD et qui ont apportées de nouvelles informations en contradiction avec les résultats précédents concernant la structure magnétique. Dans un second temps, nous tenterons de préciser comment le spectre inélastique peut lui aussi être étudié grâce à l'analyse de polarisation sphérique. Précisons que la méthode décrite ici est différente de celle habituellement utilisée pour déterminer les structures magnétiques. Avec cette méthode, nous n'avons pas besoin de mesurer un grand nombre de raies magnétiques et nous n'analyserons pas l'intensité des raies mais la polarisation du faisceau diffusé. C'est pourquoi la démarche concernant la détermination de la structure magnétique est très détaillée.

atome	site	x	y	z
Ba	3a en $(0, 0, 0) + T$	0	0	0
As	6c en $\pm(0, 0, z) + T$	0	0	0.42(8)
Co	6c en $\pm(0, 0, z) + T$	0	0	0.16(7)
$O_I$	6c en $\pm(0, 0, z) + T$	0	0	35(8)
$O_{II}$	18f en $\pm(x, y, z), \pm(-y, x-y, z), \pm(y-x, -x, z) + T$	0.32(3)	32(5)	0.11(2)

**TAB. D.1:** Positions cristallographiques des différents atomes du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  à basse température (4.2K).

## D.1 Structure et propriétés générales

### D.1.1 Structure nucléaire

Le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  que nous allons décrire dans ce chapitre appartient à la famille des composés de type  $\text{BaM}_2(\text{XO}_4)_2$  avec  $M=\text{Co}, \text{Ni}$  et  $X=\text{P}, \text{As}, \text{V}$ . Cette famille de composé cristallise dans le système trigonal (ou rhomboédrique) avec le groupe d'espace centrosymétrique  $R\bar{3}$  [Eymond 69]. Pour décrire sa structure, nous utiliserons la maille triple hexagonale dont les formules de transformation permettant de passer du système rhomboédrique au système hexagonal sont données dans la thèse de L-P. Regnault [Regnault 81].

A partir des mesures faites sur les diffractomètres CRG-CEA D15 et D23, nous avons pu affiner la structure nucléaire de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Les paramètres de maille sont déterminés à partir des positions des pics de Bragg nucléaires mesurés par diffraction des neutrons. Ensuite, les positions atomiques sont déterminées par affinement des intensités des pics de Bragg nucléaires.

En ce qui concerne le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , les paramètres de maille à 300 K (respectivement 4.2K) sont donnés ci-dessous, et sont en parfait accord avec les données antérieures [Regnault 81] :

- ♦  $a = 5.003$  (4.997)
- ♦  $b = 5.003$  (4.997)
- ♦  $c = 23.47$  (23.25)

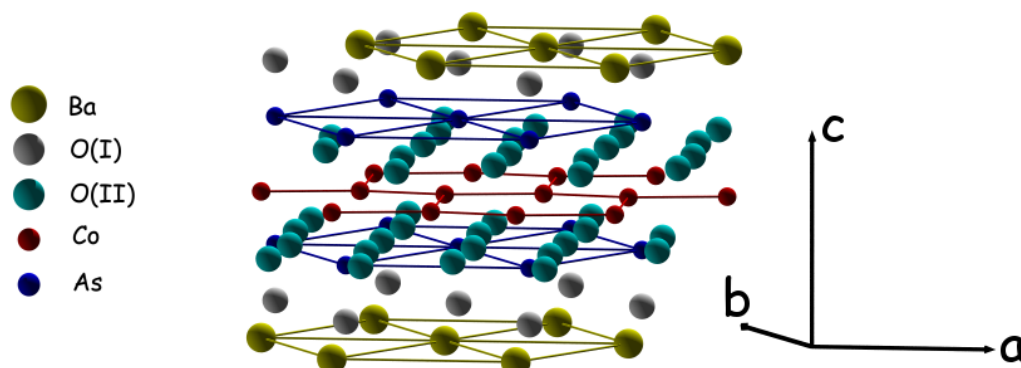
Les positions atomiques sont données dans le tableau D.1, les translations rhomboédriques associées sont les suivantes :  $(0, 0, 0)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/3)$  et  $(1/3, 2/3, 2/3)$ .

A partir de ces données, il est possible de représenter une image de la structure cristallographique du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  (c.f. Fig. D.1, Fig. D.2 et Fig. D.3).

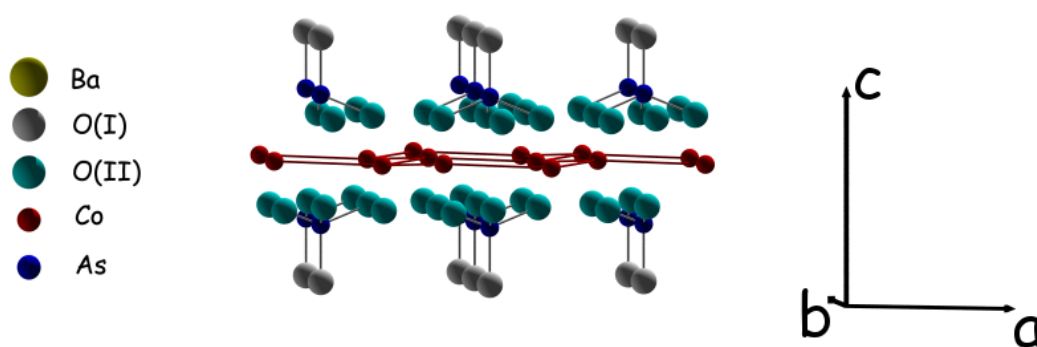
La figure D.1 présente la séquence des plans des différents atomes selon l'axe cristallographique  $c$ . Ces différents plans empilés selon l'axe  $c$  sont tels que les plans d'ions cobalt sont imbriqués entre deux plans compacts de tétraèdres  $\text{AsO}_4$ . La figure D.2 représente uniquement un plan de cobalt entouré de ses deux plans de tétraèdre  $\text{AsO}_4$ . Ces tétraèdres sont tous isolés les uns des autres et n'ont alors aucun atome d'oxygène en commun. Les sommets des tétraèdres des plans successifs sont orientés une fois selon  $c$  et une fois selon  $-c$ , et chaque plan de tétraèdre est tourné de  $\frac{\pi}{3}$  par rapport à l'autre plan. Entre ces plans de cobalt et de tétraèdres  $\text{AsO}_4$  se trouvent les plans de baryum. Ajoutons pour finir que chaque plan à la côte  $z$  est mono-atomique.

La structure du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  se décrit à partir de **deux réseaux de Bravais hexagonaux** générés à partir des positions  $(0, 0, z)$  et  $(0, 0, -z)$ . Compte tenu des trois translations de réseau associées au groupe

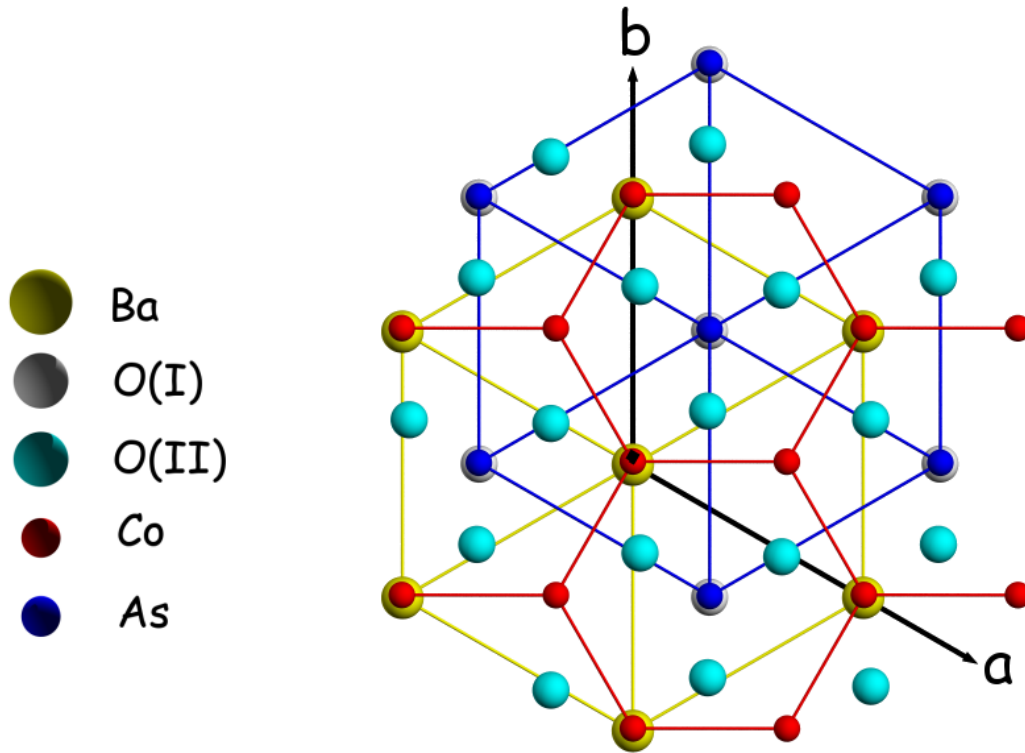




**FIG. D.1:** Structure cristallographique de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Succession des différentes couches selon l'axe  $c$  :  $Ba$ ,  $O1$ ,  $As$ ,  $O2$ ,  $Co$ ,  $O2$ ,  $As$ ,  $O1$ ,  $Ba$ . Le réseau d'ions cobalt est imbriqué entre deux plans compacts de tétraèdres  $\text{AsO}_4$ .



**FIG. D.2:** Le réseau en nid d'abeille d'ion  $\text{Co}^{2+}$  est imbriqué entre deux couches de type  $\text{AsO}_4$  formant des tétraèdres indépendant les uns des autres, les tétraèdres pointent vers l'extérieur de la structure et sont tournés les uns par rapport aux autres de  $\frac{\pi}{3}$ .



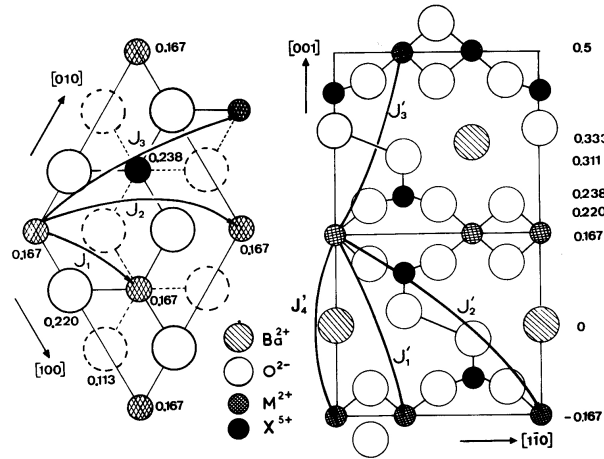
**FIG. D.3:** Projection selon l'axe  $c$  des différentes couches. En rouge le réseau en nid d'abeille des ions  $\text{Co}^{2+}$ , en bleu le réseau trigonal des ions  $\text{As}$ , chaque ion  $\text{As}$  est situé au centre d'un hexagone de cobalt. En jaune le réseau trigonal d'ion  $\text{Ba}$ . Chaque ion  $\text{Ba}$  est à l'apogée d'un ion  $\text{Co}^{2+}$

d'espace des deux réseaux de Bravais, les ions  $\text{Co}^{2+}$  magnétiques forment naturellement un réseau plan hexagonal en 'nid d'abeille' (honeycomb lattice, Fig. D.3) avec trois plans de cobalt par maille hexagonale élémentaire. La figure D.3 présente une projection des différents plans atomiques selon l'axe  $c$ . Nous voyons clairement sur cette figure le réseau en nid d'abeille (en rouge) des ions  $\text{Co}^{2+}$  ainsi que les réseaux trigonaux d'arsenic (en bleu) et de baryum (en jaune). Les ions baryum sont à l'aplomb des ions  $\text{Co}^{2+}$  alors que les ions arsenic sont situés au centre des hexagones de cobalt.

Compte tenu de la distance entre atomes de cobalt premiers voisins dans le plan  $d_{\text{intra}} = a/\sqrt{3} \sim 2.8\text{\AA}$  et de la distance entre plans de cobalt  $d_{\text{inter}} = c/3 \sim 7.8\text{\AA}$ , nous pouvons anticiper un fort caractère quasi-bidimensionnel du magnétisme mis en jeu, qui a été mis en évidence par la suite grâce aux mesures de diffusion quasi-élastiques et inélastiques des neutrons [Regnault 81]. Les mesures de susceptibilité et d'aimantation ont, d'autre part mis en évidence le très fort caractère planaire des moments magnétiques, qui se trouvent alors confinés dans les plans (a, b) [Regnault 81].

Au sein d'un plan de cobalt, les interactions d'échange entre ions métalliques peuvent se faire soit par un échange direct Co-Co soit par super-échange à travers les ponts Co-O-Co et Co-O-As-O-Co. Pour ce qui est de l'interaction entre plans, il s'agit d'un super-échange à grande distance au travers de nombreux atomes d'oxygène.

La figure D.4 présente la définition des différents couplages magnétiques intra-plans ( $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$ ) et inter-plans



**FIG. D.4:** Structure cristallographique des composés de la famille  $\text{BaM}_2(\text{xO}_4)_2$ . Projections selon les axes  $[001]$  et  $[110]$ . Représentations des différents couplages magnétiques dans le plan en nids d'abeille et entre plans.

( $J'_1$ ,  $J'_2$  et  $J'_3$ ) déterminés dans la référence [Regnault 90] et nécessaires pour comprendre la stabilité des structures magnétiques. Les interactions premiers ( $J_1 \simeq 38$  K) et second ( $J_2 \simeq 1.5$  K) voisins sont de type ferromagnétique, alors que l'interaction entre troisièmes voisins ( $J_3 \simeq -10$  K) est de type anti-ferromagnétique, conduisant naturellement à une certaine frustration du système magnétique.

### D.1.2 Propriétés macroscopiques

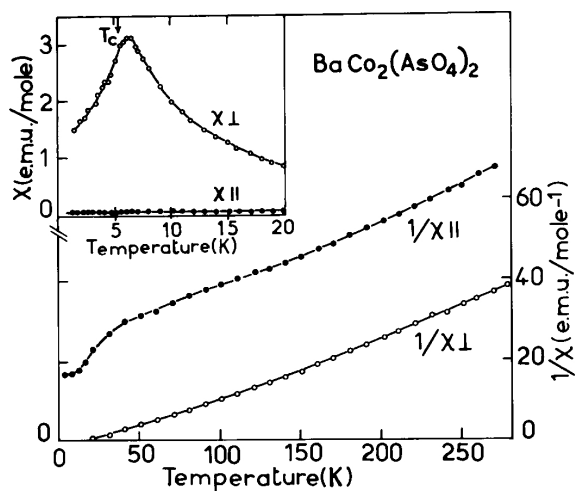
Dans ce paragraphe, nous allons revenir sur les résultats obtenus à partir des mesures macroscopiques effectuées sur le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  [Regnault 81, Regnault 76, Regnault 90] qui nous seront utiles pour la compréhension et l'interprétation des mesures de diffusion polarimétrique des neutrons.

La figure D.5 illustre la dépendance en température sur une large gamme de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , pour une orientation du champ parallèle ( $\chi_{\parallel}$ ) et perpendiculaire ( $\chi_{\perp}$ ) à l'axe  $c$ . À toutes températures, ces mesures montrent l'existence d'une très forte anisotropie planaire, ayant pour conséquence que les moments magnétiques  $\text{Co}^{2+}$  sont confinés dans les plans perpendiculaires à l'axe  $c$ , conférant au système un fort caractère  $XY$ . Dans le plan, il n'a pas été mesuré d'anisotropie.

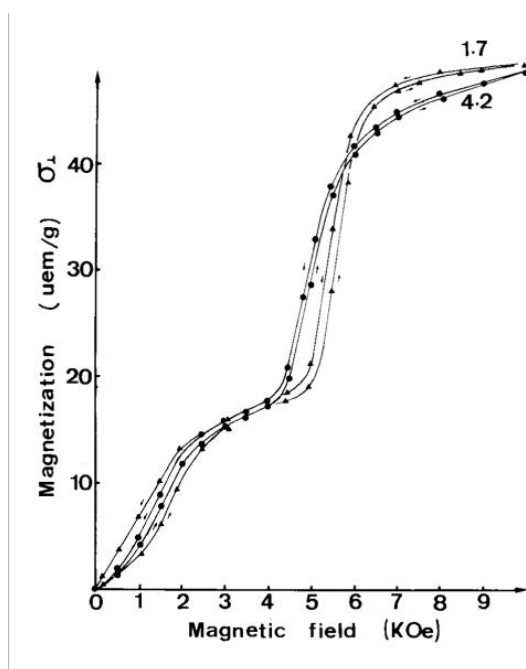
La composante  $\chi_{\perp}$  présente un maximum vers 6.5 K et un point d'inflexion vers  $T_c = 5.4$  K, caractéristique d'une transition de phase vers un ordre à grande distance. Les mesures d'aimantation présentées sur la figure D.6 confirment le fort caractère planaire des moments et mettent en évidence l'existence de deux transitions de phase du premier ordre vers  $H_{c1} \simeq 2\text{-}3\text{ kG}$  (palier d'aimantation  $1/3$ ) et  $H_{c2} \simeq 5\text{-}6\text{ kG}$  (phase paramagnétique saturée) [Regnault 76].

Les propriétés magnétiques peuvent être décrites quantitativement à partir d'un modèle de spins effectifs  $s = 1/2$  très anisotrope, décrit par l'hamiltonien suivant :

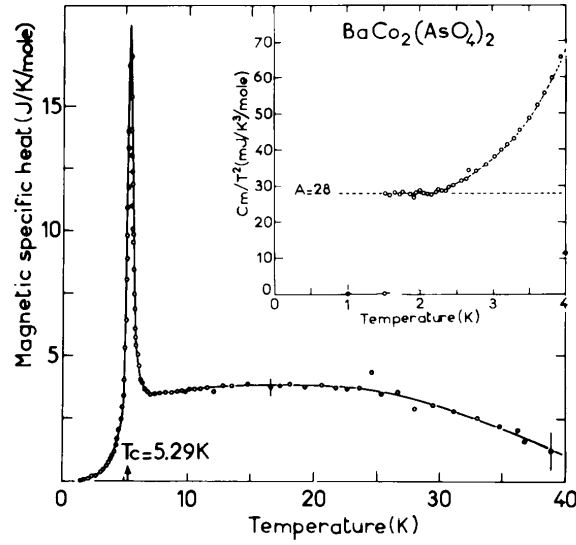
$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \left[ s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y + \alpha_z s_i^z s_j^z \right] - \sum_{i,\alpha} g_{\alpha} \mu_B s_i^{\alpha} H_{\alpha}$$



**FIG. D.5:** Dépendance en température de la susceptibilité dans le plan des hexagones notée  $\chi_{\perp}$  et perpendiculairement à ce plan (notée  $\chi_{\parallel}$ ).



**FIG. D.6:** Courbes d'aimantation isotherme en champs croissants et décroissants appliqué dans le plan de base.



**FIG. D.7:** Chaleur spécifique de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  en fonction de la température. La courbe encadrée présente la dépendance à basse température de  $\frac{C_m}{T^2}$ .

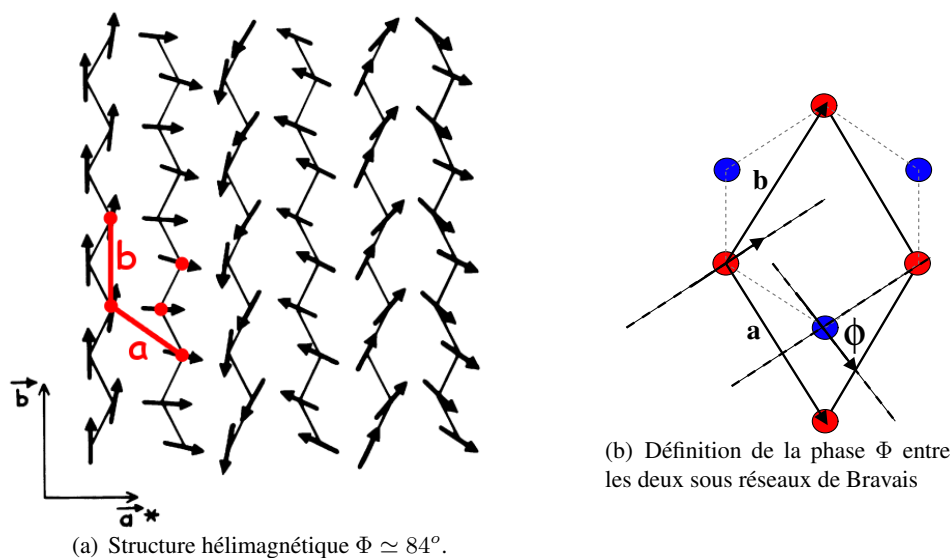
avec  $J_{ij} \simeq 30$  K (ferromagnétique),  $\alpha_z \simeq 0.37$  et les composantes du tenseur gyromagnétique suivantes :  $g_{\parallel} \simeq 2$  et  $g_{\perp} \simeq 5$ .

La dépendance en température de la chaleur spécifique magnétique est donnée sur la figure D.7. A basse température, la chaleur spécifique expérimentale présente une dépendance en  $T^2$  comme cela est attendu pour des excitations de basse énergie de type onde de spin à deux dimensions présentant une dispersion linéaire. Nous verrons par la suite que la présence supposée de ces ondes de spin à basse température est en contradiction avec le spectre inélastique mesuré aux neutrons dans ce composé. Sur la figure D.7,  $C_m(T)$  présente une très forte anomalie de type  $\lambda$  à  $T_c \simeq 5.3$  K, qui confirme l'existence d'une transition de phase magnétique vers un ordre à grande distance. Au dessus de  $T_c$ , la chaleur spécifique magnétique se caractérise par une forte contribution persistant au moins jusqu'à  $40 \text{ K} \simeq 8T_c$ , caractéristique de la présence des corrélations quasi-2D.

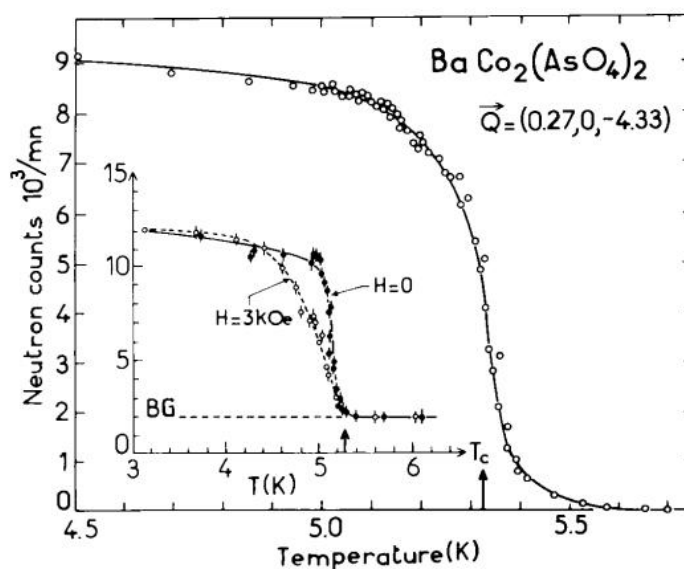
### D.1.3 Propriétés microscopiques

L'existence d'un ordre à grande distance à basse température a pu être vérifié à partir des mesures de diffraction neutronique [Regnault 76]. En dessous de  $T_c \simeq 5.35$  K, les résultats de diffraction neutronique mettent clairement en évidence l'apparition de satellites magnétiques décrit par le vecteur de propagation incommensurable  $\mathbf{k}_0 = (0.265, 0, -1.33)$  et associé pour le moment, à l'apparition d'une phase héli magnétique dont la structure magnétique est donnée à la figure D.8. Nous verrons par la suite que cette structure héli magnétique mono-domaine n'est pas consistante avec les mesures faites en analyse de polarisation sphérique avec CRYOPAD et nous allons proposer un autre modèle de structure magnétique pour ce composé.

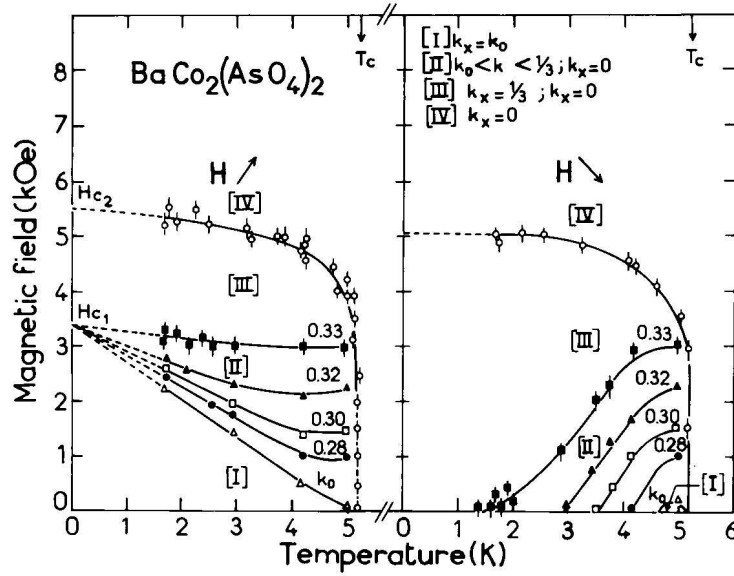
Schématiquement, la structure publiée, caractérisée par un déphasage  $\phi \simeq 84 \pm 5^\circ$  (c.f figure D.8 b) peut se décrire comme un assemblage de quasi-chaînes ferromagnétiques faiblement couplées, tournées les unes par rapport aux autres d'un angle  $2\pi k_{0x} \simeq 95^\circ$ .



**FIG. D.8:** Structure hélimagnétique de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  à basse température dans le plan (001).



**FIG. D.9:** Variation thermique de l'intensité du satellite  $(0,0,-3)^+$  et disparition rapide du paramètre d'ordre entre 5 K et  $T_c$



**FIG. D.10:** Diagramme de phase H-T du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  en champ magnétique croissant (à gauche) et décroissant (à droite).

Outre le caractère incommensurable, la phase basse température se caractérise aussi par une variation très abrupte du moment magnétique. La figure D.9 montre la variation thermique de l'intensité du satellite  $(0,0,-3)^+$  et la disparition rapide du paramètre d'ordre entre 5 K et  $T_c$ . Qualitativement, au premier ordre, nous pouvons comprendre une telle variation à partir de la possibilité pour des quasi-chaînes de tourner sans coût d'énergie important. Cette facilité a été quantitativement vérifiée par une étude détaillée du diagramme de phase H-T en champs croissants et décroissants, montrée sur la figure D.10.

En accord avec les mesures d'aimantation, les mesures de diffraction neutronique mettent en évidence l'existence de deux transitions de phases à  $H_{c1} \simeq 3$  kG et  $H_{c2} \simeq 5.5$  kG. Pour un champ perpendiculaire, appliqué le long de l'axe  $b$ , la phase magnétique entre les champs  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  est une phase quasi-2D décrite comme un empilement de plan de chaînes ferromagnétiques dont les moments sont tous alignés le long de  $b$ , avec une séquence de type  $++-+-$ .

L'arrangement des moments dans les plans est alors décrit par la relation :

$$\mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = \left( \frac{m_0}{3} + \frac{2m_0}{3} \cos \left( \frac{2\pi}{3} \mathbf{R}_n + \frac{\pi}{3} + \varphi_i \right) \right) \cdot \mathbf{b}$$

avec  $\varphi_1 = 0$  et  $\varphi_2 = \frac{2\pi}{3}$ , les phases des deux réseaux de Bravais [Regnault 76].

La phase pour  $H > H_{c2}$  est la phase paramagnétique saturée décrite par le vecteur  $\mathbf{k}=(0,0,0)$  (phase quasi-ferromagnétique). En champ décroissant, le diagramme de phase se caractérise à basse température par l'apparition d'état métastable réminiscent de la phase ferrimagnétique. En particulier, en dessous de 2 K, la phase au retour en champ nul est une phase quasi-2D décrite par un empilement aléatoire de plans de chaînes ferromagnétiques  $++-$  et  $--+$ .



**FIG. D.11:** Photo représentant l'échantillon de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  utilisé pour les expériences de diffusion neutronique élastiques et inélastiques.

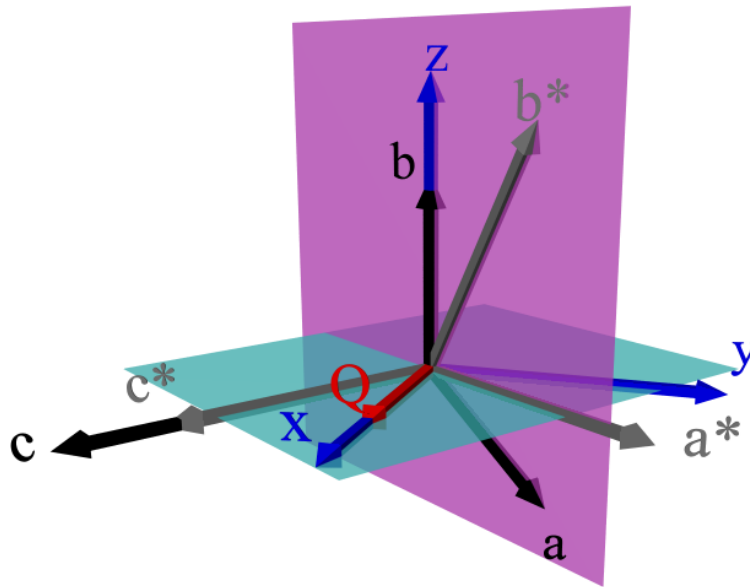
## D.2 Résultats expérimentaux : CRYOPAD

### D.2.1 Configuration expérimentale

Plusieurs séries d'expériences ont été menées sur le spectromètre IN22 dans sa configuration CRYOPAD, permettant l'utilisation des neutrons polarisés et de l'analyse sphérique. Nous avons étudié un échantillon de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  qui se présente sous la forme d'une plaquette avec l'axe  $c$  perpendiculaire à la plaquette (cf Fig D.11). L'échantillon de volume  $\simeq 0.2 \text{ cm}^3$  est celui qui avait été utilisé pour les mesures de diffusion inélastique il y a 20 ans ! [Regnault 76]

Conscients de l'importance d'orienter précisément l'échantillon et étant donné qu'il n'existe pas pour le moment la possibilité d'incliner l'échantillon dans CRYOPAD, nous avons orienté cet échantillon sur le diffractomètre CRG-D23 pour obtenir une orientation à mieux que  $0.2^\circ$ . Cette orientation préliminaire est d'une très grande importance pour ne pas introduire de façon artificielle des composantes transverses dans la matrice de polarisation, résultant d'une projection des composantes longitudinales. L'orientation de l'échantillon a été choisie de façon à étudier cet échantillon avec le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  dans le plan  $(a^*, c^*)$ . La figure D.12 représente les différents axes et leurs orientations respectives.





**FIG. D.12:** Schéma représentant d'une part les axes cristallographiques du cristal ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), les axes du réseau réciproque ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) et les axes du repère ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$ ) lié à CRYOPAD

Avant de nous intéresser aux raies magnétiques associées au vecteur de propagation  $\mathbf{k}_0 = (0.265, 0, -1.33)$  et de mesurer les sections efficaces de diffusion et les termes de la matrice de polarisation pour ces raies magnétiques, nous avons mesuré quelques raies nucléaires autour desquelles nous allons étudier le signal des satellites magnétiques.

### D.2.2 Raies nucléaires - précision expérimentale du dispositif CRYOPAD

La détermination de la matrice de polarisation complète pour ces raies nucléaires est très importante pour valider le niveau de précision et donc l'erreur instrumentale introduite par le dispositif CRYOPAD. L'ordre de grandeur des erreurs systématiques sur chacun des termes longitudinaux et transverses de la matrice peut ainsi être évalué.

L'annexe II page 211 présente les résultats complets concernant les raies nucléaires caractéristiques (300), (009), (003) et (101), ainsi que leurs 'Friedel' ( $\bar{3}00$ ), ( $00\bar{9}$ ), ( $00\bar{3}$ ) et ( $\bar{1}0\bar{1}$ ). Ici, nous allons détailler uniquement les mesures sur la raie (300) qui est la raie nucléaire la plus intense que nous ayons étudié. La méthode expliquée ici peut être appliquée aux autres raies pour déterminer correctement la précision instrumentale de CRYOPAD pour chacun des satellites magnétiques situés de part et d'autre d'une raie nucléaire (avec  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{k}_0$ ).

Comme expliqué au chapitre C, nous avons mesuré pour chaque raie nucléaire, une raie équivalente dite raie de 'Friedel' qui correspond à l'échantillon tourné de  $180^\circ$  autour de l'axe vertical, de façon à éliminer les problèmes liés aux effets de champs magnétiques parasites présents dans le système d'analyse (en particulier au niveau des nutateurs et de la zone échantillon).

Les matrices D.2 et D.3 présentent les résultats bruts obtenus pour les raies nucléaires (300) et ( $\bar{3}00$ ) avec la polarisation incidente positive (Tab. D.2) et négative (Tab. D.3). Concernant cette raie structurale, nous pouvons

(a) Raie nucléaire (300)				(b) Raie nucléaire ( $\bar{3}00$ )			
	$x$	$y$	$z$		$X$	$Y$	$Z$
$x$	0.923 (0.001)	0.034 (0.003)	0.020 (0.003)	$X$	0.912 (0.002)	0.004 (0.004)	-0.001 (0.004)
$y$	0.014 (0.003)	0.923 (0.001)	0.018 (0.003)	$Y$	0.031 (0.004)	0.913 (0.002)	-0.005 (0.004)
$z$	-0.011 (0.003)	-0.007 (0.003)	0.924 (0.001)	$Z$	-0.008 (0.004)	-0.014 (0.004)	0.915 (0.002)

**TAB. D.2:** Raies nucléaires (300) et ( $\bar{3}00$ ). Polarisation incidente positive.

remarquer tout d'abord que les termes longitudinaux  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  sont tous égaux au signe près à  $\pm 0.002$  (cf. Tab. D.2 et Tab. D.3). Ce résultat signifie que cette raie est effectivement purement nucléaire et la valeur absolue des termes  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  est une bonne approximation de l'amplitude de la polarisation incidente  $P_0$ . Que la polarisation incidente soit positive ou négative, la valeur absolue des termes longitudinaux est en moyenne égal à  $P_0 = 0.925 \pm 0.002$ . Tous les éléments longitudinaux sont égaux et de même signe ce qui signifie que cette raie est bien purement nucléaire.

Notons, en ce qui concerne ces termes longitudinaux, que nous avons observé une petite variation entre les termes d'une raie et de sa 'Friedel' (cf. Tab. D.2 et Tab. D.3). Ceci est dû au fait que l'échantillon n'est pas parfaitement centré et que les intensités sont légèrement différentes lorsque l'échantillon est retourné de  $180^\circ$  (ce qui signifie que l'échantillon précède dans le faisceau), voir page 212 de l'annexe II pour le détail de chaque raie. Ceci est dû aussi au fait que nous n'utilisons pas forcément la même partie du faisceau lors de la diffusion. En effet, le faisceau étant à priori inhomogène du point de vue de la polarisation incidente à l'échelle de 1%, cela conduit inévitablement à quelques différences de polarisation qui sont surtout visibles (cf. Annexe II) sur les raies (003) et ( $00\bar{3}$ ), à bas angle de Bragg, où l'échantillon (sous la forme d'une plaquette Fig. D.11) est en incidence rasante.

En ce qui concerne les termes transverses, la mesure de ces raies purement nucléaires permet de quantifier l'ordre de grandeur des aberrations systématiques dues à l'instrumentation et aux inhomogénéités du faisceau. C'est en étudiant les parties symétriques et antisymétriques, tel que nous allons le détailler maintenant, qu'il est possible de déterminer l'ordre de grandeur d'une partie des erreurs systématiques.

Nous allons maintenant discuter plus en détail certaines de ces matrices de polarisation. Notons d'ores et déjà que les résultats donnés en annexe II montrent que ces termes transverses sont en général inférieurs à 2% et que dans certaines conditions ils peuvent monter jusqu'à 4% principalement pour les composantes  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$ , sensibles aux aberrations dues à la courbure des écrans Niobium de CRYOPAD. Cet ordre de grandeur correspond à une erreur angulaire maximale de l'ordre de  $1.3^\circ$ .

## Résultats bruts

Pour bien comprendre pourquoi il est essentiel de mesurer les éléments de la matrice de polarisation avec la polarisation incident  $P_0$  prise positive puis négative, nous allons détailler ici les résultats concernant la raie nucléaire (003).

Cette raie étant purement nucléaire, nous nous attendons à priori à ce que les termes transverses soient rigoureusement nuls. Cependant, l'expérience montre que ce n'est pas le cas. Certains termes transverses sont de l'ordre de quelques millièmes alors que d'autres termes transverses, comme par exemple  $P_{xy}$  ou  $P_{xz}$ , sont plus fort de l'ordre de 2 à 4 %. Quelque soit l'origine de ces contributions, elles peuvent s'exprimer à priori dans chacun des

(a) Raie nucléaire (300)				(b) Raie nucléaire ( $\bar{3}00$ )			
	$x$	$y$	$z$		$X$	$Y$	$Z$
$\bar{x}$	-0.927 (0.001)	-0.020 (0.003)	-0.005 (0.003)	$\bar{X}$	-0.915 (0.002)	-0.015 (0.004)	-0.006 (0.004)
$\bar{y}$	-0.014 (0.003)	-0.924 (0.001)	0.002 (0.003)	$\bar{Y}$	-0.022 (0.004)	-0.908 (0.002)	-0.021 (0.004)
$\bar{z}$	0.020 (0.003)	0.009 (0.003)	-0.928 (0.001)	$\bar{Z}$	0.003 (0.004)	0.014 (0.004)	-0.913 (0.002)

**TAB. D.3:** Raies nucléaires (300) et ( $\bar{3}00$ ). Polarisation incidente négative.

(a) Raie nucléaire (300)				(b) Raie nucléaire ( $\bar{3}00$ )			
	$x$	$y$	$z$		$X$	$Y$	$Z$
$x$	-0.002 (0.001)	0.007 (0.002)	0.008 (0.002)	$X$	-0.002 (0.001)	-0.005 (0.003)	-0.003 (0.003)
$y$	0.000 (0.002)	-0.001 (0.001)	0.010 (0.002)	$Y$	0.005 (0.003)	0.002 (0.001)	-0.013 (0.003)
$z$	0.004 (0.002)	0.001 (0.002)	-0.002 (0.001)	$Z$	-0.002 (0.003)	0.000 (0.003)	0.001 (0.001)

**TAB. D.4:** Raies nucléaires (300) et ( $\bar{3}00$ ). Partie symétrique de la matrice de polarisation.

termes transverses et nous pourrions penser que l'erreur instrumentale introduite par CRYOPAD correspond à ces valeurs (voir chapitre C concernant l'origine de ces aberrations).

Comme expliqué dans le chapitre C, nous pouvons chercher à améliorer CRYOPAD en déterminant l'origine de ces contributions et en améliorant le dispositif pour réduire leur contribution sur l'ensemble des termes transverses. Cependant, pour certaines grandeurs physiques que nous cherchons à évaluer, il est possible de montrer que la barre d'erreur liée à ces grandeurs physiques est en réalité beaucoup plus faible.

Pour bien comprendre ce qui a été expliqué au chapitre C, nous allons maintenant appliquer la méthode générale au cas de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ .

### Parties symétriques et parties antisymétriques

Nous avons vu (cf Tab. B.4 du chapitre B) que certains termes physiques introduits par les équations de Blume-Maleyev vont s'exprimer dans la section efficace et dans la polarisation finale soit indépendamment de la polarisation incidente  $P_0$ , soit en facteur de la polarisation incidente.

Nous avons vu aussi que compte tenu des dépendances en fonction de la polarisation  $P_0$  des différentes contributions physiques, il est possible dans une certaine mesure de les extraire soit dans la matrice symétrique, soit dans la matrice antisymétrique de la polarisation. Ainsi, en fonction de la grandeur physique que nous souhaitons étudier, il faudra considérer soit la matrice symétrique, soit la matrice antisymétrique associée à une raie donnée.

Ce raisonnement, appliqué au problème de la détermination de l'erreur instrumentale lié à CRYOPAD, nous conduit à calculer les parties symétrique et antisymétrique de la matrice de polarisation de la raie nucléaire (300) (Tab. D.4 et Tab. D.5).

Ainsi, les parties symétrique (Tab. D.4) et antisymétrique (Tab. D.5) vont nous fournir de précieuses informations quant à la précision réelle. Tout d'abord, nous constatons que les termes longitudinaux de la matrice

(a) Raie nucléaire (300)				(b) Raie nucléaire ( $\bar{3}00$ )			
	$x$	$y$	$z$		$X$	$Y$	$Z$
$x$	0.925 (0.001)	0.027 (0.002)	0.013 (0.002)	$X$	0.914 (0.001)	0.009 (0.003)	0.003 (0.003)
$y$	0.014 (0.002)	0.923 (0.001)	0.008 (0.002)	$Y$	0.026 (0.003)	0.910 (0.001)	0.008 (0.003)
$z$	-0.015 (0.002)	-0.008 (0.002)	0.926 (0.001)	$Z$	-0.005 (0.003)	-0.014 (0.003)	0.914 (0.001)

**TAB. D.5:** Raies nucléaires (300) et  $\bar{3}00$ . Partie antisymétrique de la matrice de polarisation.

antisymétrique sont bien égaux dans la barre d'erreur statistique et que  $P_0=0.925$ . Il est important de noter ici que l'erreur statistique liée au comptage est dans notre cas de l'ordre de 1 à 2 millièmes et que l'erreur instrumentale que nous allons déterminer maintenant pourra être environ 10 fois plus grande dans le cas des composantes transverses.

Étudions la matrice symétrique. Il est clair que TOUS les termes de cette matrice sont très faibles et inférieurs à 1%. Ceci signifie que toutes les contributions physiques qui peuvent être extraites à partir de la matrice symétrique seront obtenues avec une erreur instrumentale bien inférieure à 1%, ce qui correspond grossièrement à une rotation maximale de la polarisation d'environ  $0.6^\circ$ . Ainsi, pour les satellites magnétiques mesurés autour de cette raie nucléaire, nous aurons une précision instrumentale au mieux de l'ordre de 0.5-1% concernant notamment les parties réelles des termes d'interférences magnétiques  $R_y$  et  $R_z$  ainsi que le terme chiral  $M_{ch}$ .

Si nous étudions maintenant la matrice antisymétrique, nous observons cette fois-ci que les résidus sur les termes transverses sont beaucoup plus importants et plus dispersés. Cette fois-ci, la détermination des grandeurs physiques dépendantes de  $P_0$  se fera avec une erreur instrumentale plus importante, en moyenne de l'ordre de 2% mais qui peut atteindre 2.7% sur le terme  $xy$ . Ainsi, les termes  $I_y$ ,  $I_z$  et  $M_{yz}$  seront déterminés avec une erreur instrumentale plus importante que les termes  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$ . Comme expliqué au chapitre C, l'origine de cette imprécision sur les termes nucléaire-magnétique anti-symétriques est vraisemblablement à mettre sur le compte de l'existence de champs "parasites" dans le dispositif, qui sont en fait de même "symétrie" que les termes nucléaire-magnétique recherchés. Si de tels termes existent, un moyen de les déterminer plus précisément est de les mesurer en  $\mathbf{Q}$  et  $-\mathbf{Q}$ , et de considérer les parties symétriques et anti-symétrique. La partie anti-symétrique élimine au premier ordre les effets des champs parasites (indépendants de la rotation de  $180^\circ$ ) alors que la partie symétrique donnera des informations sur les termes parasites. Nous verrons par la suite que nous avons appliqué cette méthode pour déterminer très précisément le terme  $M_{yz}$ .

### D.2.3 Raies magnétiques

Après avoir étudié les raies nucléaires en  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}$ , où  $\boldsymbol{\tau}$  est un vecteur de l'espace réciproque, nous allons maintenant étudier les satellites magnétiques situés en  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{k}_0$ , où  $\mathbf{k}_0$  est le vecteur de propagation de la structure magnétique.

D'après les mesures de diffraction de neutrons précédentes [Regnault 90], la structure magnétique supposée connue de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  semblait être une structure héliomagnétique avec des moments tournant dans le plan (a,b). Cependant, dès les premières mesures faites avec CRYOPAD, nous nous sommes aperçu que ce modèle était incompatible avec nos mesures expérimentales. Un certain nombre de mesures complémentaires ont alors été réalisées pour déterminer la structure magnétique de ce composé. Tout d'abord nous avons déterminé précisément les matrices de polarisation complètes pour le maximum de raies magnétiques en insistant sur certains termes pour avoir une bonne statistique et extraire une information pertinente.

	x	y	z
x	$\frac{M_{ch} + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_{0x}}$	$\frac{R_y - I_z P_0}{\sigma_{0x}}$	$\frac{R_z + I_y P_0}{\sigma_{0x}}$
y	$\frac{M_{ch} + I_z P_0}{\sigma_{0y}}$	$\frac{R_y + P_0(\sigma_N + \sigma_M^y - \sigma_M^z)}{\sigma_{0y}}$	$\frac{R_z + P_0 M_{yz}}{\sigma_{0y}}$
z	$\frac{M_{ch} - I_y P_0}{\sigma_{0z}}$	$\frac{R_y + P_0 M_{yz}}{\sigma_{0z}}$	$\frac{R_z + P_0(\sigma_N - \sigma_M^y + \sigma_M^z)}{\sigma_{0z}}$

**TAB. D.6:** Rappel des expressions des éléments de la matrice de polarisation.

Pour pouvoir étudier les différents satellites magnétiques sur le spectromètre triple-axe CRG-CEA IN22, nous avons utilisé le plan ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) comme plan de diffusion de manière à avoir le vecteur de propagation  $\mathbf{k}_0$  de la structure dans le plan de diffusion, les moments magnétiques étant attendus dans le plan ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ) qui est, compte tenu de l'orientation de l'échantillon (axe  $\mathbf{b}$  vertical), perpendiculaire au plan de diffusion. Par la suite, nous définirons l'angle  $\alpha$  comme étant l'angle entre le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et l'axe  $\mathbf{a}^*$  dans le plan de diffusion.

Pour aider à la compréhension, la table D.6 rappelle les expressions des éléments de la matrice de polarisation Tab. B.4 donnée au chapitre B.

Les différentes expressions du tableau D.6 sont exprimées avec les notations suivantes pour le cas élastique :

Sections efficaces :

- ◆  $\sigma_{0x} = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}$
- ◆  $\sigma_{0y} = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_y$
- ◆  $\sigma_{0z} = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 R_z$

Termes longitudinaux :

- ◆  $\sigma_N = \mathbf{N} \cdot \mathbf{N}^\dagger$
- ◆  $\sigma_M^y = \mathbf{M}_{\perp y} \cdot \mathbf{M}_{\perp y}^\dagger$
- ◆  $\sigma_M^z = \mathbf{M}_{\perp z} \cdot \mathbf{M}_{\perp z}^\dagger$

Termes symétriques réels :

- ◆  $R_y = \mathbf{M}_{\perp y}^\dagger \cdot \mathbf{N} + \mathbf{M}_{\perp y} \cdot \mathbf{N}^\dagger$
- ◆  $R_z = \mathbf{M}_{\perp z}^\dagger \cdot \mathbf{N} + \mathbf{M}_{\perp z} \cdot \mathbf{N}^\dagger$
- ◆  $M_{yz} = \mathbf{M}_{\perp y} \mathbf{M}_{\perp z}^\dagger + \mathbf{M}_{\perp y}^\dagger \mathbf{M}_{\perp z}$

Termes antisymétriques imaginaires :

- ◆  $I_y = i(\mathbf{M}_{\perp y}^\dagger \cdot \mathbf{N} - \mathbf{M}_{\perp y} \cdot \mathbf{N}^\dagger)$

(a) Polarisation incidente $P_0$ positive.				(b) Polarisation incidente $P_0$ négative.			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	-0.919 (0.005)	0.035 (0.014)	-0.001 (0.014)	$\bar{x}$	0.907 (0.007)	-0.030 (0.014)	-0.028 (0.014)
$y$	-0.046 (0.014)	-0.911 (0.004)	-0.063 (0.004)	$\bar{y}$	0.038 (0.014)	0.901 (0.007)	0.061 (0.014)
$z$	-0.017 (0.007)	-0.051 (0.014)	0.922 (0.005)	$\bar{z}$	0.007 (0.007)	0.081 (0.014)	-0.917 (0.007)

**TAB. D.7:** Raie magnétique (009)<sup>+</sup>.

$$\begin{aligned} \diamond I_z &= i(M_{\perp z}^\dagger \cdot N - M_{\perp z} \cdot N^\dagger) \\ \diamond M_{ch} &= i(\mathbf{M}_\perp \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger) \end{aligned}$$

A partir de l'analyse de la table D.6, voici les termes de la matrice de polarisation sur lesquels nous nous sommes concentré :

- ♦ les termes  $P_{xy}$  et  $P_{xz}$ , pour évaluer l'amplitude des termes d'interférence nucléaire magnétiques, qu'ils soient réels ou imaginaires.
- ♦ les termes  $P_{zx}$  et  $P_{\bar{z}x}$  pour déterminer proprement l'ordre de grandeur des contributions chirales statiques.
- ♦ les termes  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  pour séparer très précisément les parties nucléaires éventuelles des parties magnétiques et déterminer les diverses composantes magnétiques.
- ♦ le terme  $P_{yz}$  qui donne des informations importantes sur le couplage entre le magnétisme selon l'axe  $y$  et celui selon l'axe  $z$ . Nous verrons par la suite qu'en fonction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  étudié, l'analyse de ce terme donne notamment des indications précieuses sur le canting du vecteur interaction magnétique hors du plan (a, b).

Les résultats présentés en annexe II donnent les matrices de polarisation complètes pour toute la série de raies  $(0, 0, \mathbf{Q}_c)^+$  et  $(1, 0, \mathbf{Q}_c)^-$  que nous avons mesuré avec précision. Nous ne pourrions évidemment pas présenter ici l'analyse détaillée de toutes les raies magnétiques que nous avons mesuré. Les résultats bruts sont tous disponibles en annexe II. Nous présenterons ici uniquement l'analyse de deux raies magnétiques caractéristiques qui permettent de mettre en lumière les particularités du magnétisme dans le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ .

Pour bien comprendre quelles informations l'analyse de polarisation sphérique peut apporter, nous allons nous focaliser sur les raies magnétiques suivantes : (009)<sup>+</sup> et (101)<sup>-</sup>.

La raie (009)<sup>+</sup> correspondant à un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = (0.265, 0, 7.67)$  est une raie pour laquelle le vecteur de diffusion est pris presque perpendiculaire au plan (a, b), l'angle  $\alpha$  entre  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{a}^*$  étant de 80.62°. Nous avons choisi cette raie car les moments magnétiques sont à priori dans le plan (a, b) or cette configuration permet de mesurer le mieux le magnétisme dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion c'est-à-dire le plan (a, b).

Les résultats bruts donnant la matrice de polarisation complète de la raie (009)<sup>+</sup> avec la polarisation incidente  $P_0$  positive sont donnés dans la matrice Tab. D.7-a et dans la matrice Tab. D.7-b pour la polarisation incidente négative.

Pour extraire proprement les différentes contributions physiques associées à cette raie magnétique, les parties symétrique et antisymétrique de la matrice de polarisation sont présentés dans les matrices Tab. D.8-a et Tab. D.8-b. Nous commenterons en détails ces matrices symétriques et antisymétriques dans les paragraphes qui suivent.

La seconde raie que nous avons choisi est la raie (101)<sup>-</sup>, qui correspond cette fois-ci à un angle  $\alpha=34.23^\circ$  entre  $\mathbf{Q} = (0.735, 0, 2.33)$  et l'axe  $\mathbf{a}^*$ . Cette configuration correspond très grossièrement à un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  selon l'axe  $\mathbf{a}^*$ .

(a) Partie symétrique de la matrice de polarisation.				(b) Partie antisymétrique de la matrice de polarisation.			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	-0.006 (0.004)	0.002 (0.010)	-0.014 (0.010)	$x$	-0.913 (0.004)	0.032 (0.010)	0.014 (0.010)
$y$	-0.004 (0.010)	-0.005 (0.004)	-0.001 (0.007)	$y$	-0.042 (0.010)	-0.906 (0.004)	-0.062 (0.007)
$z$	-0.005 (0.005)	0.015 (0.010)	0.003 (0.004)	$z$	-0.012 (0.005)	-0.066 (0.010)	0.919 (0.004)

**TAB. D.8:** Raie magnétique  $(009)^+$ .

(a) Polarisation incidente $P_0$ positive.				(b) Polarisation incidente $P_0$ négative.			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	-0.920 (0.004)	-0.028 (0.013)	0.005 (0.013)	$\bar{x}$	0.911 (0.006)	0.002 (0.013)	0.036 (0.013)
$y$	0.001 (0.013)	-0.902 (0.004)	-0.164 (0.007)	$\bar{y}$	-0.015 (0.013)	0.889 (0.007)	0.175 (0.013)
$z$	0.023 (0.007)	-0.171 (0.012)	0.903 (0.004)	$\bar{z}$	-0.019 (0.007)	0.161 (0.017)	-0.904 (0.007)

**TAB. D.9:** Raie magnétique  $(101)^-$ .

(a) Partie symétrique de la matrice de polarisation.				(b) Partie antisymétrique de la matrice de polarisation.			
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$x$	-0.004 (0.004)	-0.013 (0.009)	0.021 (0.009)	$x$	-0.915 (0.004)	-0.015 (0.009)	-0.016 (0.009)
$y$	-0.007 (0.009)	-0.006 (0.004)	0.006 (0.007)	$y$	0.008 (0.009)	-0.896 (0.004)	-0.170 (0.007)
$z$	0.002 (0.005)	-0.005 (0.011)	-0.001 (0.004)	$z$	0.021 (0.005)	-0.166 (0.011)	0.904 (0.004)

**TAB. D.10:** Raie magnétique  $(101)^-$ .

## Interférences nucléaire-magnétique

Voyons tout d'abord les termes d'interférence nucléaire-magnétique réels et imaginaires. Nous avons vu dans la table D.6 que les parties réelles des termes d'interférence s'expriment uniquement dans la matrice symétrique. Nous pouvons ajouter que le terme  $R_y$  est mesuré dans chaque élément de la seconde colonne de la matrice symétrique et que le terme  $R_z$  est mesuré dans la troisième et dernière colonne. En moyennant les mesures par colonne, nous pouvons d'ores et déjà obtenir l'ordre de grandeur des parties réelles avec leurs barres d'erreur :

Pour la raie  $(009)^+$  (voir matrice D.8-a) :

$$\frac{R_y}{\sigma_0} \simeq 0.004 \pm 0.007$$

$$\frac{R_z}{\sigma_0} \simeq -0.004 \pm 0.007$$

Pour la raie  $(101)^-$  (voir matrice D.10-a) :

$$\frac{R_y}{\sigma_0} \simeq -0.008 \pm 0.007$$

$$\frac{R_z}{\sigma_0} \simeq 0.009 \pm 0.007$$

Ainsi, pour ces deux raies qui sont a priori purement magnétiques, les parties réelles des termes d'interférence nucléaire-magnétique sont nulles dans la barre d'erreur statistique. Pour être complet, nous pouvons noter que les résultats présentés en annexe II montrent que les parties réelles des termes d'interférence nucléaire-magnétique sont nulles pour toutes les raies magnétiques que nous avons mesuré. Ce résultat confirme donc la nature purement magnétique des pics de Bragg satellites étudiés.

Voyons maintenant les parties imaginaires de ces termes d'interférence qui apparaissent uniquement dans la partie antisymétrique de la matrice de polarisation. D'après la table D.6, nous retrouvons au signe près le terme  $I_y$  dans les éléments de matrice  $xy$  et  $yx$  et le terme  $I_z$  dans les éléments de matrice  $xz$  et  $zx$ . En moyennant sur ces deux mesures redondantes pour les contributions imaginaires et en n'oubliant pas que le signe de la contribution imaginaire est différent dans les deux éléments de matrice, nous obtenons :

Pour la raie  $(009)^+$  (voir matrice D.8-b) :

$$\frac{I_y}{\sigma_0} \simeq 0.013 \pm 0.007$$

$$\frac{I_z}{\sigma_0} \simeq -0.037 \pm 0.007$$

Pour la raie  $(101)^-$  (voir matrice D.10-b) :

$$\frac{I_y}{\sigma_0} \simeq -0.019 \pm 0.007$$



$$\frac{I_z}{\sigma_0} \simeq -0.011 \pm 0.007$$

Cette fois-ci, la mesure des parties imaginaires indique une valeur qui est deux à cinq fois plus importante que l'erreur statistique due au comptage. Cependant, nous avons vu précédemment que les résidus dans la matrice antisymétrique mesurés sur une raie nucléaire indiquait précisément une erreur instrumentale autour de 2 à 3% dont l'origine mal comprise provient très probablement d'une imprécision dans l'orientation de la polarisation incidente ou finale entre nutateurs et bobines de précession (défaut au niveau des nutateurs, adiabaticité, courbure des écrans niobium). Ainsi, en introduisant l'erreur instrumentale déterminée au préalable, nous voyons clairement que les termes d'interférences imaginaires doivent eux aussi être négligeables devant l'erreur instrumentale. Sans détailler plus, l'analyse des données présentées en annexe II montre que les parties imaginaires mesurées sont toujours de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale, quelque soit la raie magnétique observée. Notons, que d'après ce qui a été décrit précédemment, nous aurions pu essayer d'éliminer des effets champ parasite vertical en mesurant les parties imaginaires en  $\mathbf{Q}$  et  $-\mathbf{Q}$ . Malheureusement, au moment de la mesure, la méthodologie décrite ici n'avait pas encore été mise en place.

Cependant, ce résultat concernant les termes d'interférences nucléaire-magnétique est plus ou moins attendu compte tenu du fait que nous n'avons a priori pas de signal nucléaire sous les satellites magnétiques à cet endroit de l'espace réciproque.

### Terme de chiralité statique

De la même manière que nous avons extrait les parties réelles des termes d'interférence, nous pouvons aussi extraire le terme de chiralité statique, qui s'exprime directement dans les éléments de matrice  $yx$  et  $zx$  de la matrice symétrique.

Pour la raie  $(009)^+$  (voir matrice D.8-a), nous avons :

$$\frac{M_{ch}}{\sigma_0} \propto i \langle \mathbf{M}_\perp \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger \rangle = -0.005 \pm 0.007$$

Pour la raie  $(101)^-$  (voir matrice D.10-a), nous avons :

$$\frac{M_{ch}}{\sigma_0} \propto i \langle \mathbf{M}_\perp \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger \rangle = -0.005 \pm 0.007$$

*Le terme chiral mesuré à partir des deux raies de référence est nul à l'erreur statistique près et ceci est vrai pour toutes les raies magnétiques présentées dans l'annexe II. Ce résultat inattendu sera discuté plus tard pour expliquer l'inadéquation d'un modèle hélimagnétique planaire pour la structure magnétique.*

### Contribution nucléaire

Pour finir, nous pouvons nous intéresser à la présence éventuelle d'une contribution nucléaire superposée aux contributions magnétiques en analysant uniquement les termes longitudinaux de la matrice antisymétrique. En effet, dans l'hypothèse où les termes d'interférences et que le terme chiral sont négligeables, nous avons la relation suivante reliant la contribution nucléaire aux termes longitudinaux :

$$\frac{\sigma_N}{\sigma_0} = \frac{1}{4} \cdot \left( \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{P_0} + 1 \right)$$

où  $\sigma_0 = \sigma_N + \sigma_M^y + \sigma_M^z$  est la section efficace totale.

Pour la raie  $(009)^+$  (voir matrice D.8-b), nous obtenons :

$$\frac{\sigma_N}{\sigma_0} = 0.005 \pm 0.004$$

Pour la raie  $(101)^-$  (voir matrice D.10-b), nous obtenons :

$$\frac{\sigma_N}{\sigma_0} = 0.004 \pm 0.004$$

Ces valeurs confirment à nouveau la nature purement magnétique des contributions étudiées.

#### D.2.4 Composantes du vecteur interaction magnétique

Dans le paragraphe précédent, nous avons donné les premières conclusions concernant nos résultats expérimentaux. Nous allons maintenant nous pencher sur les composantes du vecteur interaction magnétique dans les axes propres du cristal, pour remonter par la suite à la structure magnétique dans l'espace réel.

Dans un souci pédagogique, nous allons détailler ici comment obtenir les relations simples exprimant tous les termes de la matrice de polarisation en fonction des composantes du facteur de structure magnétique. Le **facteur de structure magnétique** est définie par l'expression (cf Refs. [Palacio 99]) :

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{k}_0) = p \sum_i f_i(\mathbf{Q}) \mathbf{m}_{\pm \mathbf{k}_0, i} e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)}$$

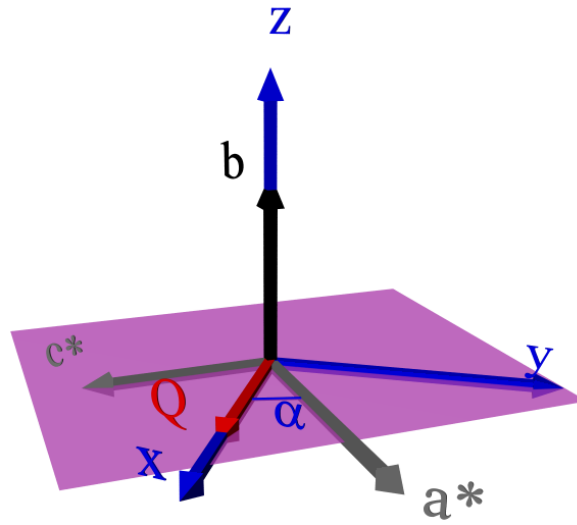
dans laquelle  $\mathbf{Q}$  est le vecteur diffusion,  $\boldsymbol{\tau}$  est un noeud de l'espace réciproque satisfaisant les conditions imposées par le groupe d'espace de la structure nucléaire,  $\mathbf{k}_0$  est le vecteur de propagation de la structure magnétique,  $p$  est une constante numérique égale à  $0.2696 \cdot 10^{-12}$ ,  $i$  numérote les atomes de la maille élémentaire et  $f_i(\mathbf{Q})$  est le facteur de forme magnétique de l'ion magnétique  $i$  à la position  $\mathbf{r}_i$  que l'on considère. Les termes  $\mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i}$  sont les composantes de Fourier des moments magnétiques associées aux réseaux de Bravais  $i$ .

À partir du facteur de structure magnétique qui est la transformée de Fourier des composantes magnétiques du cristal, il est possible de définir le **vecteur interaction magnétique** que nous avons introduit au chapitre B. Le vecteur interaction magnétique noté  $\mathbf{M}_\perp$  est simplement la projection du facteur de structure magnétique dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  :

$$\mathbf{M}_\perp(\mathbf{Q}) = (\hat{\mathbf{Q}} \wedge \mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) \wedge \hat{\mathbf{Q}})$$

Rappelons ici la notation utilisée pour exprimer le vecteur interaction magnétique dans le repère de CRYOPAD ( $x, y, z$ ) lié au vecteur  $\mathbf{Q}$ . La figure D.13 illustre ce repère, l'axe  $x$  est pris parallèle au vecteur  $\mathbf{Q}$ , l'axe  $z$  est pris vertical et l'axe  $y$  est le troisième axe du repère orthonormé.

Ayant vu que la contribution nucléaire est nulle sous les satellites magnétiques que nous étudions et étant donné que d'une part les termes d'interférence nucléaire-magnétique et d'autre part le terme de chiralité sont nuls, les équations générales du tableau B.4 page 43 se simplifient grandement dans le cas purement magnétique. Nous allons alors exprimer les différents éléments de la matrice de polarisation en fonction de  $\sigma_M^y$ ,  $\sigma_M^z$ ,  $M_{ch}$  et  $M_{yz}$  qui sont les seuls termes purement magnétiques restant.



**FIG. D.13:** Repère  $(x, y, z)$  associé aux mesures CRYOPAD, l'axe  $x$  est pris parallèle au vecteur  $Q$ , l'axe  $z$  est pris vertical et l'axe  $y$  est le troisième axe du repère orthonormé

Écrivons maintenant l'expression du facteur de structure magnétique d'une part dans le repère orthonormé  $(u, v, w)$  lié aux axes  $(a^*, b, c)$  du cristal et d'autre part dans le repère  $(x, y, z)$  lié à CRYOPAD :

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) = \begin{vmatrix} M_{a^*} \\ M_b \\ M_c \end{vmatrix}_{(u,v,w)} = \begin{vmatrix} M_{\perp x} \\ M_{\perp y} \\ M_{\perp z} \end{vmatrix}_{(x,y,z)} = \begin{vmatrix} M_{a^*} \cos \alpha + M_c \sin \alpha \\ M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha \\ M_b \end{vmatrix}_{(x,y,z)}$$

Cette dernière expression est celle que nous utiliserons par la suite car elle exprime le facteur de structure magnétique dans le repère  $(x, y, z)$  en fonction de ses composantes dans le repère  $(u, v, w)$  et de l'angle  $\alpha$  entre  $Q$  et l'axe  $a^*$ .

L'expression du vecteur interaction magnétique s'exprime alors simplement à partir des composantes du facteur de structure magnétique perpendiculairement au vecteur de diffusion :

$$\mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{Q}) = \begin{vmatrix} 0 \\ M_{\perp y} = M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha \\ M_{\perp z} = M_b \end{vmatrix}_{(x,y,z)}$$

Ainsi, à partir de cette expression du vecteur interaction magnétique, nous allons exprimer d'une part la section efficace totale et d'autre part tous les termes de la matrice de polarisation en fonction de  $M_{a^*}(\mathbf{Q})$ ,  $M_b(\mathbf{Q})$ ,  $M_c(\mathbf{Q})$  et de l'angle  $\alpha$ .

### Section efficace totale

Compte tenu du fait que  $\sigma_N$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  et  $M_{ch}$  sont dans notre cas à considérer comme nuls, nous pouvons tout d'abord exprimer la section efficace totale  $\sigma_0$  qui est ici identique pour les trois composantes de la polarisation

finale  $\sigma_{0x} = \sigma_{0y} = \sigma_{0z}$  (voir Eqns. B.18 page 44 du chapitre B) :

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= \sigma_M^y + \sigma_M^z \\ &= M_{\perp y} \cdot M_{\perp y}^\dagger + M_{\perp z} \cdot M_{\perp z}^\dagger \\ &= (M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha) \cdot (M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha)^\dagger + M_b M_b^\dagger\end{aligned}$$

$$\sigma_0 = M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \cdot \sin^2 \alpha + M_c M_c^\dagger \cdot \cos^2 \alpha + M_b M_b^\dagger - 2\Re \left( M_{a^*} M_c^\dagger \right) \cdot \sin \alpha \cos \alpha \quad (\text{D.1})$$

où  $\Re$  représente la partie réelle du produit  $M_{a^*} M_c^\dagger$

### Termes longitudinaux

De façon similaire, nous pouvons exprimer la différence  $\sigma_M^y - \sigma_M^z$  :

$$\begin{aligned}\sigma_M^y - \sigma_M^z &= (M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha) \cdot (M_{a^*} \sin \alpha - M_c \cos \alpha)^\dagger - M_b M_b^\dagger \\ &= M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \cdot \sin^2 \alpha + M_c M_c^\dagger \cdot \cos^2 \alpha - M_b M_b^\dagger - 2\Re \left( M_{a^*} M_c^\dagger \right) \cdot \sin \alpha \cos \alpha\end{aligned}$$

Or c'est ce dernier terme qui intervient dans les expressions des termes  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  alors que le terme  $P_{xx}$  s'exprime simplement en fonction de  $P_0$ . Nous obtenons alors de façon très simple les relations suivantes :

$$P_{xx} = -P_0 \quad (\text{D.2})$$

$$\sigma_0 \cdot P_{yy} = P_0 \left( M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \cdot \sin^2 \alpha + M_c M_c^\dagger \cdot \cos^2 \alpha - M_b M_b^\dagger - 2\Re \left( M_{a^*} M_c^\dagger \right) \cdot \sin \alpha \cos \alpha \right) \quad (\text{D.3})$$

$$P_{zz} = -P_{yy} \quad (\text{D.4})$$

### Termes non diagonaux

Après avoir vu les termes diagonaux, voyons maintenant les deux termes purement magnétiques couplant le magnétisme selon  $y$  et selon  $z$  qui interviennent dans certains des éléments de matrice non diagonaux.

Tout d'abord, donnons l'expression du terme chiral dont nous avons vu qu'il est nul mais dont il est intéressant de dériver l'expression pour bien comprendre comment varie ce terme en fonction de l'angle  $\alpha$  :

$$\begin{aligned}M_{ch} &= i \left( \mathbf{M}_\perp \wedge \mathbf{M}_\perp^\dagger \right) \\ &= i \left( M_{\perp y} M_{\perp z}^\dagger - M_{\perp z}^\dagger M_{\perp y} \right) \\ &= i (M_{a^*} \cos \alpha + M_c \sin \alpha) \cdot M_b^\dagger - (M_{a^*} \cos \alpha + M_c \sin \alpha)^\dagger \cdot M_b \\ &= i \sin \alpha \cdot (M_{a^*} M_b^\dagger - M_{a^*}^\dagger M_b) + i \cos \alpha \cdot (M_c^\dagger M_b - M_c M_b^\dagger) \\ &= -2\Im \left( M_{a^*} M_b^\dagger \right) \cdot \sin \alpha + 2\Im \left( M_c M_b^\dagger \right) \cdot \cos \alpha\end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Ce terme chiral  $M_{ch}$  est donc uniquement fonction des parties imaginaires  $\Im$  de  $M_{a^*}M_b^\dagger$  et  $M_cM_b^\dagger$ . Dans un modèle héli magnétique dont l'hélicité peut être dissymétrique ( $n_+ \neq n_-$ ), nous verrons que ces parties imaginaires sont non nulles alors que dans un modèle colinéaire, nous verrons qu'elles sont rigoureusement nulles indiquant que le terme de chiralité sera fort pour une structure héli magnétique et nul pour une structure colinéaire, ce qui était bien sur attendu.

Le dernier terme qu'il nous reste à exprimer est le terme purement magnétique  $M_{yz}$ . Celui-ci s'exprime dans les éléments de matrice  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  :

$$\begin{aligned} M_{yz} &= (M_{\perp y}M_{\perp z}^\dagger + M_{\perp y}^\dagger M_{\perp z}) \\ &= (M_{a^*} \cos \alpha + M_c \sin \alpha) \cdot M_b^\dagger + (M_{a^*} \cos \alpha + M_c \sin \alpha)^\dagger \cdot M_b \\ &= \sin \alpha \cdot (M_{a^*}M_b^\dagger + M_{a^*}^\dagger M_b) + \cos \alpha \cdot (M_c^\dagger M_b + M_c M_b^\dagger) \\ &= 2\Re(M_{a^*}M_b^\dagger) \cdot \sin \alpha - 2\Re(M_cM_b^\dagger) \cdot \cos \alpha \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Contrairement au terme chiral, le terme  $M_{yz}$  ne dépend que des parties réelles de  $M_{a^*}M_b^\dagger$  et  $M_cM_b^\dagger$ .

Maintenant que nous connaissons l'expression de tous ces termes, voyons quelles conclusions nous pouvons obtenir en étudiant nos résultats expérimentaux.

## D.2.5 Analyse des résultats expérimentaux

Tout d'abord en analysant les termes longitudinaux des matrices antisymétriques D.8-b et D.10-b, nous avons pu conclure que la contribution nucléaire est nulle. Cependant, en analysant ces termes, nous pouvons aussi extraire une information concernant le rapport relatif du magnétisme selon  $y$  et  $z$ .

Pour ces deux matrices (Tab. D.8-b et Tab. D.10-b) nous vérifions que  $P_{yy} \approx -P_{zz}$ , mais surtout que ces termes sont en valeur absolue proche de 1 (après correction de  $P_0$ ). Or, pour avoir la relation suivante :

$$P_{yy} = \frac{\sigma_M^y(\alpha) - \sigma_M^z(\alpha)}{\sigma_M^y(\alpha) + \sigma_M^z(\alpha)} \simeq -1 \quad \forall \alpha$$

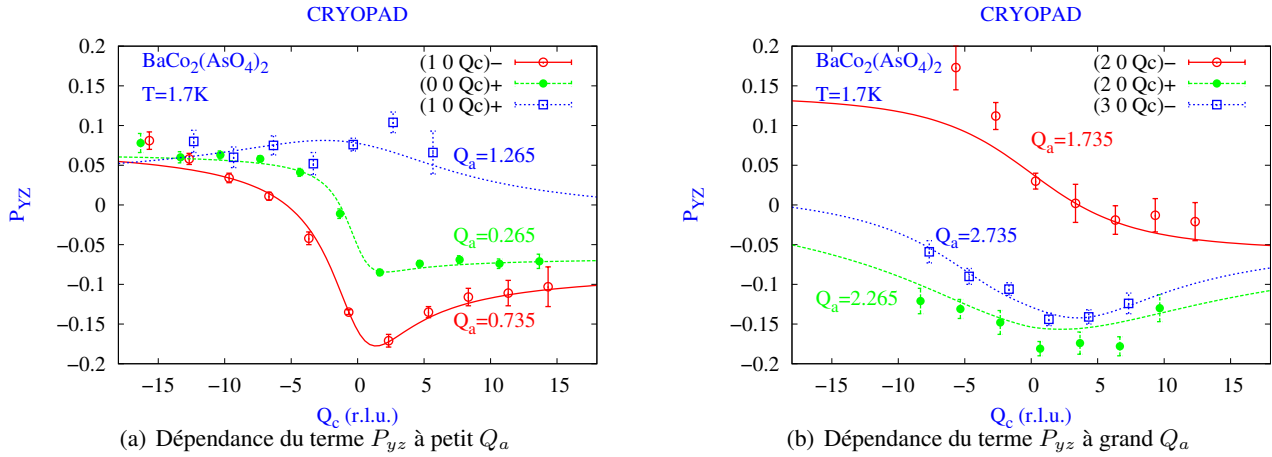
Il faut nécessairement que le magnétisme selon  $z$  soit très grand devant le magnétisme selon  $y$ . Ce résultat est non seulement vrai pour nos deux raies de référence  $(009)^+$  et  $(101)^-$ , mais aussi pour toutes les raies mesurées, tabulées en annexe II.

La conséquence de cette remarque importante est la suivante : quelque soit le vecteur  $\mathbf{Q}$  (et donc quelque soit l'angle  $\alpha$ ), la composante magnétique selon  $y$  est négligeable devant la composante magnétique selon  $z$ , ce qui s'exprime de la façon suivante :

$$M_{a^*}M_{a^*}^\dagger \sin^2 \alpha + M_cM_c^\dagger \cos^2 \alpha - M_bM_b^\dagger - 2\Re(M_{a^*}M_c^\dagger) \sin \alpha \cos \alpha \ll M_bM_b^\dagger$$

Nous pouvons alors en déduire que quelque soit la valeur de l'angle  $\alpha$  nous avons :

$$|M_{a^*}| \ll |M_b| \text{ et } |M_c| \ll |M_b| \quad (\text{D.7})$$



**FIG. D.14:** Dépendance du terme transverse  $P_{yz}$  pour plusieurs familles de raies.

Ces résultats expérimentaux signifient que les composantes de Fourier de la distribution des moments magnétiques est principalement selon l'axe  $b$  du cristal, avec  $|M_{a^*}| \approx 0$  et  $|M_c| \approx 0$ , cette dernière relation étant en accord avec le fort caractère planaire mis en évidence par les mesures d'aimantation et de susceptibilité.

Analysons maintenant de plus près les termes transverse  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  qui rendent compte de la contribution physique  $M_{yz}$  et quantifions plus précisément les contributions  $M_{a^*}$  et  $M_c$ .

Nous avons étudié six séries de raies en fonction de  $Q_c$  :  $(00Q_c)^+$ ,  $(10Q_c)^-$ ,  $(10Q_c)^+$ ,  $(20Q_c)^-$ ,  $(20Q_c)^+$  et  $(30Q_c)^-$ .

L'étude de ces différentes raies permet d'avoir des configurations pour lesquelles le vecteur de diffusion varie de presque parallèle à  $a^*$  à presque parallèle à  $c^*$ . La figure D.14 montre la dépendance du terme  $P_{yz}$  pour chaque famille de raie. Sur cette figure, les lignes correspondent à l'utilisation des équation D.6 et D.1 avec comme paramètres, les amplitudes des fonctions  $\cos \alpha$  et  $\sin \alpha$  mais ces lignes ne sont données qu'à titre indicatif, les fits seront fait plus loin en introduisant les modèles magnétiques pour définir précisément la dépendance en  $Q_a$  et  $Q_c$  des termes  $M_{a^*}$ ,  $M_b$  et  $M_c$ . Notons cependant que ces courbes représentent correctement les données à petit  $Q_a$  pour  $Q_c > 0$  mais qu'à grand  $Q_c < 0$ , le résultat est moins bon.

D'après la figure D.14, le terme  $P_{yz}$  varie fortement entre +0.2 et -0.2, sa dépendance en fonction de  $Q_c$  dépend fortement de la valeur de  $Q_a$ . Nous pouvons cependant remarquer que la mesure de  $P_{yz}$  faite à petites valeurs de  $Q_a$  montre que sa dépendance en  $\alpha$  présente un caractère impair et par conséquent d'après l'équation D.6 la contribution de  $\Re(M_{a^*} M_b^\dagger)$  doit être non nulle.

Il est alors possible de quantifier l'ordre de grandeur des contributions  $M_{a^*}$  et  $M_c$  par rapport à  $M_b$ . Pour ce qui concerne nos deux raies de références décrites jusqu'ici, nous pouvons très grossièrement considérer que  $\alpha \approx \frac{\pi}{2}$  pour la raie  $(009)^+$  et  $\alpha \approx 0$  pour la raie  $(101)^-$ . D'autre part, nous avons vu que les termes  $M_{a^*}$  et  $M_c$  sont négligeables devant le terme  $M_b$ , par conséquent le terme  $\Re(M_{a^*} M_c)$  est du second ordre dans l'expression de la section efficace (Eqn. D.1). Avec ces approximation nous avons alors :

Pour la raie  $(009)^+$  (voir matrice D.8-b) :

$$\blacklozenge \alpha \approx \frac{\pi}{2}$$

$$\blacklozenge P_{yz} \approx P_0 \cdot \frac{2\Re(M_{a^*}M_b^\dagger)}{M_bM_b^\dagger} \approx -0.064 \pm 0.008$$

Ce qui donne,

$$\frac{\Re(M_{a^*}M_b^\dagger)}{M_bM_b^\dagger} \approx -\frac{1}{30}$$

Pour la raie  $(101)^-$  (voir matrice D.10-b) :

$$\blacklozenge \alpha \approx 0$$

$$\blacklozenge P_{yz} \approx P_0 \cdot \frac{2\Re(M_cM_b^\dagger)}{M_bM_b^\dagger} \approx -0.168 \pm 0.008$$

Ce qui donne,

$$\frac{\Re(M_cM_b^\dagger)}{M_bM_b^\dagger} \approx -\frac{1}{10}$$

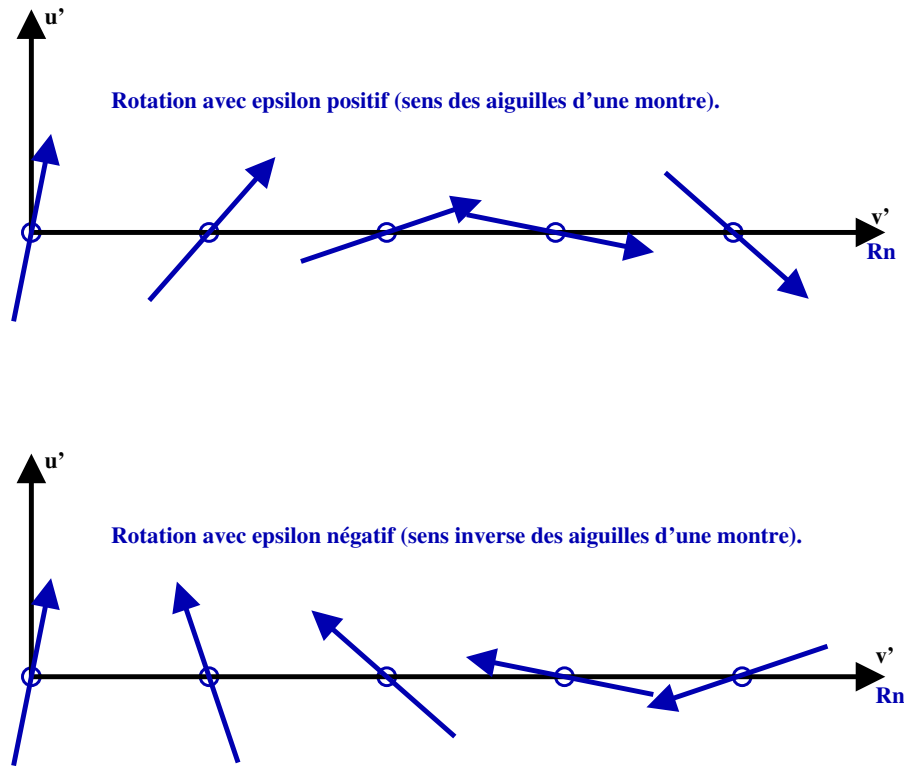
Ainsi, les contributions magnétiques dans le plan de diffusion  $M_{a^*}$  et  $M_c$  sont beaucoup plus petites que la contribution verticale  $M_b$  mais sont non nulles et nous avons pu extraire un ordre de grandeur pour certaines valeurs particulières de l'angle  $\alpha$ . Précisons que le signe obtenu ici est donné uniquement par le signe des éléments  $P_{yz}$  mesurés. Cependant, ce signe dépend de l'orientation de l'échantillon dans le faisceau et serait inversé si l'échantillon était retourné de  $180^\circ$

## D.3 Modèles magnétiques

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que les résultats expérimentaux obtenus avec CRYOPAD ont permis d'obtenir des informations quantitatives concernant les facteurs de structures magnétiques pour certains angles  $\alpha$ . Bien évidemment, il est maintenant nécessaire de proposer un modèle magnétique représentant la structure magnétique de l'échantillon et de valider ce modèle magnétique en déterminant a priori tous les éléments de la matrice de polarisation pour toutes les raies magnétiques mesurées et de vérifier que ce modèle magnétique rend compte correctement de l'expérience. Dans un premier temps, nous allons montrer que le modèle hélicoïdal proposé initialement par L-P. Regnault et J. Rossat-Mignod [Regnault 90] ne peut pas expliquer les résultats obtenus avec CRYOPAD. Dans un second temps, nous allons étudier le modèle colinéaire appliqué aux deux réseaux de Bravais et pour finir, nous proposons un modèle proche du modèle colinéaire, qui rend compte correctement des mesures.

### D.3.1 Structure hélicoïdale simple

Dans leur article initial, L-P. Regnault et J. Rossat-Mignod [Regnault 90] ont proposé pour  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  à basse température une structure héliomagnétique planaire mono-domaine dont les moments magnétiques sont orientés dans le plan ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ).



**FIG. D.15:** Représentation des deux sens de rotation d'une structure hélimagnétique planaire.

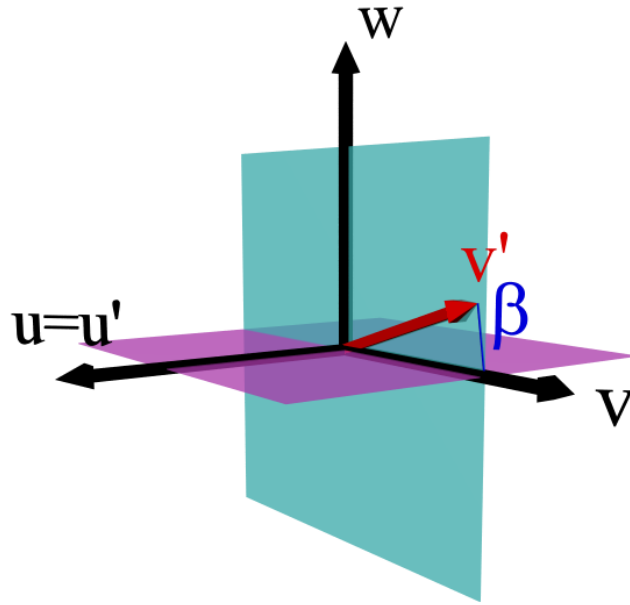
D'après nos résultats expérimentaux, nous avons pu déterminer que les moments magnétiques ne sont pas parfaitement planaires ( $\frac{M_c}{M_b} \neq 0$ ) et que nous devons introduire un léger canting des moments. Ainsi, dans ce paragraphe, nous allons décrire le modèle d'une hélice simple dont le plan principal n'est pas le plan  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  du réseau en nid d'abeille.

Soient  $\mathbf{u}'$  et  $\mathbf{v}'$  deux vecteurs orthonormés du plan de l'hélice permettant de décrire l'orientation des moments magnétiques. Chaque moment  $\mathbf{m}$  appartenant au réseau de Bravais  $i = \{1, 2\}$  de la maille  $n$  et situé à la position  $\mathbf{R}_n$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = m_1 \cdot \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i) \cdot \mathbf{u}' + \epsilon \cdot m_2 \cdot \sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i) \cdot \mathbf{v}'$$

A priori, l'hélice n'est pas isotrope et les amplitudes  $m_1$  et  $m_2$  peuvent être différentes. Le signe de  $\epsilon = \pm 1$  donnera le sens de rotation de l'hélice, la rotation se faisant dans le sens des aiguilles d'une montre pour  $\epsilon > 0$  et dans le sens inverse pour  $\epsilon < 0$ . C'est ici que se fait la distinction entre les deux types d'hélices qui conduiront par la suite à deux domaines magnétiques chiraux pondérés chacun par une population de domaine  $n_+$  et  $n_-$ . La figure D.15 donne une représentation des deux types d'hélices possibles. Enfin, la phase de chacun des deux réseaux de Bravais est définie par la variable  $\Phi_i$ , et le déphasage entre les deux réseaux de Bravais est noté  $\Phi = \Phi_2 - \Phi_1$ .





**FIG. D.16:** Représentation de l'angle de canting  $\beta$  du plan de la structure hélimagnétique.

Nous noterons  $\beta$  l'angle entre les moments magnétiques et la direction de l'axe cristallographique  $b$ . La figure D.16 représente cet angle  $\beta$  de canting des moments magnétiques dans le repère orthonormé  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$ . Le premier vecteur  $\mathbf{u}'$  du plan de l'hélice est pris selon le vecteur  $\mathbf{u}$  par soucis de simplification. L'autre vecteur  $\mathbf{v}'$  appartient par conséquent au plan  $(\mathbf{v}, \mathbf{w})$  et est repéré grâce à l'angle  $\beta$  :

Avec ces notations, il est alors très simple de réécrire les deux vecteurs de base du plan de l'hélice  $\mathbf{u}'$  et  $\mathbf{v}'$  en fonction des vecteurs  $\mathbf{u}, \mathbf{v}$  et  $\mathbf{w}$  du cristal :

$$\begin{aligned}\mathbf{u}' &= \mathbf{u} \\ \mathbf{v}' &= \cos \beta \cdot \mathbf{v} + \sin \beta \cdot \mathbf{w}\end{aligned}$$

Nous obtenons alors :

$$\mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = m_{a^*} \cdot \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i) \cdot \mathbf{u} + \epsilon \cdot m_b \cdot \sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i) \cdot \mathbf{v} + \epsilon \cdot m_c \cdot \sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i) \cdot \mathbf{w}$$

en définissant :

$$\begin{aligned}m_{a^*} &= m_1 \\ m_b &= m_2 \cos \beta \\ m_c &= m_2 \sin \beta\end{aligned}$$

Les termes  $m_{a^*}$ ,  $m_b$  et  $m_c$  sont les composantes du moment magnétique  $\mathbf{m}$  selon les axes cristallographique principaux  $a^*$ ,  $b$  et  $c$  (repère orthonormé  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$ ).

Il est alors possible de transformer les fonctions cos et sin grâce aux formules d'Euler, ce qui donne alors l'expression suivante pour les moments magnétiques réels :

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = & \left( \frac{m_a^* \mathbf{u} + \epsilon \cdot i m_b \mathbf{v} + \epsilon \cdot i m_c \mathbf{w}}{2} \right) e^{-i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i)} \\ & + \left( \frac{m_a^* \mathbf{u} - \epsilon \cdot i m_b \mathbf{v} - \epsilon \cdot i m_c \mathbf{w}}{2} \right) e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i)} \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

L'expression D.8 est une décomposition en composantes de Fourier des moments magnétiques que nous pouvons écrire sous la forme :

$$\mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = \sum_{\mathbf{k}_0} \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i} \cdot e^{-i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n)}$$

avec :

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i} &= \left( \frac{m_a^* \mathbf{u} + \epsilon \cdot i m_b \mathbf{v} + \epsilon \cdot i m_c \mathbf{w}}{2} \right) \cdot e^{-i\Phi_i} \\ \mathbf{m}_{-\mathbf{k}_0, i} &= \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i}^\dagger \end{aligned}$$

$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i}$  est la composante de Fourier des moments magnétiques associés au vecteur de propagation  $\mathbf{k}_0$  et au sous-réseau de Bravais  $i$ .

Nous avons vu précédemment comment décomposer le vecteur interaction magnétique en fonction des composantes du facteur de structure magnétique dans les axes cristallographiques. Nous pouvons alors écrire le facteur de structure magnétique à partir de son expression générale (cf Refs. [Palacio 99]) :

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) = p \sum_i f_i(\mathbf{Q}) \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i} e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)}$$

Pour le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , nous avons 2 réseaux de Bravais caractérisés par deux déphasage  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  et les positions atomiques suivantes dans la maille (l'origine de la maille est prise sur l'atome de Barium) :

◆ 1er réseau de Bravais :

- phase  $\Phi_1$
- $\mathbf{r}_1 = (0, 0, \frac{1}{6})$
- $\mathbf{r}_2 = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$
- $\mathbf{r}_3 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{1}{6})$

◆ 2ème réseau de Bravais :

- phase  $\Phi_2$
- $\mathbf{r}_4 = (0, 0, -\frac{1}{6})$
- $\mathbf{r}_5 = (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6})$
- $\mathbf{r}_6 = (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

Les différents atomes d'un sous réseau de Bravais se déduisent les uns des autres par les translations de réseau rhomboédriques. Pour le calcul du facteur de structure magnétique, il n'est pas nécessaire de faire intervenir les six atomes cités précédemment. Dans notre cas, nous choisirons les atomes aux positions  $\mathbf{r}_1$ , et  $\mathbf{r}_5$  car ils sont situés à la même altitude qui est précisément  $z = \frac{1}{6}$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) &= p \cdot \left( \frac{m_{a^*}\mathbf{u} + \epsilon \cdot im_b\mathbf{v} + \epsilon \cdot im_c\mathbf{w}}{2} \right) e^{-i\Phi_1} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_1} \\ &+ p \cdot \left( \frac{m_{a^*}\mathbf{u} + \epsilon \cdot im_b\mathbf{v} + \epsilon \cdot im_c\mathbf{w}}{2} \right) e^{-i\Phi_2} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_5} \end{aligned}$$

Pour simplifier les expressions qui vont suivre, nous allons réécrire le facteur de structure magnétique en le décomposant comme le produit de deux parties, d'une part une partie d'amplitude vectorielle  $\mathbf{A}$  qui va dépendre de l'angle  $\beta$  et du signe de  $\epsilon$  et une partie notée  $P$  qui est un scalaire et qui dépend principalement du vecteur  $\mathbf{Q}$ , des positions atomiques dans la maille et des angles de phase des deux réseaux de Bravais :

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} \frac{m_{a^*}}{2}(\beta) \\ \epsilon \frac{im_b}{2}(\beta) \\ \epsilon \frac{im_c}{2}(\beta) \end{pmatrix}_{(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})} \cdot \{ e^{-i\Phi_1} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\Phi_2} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_5} \} = \mathbf{A}(\beta, \epsilon) \cdot P(\mathbf{Q}, \Phi_1, \Phi_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_5) = \begin{pmatrix} M_{a^*} \\ M_b \\ M_c \end{pmatrix}_{(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})}$$

Il ne faut pas oublier aussi que  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} \pm \mathbf{k}_0$ , avec  $\boldsymbol{\tau}$  un noeud de l'espace réciproque et  $\mathbf{k}_0$  le vecteur de propagation de la structure.

Cette écriture en deux parties, l'une vectorielle, l'autre scalaire permet comme nous allons le voir de montrer plus facilement que le terme scalaire du facteur de structure magnétique intervient dans l'expression de la section efficace totale alors qu'il n'interviendra pas dans les expressions des différents éléments de la matrice de polarisation.

A partir de cette notation et de l'expression analytique de  $\mathbf{A}(\beta, \epsilon)$ , nous allons pouvoir exprimer les différents termes qui interviennent dans les composantes de la matrice de polarisation dans le repère lié au cristal.

Tout d'abord, pour les termes longitudinaux et pour la section efficace totale, nous aurons besoin des termes suivants :

$$\begin{aligned} M_{a^*} M_{a^*}^\dagger &= \frac{m_1^2}{4} P \cdot P^\dagger \\ M_b M_b^\dagger &= \frac{m_2^2}{4} \cos^2 \beta P \cdot P^\dagger \\ M_c M_c^\dagger &= \frac{m_2^2}{4} \sin^2 \beta P \cdot P^\dagger \end{aligned}$$

Ensuite, pour le calcul des différents termes transverses, nous aurons besoin des expressions des parties réelles et imaginaires suivantes :

$$\begin{aligned}
 \Re(M_a^* M_c^\dagger) &= 0 & \Im(M_a^* M_c^\dagger) &= \epsilon \frac{m_1 m_2}{4} \sin \beta P \cdot P^\dagger \\
 \Re(M_a^* M_b^\dagger) &= 0 & \Im(M_a^* M_b^\dagger) &= \epsilon \frac{m_1 m_2}{4} \cos \beta P \cdot P^\dagger \\
 \Re(M_c M_b^\dagger) &= \frac{m_2^2}{4} \cos \beta \sin \beta P \cdot P^\dagger & \Im(M_c M_b^\dagger) &= 0
 \end{aligned} \tag{D.9}$$

Ainsi à partir de l'expression D.1, on peut facilement écrire l'expression de la section efficace de diffusion totale  $\sigma_0$  en l'absence de termes d'interférence nucléaire-magnétique et chiral :

$$\sigma_0 = P \cdot P^\dagger \left\{ \frac{m_1^2}{4} \sin^2 \alpha + \frac{m_2^2}{4} \sin^2 \beta \cos^2 \alpha + \frac{m_2^2}{4} \cos^2 \beta \right\}$$

Comme nous pouvons le voir à partir cette dernière expression, la section efficace totale ne dépend ni du signe de  $\beta$  (en d'autre terme de l'inclinaison du plan de l'hélice) ni du sens de rotation de l'hélice. Par contre, ce terme dépend évidemment du carré du module de  $P$ .

#### Termes transverses $P_{xy}$ et $P_{xz}$

A partir des résultats expérimentaux, nous avons montré que la contribution nucléaire sous les satellites magnétiques est pratiquement nulle à la précision de la mesure. Par conséquent il n'est pas possible d'avoir des termes d'interférence nucléaire-magnétique pour une contribution purement magnétique, ce qui impose :

$$P_{xy} = P_{xz} = 0$$

#### Termes transverses $P_{yx}$ et $P_{zx}$

À partir des équations générales du tableau B.4 page 43 et compte tenu que les termes d'interférence nucléaire-magnétique sont nuls, nous avons :

$$\begin{aligned}
 P_{yx} \sigma_0 &= P_0 \cdot M_{ch} = P_0 \cdot (-2\Im(M_a^* M_b^\dagger) \cdot \sin \alpha + 2\Im(M_c M_b^\dagger) \cdot \cos \alpha) \\
 \sigma_0 &= \sigma_M^y + \sigma_M^z \\
 P_{zx} &= P_{yx}
 \end{aligned}$$

Ces deux composantes de la matrice de polarisation dépendent directement du terme chiral. A partir de la formule D.5 et des relations D.9, nous pouvons écrire :

$$P_{yx} = \epsilon \cdot \frac{m_1 m_2}{2\sigma_0} \sin \alpha \cos \beta \cdot P \cdot P^\dagger$$

Nous voyons immédiatement que ce terme proportionnel au terme chiral est fort lorsque l'angle  $\alpha$  tend vers  $\frac{\pi}{2}$ , c'est à dire que le vecteur de diffusion est perpendiculaire au plan de l'hélice. Dans l'hypothèse où  $\beta = 0$  et où  $m_1 = m_2$  (cas de l'hélice isotrope), ce terme est maximum et dans le cas d'une hélice purement dextrogyre ( $\epsilon = 1$ ), il est rigoureusement égal à 1.

Cependant, si nous observons les termes  $P_{yx}$  et  $P_{zx}$  de toutes les raies magnétiques que nous avons mesuré, quelque soit l'angle  $\alpha$  ces termes sont au maximum d'un ou deux pourcent. Nos résultats expérimentaux montrent donc déjà que l'hypothèse d'une hélice pure lévogyre ou dextrogyre même légèrement cantée n'est pas un modèle réaliste pour la structure magnétique et contredit en partie ce qui avait été conclu auparavant [Regnault 90].

Par contre, étant donné que le terme  $\sigma_0$  est indépendant de l'hélicité  $\epsilon$ , il est possible d'annuler le terme de chiralité quelque soit l'angle  $\alpha$  en supposant qu'il existe autant de domaines de chiralité opposée. De façon générale, ces termes transverses sont alors proportionnels à la différence de population et s'annule pour des domaines de chiralité équi-répartis :

$$P_{yx} \sim P_{zx} \propto (n_+ - n_-)$$

### Termes transverses $P_{yz}$ et $P_{zy}$

Nous allons maintenant considérer les deux termes transverses  $P_{yz}$ ,  $P_{zy}$  et leur dépendance avec l'angle  $\beta$ . Leur expression est la suivante (cf. Tab. B.4) :

$$\begin{aligned} P_{yz}\sigma_0 &= P_0 \cdot M_{yz} = P_0 \cdot (2\Re(M_{a^*}M_b^\dagger) \cdot \sin \alpha - 2\Re(M_cM_b^\dagger) \cdot \cos \alpha) \\ \sigma_0 &= \sigma_M^y + \sigma_M^z \\ P_{zy} &= P_{yz} \end{aligned}$$

A partir de la formule D.6 et des relations D.9, nous pouvons écrire :

$$P_{yz} = -\frac{m_2^2}{2\sigma_0} \cos \alpha \cos \beta \sin \beta \cdot P \cdot P^\dagger$$

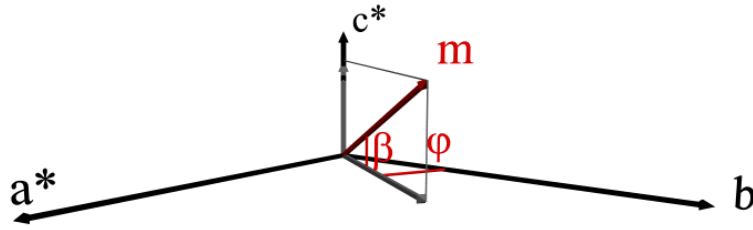
Plusieurs remarques importantes sont à faire concernant ces termes. Tout d'abord contrairement aux termes faisant apparaître la chiralité, le signe de  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  est indépendant du fait que l'hélice tourne à droite ou à gauche. Ensuite, le signe de ces termes dépend uniquement du signe de l'inclinaison  $\beta$ . Selon que  $\beta$  est positif ou négatif, ces termes seront positifs ou négatifs. Enfin, l'expression analytique de ces termes montre que dans l'hypothèse d'un modèle magnétique en hélice, ces termes sont une fonction paire de l'angle  $\alpha$  or la figure D.14 montre clairement que ces termes transverses mesurés présentent une partie impaire en  $\mathbf{Q}_c$  (ou  $\alpha$ ) ce qui ne peut être le cas pour un modèle d'hélice dont le terme  $\Re(M_{a^*}M_b^\dagger)$  est rigoureusement nul car ses composantes magnétiques sont en quadrature pour une hélice pure.

Cet argument est de nouveau en défaveur d'une solution héliomagnétique pour notre structure même si nous sommes en présence de domaines de chiralité équi-répartis, car cette fois-ci les contributions de chaque domaines s'ajoutent pour les éléments de matrice  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$ .

### Termes longitudinaux $P_{yy}$ et $P_{zz}$

Pour finir, nous pouvons étudier les termes longitudinaux dans l'hypothèse d'un modèle héliomagnétique et nous allons voir de nouveau que la mesure de ces termes est inconsistante avec ce type de modèle.

Toujours à partir des expressions générales décrites dans le tableau B.4, nous pouvons écrire :



**FIG. D.17:** Représentation des angles dans un modèle colinéaire, l'angle  $\beta$  définit l'angle de canting par rapport au plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b})$ , l'angle  $\varphi$  représente l'écart des moments à l'axe  $\mathbf{b}$  dans ce plan.

$$P_{yy} = \frac{1}{4\sigma_0} \cdot (m_1^2 \sin^2 \alpha + m_2^2 \sin^2 \beta \cos^2 \alpha - m_2^2 \cos^2 \beta)$$

$$P_{zz} = -P_{yy}$$

Comme pour la section efficace totale  $\sigma_0$ , ces termes longitudinaux sont indépendant du sens de rotation de l'hélice mais dépendent beaucoup de l'angle  $\beta$  et surtout de l'angle  $\alpha$ . En particulier pour un angle  $\alpha$  proche de 0 ( $\mathbf{Q}$  presque  $\parallel \mathbf{a}^*$ ), ces composantes longitudinales  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  devraient diminuer et devenir petite en valeur absolue. Or ce n'est de nouveau pas ce que nous observons pour les raies magnétiques que nous avons mesuré (Tab.D.8-b et Tab. D.10-b). En effet, toutes ces raies magnétiques ont des termes longitudinaux proche de  $\pm 1$  quelque soit l'angle  $\alpha$  qui impliquent  $M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \ll M_b M_b^\dagger$  alors que nous nous attendrions à avoir  $M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \simeq M_b M_b^\dagger$  pour une hélice parfaite.

Nous en concluons que le modèle magnétique en hélice ne peut pas expliquer nos mesures faites avec CRYOPAD que ce soit pour les termes longitudinaux comme pour les termes transverses. L'hypothèse des domaines chiraux n'est pas non plus satisfaisante.

### D.3.2 Hypothèse colinéaire

Examinons maintenant le cas d'une structure colinéaire dont les moments magnétiques sont principalement orientés selon l'axe  $\mathbf{b}$  du cristal. Par rapport à cet axe  $\mathbf{b}$ , nous définissons de nouveau l'angle de canting  $\beta$  auquel nous ajoutons l'angle de rotation  $\varphi$  autour de l'axe  $\mathbf{c}^*$ . La figure D.17 donne une représentation de ces deux angles qui définissent la direction des moments selon le vecteur  $\mathbf{v}$ .

Nous allons exprimer le moment magnétique situé à la position  $\mathbf{R}_n$  de façon à introduire les notations que nous utiliserons dans le dernier modèle. Nous décomposons le moment magnétique total dans l'espace réel en deux composantes, l'une dans le plan notée  $\mathbf{m}_{ab}$  et l'autre hors du plan notée  $\mathbf{m}_c$ . Dans ces conditions, le moment total s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{m}_i(\mathbf{R}_n) = (\mathbf{m}_{ab} + \mathbf{m}_c) \cdot \sin(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n + \Phi_i)$$

A basse température, pour des raisons d'entropie, nous nous attendrions à ce que les moments soient tous égaux. Pour un vecteur  $\mathbf{k}_0$  incommensurable, ceci est possible si la modulation n'est plus seulement sinusoïdale,

mais de type "créneau". Dans ce cas, nous devons avoir la présence d'harmoniques impaires  $3\mathbf{k}_0, 5\mathbf{k}_0, \dots$  avec des amplitudes  $1/9, 1/25, \dots$ . Dans le cas de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , nous n'avons jamais pu mettre en évidence l'existence de ces harmoniques et c'est en partie pour cette raison qu'historiquement la structure avait été supposée hélicoïdale.

Une autre possibilité, qui provient du fait que la composante du vecteur  $\mathbf{k}_0$ , le long de  $a^*$  peut s'écrire sous la forme  $k_{0x} = 1/4 + \epsilon$  avec  $\epsilon \simeq 0.015 - 0.020$ , est de décrire la structure à partir du vecteur commensurable  $\mathbf{k}_0 \simeq (1/4, 0, -1.33)$ , en postulant l'existence d'un "défaut" ordonné régulièrement.

Dans ce cas particulier, la phase  $\Phi_1 \simeq -\pi/4$  et  $\Phi_2 \simeq -\pi/4 + \Phi$ , où  $\Phi$  doit être un multiple de  $\pi/2$ , si nous voulons imposer l'égalité des moments de  $\text{Co}^{2+}$  sur chaque site.

Dans ces conditions, les composantes de fourrier des moments est donné par :

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i} &= \frac{i\mathbf{v}'}{2} e^{-i\Phi_i} \\ \mathbf{m}_{-\mathbf{k}_0, i} &= \mathbf{m}_{\mathbf{k}_0, i}^\dagger \end{aligned}$$

où  $\mathbf{v}' = \mathbf{m}_{ab} + \mathbf{m}_c$

Pour chaque réseau de Bravais nous pouvons alors décomposer la direction des moments  $\mathbf{v}'$  sur la base ortho-normée liée au cristal :

$$\mathbf{v}' = m_{ab} \sin \varphi \cdot \mathbf{u} + m_{ab} \cos \varphi \cdot \mathbf{v} + m_c \cdot \mathbf{w}$$

avec bien sur  $m_{ab}^2 + m_c^2 = m^2$  et l'angle de canting  $\beta$  est défini par  $\tan \beta = \frac{m_c}{m_{ab}}$ .

Contrairement au modèle héli-magnétique, il n'est pas possible d'exprimer le facteur de structure magnétique sous la forme du produit de deux termes  $\mathbf{A}$  et  $P$ . Cependant, en faisant l'hypothèse que les deux sous-réseaux de Bravais ont le même angle de canting  $\beta$  et le même angle  $\varphi$  alors le vecteur  $\mathbf{v}'$  est identique pour les deux sous-réseaux et nous pouvons écrire :

$$\mathbf{A}(\beta, \varphi) = \begin{pmatrix} \frac{im_{ab}}{2} \sin \varphi \\ \frac{im_{ab}}{2} \cos \varphi \\ \frac{im_c}{2} \end{pmatrix}_{(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})}$$

et

$$P(\mathbf{Q}, \Phi_1, \Phi_2) = p \cdot f(\mathbf{Q}) \cdot (e^{-i\Phi_1} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\Phi_2} \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_5})$$

Bien entendu, l'analyse du cas simplifié que nous allons faire maintenant ne doit pas nous faire oublier la possibilité pour les deux réseaux de Bravais d'avoir des angles  $\beta$  et  $\varphi$  différents mais la description analytique est alors moins évidente. Pour les affinements qui seront présentés par la suite, nous avons distingué les angles  $\varphi_i$  et  $\beta_i$  de chaque réseau de Bravais. Bien entendu, nous allons étudier le cas général numériquement lorsque nous chercherons à déterminer les meilleurs paramètres rendant compte des résultats expérimentaux.

Ayant déterminé analytiquement l'expression du facteur de structure magnétique, nous pouvons maintenant dériver toutes les expressions des différents éléments de la matrice de polarisation comme nous l'avons fait pour le modèle en hélice. Pour cela nous allons d'abord écrire les produits longitudinaux puis toutes les parties réelles et imaginaires des produits croisés :

$$\begin{aligned} M_{a^*} M_{a^*}^\dagger &= \frac{m_{ab}^2}{4} \sin^2 \varphi P \cdot P^\dagger \\ M_b M_b^\dagger &= \frac{m_{ab}^2}{4} \cos^2 \varphi P \cdot P^\dagger \\ M_c M_c^\dagger &= \frac{m_c^2}{4} P \cdot P^\dagger \end{aligned}$$

Ensuite, pour les différents termes transverses, nous aurons besoins des expressions des parties réelles et imaginaires suivantes :

$$\begin{aligned} \Re(M_{a^*} M_b^\dagger) &= \frac{m_{ab}^2}{4} \sin \varphi \cos \varphi P \cdot P^\dagger & \Im(M_{a^*} M_c^\dagger) &= 0 \\ \Re(M_{a^*} M_c^\dagger) &= \frac{m_{ab} m_c}{4} \sin \varphi P \cdot P^\dagger & \Im(M_{a^*} M_b^\dagger) &= 0 \\ \Re(M_c M_b^\dagger) &= \frac{m_{ab} m_c}{4} \cos \varphi P \cdot P^\dagger & \Im(M_c M_b^\dagger) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D.10})$$

Analysons maintenant chaque termes de la matrice de polarisation en commençant par la section efficace totale  $\sigma_0$  qui est la somme de  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$ .

$$\begin{aligned} \sigma_M^y &= M_{a^*} M_{a^*}^\dagger \sin^2 \alpha + M_c M_c^\dagger \cos^2 \alpha - 2 \sin \alpha \cos \alpha \Re(M_{a^*} M_c) \\ &= \frac{m_{ab}}{4} [m_{ab} \sin^2 \varphi \sin^2 \alpha + m_c \cos^2 \alpha - 2 m_c \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi] P \cdot P^\dagger \\ \sigma_M^z &= M_b M_b^\dagger \\ &= \frac{m_{ab}^2}{4} \cos^2 \varphi P \cdot P^\dagger \end{aligned}$$

### Termes longitudinaux $P_{yy}$ et $P_{zz}$

Le terme  $P_{yy}$  s'exprime comme la différence entre  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  divisé par leur somme, le terme  $P_{zz}$  est l'opposé de  $P_{yy}$ . Or, pour  $\beta$  et  $\varphi$  petit ( $m_c \ll m_{ab}$ ), nous voyons très simplement que ces termes tendent respectivement vers  $P_{yy} = -1$  et  $P_{zz} = 1$  quelque soit la valeur de l'angle  $\alpha$ . Contrairement au modèle héliomagnétique, ce résultat est en parfait accord avec nos mesures expérimentales.

### Termes transverses $P_{yx}$ et $P_{zx}$

Très simplement, dans le modèle colinéaire, les différentes parties imaginaires exprimées ci-dessus sont rigoureusement nulles. D'autre part, le terme de chiralité D.5 apparaissant dans ces deux éléments de la matrice de polarisation ne dépend que des parties imaginaires. Dans le modèle colinéaire, ce terme de chiralité est donc nul. Par conséquent, dans le modèle colinéaire, les éléments  $P_{yx}$  et  $P_{zx}$  doivent être rigoureusement nuls ce qui est également en accord avec nos mesures.



### Termes transverses $P_{yz}$ et $P_{zy}$

Pour finir, étudions les deux termes transverses  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  pour lesquels nous devons faire intervenir les parties réelles des termes croisés du facteur de structure magnétique. Nous pouvons écrire leur expression analytique de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= \sigma_M^y + \sigma_M^z \\ P_{yz}\sigma_0 &= P_0 \cdot M_{yz} = P_0 \cdot (2\Re(M_a^* M_b^\dagger) \cdot \sin \alpha - 2 \cdot \Re(M_c M_b^\dagger) \cos \alpha) \\ &= \frac{m_{ab}^2}{2} \sin \alpha \sin \varphi \cos \varphi - \frac{m_c m_{ab}}{2} \cos \alpha \cos \varphi \\ P_{zy} &= P_{yz}\end{aligned}$$

Contrairement au modèle magnétique hélimagnétique, cette fois-ci le préfacteur du terme en  $\sin \alpha$  n'est pas rigoureusement nul et dépend à la fois de l'angle  $\varphi$  et de l'angle  $\beta$  par l'intermédiaire de  $m_{ab}$ . Ce résultat est donc qualitativement en accord avec nos mesures (la figure D.14 exprime la dépendance en  $\sin \alpha$  du terme  $P_{yz}$ ).

Nous venons de voir que le modèle colinéaire semble expliquer qualitativement nos résultats expérimentaux. Voyons maintenant si ce modèle rend compte quantitativement des mesures.

Pour cela, nous avons écrit un programme en **Python** pour calculer tous les éléments de la matrice de polarisation aux points de l'espace réciproque où nous avons fait la mesure. Ce programme fait un affinement par les moindres carrés pour trouver le jeu de paramètres le plus adapté pour décrire l'ensemble des données expérimentales. Pour faire fonctionner ce programme, les éléments à préciser sont :

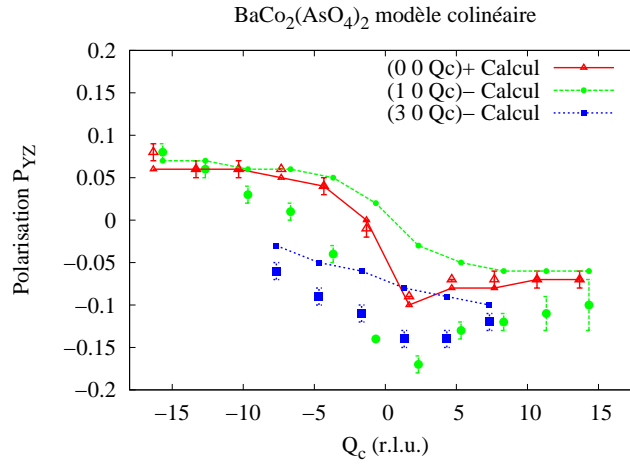
- ◆ Le vecteur de propagation de la structure.
- ◆ Les raies magnétiques mesurées.
- ◆ Les positions des atomes de cobalt servant au calcul du facteur de structure magnétique.

A partir de ces éléments, nous pouvons calculer le facteur de structure magnétique, puis le vecteur interaction magnétique et enfin les différentes contributions physiques présents dans la matrice de polarisation.

Sans entrer dans les détails, la figure D.18 présente le résultat du 'meilleur affinement' obtenu dans le cadre du modèle colinéaire pour les raies magnétiques  $(00Q_c)^+$ ,  $(30Q_c)^-$  et  $(10Q_c)^-$  en précisant que pour cet affinement nous avons différencié l'angle  $\varphi_i$  de canting pour chacun des deux sous-réseaux de Bravais. Nous voyons sur cette figure que les résultats du calcul d'affinement sont assez différents des points expérimentaux (sauf pour la raie de référence  $(00Q_c)^+$ ) bien que l'allure générale de la dépendance de  $P_{yz}$  avec  $Q_c$  semble respectée. Ajoutons que la figure D.18 ne représente que trois raies magnétiques mais que toutes les autres mesures ont été utilisées pour faire l'affinement global. Nous n'entrerons pas plus dans le détail des paramètres obtenus pour obtenir cet ajustement car ce modèle n'est pas satisfaisant et nous allons voir dans le paragraphe qui suit un modèle présentant un bien meilleur affinement.

### D.3.3 Modèles probables

Nous avons vu dans les deux précédentes sections que ni le modèle hélimagnétique, ni le modèle colinéaire simple ne permettait de décrire correctement nos mesures faites avec CRYOPAD. Nous allons voir ici quel est l'ingrédient supplémentaire qu'il faut ajouter pour pouvoir rendre compte de nos résultats expérimentaux de façon plus satisfaisante. Nous allons proposer dans un premier temps un modèle proche du modèle colinéaire que nous appellerons "pseudo-colinéaire" et dans un second temps un modèle équivalent décrit sous la forme d'une structure "spin-slip".



**FIG. D.18:** Résultat de l'affinement obtenu dans le cadre du modèle colinéaire pour les raies magnétiques  $(00Q_c)^+$ ,  $(30Q_c)^-$  et  $(10Q_c)^-$ .

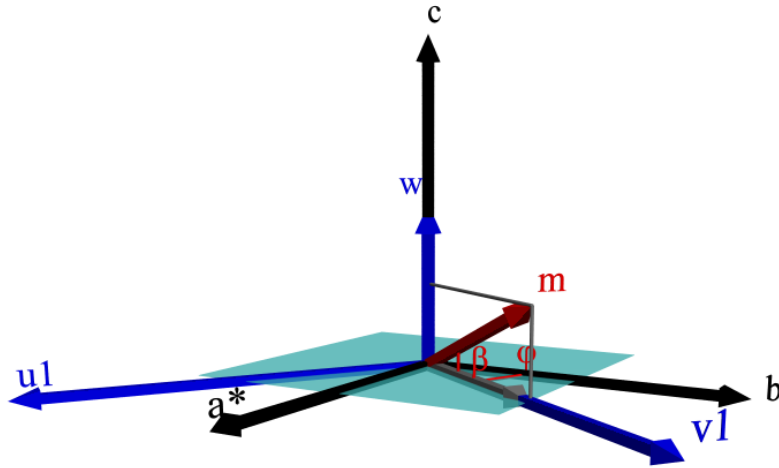
### Modèle pseudo-colinéaire

Nous avons vu que le modèle colinéaire est qualitativement proche de la réalité. Cependant, il nous faut ajouter un degré de liberté supplémentaire pour affiner correctement les données expérimentales. Ce degré de liberté est la possibilité pour les deux composantes magnétiques dans le plan ( $\mathbf{m}_{ab}$ ) et hors du plan ( $\mathbf{m}_c$ ) de ne pas être en phase. Nous allons alors introduire un terme de phase noté  $\Phi_c$  qui représente le déphasage de la composante hors du plan par rapport à celle dans le plan pour chaque réseau de Bravais.

Dans ces conditions, les expressions des composantes de Fourier des moments magnétiques  $\mathbf{m}_{ki}$  pour chaque réseau de Bravais sont données par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{m}_{k1} &= \mathbf{m}_1^{ab} \cdot e^{-i\Phi_1^{ab}} + \mathbf{m}_1^c \cdot e^{-i\Phi_1^c} \\
 &= e^{-i\Phi_1^{ab}} (\mathbf{m}_1^{ab} + \mathbf{m}_1^c \cdot e^{-i\Phi_1}) \\
 \mathbf{m}_{k2} &= \mathbf{m}_2^{ab} \cdot e^{-i\Phi_2^{ab}} + \mathbf{m}_2^c \cdot e^{-i\Phi_2^c} \\
 &= e^{-i\Phi_1^{ab}} (\mathbf{m}_2^{ab} \cdot e^{-i\Phi_2^{ab}} + \mathbf{m}_2^c \cdot e^{-i(\Phi_2^c + \Phi_1)})
 \end{aligned} \tag{D.11}$$

Où la composante selon l'axe  $\mathbf{c}$  est donnée par  $\mathbf{m}_i^c = m \sin \beta_i \cdot \mathbf{w}$  et la composante dans le plan  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  est donnée par  $\mathbf{m}_i^{ab} = m \sin \varphi_i \cos \beta_i \cdot \mathbf{u} + m \cos \varphi_i \cos \beta_i \cdot \mathbf{v}$ . Où  $m$  est l'amplitude totale du moment magnétique porté par les ions  $\text{Co}^{2+}$  et le repère  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$  est celui associé aux axes  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}, \mathbf{c})$  du cristal. La figure D.19 présente la géométrie associée aux angles  $\varphi_i$  et  $\beta_i$ . Nous avons mis le terme  $e^{-i\Phi_1^{ab}}$  en facteur car la phase  $\Phi_1^{ab}$  ne peut pas être déterminée tout comme l'amplitude  $m$  des moments. Cette phase  $\Phi_1^{ab}$  sert en quelque sorte d'origine pour les différents déphasages mis en jeu. Nous verrons par la suite que cette phase  $\Phi_1^{ab}$  peut tout de même être déterminée si nous faisons l'hypothèse que les moments magnétiques ne sont pas modulés.



**FIG. D.19:** Représentation des angles et du repère  $(\mathbf{u}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{w})$ . L'angle  $\beta$  définit l'angle de canting par rapport au plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b})$ , l'angle  $\varphi$  représente l'écart des moments à l'axe  $\mathbf{b}$  dans ce plan. La direction de  $\mathbf{m}_{ab}$  définit la direction du vecteur unitaire  $\mathbf{v}_1$

Pour les équations ci-dessus, nous avons défini  $\Phi_1 = \Phi_1^c - \Phi_1^{ab}$  le déphasage pour le premier réseau de Bravais entre la composante dans le plan  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  et la composante selon l'axe  $\mathbf{c}$ . les phases  $\Phi^{ab} = \Phi_2^{ab} - \Phi_1^{ab}$  et  $\Phi^c = \Phi_2^c - \Phi_1^c$  sont les déphasages entre les deux sous réseaux 1 et 2, pour chaque composante dans le plan  $\mathbf{m}_{ab}$  et hors du plan  $\mathbf{m}_c$ .

Dans ce modèle très général pour lequel nous avons comme paramètres les grandeurs  $\varphi_1, \varphi_2, \beta_1, \beta_2, \Phi_1^{ab}, \Phi_2^{ab}, \Phi_1^c$  et  $\Phi_2^c$ , nous allons ajuster cet ensemble de paramètres sur l'ensemble des données expérimentales obtenues avec CRYOPAD. Pour commencer, nous devons dériver l'expression complète du facteur de structure magnétique en prenant les composantes de Fourier décrite par les équations D.11.

Nous allons utiliser pour le premier réseau de Bravais la coordonnée  $\mathbf{r}_1 = (0, 0, z)$  et pour le second réseau de Bravais la coordonnée  $\mathbf{r}_5 = (2/3, 1/3, 1/3 - z)$ , avec  $z \simeq 1/6$ . Pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau}_n \pm \mathbf{k}_0$ , avec  $\boldsymbol{\tau}_n = (h_n, 0, l_n)$  un noeud du réseau réciproque dans le plan  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*)$  et  $\mathbf{k}_0 = (k_{0x}, 0, k_{0z})$ , nous trouvons alors le facteur de structure magnétique suivant :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) &= \mathbf{m}_{k1} \cdot e^{i2\pi l_n \cdot z} + \mathbf{m}_{k2} \cdot e^{i2\pi(\frac{2}{3}h_n + (\frac{1}{3}-z)l_n)} \\ &= e^{i2\pi l_n \cdot z} \left( \mathbf{m}_{k1} + \mathbf{m}_{k2} e^{i2\pi(\frac{2}{3}h_n)} \right) \end{aligned}$$

Dans le repère  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$  de la figure D.19, nous avons alors :

$$\mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) = m e^{i2\pi l_n \cdot z} e^{-i\Phi_1^{ab}} \cdot \begin{vmatrix} \sin \varphi_1 \cos \beta_1 + \sin \varphi_2 \cos \beta_2 e^{-i\Phi^{ab}} e^{i2\pi(\frac{2}{3}h_n)} \\ \cos \varphi_1 \cos \beta_1 + \cos \varphi_2 \cos \beta_2 e^{-i\Phi^{ab}} e^{i2\pi(\frac{2}{3}h_n)} \\ e^{-i\Phi_1^c} (\sin \beta_1 + \sin \beta_2 e^{-i\Phi^c} e^{i2\pi(\frac{2}{3}h_n)}) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} M_{a^*} \\ M_b \\ M_c \end{vmatrix}$$

Dans cette expression, nous avons de nouveau mis en facteur le terme  $me^{-i\Phi_1^{ab}}$  pour faire apparaître le jeu de coefficients  $\Phi_1$ ,  $\Phi^{ab}$  et  $\Phi^c$  que nous allons utiliser pour ajuster les données expérimentales.

Avec l'expression ci-dessus du facteur de structure magnétique, nous sommes en mesure de déterminer tous les termes de la matrice de polarisation pour un vecteur  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}_0$  donné. En effet, les équations Eqn. D.1, Eqn. D.2, Eqn. D.3, Eqn. D.4, Eqn. D.5 et Eqn. D.6 nous permettent de relier tous les éléments de la matrice de polarisation aux composantes  $M_{a^*}$ ,  $M_b$  et  $M_c$  du facteur de structure magnétique.

Pour calculer les éléments de la matrice de polarisation pour un vecteur  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} - \mathbf{k}_0$  (c'est-à-dire le second satellite) il suffit de réécrire le facteur de structure en utilisant les complexes conjugués des composantes de Fourier  $\mathbf{m}_{k1}$  et  $\mathbf{m}_{k2}$ . En utilisant le programme écrit en **Python** donné au paragraphe II.4 de l'annexe II, nous pouvons ajuster le jeu de paramètres avec nos données expérimentales.

Commençons par ajuster les mesures faites sur les six familles de raies discutées précédemment en considérant uniquement les composantes  $P_{yz}$ . Avec ces données, l'ajustement de l'ensemble des paramètres nous donne les résultats suivants :

- ◆ Déphasage entre les composantes dans le plan et hors du plan pour le réseau 1 :  $\Phi_1 = 6.3^\circ$
- ◆ Déphasage entre les composantes dans le plan pour les deux réseaux de Bravais :  $\Phi^{ab} = 101^\circ$
- ◆ Déphasage entre les composantes hors du plan pour les deux réseaux de Bravais :  $\Phi^c = 160^\circ$
- ◆ Angle de canting hors du plan pour le premier réseau de Bravais :  $\beta_1 = 6.3^\circ$
- ◆ Angle de canting hors du plan pour le second réseau de Bravais :  $\beta_2 = 3.5^\circ$
- ◆ Écart à l'axe **b** pour le premier réseau de Bravais :  $\varphi_1 = -6.3^\circ$
- ◆ Écart à l'axe **b** pour le second réseau de Bravais :  $\varphi_2 = 1.9^\circ$

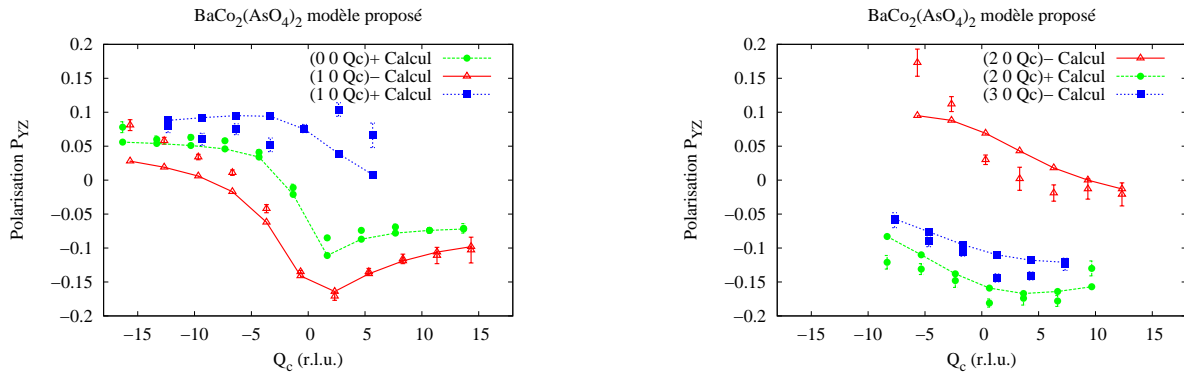
Nous trouvons ici que les composantes dans le plan et hors du plan du premier réseau de Bravais sont peu déphasées ( $\Phi_1 \simeq 6^\circ$ ) alors que celle du second réseau de Bravais sont fortement déphasées de  $66^\circ$  ( $\Phi_1 + \Phi^c - \Phi^{ab}$ ).

En ce qui concerne le canting hors du plan (**a,b**), nous voyons que les deux réseaux de Bravais donnent un angle canting positif en moyenne de l'ordre de  $\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \simeq 5^\circ$ . Par contre, pour les angles  $\varphi_i$  de tilt par rapport à l'axe **b** et qui sont à l'origine de la faible valeur de  $|\frac{\Re(M_{a^*}M_b^\dagger)}{M_bM_b^\dagger}| \approx \frac{1}{30}$ , nous trouvons que les deux réseaux de Bravais sont répartis de chaque côté de l'axe **b** mais qu'en moyenne nous avons  $\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2} \simeq -2^\circ$ . Précisons ici que le signe de ce tilt est déterminé par le signe des termes  $P_{yz}$  qui sera différent si l'échantillon est tourné de  $180^\circ$  d'une expérience à l'autre.

Les figure D.20-a et D.20-b représentent le résultat de l'affinement obtenu à partir des paramètres ci-dessus pour les raies magnétiques  $(00Q_c)^+$ ,  $(10Q_c)^-$ ,  $(10Q_c)^+$ ,  $(20Q_c)^-$ ,  $(20Q_c)^+$  et  $(30Q_c)^-$  : les résultats expérimentaux pour les éléments de matrice  $P_{yz}$  sont relativement bien reproduits.

Cependant, si nous utilisons ce jeu de paramètres pour analyser les autres termes de la matrice de polarisation, nous observons pour certaines raies et pour certains termes de la matrice une déviation forte entre le résultat du calcul et les données expérimentales. Le tableau D.11 présente les éléments de matrice pour lesquels la déviation est la plus importante.

Pour corriger cet écart, nous pouvons étudier ce que donne le résultat de l'ajustement, en incluant dans les données expérimentales, tous les termes mesurés ( $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$ ,  $P_{zz}$ ,  $P_{yz}$ ,  $P_{yx}$  ...) de la matrice de polarisation. Dans ce cas, le meilleur ajustement est obtenu avec le jeu de paramètres suivant :



(a) Résultat de l'affinement obtenu dans le cadre du modèle le plus probable pour les raies magnétiques  $(00Q_c)^+$ ,  $(10Q_c)^-$  et  $(10Q_c)^+$ .

(b) Résultat de l'affinement obtenu dans le cadre du modèle le plus probable pour les raies magnétiques  $(20Q_c)^-$ ,  $(20Q_c)^+$  et  $(30Q_c)^-$ .

**FIG. D.20:** Résultats de l'affinement obtenus avec un modèle magnétique de type pseudo-colinéaire.

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Écart
0.27	0.00	-1.33	Z	X	0.009	0.003	0.062	0.053
0.27	0.00	1.67	Y	X	0.017	0.008	-0.013	0.030
0.27	0.00	10.67	Y	X	-0.009	0.010	-0.042	0.033
0.27	0.00	10.67	Z	X	0.001	0.006	-0.042	0.043
0.73	0.00	-0.67	Z	X	-0.004	0.006	-0.116	0.112
0.73	0.00	2.33	Y	X	-0.007	0.009	-0.188	0.181
0.73	0.00	2.33	Z	X	0.002	0.005	-0.188	0.190
0.73	0.00	5.33	Y	X	0.025	0.012	-0.184	0.209
0.73	0.00	5.33	Z	X	-0.001	0.006	-0.184	0.183
0.73	0.00	8.33	Y	X	0.004	0.017	-0.172	0.176
0.73	0.00	8.33	Z	X	0.012	0.010	-0.172	0.184
0.73	0.00	11.33	X	Y	-0.043	0.026	0.000	0.043
0.73	0.00	11.33	Y	X	-0.014	0.026	-0.163	0.149
0.73	0.00	11.33	Z	X	-0.037	0.014	-0.163	0.126

**TAB. D.11:** Déviations entre les valeurs expérimentales et les résultats de l'affinement pour le premier jeu de paramètres.

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Écart
0.27	0.00	-1.33	Z	X	0.009	0.003	0.007	0.002
0.27	0.00	1.67	Y	X	0.017	0.008	0.004	0.013
0.27	0.00	10.67	Y	X	-0.009	0.010	-0.001	0.008
0.27	0.00	10.67	Z	X	0.001	0.006	-0.001	0.002
0.73	0.00	-0.67	Z	X	-0.004	0.006	0.005	0.009
0.73	0.00	2.33	Y	X	-0.007	0.009	-0.000	0.007
0.73	0.00	2.33	Z	X	0.002	0.005	-0.000	0.002
0.73	0.00	5.33	Y	X	0.025	0.012	-0.003	0.028
0.73	0.00	5.33	Z	X	-0.001	0.006	-0.003	0.002
0.73	0.00	8.33	Y	X	0.004	0.017	-0.004	0.008
0.73	0.00	8.33	Z	X	0.012	0.010	-0.004	0.016
0.73	0.00	11.33	X	Y	-0.043	0.026	0.000	0.043
0.73	0.00	11.33	Y	X	-0.014	0.026	-0.005	0.009
0.73	0.00	11.33	Z	X	-0.037	0.014	-0.005	0.032

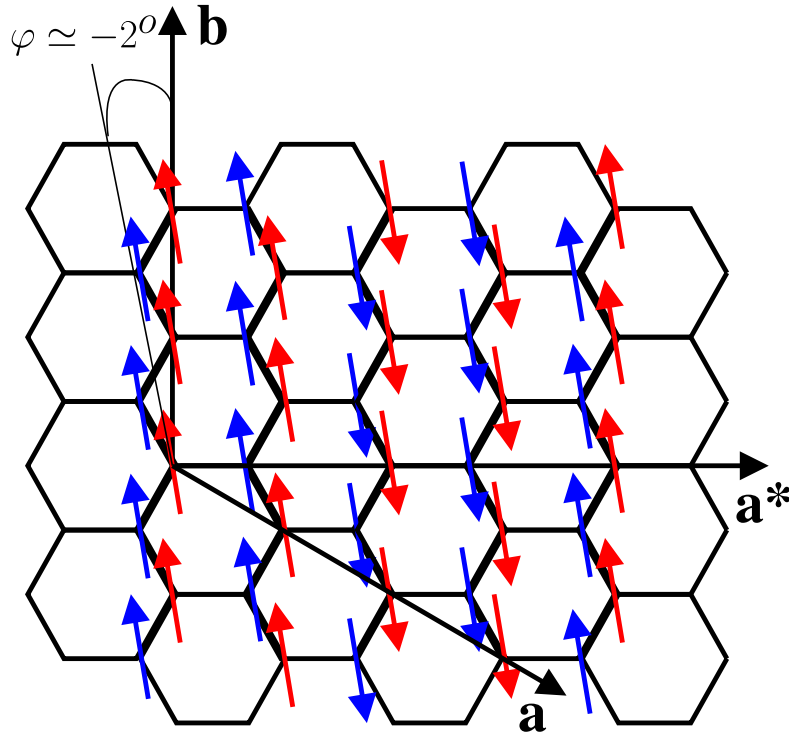
**TAB. D.12:** Déviations entre les valeurs expérimentales et les résultats de l’affinement avec le second jeu de paramètres.

- ◆ Déphasage entre les composantes dans le plan et hors du plan pour le réseau 1 :  $\Phi_1 = -20.3^\circ$
- ◆ Déphasage entre les composantes dans le plan pour les deux réseaux de Bravais :  $\Phi^{ab} = 98.2^\circ$
- ◆ Déphasage entre les composantes hors du plan pour les deux réseaux de Bravais :  $\Phi^c = 140.1^\circ$
- ◆ Angle de canting hors du plan pour le premier réseau de Bravais :  $\beta_1 = 3.5^\circ$
- ◆ Angle de canting hors du plan pour le second réseau de Bravais :  $\beta_2 = 4.2^\circ$
- ◆ Écart à l’axe **b** pour le premier réseau de Bravais :  $\varphi_1 = -2.2^\circ$
- ◆ Écart à l’axe **b** pour le second réseau de Bravais :  $\varphi_2 = -1.8^\circ$

Cette fois-ci, nous trouvons que les composantes dans le plan et hors du plan du premier réseau de Bravais sont un peu plus déphasées ( $\Phi_1 \simeq -20^\circ$ ) et pour le second réseau de Bravais nous avons un déphasage de signe opposé de ( $\Phi_1 + \Phi^c - \Phi^{ab} \simeq 21.68^\circ$ ).

Pour ce qui concerne le canting hors du plan (**a,b**), nous avons maintenant deux angles quasiment identiques et en moyenne de l’ordre de  $4^\circ$ . Pour les angles  $\varphi_i$  de tilt par rapport à l’axe **b** nous trouvons aussi que cette fois-ci les deux angles sont presque identiques et en moyenne de l’ordre de  $-2^\circ$ .

Pour vérifier ce nouveau jeu de paramètres, nous avons repris la figure D.20 et chose surprenante, les valeurs calculées avec ce nouveau jeu de paramètres donne de façon quasi-identique les mêmes résultats concernant les termes  $P_{yz}$ . Par contre, en étudiant les autres éléments de la matrice de polarisation, nous n’avons plus dans ce cas de déviation forte (tous inférieures à 4%) entre les points expérimentaux et les résultats de l’ajustement. Le tableau D.12 présente l’écart entre valeurs expérimentales et résultats de l’affinement pour les éléments de matrice présenté sur le tableau D.11.



**FIG. D.21:** Représentation de la structure magnétique dans le plan (a, b) pour le modèle pseudo-colinéaire avec comme hypothèse que le vecteur de propagation de la structure est commensurable ( $k_{0x} \simeq 1/4$ ), que le déphasage  $\Phi^{ab}$  est presque  $90^\circ$  avec l'origine  $\Phi_1^{ab}$  égale à  $\frac{\pi}{4}$  ou  $-\frac{\pi}{4}$ .

A titre de complément, les tables II.20 et II.19 données en annexe II présentent un récapitulatif de tous les éléments de matrice mesurés expérimentalement (barre d'erreur comprise) ainsi que les valeurs calculées dans le cadre du modèle magnétique pseudo-colinéaire avec le second jeu de paramètres.

*En conclusion, pour ce qui est de ce modèle, l'ajustement nous donne une image "pseudo-colinéaire" car les angles  $\varphi_i$  et  $\beta_i$  sont pratiquement identiques pour les deux sous-réseaux de Bravais. Par contre, les valeurs obtenues pour les phases  $\Phi_1$ ,  $\Phi^c$  et  $\Phi^{ab}$  semblent indiquer une modulation de l'amplitude des composantes magnétiques dans le plan et hors du plan (a, b).*

Cependant, n'ayant pas déterminé l'origine  $\Phi_1^{ab}$  des différents déphasages, rien n'empêche le système magnétique de choisir, pour des raisons de stabilité magnétique,  $\Phi_1^{ab}$  égal à  $\frac{\pi}{4}$  modulo  $\frac{\pi}{2}$ . Ainsi, le déphasage  $\Phi^{ab} = 98^\circ$  entre les composantes magnétiques dans le plan des deux réseaux de Bravais étant très proche de  $90^\circ$ , si le système magnétique choisit par exemple  $\Phi_1^{ab} = \frac{\pi}{4}$  alors l'amplitude des moments magnétiques dans le plan des deux sous-réseaux de Bravais est très faiblement modifiée et nous n'avons pratiquement pas de modulation dans le plan des moments. De plus, compte tenu du fait qu'il n'a jamais été mesuré d'harmonique d'ordre 3 ou 5 pour les composantes magnétiques dans la plan pour ce composé, nous pouvons supposer qu'effectivement, le système magnétique choisit une origine des phases telle qu'il n'y ait pas de modulation des moments magnétiques dans le plan (a, b)

et que l'introduction de défauts dans la séquence le long de l'axe  $a^*$  permet de comprendre l'incommensurabilité du vecteur de propagation.

Pour se représenter la structure magnétique associée à ce modèle pseudo-colinéaire, nous pouvons grossièrement d'une part faire l'hypothèse que la composante selon l'axe  $a^*$  du vecteur de propagation est commensurable  $k_{0x} \simeq 1/4$  et d'autre part que le déphasage  $\Phi^{ab}$  est presque  $90^\circ$  avec l'origine  $\Phi_1^{ab}$  égale à  $\frac{\pi}{4}$ . Ainsi, la figure D.21 présente l'arrangement des moments magnétique dans le plan (a, b) avec ces hypothèses. Nous retrouvons alors que le système magnétique peut être apparenté à une succession de chaînes quasi-ferromagnétiques selon l'axe b (au tilt  $\varphi$  et  $\beta$  près).

Pour ce qui est de la composante magnétique hors du plan, le déphasage entre les deux sous-réseaux de Bravais étant  $\Phi^c = 140^\circ$ , nous avons cette fois-ci une forte modulation du moment magnétique hors du plan dont l'amplitude est par ailleurs environ 7% des composantes dans le plan ( $\frac{m_c}{m_{ab}} = \tan \beta \simeq 0.07$ ). Ainsi, soit les moments magnétiques hors du plan (a, b) sont effectivement modulés et il n'existe pas d'harmonique d'ordre supérieur, soit les moments hors du plan sont constants et des harmoniques  $3k$ ,  $5k$ , ... peuvent exister. Cependant, expérimentalement, les intensités relatives de ces harmoniques hors du plan  $1/9$ ,  $1/25$ , ... représentent environ 1% du signal mesuré dans le plan compte tenu du fait que  $\frac{m_c}{m_{ab}} \simeq 0.07$ . Ceci signifie que ces harmoniques sont totalement inobservables et que nous ne pouvons pas conclure sur la séquence et la modulation éventuelle de la composante des moments magnétiques hors du plan.

La structure pseudo-colinéaire (avec des moments dans le plan légèrement modulés) semble reproduire avec une assez bonne précision les données expérimentales. Mais elle soulève quelques problèmes :

- ◆ forte anisotropie magnétique dans la direction de l'axe b, en contradiction avec le terme en  $T^2$  (cf. Fig. D.7) dans la chaleur spécifique et la faible anisotropie des mesures de susceptibilité dans le plan (a, b), voir la figure D.5.
- ◆ absence expérimentale d'harmoniques  $3k$ ,  $5k$ , ... pour les composantes magnétiques dans le plan (ce qui avait été un argument fort pour la structure hélimagnétique publiée il y a 25 ans).
- ◆ quelle est l'origine du canting hors du plan (a, b) et du petit tilt hors de l'axe b ? serait-ce la signature de l'existence d'un terme d'anisotropie "vectorielle" (du type Dzyalochinski-Moriya ; terme pseudo-dipolaire ...) ou d'une structure cristallographique plus compliquée ?

Du point de vue de la diffraction, le modèle pseudo-colinéaire semble consistant avec les données expérimentales. Cependant, nous allons voir dans ce qui suit que l'étude de la diffusion inélastique dans ce composé impose d'autres conclusions incompatibles avec ce modèle. C'est pourquoi, avant de présenter les résultats de diffusion inélastique, nous allons introduire de façon qualitative un modèle dit "spin-slip" qui est a priori indiscernable du modèle pseudo-colinéaire mais qui semble mieux adapté à la description des résultats de diffusion inélastique.

### Structure "spin-slip"

Pour tenter de résoudre ces difficultés, nous pouvons envisager l'existence d'une structure magnétique dans le plan (a, b) construite à partir de portions hélimagnétiques alternativement et régulièrement décrites par les deux vecteurs  $+\mathbf{k}_0$  et  $-\mathbf{k}_0$ , correspondant à la structure en hélice (cf. Fig. D.8) prévue historiquement [Regnault 81]. La figure D.22 présente un schéma simplifié de cette structure "spin-slip". En accord avec les résultats expérimentaux, il doit aussi exister un canting des moments magnétique le long de l'axe c, avec  $\frac{m_c}{m_{ab}} \simeq 0.07$ . Pour ce modèle basé sur la structure hélimagnétique publiée précédemment [Regnault 81], nous avons un déphasage dans le plan (a, b)  $\Phi^{ab} \simeq 84^\circ$ .



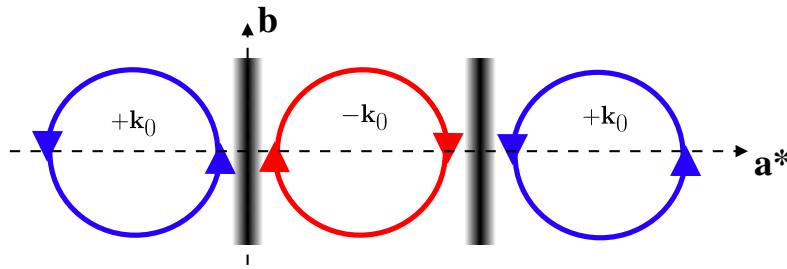


FIG. D.22: Structure "spin-slip"

La structure "spin-slip" présente un certain nombre de propriétés qui sont compatibles avec les résultats expérimentaux :

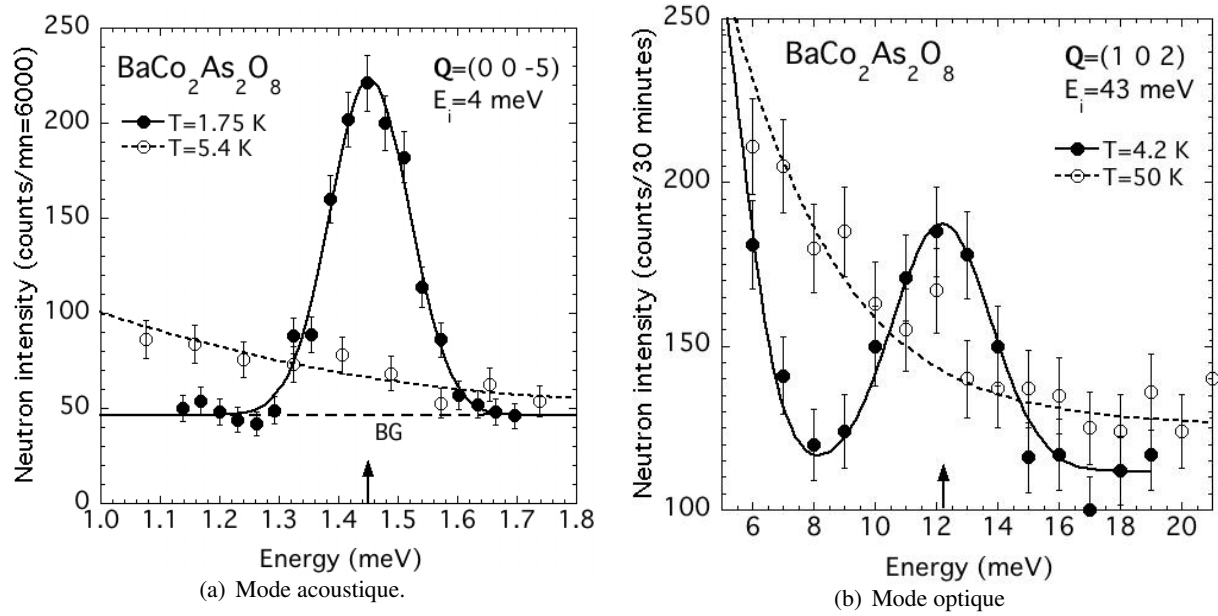
- ◆ Le vecteur de propagation peut parfaitement être incommensurable.
- ◆ Elle permet de comprendre l'absence d'harmonique  $3k, 5k, \dots$  inexistantes pour les structures hélicoïdales.
- ◆ Elle est compatible avec l'absence de terme chiral  $\frac{M_{ch}}{\sigma_M} \simeq 0$ , dans la mesure où les zones de vecteur d'onde  $+k_0$  et  $-k_0$  sont à peu près équilibrées.
- ◆ Elle permet d'expliquer la faible valeur du rapport  $\left| \frac{\Re(M_{a^*} M_b^\dagger)}{M_b M_b^\dagger} \right| \approx \frac{1}{30}$ . Pour une structure "spin-slip" parfaite, nous devrions même avoir  $M_{a^*} \equiv 0$ . Nous pouvons alors supposer que la faible composante de  $M_{a^*}$  observée provienne de la structure de l'interface entre les zones  $+k_0$  et  $-k_0$  ou de défauts de séquence, ou encore d'un axe "caractéristique" tilté de l'ordre de  $2^\circ$  par rapport à l'axe  $b$ , dont l'origine n'est pas précisément connue (probablement une interaction de type Dzyalochinski-Moriya).
- ◆ Elle permet aussi de comprendre la faiblesse de l'anisotropie dans le plan de base, anticipée à partir des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique.

Sans explications plus précises pour le moment, cette structure fait jouer un rôle privilégié à la direction  $b$ , c'est-à-dire en fait à la direction perpendiculaire à la composante dans le plan du vecteur de propagation (expérimentalement, nous avons déterminé que  $M_b$  doit être fort).

Du point de vue de la diffraction, ces deux modèles de structure sont quasiment indiscernables et plus ou moins physiquement acceptables. Dans la section suivante, nous allons voir que l'étude polarimétrique du spectre des excitations magnétiques de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  peut apporter des informations complémentaires qui pourraient nous permettre de favoriser l'un des deux modèles de structure.

## D.4 Spectre inélastique - excitations magnétiques

Nous venons de voir en détail la description de deux modèles magnétiques qui semblent décrire la structure magnétique du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Nous allons maintenant aborder l'analyse du spectre inélastique grâce au dispositif CRYOPAD et voir en quoi cette analyse apporte de nouvelles données en relation avec la structure magnétique sous-jacente.



**FIG. D.23:** Excitations magnétiques dans  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ .

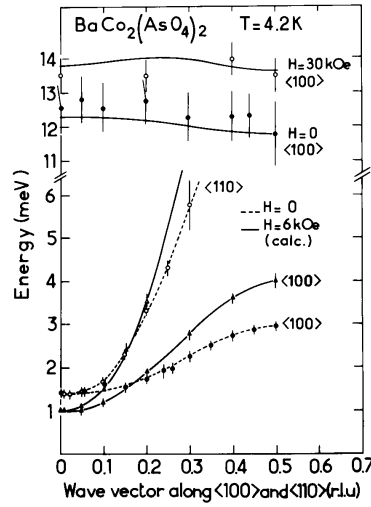
#### D.4.1 Rappels sur le spectre des excitations

Les excitations magnétiques dans le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  ont été longuement étudiées par L-P. Regnault et al. [Regnault 90]. Dans les différentes phases, le spectre inélastique présente deux modes (optique et acoustique), qui sont a priori attendus compte tenu de la présence de deux réseaux de Bravais hexagonaux associés au réseau en nids d'abeille. Un premier mode dit "mode acoustique" est présent autour d'une gamme d'énergie de 1.5 à 7 meV. Le second mode dit "mode optique" est présent sur une gamme de 11 à 13 meV. La figure D.23 présente des scans en énergie à basse température et au-dessus de  $T_c$  dans le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , révélant l'existence de ces deux modes et leur nature magnétique (disparition du signal pour  $T > T_c$ ).

La dispersion de ces modes magnétiques a été mesurée en champ nul pour la phase dont nous venons de décrire la structure magnétique, en champ  $H < H_{c2}$  pour la phase ferrimagnétique ainsi qu'en champ  $H > H_{c2}$  pour la phase paramagnétique. La dispersion des modes acoustique et optique pour  $H \simeq 0$  puis sous champ  $H = 7$  kG est présentée sur la figure D.24 pour les deux directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . De façon surprenante, aucune branche de dispersion linéaire n'a pu être détectée autour de  $\mathbf{q} \simeq \mathbf{k}_0$  comme cela aurait été attendu pour des excitations classiques de type onde de spin. Bien au contraire, le spectre des excitations magnétiques montre l'existence d'un gap à  $q_a \simeq 0$  de l'ordre de  $\Delta_0 \simeq 1.45$  meV et une dispersion de type ferromagnétique bien reproduite par une relation du type :

$$\omega(q_a) \simeq \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_1^2 \sin^2 \pi q_a + \Delta_2^2 \sin^4 \pi q_a} \quad (\text{D.12})$$

où  $\Delta_1 \simeq 0$  meV et  $\Delta_2 \simeq 2.7$  meV en champ nul. L'absence du terme en  $\sin^2 \pi q_a$  ( $\Delta_1 \simeq 0$ ) signifie que les excitations ne sont quasiment pas propagatives à faible  $q$ . Ce résultat est très paradoxal compte tenu du fait qu'aucune composante ferromagnétique ni à longue portée, ni à courte portée, n'a pu être détectée en champ nul à basse température. Cela montre que les excitations sous-jacentes ne sont peut-être pas de simples ondes de spin, au



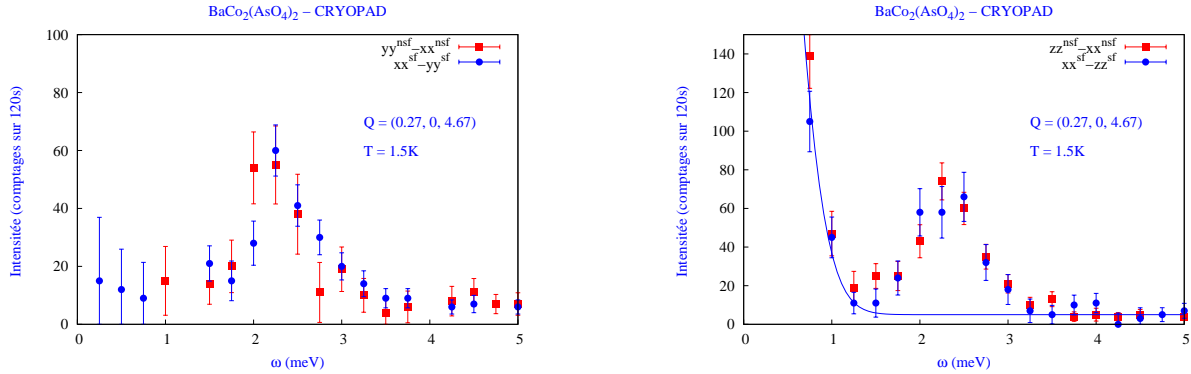
**FIG. D.24:** Dispersion des modes magnétiques dans  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  pour un champ magnétique  $H = 0$  (ligne continue) et  $H > H_{c2}$  (ligne pointillée).

moins à bas champ pour  $H < H_{c2}$ , alors que la théorie des ondes de spin semble décrire de façon très quantitative la dispersion des modes optiques [Regnault 90].

Sous champ, le spectre des excitations change très peu pour  $H < H_{c2}$  (phase ferrimagnétique). Pour  $H > H_{c2}$ , dans la phase paramagnétique saturée décrite par un vecteur de propagation  $\mathbf{k}_0 = 0$ , le spectre des excitations est parfaitement compris à partir de la théorie des ondes de spins. Dans cette phase paramagnétique saturée, l'analyse de la courbe de dispersion le long des directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  permet la détermination précise des constantes d'échange entre premiers ( $J_1$ ), seconds ( $J_2$ ), et troisièmes ( $J_3$ ), voisins. La courbe en pointillé de la figure D.24 dans la direction  $\langle 100 \rangle$  est calculée à partir de la théorie des ondes de spin et de l'équation D.12 avec  $\Delta_0 \simeq 1$  meV,  $\Delta_1 \simeq 1.7$  meV et  $\Delta_3 \simeq 3.4$  meV. Ces valeurs numériques nous permettent d'extraire  $J_1 \simeq 38$  K,  $J_2 \simeq 1.5$  K et  $J_3 \simeq -10$  K impliquant une valeur du gap à  $q \simeq 0$  en champ nul  $\Delta_0(H = 0) \simeq 0.44J_1$ . La réapparition du terme en  $q_a^2$  dans la courbe de dispersion à petit  $q_a$  signifie que les excitations sont à nouveau propagatives dans la phase paramagnétique saturée et sont interprétables en terme d'ondes de spin "classiques" (excitations transverses).

Pour comprendre ces résultats étonnants, nous avons réalisé des mesures polarimétriques de neutrons en diffusion inélastique. Ces mesures faites en LPA et SNP peuvent amener des renseignements complémentaires inestimables pour comprendre l'état fondamental et la structure magnétique en champ nul. Nos résultats ont été obtenus sur le spectromètre CRG-CEA IN22 à l'ILL en configuration CRYOPAD ( $k_f \simeq 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec un échantillon de seulement  $0.2 \text{ cm}^3$ .

Nous avons réalisé une série de scans en énergie à  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$  correspondant à la position du satellite  $(006)^+$  et en  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  correspondant à une position intermédiaire entre deux pics de bragg le long de l'axe  $c^*$ . Pour ces deux vecteurs de diffusion, nous avons mesuré les contributions 'SF' et 'NSF' pour les trois états de polarisation cardinaux  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Comme cela a été expliqué à la page 51 du chapitre B traitant de l'analyse de polarisation longitudinale, lorsque les termes d'interférence nucléaire-magnétique et le terme chirale sont négligeables, nous pouvons extraire les composantes magnétiques  $\sigma_M^y \equiv M_a^* M_{a^*}^\dagger \sin^2 \alpha + M_c M_c^\dagger \cos^2 \alpha$  (avec  $\alpha$  l'angle entre  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{a}^*$ ) et  $\sigma_M^z \equiv M_b M_b^\dagger$  à partir des différences  $\sigma_x^{sf} - \sigma_y^{sf}$  et  $\sigma_x^{sf} - \sigma_z^{sf}$ , ou de façon équivalente,  $\sigma_y^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$ .



(a) Mesure de  $\sigma_M^y \simeq \sigma_x^{sf} - \sigma_y^{sf} \equiv \sigma_y^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  au vecteur  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$  sur une gamme d'énergie allant de 1 à 5 meV. (b) Mesure de  $\sigma_M^z \simeq \sigma_x^{sf} - \sigma_z^{sf} \equiv \sigma_z^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  au vecteur  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$  sur une gamme d'énergie allant de 1 à 5 meV.

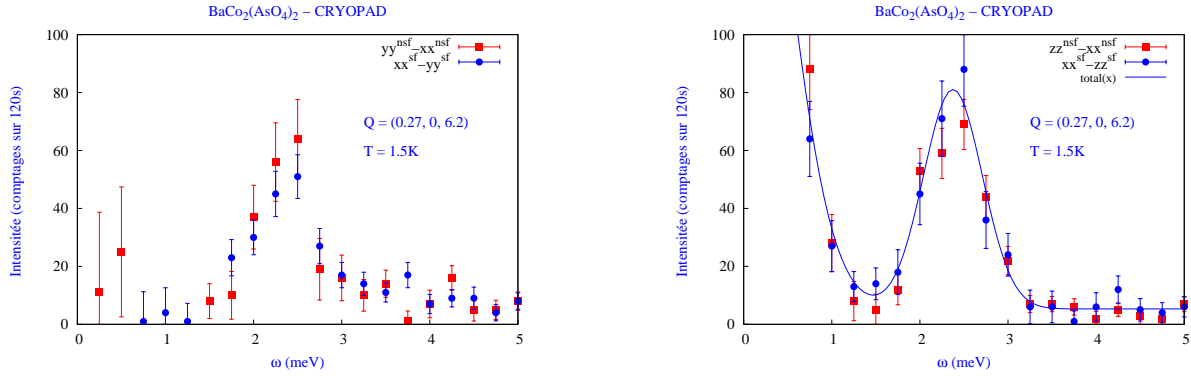
**FIG. D.25:** Mesures des contributions magnétiques  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$

et  $\sigma_z^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$ . Les figures D.25 et D.26 montrent les résultats obtenus pour  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  aux deux vecteurs de diffusion.

Plusieurs remarques importantes peuvent être faites concernant ces mesures à  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$  :

- $\sigma_M^y$  est purement inélastique avec une énergie d'excitation  $\hbar\omega(q_a \simeq 0.27) \simeq 2.3\text{ meV}$  en parfait accord avec les mesures précédentes. À basse énergie, aucune contribution n'est détectée pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  presque parallèle à l'axe  $c$ , à la limite des barres d'erreurs. Il n'y a donc pas, à la précision des mesures inélastiques, de contributions élastique ou quasi-élastique dans cette gamme d'énergie, en accord avec la quasi absence de terme  $M_{a^*}M_{a^*}^\dagger$  mis en évidence précédemment à énergie  $\hbar\omega \simeq 0$ .
- $\sigma_M^z$  présente aussi un pic inélastique à la même énergie et une forte remontée d'intensité à basse énergie, reflétant l'existence d'un pic de Bragg incommensurable  $(006)^+$ . À partir de ces données, nous pouvons déterminer pour la contribution inélastique un rapport  $\frac{\sigma_M^y}{\sigma_M^z} \equiv \frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.8 \pm 0.1$ , résultat important qui montre que les excitations retrouvent un caractère isotrope plus prononcé dans le plan (a, b), alors que pour  $\hbar\omega \simeq 0$  nous avons un caractère très anisotrope avec un rapport  $\frac{\sigma_M^y}{\sigma_M^z} \equiv \frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.02$ , mis en évidence par SNP, notamment sur les satellites  $(006)^+$ ,  $(009)^+$ .

Les mesures effectuées au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  (cf. Fig. D.26) présentant un comportement tout à fait analogue à celles effectuées en  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$ , ceci prouvant en particulier le caractère quasiment bidimensionnel des excitations magnétiques dans  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ .  $\sigma_M^z$  pour  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  présente toujours l'existence d'une contribution d'origine magnétique quasi-élastique qui peut s'analyser à partir d'une fonction gaussienne de largeur en énergie (FWHM) de l'ordre de 1 meV, proche de celle attendue pour une diffusion "incohérente" (c'est-à-dire large en  $q$ ). L'analyse de  $\sigma_M^z$  pour  $\mathbf{Q}=(0.27,0,4.67)$  à basse énergie montre qu'un fit avec une seule fonction gaussienne (FWHM  $\simeq 0.5\text{ meV}$ ) ne peut pas reproduire les "ailes" de la réponse dans la gamme 0.8-1.5 meV. Le meilleur accord nécessite d'introduire une seconde gaussienne de largeur FWHM  $\simeq 1\text{ meV}$ , quasi



(a) Mesure de  $\sigma_M^y \simeq \sigma_x^{sf} - \sigma_y^{sf} \equiv \sigma_y^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  au vecteur  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  sur une gamme d'énergie allant de 1 à 5 meV. (b) Mesure de  $\sigma_M^z \simeq \sigma_x^{sf} - \sigma_z^{sf} \equiv \sigma_z^{nsf} - \sigma_x^{nsf}$  au vecteur  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  sur une gamme d'énergie allant de 1 à 5 meV.

**FIG. D.26:** Mesures des contributions magnétiques  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$ .

identique à celle observée en  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$ . Ces résultats pourraient s'interpréter comme une preuve de l'existence d'excitations magnétiques quasi-bidimensionnelles non dispersive de basse énergie autour du vecteur d'onde  $2D_{2D} \simeq (0.27, 0)$ . Ce sont ces fluctuations qui seraient responsables de la présence du terme en  $T^2$  dans la chaleur spécifique.

#### D.4.2 Analyse de polarisation sphérique

Nous avons utilisé l'analyse de polarisation sphérique pour caractériser la réponse inélastique associée aux excitations magnétiques dispersives du composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Le tableau D.13 montre quelques résultats obtenus pour  $\mathbf{Q}=(0.27,0,Q_c)$  avec  $Q_c = 1.67, 4.67, 7.67$ ,  $\mathbf{Q}=(0.73,0,-0.67)$  et  $\mathbf{Q}=(0.27,0,6.2)$  pour une même énergie de 2.3 meV

L'analyse combinée des termes  $P_{yx}$  et  $P_{zx}$  dans la matrice de polarisation montre que  $\overline{P_{yx}} \simeq 0$  et  $\overline{P_{zx}} \simeq 0$  à la précision des mesures. Les termes chiraux dynamiques sont donc quasi nuls, tout comme ils l'étaient pour les contributions élastiques. Ce résultat était de toute façon attendu en l'absence de brisure de la symétrie par renversement du temps. Pour les vecteurs de diffusion de la forme  $\mathbf{Q}=(0.27,0,Q_c)$ , les termes non-diagonaux  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  sont aussi quasi nuls à la précision des mesures (au maximum de l'ordre de grandeur des barres d'erreur), contrairement aux mesures obtenues sur les satellites correspondants. Pour les contributions inélastiques, ceci ne signifie pas que les corrélations  $\langle m_{a^*} m_b^\dagger \rangle$  sont nulles mais que leur transformée de Fourier temporelles sont évanescences, probablement "par symétrie" par renversement du temps (qualitativement, les moments magnétiques précèdent autant dans un sens que dans l'autre). Par contre, pour le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}=(0.73,0,-0.67)$  quasi parallèle à  $\mathbf{a}^*$ , nous observons comme pour le cas élastique de forts termes non-diagonaux  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$ . En combinant les déterminations de  $P_{yz}$  et  $P_{zy}$  (de façon très générale, on doit toujours avoir  $P_{yz} \simeq P_{zy}$ ), nous obtenons la valeur :

$$\overline{P_{yz}} \simeq \overline{P_{zy}} \simeq -0.232 \pm 0.06$$

*Cette valeur confirme quantitativement la force des termes non-diagonaux. Il est important de préciser ici, que*

	$P_{\alpha\beta}$	$x$	$y$	$z$
(0.27,0,1.67) ; 2.3meV	$x$	-0.744 (0.023)	0.068 (0.055)	-0.094 (0.052)
	$y$	0.015 (0.054)	-0.224 (0.029)	-0.010 (0.031)
	$z$	-0.067 (0.056)	-0.037 (0.032)	0.297 (0.029)
(0.27,0,4.67) ; 2.3meV	$x$	-0.839 (0.015)	0.057 (0.039)	0.067 (0.037)
	$y$	-0.020 (0.038)	-0.118 (0.027)	0.003 (0.027)
	$z$	0.082 (0.038)	0.046 (0.028)	0.184 (0.027)
(0.27,0,7.67) ; 2.3meV	$x$	-0.916 (0.022)	0.064 (0.042)	0.007 (0.042)
	$y$	0.004 (0.043)	-0.200 (0.045)	0.031 (0.042)
	$z$	0.053 (0.041)	0.062 (0.041)	0.171 (0.040)
(0.73,0,-0.67) ; 2.3meV	$x$	-0.656 (0.054)	-0.190 (0.102)	-0.091 (0.114)
	$y$	0.050 (0.116)	-0.969 (0.086)	-0.238 (0.073)
	$z$	-0.075 (0.137)	-0.227 (0.094)	0.954 (0.067)
(0.27,0,6.2) ; 2.3meV	$x$	-0.906 (0.015)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
	$y$	0.000 (0.000)	-0.161 (0.026)	0.032 (0.030)
	$z$	0.005 (0.036)	-0.055 (0.033)	0.139 (0.027)

**TAB. D.13:** Analyse de polarisation sphérique inélastique.

*c'est la première fois qu'un terme non-diagonal inélastique non nul est observé.*

Ce résultat montre qu'il doit nécessairement exister une forte fonction de corrélation  $\langle m_b(0) \cdot m_c(t) \rangle$ , qui ne s'annule pas par symétrie par renversement du temps. Dans l'image simple utilisée plusieurs fois (cf. chapitre E), où nous décrivons les excitations comme des précessions des moments magnétiques, ce résultat peut se comprendre relativement facilement. Pour  $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{a}^*$ , seule les composantes  $m_b$  sont observables et les précessions des moments magnétiques, projetées dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  apparaissent comme des "oscillations" dans le plan ( $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), décrite par une fonction sinusoïdale du temps qui rend indiscernable les précessions  $\omega$  et  $-\omega$ . La fonction de corrélation transverse forte que semble mettre en évidence les mesures de polarimétrie sphérique inélastique est donc une fonction de corrélation "triviale", qui résulte ni plus ni moins de la description des excitations en termes d'ondes de spin classiques associées à des précessions des moments magnétiques.

La forte valeur de  $\overline{P_{yz}} \simeq -0.2$  (équivalente à celle observée en diffusion élastique) mis en évidence par nos mesures est un résultat très important, car il montre que les excitations observées sont **directement reliées** à la structure magnétique incommensurable. Il permet de conclure que les excitations observées pour des vecteurs de diffusion  $q_a \simeq 0.27$  sont assimilables à des ondes de spin classiques associées à une structure magnétique cantée le long de l'axe  $\mathbf{c}$ .

L'analyse des composantes longitudinales  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$ , obtenues par SNP et des contributions  $\sigma_M^y$  et  $\sigma_M^z$  pour les vecteurs de diffusion  $\mathbf{Q}=(0.27,0,Q_c)$  avec  $Q_c=1.67, 4.67, 6.2$  et  $7.67$  à permis de déterminer une valeur précise du rapport  $\frac{M_{a^*} M_{a^*}^\dagger}{M_b M_b^\dagger}$ . Le tableau D.14 donne les résultats expérimentaux.

D'après le caractère quasi-2D des excitations, nous devrions nous attendre à ce que ce rapport ne dépende pas de  $Q_c$ . C'est effectivement le cas, à la précision des mesures. La valeur moyenne des différentes déterminations fournit donc une valeur précise du rapport  $\frac{M_{a^*} M_{a^*}^\dagger}{M_b M_b^\dagger}$  à  $q_a = 0.27$  et  $\omega(q_a) \simeq 2.3$  meV :

$\mathbf{Q}=(0.27,0,Q_c)$ à 2.3 meV	$\frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger}$
1.67	$0.83 \pm 0.11$
4.67	$0.90 \pm 0.07$
7.67	$0.76 \pm 0.11$
6.2	$0.65 \pm 0.15$

**TAB. D.14:** Analyse de polarisation longitudinale inélastique.

$q_a$	$\omega$ (meV)	$I +\rangle$	$I -\rangle$	$bg +\rangle$	$bg -\rangle$	Moniteur	$P_{yz}$
0.50	3.3	408	594	117	114	9000000	$-0.245 \pm 0.054$
0.60	2.9	360	470	117	114	9000000	$-0.189 \pm 0.065$
0.73	2.2	351	420	117	114	9000000	$-0.087 \pm 0.063$
0.87	1.8	117	127	39	38	3000000	$-0.066 \pm 0.107$
1.00	1.6	563	508	156	153	12000000	$0.067 \pm 0.063$
1.13	1.8	318	274	60	72	9000000	$0.137 \pm 0.071$

**TAB. D.15:** Dépendance de  $P_{yz}$  pour les valeurs de  $\{q_a, \omega(q_a)\}$ , mesurée entre  $q_a \simeq 0.5$  et  $q_a \simeq 1.13$  en suivant la dispersion.

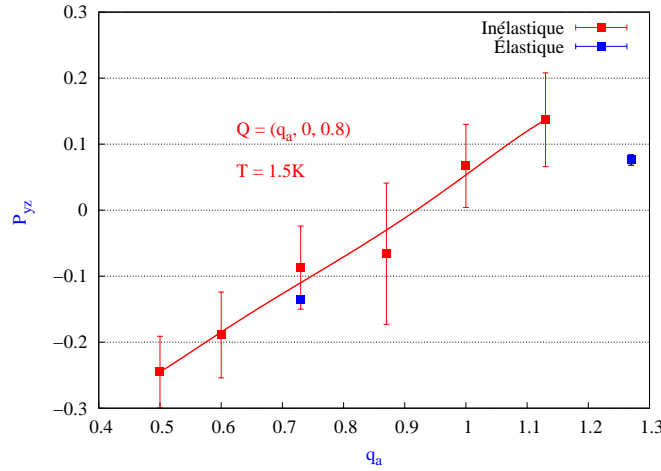
$$\frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.8 \pm 0.05$$

Comme mentionné précédemment, les excitations magnétiques présentent un caractère légèrement anisotrope, qui est en forte contradiction avec la très forte "anisotropie" observée sur les pics de bragg magnétiques, qui avaient montré que  $\frac{M_aM_a^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.02$ . Nous verrons par la suite, que ce résultat important peut contenir une information importante sur la nature de l'état fondamental.

À partir des termes longitudinaux  $P_{yy}$  et  $P_{zz}$  mesurés en  $\mathbf{Q}=(0.73,0,-0.67)$ , nous pouvons en déduire une valeur du rapport  $\frac{M_cM_c^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.03 \pm 0.03$ , qui confirme le fort caractère planaire des excitations magnétiques.

De plus, nous avons suivi l'évolution des composantes de la matrice de polarisation en fonction de  $q_a$  pour  $\mathbf{Q} = (q_a, 0, 0.8)$  parallèle à l'axe  $\mathbf{a}^*$  tout en balayant la courbe de dispersion  $\omega(q_a)$ . Les résultats obtenus sont donnés au tableau D.15 dont la figure D.27 donne une représentation. Sans explication claire pour le moment, la valeur maximale de  $|P_{yz}|$  est obtenue pour le mode en bord de zone, avec  $P_{yz} \simeq -0.245 \pm 0.054$  et s'annule en  $q_a \simeq 1$  là où les contributions de tous les domaines-K s'ajoutent. Sur la figure D.27, nous avons ajouté les mesures obtenus en diffusion élastique pour  $\mathbf{Q} = (0.73, 0, -0.67)$  et  $\mathbf{Q} = (1.27, 0, -0.33)$  pour montrer que ce terme  $P_{yz}$  inélastique fort suit le même type de variation que les mesures élastiques.





**FIG. D.27:** Dépendance de  $P_{yz}$  pour les valeurs de  $\{q_a, \omega(q_a)\}$

En conclusion de ces mesures, nous avons obtenu plusieurs résultats importants issus de l'analyse de polarisation sphérique sur les contributions inélastiques, qui peuvent permettre de mieux comprendre la nature des excitations dans  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  :

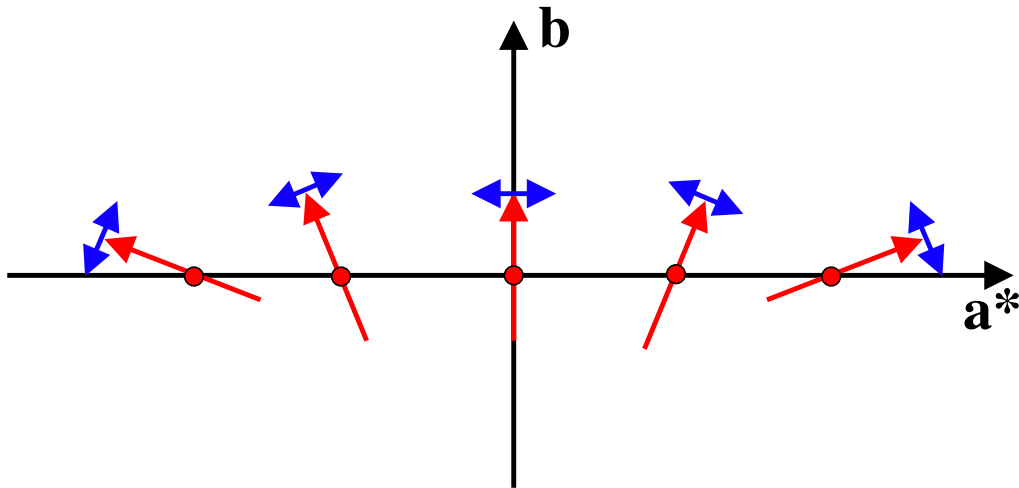
- ◆ Les contributions inélastiques  $M_{a^*}M_{a^*}^\dagger$  et  $M_bM_b^\dagger$  ne sont que très légèrement anisotropes.
- ◆ Il existe probablement des excitations quasi-élastiques de basse énergie autour de  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0$ .
- ◆ Les excitations principales sont des excitations à temps de vie long ("resolution-limited"), qui présentent une courbe de dispersion quasi-plate dans une grande portion de la zone de Brillouin, et qui sont caractérisées par l'existence d'un gap d'énergie  $\Delta_0 \simeq 1.45$  meV à  $q_a \simeq 0$ .

Le rapport d'anisotropie  $\frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 0.8 \pm 0.05$  pour  $q_a \simeq 0.27$  est difficilement compréhensible à partir de la structure pseudo-colinéaire avec des moments magnétiques quasi-parallèles à l'axe  $\mathbf{b}$ . Pour une telle structure, et dans l'hypothèse où les excitations seraient de simples ondes de spins associées à des fluctuations transverses des moments magnétiques, nous nous attendrions plutôt à trouver  $M_bM_b^\dagger \simeq 0$  et  $M_{a^*}M_{a^*}^\dagger$  grand, en contradiction avec le résultat expérimental. Pour rendre compte des mesures, il devrait exister, en plus des fluctuations transverses, de fortes fluctuations longitudinales des moments magnétiques, vraisemblablement associées à des fluctuations de la phase (mode de type phason) ou à des rotations de grande amplitude de longs segments de chaînes quasi-ferromagnétiques.

Le caractère quasi-isotrope des excitations est en revanche beaucoup plus facilement et naturellement explicable à partir de la structure spin-slip. Pour cette structure (cf. Fig. D.28), les moments magnétiques "tournent" dans le plan  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$  de façon isotrope et nous nous attendrions donc à avoir des ondes de spin quasi-isotrope avec  $\frac{M_{a^*}M_{a^*}^\dagger}{M_bM_b^\dagger} \simeq 1$ , valeur proche de la détermination expérimentale ( $\simeq 0.8$ ).

Dans les deux structures, le caractère ferromagnétique des excitations, en particulier le minimum de la courbe





**FIG. D.28:** Représentation schématique des fluctuations magnétiques associées à la structure spin-slip de site en site.

de dispersion en  $q_a \simeq 0$ , serait du à la présence de ces pseudo-chaînes quasi-ferromagnétiques faiblement couplées [Regnault 90]. En un certain sens, les excitations magnétiques de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  seraient assez similaires à celles d'un système ferromagnétique quasi-1D, en présence d'une petite anisotropie favorisant l'alignement des moments magnétiques quasiment le long de l'axe  $\mathbf{b}$  en faisant jouer à  $\mathbf{b}$  un rôle privilégié, responsable de l'apparition du gap d'énergie  $\Delta_0$ .

## D.5 Conclusion

Les mesures de diffraction faites sur ce système ont permis grâce à l'analyse de polarisation sphérique de montrer que la structure magnétique à basse température de type hélimagnétique simple décrite dans la littérature n'est pas satisfaisante. Grâce à l'étude des différentes matrices de polarisation pour un certain nombre de réflexions de Bragg, il a été possible de montrer que la structure magnétique serait décrite par une structure de type pseudo-colinéaire avec les moments magnétiques orientés à peu près dans la direction  $\mathbf{b}$  du cristal ou de type spin-slip selon la direction  $\mathbf{a}^*$ , ces deux modèles étant a priori indiscernables du point de vue élastique.

Pour ce qui est des mesures inélastiques, nous avons pu mesurer pour la première fois un terme transverse inélastique  $P_{yz}$  (et  $P_{zy}$ ) fort. Il semble que ce terme inélastique fort ne soit ni plus ni moins que l'expression des précessions des moments magnétiques associées aux ondes de spin d'un système de spins fortement planaires et que la mesure de ce terme n'apporte pas dans ce cas d'informations supplémentaires sur la nature des excitations magnétiques.

## Bibliographie

- [Eymond 69] S. Eymond & A. Durif. *Mat. Res. Bull.*, **4**, page 595, 1969.
- [Korteweg 95] D.J. Korteweg & G. de Vries. *Phil. Mag.*, **39**, page 422, 1895.
- [Krumhansl 75] J.A. Krumhansl & J.R. Schrieffer. *Phys. Rev. B*, **11**, page 3535, 1975.
- [Palacio 99] F. Palacio, E. Ressouche & J. Schweizer. *Introduction to physical techniques in molecular magnetism : structural and macroscopic techniques*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 1999.
- [Regnault 76] L-P. Regnault. *Thèse de troisième cycle*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1976.
- [Regnault 81] L-P. Regnault. *Contribution à l'étude des excitations non linéaires dans des systèmes uni et bidimensionnels à anisotropie planaire*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1981.
- [Regnault 90] L-P. Regnault & J. Rossat-Mignod. *Magnetic properties of layered transition metal compounds*. Kluwer Academic Press, pages 271–321, 1990.
- [Zabusky 65] N.J. Zabusky & M.D. Kruskal. *Interaction of "Solitons" in a Collisionless Plasma and the Recurrence of Initial States*. *Phys. Rev. Lett.*, **15**, page 240, 1965.



## Chapitre E

# Système de chaînes et d'échelles de spin $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

### Sommaire

<b>E.1 Propriétés du composé pur <math>\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}</math></b>	<b>141</b>
E.1.1 Aspects Cristallographiques	141
E.1.2 Propriétés de transport	142
E.1.3 Susceptibilité magnétique	143
<b>E.2 Diffusion inélastique et excitations magnétiques</b>	<b>144</b>
E.2.1 Chaînes de spins quantiques	144
E.2.2 Échelles de spins quantiques	147
E.2.3 Effet de la résolution sur la contribution des échelles	149
<b>E.3 Interférences nucléaire-magnétique inélastiques</b>	<b>156</b>
E.3.1 Termes d'interférences symétriques réels et terme chiral	156
E.3.2 Termes d'interférences antisymétriques imaginaires	157
<b>E.4 Anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques</b>	<b>162</b>
E.4.1 Anisotropie dans les chaînes	162
E.4.2 Anisotropie dans les échelles	164
<b>E.5 Origine de l'anisotropie</b>	<b>166</b>
E.5.1 Échange à 4-spins ou ordre de charge	167
E.5.2 Calculs de chimie quantique par l'approche DFT	167
<b>E.6 Spectre inélastique sous champ</b>	<b>184</b>
E.6.1 Neutrons non polarisés sous champ vertical	185
E.6.2 Étude des termes d'interférence et du terme chiral sous champ	187
E.6.3 Analyse de polarisation avec un faisceau incident polarisé	193
<b>E.7 Conclusion</b>	<b>198</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>200</b>

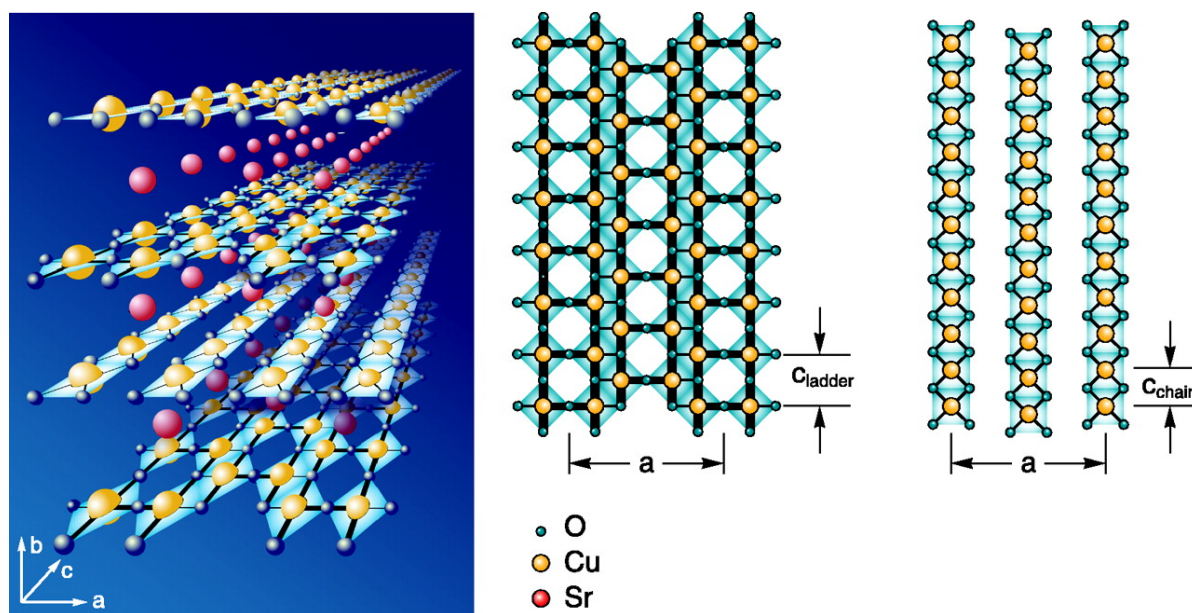
ON appelle système de basse dimension, tout système cristallographique dont les propriétés physiques macroscopiques et microscopiques peuvent être expliquées par des modèles mettant en jeu une dimension de l'espace inférieure strictement à 3. Parmi les systèmes de basses dimensions, les composés de la famille  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sont particulièrement intéressants car ils présentent deux sous-systèmes : un système de chaînes unidimensionnel et un système quasi-bidimensionnel d'échelles faiblement couplées.

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'étude de ces deux sous-systèmes, avec la description de leur système magnétique respectif. En fonction du taux de substitution du strontium par d'autres ions, les propriétés physiques de cette famille changent profondément. Par exemple, la substitution par du calcium conduit une partie des trous présents dans la structure 'chaîne' à migrer vers le système d'échelles, ce qui a pour conséquence (sous haute pression et pour un taux de calcium grand) de faire apparaître de la supraconductivité (avec une  $T_c \simeq 10\text{K}$ ). Ce mécanisme de transfert de trou peut s'apparenter à celui présent dans le composé supra-conducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ .

Ainsi, la compréhension des mécanismes à l'origine de ce transfert de charge dans ce composé modèle et les conséquences de ce transfert sur le comportement magnétique des deux sous-systèmes peuvent apporter des éléments nouveaux dans la compréhension du lien entre magnétisme et supraconductivité dans les oxydes supra-conducteurs.

Dans cette étude, nous nous concentrerons plus particulièrement sur le composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  en présentant plusieurs séries de résultats obtenus en utilisant les neutrons polarisés pour extraire un maximum d'information sur les contributions nucléaires et magnétiques.

Au chapitre précédent, nous avons largement insisté sur les aspects concernant la détermination de la structure magnétique grâce à CRYOPAD. Dans ce chapitre, nous aborderons directement le problème inélastique avec l'étude des excitations magnétiques dans chacun des deux sous systèmes.



**FIG. E.1:** Représentation planaire et tridimensionnelle de la structure cristallographique du composé pur  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . On peut voir ici la superposition des plans de chaînes, d'échelles et d'ions strontium intercalaires ainsi que l'incommensurabilité des deux sous-systèmes  $10c_{\text{chaînes}} = 7c_{\text{échelles}}$ .

## E.1 Propriétés du composé pur $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$

### E.1.1 Aspects Cristallographiques

La structure cristallographique du composé pur déterminée par McCarron et al. [McCarron 88] et Siegriest et al. [Siegriest 88] présente une symétrie cristalline de type orthorhombique. Ce cristal peut-être décrit (cf. figure E.1) comme la superposition de différentes couches empilées selon l'axe **b**. Nous avons alors l'empilement de trois types de plans : un plan de chaînes  $CuO_2$ , un plan d'ions intercalaires  $Sr^{2+}$  et un plan d'échelles à deux montants  $Cu_2O_3$ , avec un espacement entre plans des chaînes et plans des échelles de l'ordre de 1.6 Å.

La maille globale présente les paramètres cristallographiques suivants, à pression et température ambiante :

- ♦  $a = 11.14 \text{ Å}$
- ♦  $b = 12.44 \text{ Å}$
- ♦  $c = 27.49 \text{ Å}$

Les paramètres de maille de ce composé sont grands, le volume de la maille cristallographique ainsi que le nombre d'atomes par maille est alors relativement élevé. Cela vient du fait que les deux sous-systèmes sont dans un rapport incommensurables selon l'axe des chaînes. Le groupe d'espace doit alors être décrit dans une représentation de type "super-groupes d'espace" [Janssen 95]. Une étude récente [Etrillard 04] de la structure nucléaire utilisant la description "super-groupes d'espace" a pu mettre en évidence l'existence d'une modulation des atomes d'oxygène, principalement dans le sous système des chaînes.

Selon l'axe **c**, on peut définir deux distances Cu-Cu, une pour les chaînes  $c_{\text{chaînes}} = 2.749 \text{ Å}$  et une pour les

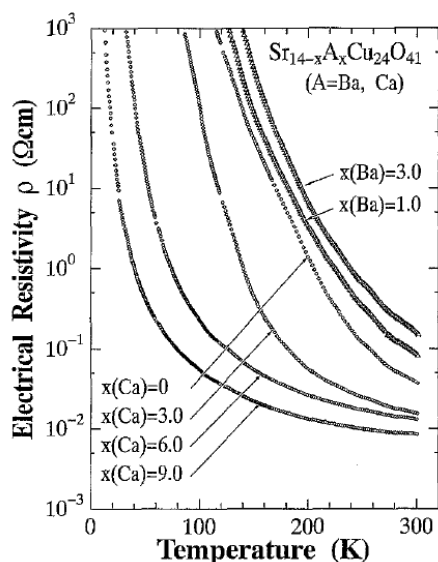
échelles  $c_{échelles} = 3.92 \text{ \AA}$ , on a alors une relation simple entre ces distances :  $10c_{chaînes} = 7c_{échelles}$ . D'autre part, chaque sous-système à son propre groupe d'espace :  $Amma$  pour les chaînes et  $Fmmm$  pour les échelles.

Enfin, d'après la formule stoechiométrique du composé, les ions cuivre ne sont pas tous dans l'état d'oxydation  $Cu^{2+}$ . Le composé contient naturellement un certain nombre de trous dans sa structure et son degré d'oxydation moyen (valence moyenne) est égal à 2.25. Grâce à des mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermo-électrique, il a été montré par M. Kato et al [Kato 96] que la grande majorité des trous (0.6 trous par ion cuivre) sont contenus dans les chaînes pour le système pur à basse température. Des mesures d'absorption de rayons-X (XAS) [Nücker 00] suggèrent qu'à température ambiante, une partie des trous sont localisés dans les échelles (0.08 trous par ion cuivre) mais que la majorité de ces trous sont localisés dans les chaînes : 0.52 trous par ion cuivre dans les chaînes.

Dans le système d'échelles, d'autres mesures récentes d'absorption de rayons-X [Abbamonte 05] montrent l'existence d'un ordre de charge des trous en dessous de 200 à 250 K, caractérisé par l'apparition de raies de sur-structure en  $Q=(H,K,0.2)$  correspondant à une modulation dans la direction des échelles de période  $5c_{échelle}$ . Par ailleurs, les mesures de M. Kato et al [Kato 96] montrent que la substitution des ions  $Sr^{2+}$  par des ions  $Ca^{2+}$  conduit à un transfert des trous depuis les chaînes (considéré comme réservoir de trous) vers les échelles. Ce transfert de charge et la présence de ces trous dans les échelles sont très importants du point de vue des mesures de transports et l'analogie qu'il est possible de faire avec les supra-conducteurs à haute température critique.

## E.1.2 Propriétés de transport

Nous allons décrire ici un peu plus précisément les propriétés de transport des composés de la famille 'telephone number'  $Sr_{14-x}A_xCu_{24}O_{41}$  ( $A = Ba$  ou  $Ca$ ).



**FIG. E.2:** Dépendance en température de la résistivité électrique.

Dans le composé pur, en dépit de sa valence moyenne égale à 2.25, les mesures de résistivité électrique et de pouvoir thermo-électrique [Kato 96] montrent que ce composé suit un comportement de type semi-conducteur.

M. Kato et al [Kato 96] ont étudié l'effet de la substitution partielle du strontium par du calcium et du baryum (à pression ambiante) sur les paramètres de mailles, la résistivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la susceptibilité magnétique.

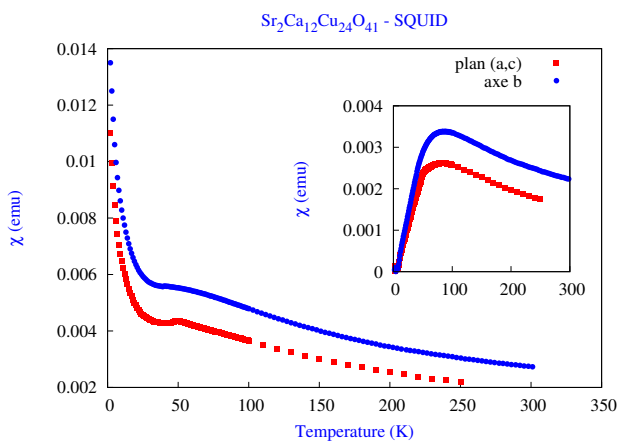
D'après leurs mesures (voir figure E.2 pour les mesures de résistivité électrique), la substitution par du baryum rend le composé plus isolant alors que la substitution par du calcium renforce son caractère conducteur. Lorsque l'on dépasse la concentration critique  $x=8.4$  en calcium, le comportement métallique est observé indiquant la présence d'une transition isolant-métal (pour  $x$  de l'ordre de 6.0 à 8.4).

A partir de calculs de type 'valence bond sum' les auteurs ont estimé que les variations de la valence du cuivre dans les échelles et dans les chaînes sont une indication de la localisation des trous dans les chaînes et que la diminution de la résistivité électrique en fonction de la substitution par du calcium correspond à un mécanisme de transfert de charges des chaînes vers les échelles.

Pour finir, en 1996, M.Uehara et al. [Uehara 96] ont pu observer pour la première fois la présence de supra-conductivité dans un composé de cette famille. Il s'agissait du composé dopé calcium avec  $x=13.6$ , étudié sous pression. Leurs mesures de transport électrique indiquait une température critique  $T_c$  de 12 K à 3 GPa et de 9 K à 4.5 GPa.

### E.1.3 Susceptibilité magnétique

Avant d'étudier les aspects magnétiques aux neutrons, nous nous sommes intéressés à la susceptibilité magnétique dans cette famille de composé. De nombreux auteurs ont publié la susceptibilité magnétique pour le composé pur sur mono-cristaux [Matsuda 96a, MCElfresh 98], sur poudre [Kato 94, Uehara 95] ainsi que pour les composé dopés [Kato 96].



**FIG. E.3:** Susceptibilité magnétique sous 1T.

Nous avons commencé par réaliser des mesures de susceptibilité magnétique sur mono-cristaux du composé pur selon les différents axes cristallographiques pour vérifier la qualité de nos échantillons. Ces mesures ont été faites au CEA grâce au SQUID du service SCIB du DRFMC (modèle MPMS, type XL 5.0 de Quantum Design).

La figure E.3 montre la susceptibilité magnétique  $\chi$  sans correction ainsi que la susceptibilité corrigée de la contribution Curie-Weiss divergente à basse température ( $\propto 1/T$ ) due à des impuretés de  $Cu^{2+}$  "libres".

D'après nos mesures corrigées du terme de Curie-Weiss, nous observons une large contribution dans la susceptibilité avec un maximum vers 80K ainsi que la décroissance de  $\chi$  à basse température jusqu'à zéro.

Selon les trois directions cristallographiques, la susceptibilité magnétique décroît et tend vers zéro lorsque la température diminue. Ce comportement est caractéristique d'un composé présentant un système de spin-1/2 dimerisé et l'ouverture à basse température d'un gap magnétique dans le spectre inélastique de basse énergie. Ce gap magnétique est ici attribué aux chaînes (nous verrons par la suite qu'un gap magnétique existe aussi dans le système d'échelle mais que la valeur de ce gap est telle qu'on ne peut pas l'observer en susceptibilité magnétique statique dans cette gamme de température).

D'autre part, ces mesures montrent que la susceptibilité magnétique selon les axes **a** et **c** du plan des chaînes est quasi-isotrope. En revanche, la susceptibilité magnétique est fortement anisotrope selon l'axe **b** et nous observons une susceptibilité environ 30% plus forte selon l'axe **b** que dans le plan (**a,c**).

Pour interpréter l'anisotropie observée dans la susceptibilité magnétique statique, Matsuda et al. [Matsuda 96a] ont montré que l'environnement de champ cristallin autour de l'ion cuivre explique cette anisotropie et donnent un tenseur  $g$  anisotrope. D'après leurs calculs, ces auteurs trouvent un facteur de Landé  $g_b = 2.26$  et  $g_{ac} = 2.05$ . Par ailleurs, ces résultats sont confirmés par les mesures de résonance de spin électronique (ESR) faites par V. Kataev et al. [Kataev 98], qui donnent pour la composante perpendiculaire au plan des chaînes du tenseur  $g$  une valeur de  $g_b \simeq 2.28 \pm 0.03$ . Nous verrons par la suite (paragraphe E.6) que nos mesures faites avec des neutrons non polarisés sous champ donnent des résultats en accord avec ces différentes mesures.

Ayant brièvement décrit les propriétés macroscopiques de cette famille de composé, nous allons maintenant décrire le spectre des excitations magnétiques étudié principalement par diffusion inélastique des neutrons.



## E.2 Diffusion inélastique et excitations magnétiques

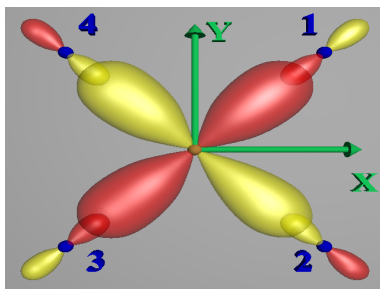
L'intérêt pour les excitations magnétiques de basse énergie dans les systèmes magnétiques de basse dimension de type Heisenberg anti-ferromagnétique s'est trouvé largement renforcé depuis une vingtaine d'année. En effet, depuis la prédiction de Haldane [Haldane 83] stipulant que des chaînes de spin entier ou demi-entier doivent avoir un spectre d'excitation très différent, de nombreux systèmes ont démontré que cette conjecture s'avère être vraie. Plus précisément, une chaîne anti-ferromagnétique de spin entier doit présenter un gap de forte énergie ( $E_G \sim 0.4J$  pour un système de spin  $S=1$  isotrope) dans le spectre des excitations alors qu'une chaîne de spin demi-entier ne doit pas présenter de gap. D'autre part, l'hypothèse d'un lien fort entre magnétisme et supraconductivité à haute température critique participe aussi grandement au renouveau de ce domaine de la physique.

Les systèmes à base d'échelle de spin d'Heisenberg tels que  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  peuvent être décrits comme l'assemblage de deux chaînes de spin  $1/2$  couplées anti-ferromagnétiquement dont les propriétés sont intermédiaires entre un système unidimensionnel et un système bidimensionnel. Nous avons vu dans les premiers chapitres que l'utilisation de la diffusion inélastique des neutrons pour l'étude des excitations magnétiques de basse énergie est particulièrement intéressante en physique du solide. En effet, comme expliqué précédemment, les neutrons sont une sonde microscopique très adaptée car ils sont à la fois sensibles au magnétisme et mettent en jeu des énergies équivalentes à celles présentes dans le cristal, c'est pourquoi l'application de cette technique à ces systèmes dit de basse dimension est tout à fait appropriée.

Chacun des deux sous-systèmes présente un état fondamental intéressant dont les excitations peuvent être prédites théoriquement [Dagotto 96]. Dans cette partie, nous allons nous attarder tout d'abord sur le système de chaînes en insistant principalement sur la description de son spectre d'excitation puis nous continuerons sur le spectre des échelles situé à plus haute énergie.

### E.2.1 Chaînes de spins quantiques

Le magnétisme et notamment les excitations dans le système de chaînes ont été intensivement étudié par Matsuda et al. [Matsuda 99], Eccleston et al. [Eccleston 96, Eccleston 98] et Regnault et al. [Regnault 99].

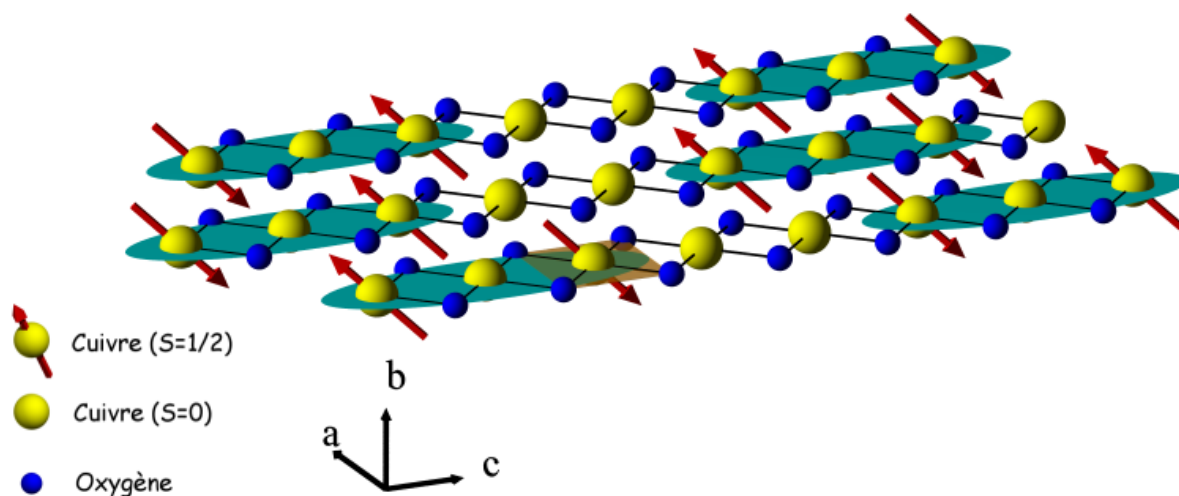


Hybridation  $p$  et  $d$ .

Sur la figure E.4, on peut voir une représentation du sous-système de chaînes  $\text{CuO}_2$ . Selon l'axe  $c$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont liés via les atomes d'oxygènes avec un angle  $\text{Cu-O-Cu}$  proche de  $90^\circ$  pour lequel nous devrions attendre d'après les règles Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA [Geertsma 96]) un couplage faible de type ferromagnétique entre ces ions cuivre. Cependant, la présence de nombreux trous dans cette structure de type chaîne conduit en réalité à un couplage anti-ferromagnétique ( $J=10$  meV) au sein d'un dimère entre deux ions cuivre séparés par une entité non magnétique appelée cellule Zhang-Rice (ZR).

Vers la fin des années 80, F.C. Zhang et T.M. Rice ont explicitement dérivé un hamiltonien effectif de type 'single-band' pour les oxydes de cuivre supraconducteurs [Zhang 88]. Les auteurs de cet article ont montré que la présence d'un trou de charge positive dans une géométrie plan-carré avec un ion  $\text{Cu}^{2+}$  au centre et quatre atomes d'oxygène autour est fortement délocalisée par la forte hybridation des orbitales  $p$  de l'oxygène et des orbitales  $d$  du cuivre. Dans ce cas, cette cellule plan-carré donne naissance à un état singulet local capable de se mouvoir d'un site à l'autre dans la structure comme le ferait un simple trou dans un modèle de Hubbard à interactions fortes.

Du point de vue de la diffraction des neutrons, les mesures n'ont pas fait apparaître de pics de sur-structure magnétique. Ce résultat implique qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance dans le composé pur et donc pas de



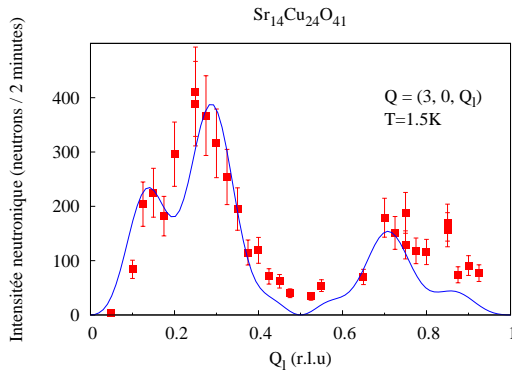
**FIG. E.4:** Représentation tridimensionnelle du système de dimères de spins (ellipse verte) dans les chaînes du composé pur  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ . On peut voir sur cette figure la succession des dimères (un spin / une cellule Zhang-Rice / un spin, couplés anti-ferromagnétiquement) séparés entre eux par deux cellules Zhang-Rice et couplés ferromagnétiquement. L'environnement de champ cristallin de l'ion cuivre  $Cu^{2+}$  dans les chaînes est de type plan-carré.

structure magnétique à grande distance, les moments magnétiques ne sont pas ordonnés. Cependant la présence des ions  $Cu^{2+}$  et de leur spin  $1/2$  conduit inévitablement à la présence d'excitations magnétiques de basse énergie et la présence de 0.6 trous par ion  $Cu^{2+}$  dans les chaînes implique qu'un ordre de charge peut se former dans ce composé.

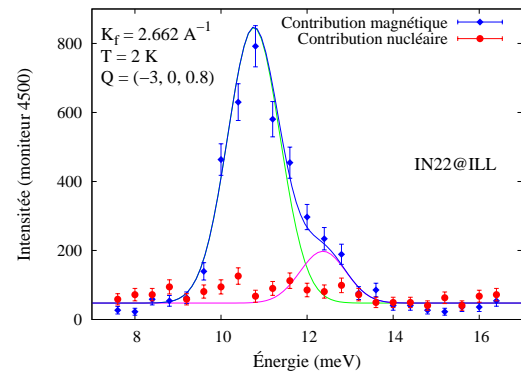
Les premières mesures de diffusion inélastique de neutrons [Eccleston 96] faites sur un composé dopé calcium ont montré la présence d'un pic de diffusion autour de 11 meV attribué au système de chaîne.

Des mesures plus précises [Matsuda 96b, Matsuda 99, Regnault 99] ont alors montré l'existence de deux branches d'excitations dans cette gamme d'énergie. La figure E.6 présente un scan inélastique de neutrons polarisés réalisé au vecteur de diffusion  $Q=(-3,0,0.8)$  sur le triple-axe thermique CRG-CEA IN22 à l'ILL, l'analyse de polarisation longitudinale nous a permis ici de séparer les contributions magnétique des contributions structurales. Sans entrer pour le moment dans les détails des mesures en neutron polarisés, on voit clairement sur cette figure que la réponse magnétique présente deux modes associés à deux branches d'excitations. Regnault et al. [Regnault 99] ont alors donné une description complète du spectre des excitations et des courbes de dispersion de ces deux branches que nous allons décrire maintenant.

Comme nous l'avons vu précédemment, le système magnétique des chaînes est un système de type liquide de spin formé de dimères  $Cu^{2+}$ -ZR- $Cu^{2+}$ . Dans leur état fondamental, ces dimères sont dans l'état singulet  $S=0$  auquel est associé un état excité triplet  $S=1$ . La présence de ces trous (cellules Zhang-Rice) et de ces dimères anti-ferromagnétiques conduit alors à une certaine distribution dynamique des spins, qui doit être fortement modifiée lorsque le composé est dopé et que les trous sont transférés des chaînes vers les échelles. La figure E.5 présente le facteur de structure des excitations dans les chaînes en  $Q_h = 3$  et en fonction de  $Q_l$ . La ligne présentée sur cette figure est un calcul du facteur de structure à partir d'un modèle de dimères anti-ferromagnétiques faiblement



**FIG. E.5:** Facteur de structure des excitations dans les chaînes en fonction de  $Q_L$ .



**FIG. E.6:** Spectre inélastique dans les chaînes présentant deux branches d'excitations de basse énergie (autour de l'énergie 11 meV).

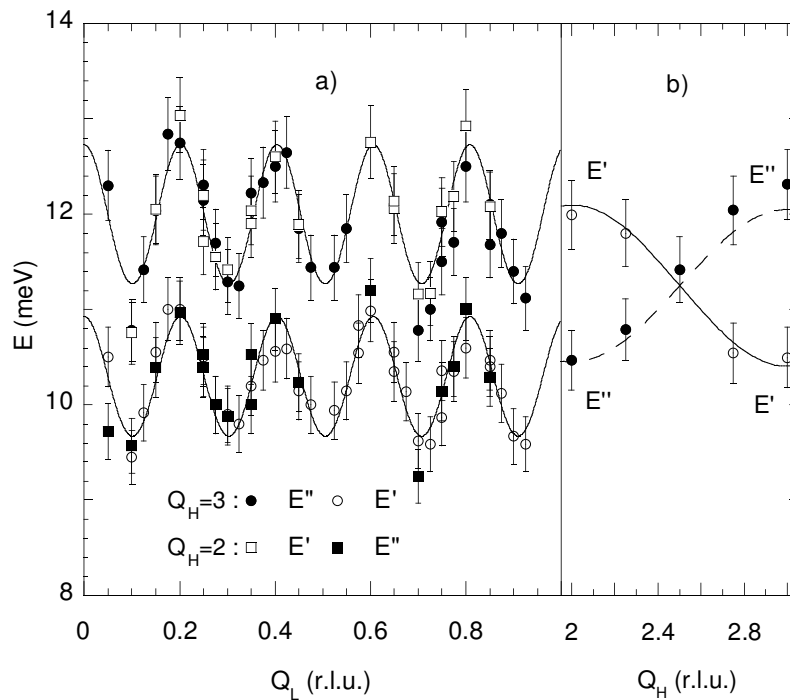
couplés dont les détails ainsi que l'équation utilisée pour tracer cette ligne sont donnés en référence [Regnault 99]. À partir de l'étude détaillée de ces facteurs de structure [Regnault 99], il est possible d'en déduire l'ordre de charge à basse température et notamment nous voyons sur la figure E.5 que l'intensité s'annule précisément en  $Q_L = 0.5$  et  $Q_L = 1$  révélant l'existence de dimère du type  $\uparrow \circ \downarrow$  dans l'état fondamental et  $\uparrow \circ \uparrow$  dans l'état excité [Regnault 99].

D'après L.-P. Regnault et al. [Regnault 99], le spectre des excitations et les courbes de dispersion des deux branches selon les axes **a** et **c** du cristal peuvent être entièrement comprises en introduisant un couplage magnétique non négligeable entre chaînes.

Ces auteurs ont aussi montré que la bonne description de cet 'état de spin dynamique' correspond à un échange ferromagnétique entre dimères séparés par deux cellules Zhang-Rice  $\uparrow \circ \circ \uparrow$ . La figure E.4 donne une représentation simplifiée des dimères anti-ferromagnétiques ( $J=10$  meV) ayant des interactions ferromagnétiques (interaction  $J_{//}=-1.1$  meV) entre eux. De plus, l'interaction entre chaînes s'est avérée être de type anti-ferromagnétique avec une intégrale d'échange  $J_{\perp}=1.7$  meV.

Les deux branches magnétiques observées dans le spectre inélastique (cf. figure E.6) correspondent donc à l'existence de deux types de dimères non équivalents par chaîne et c'est la dispersion de ces deux états triplet qui est décrit sur la figure E.7. L'existence de ces deux états triplets différents est due à la présence d'un glissement suffisamment important entre deux chaînes successives à basse température [Etrillard 04, Regnault 99] (et qui disparaît avec la température).

Nous venons de décrire en détail les excitations magnétiques observées dans le système de chaînes du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Voyons maintenant les principales caractéristiques des excitations du système d'échelles.

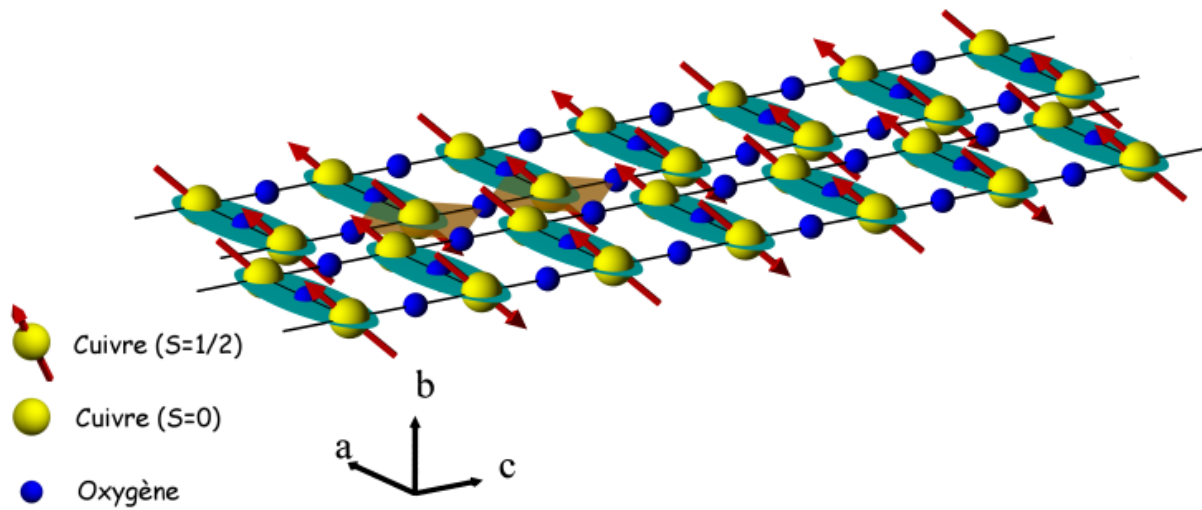


**FIG. E.7:** Dispersion dans les chaînes.

## E.2.2 Échelles de spins quantiques

Suite aux travaux théoriques de Dagotto et al. [Dagotto 92, Dagotto 96] et de Rice et al. [Rice 93], de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur les composés présentant une structure de type 'échelle de spin'. D'après ces auteurs, un système d'échelle de spins  $1/2$  avec un nombre pair de montants doit présenter un état fondamental singulet de type liquide de spin avec un gap magnétique entre cet état fondamental et l'état excité triplet qui lui est associé alors que les échelles à nombre impair de montants seraient sans gap. Pour des échelles à deux montants, il existe des calculs numériques [Barnes 93] montrant que l'énergie du gap est reliée à l'échange  $J$  avec l'hypothèse que l'échange entre montant ( $J_{rung}$ ) et entre barreaux ( $J_{leg}$ ) des échelles soit le même  $J_{rung} = J_{leg} = J$ . Dans ces conditions, l'énergie du gap est donnée par la relation  $E_G \simeq 0.51J$ . Par ailleurs, ces auteurs ont montré pour l'échelle de spin à deux montants dopés en trous que les fortes interactions magnétiques sont responsables d'un mécanisme d'appariement (de confinement) des trous qui peut conduire à une supraconductivité non-conventionnelle.

Expérimentalement, l'observation par diffusion neutronique ou par mesure de susceptibilité magnétique des premiers composés à échelle de spin,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  [Eccleston 94] et  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  [Azuma 94]), a pu mettre clairement en évidence la présence d'un gap de spin en accord avec les différentes prédictions théoriques. Le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  présente la même structure en échelle de spin que le composé  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  à laquelle il faut ajouter la structure des chaînes décrite au paragraphe précédent. Ces échelles sont formées par la succession de barreaux de type Cu-O-Cu avec un angle à  $180^\circ$  favorable à une interaction de type anti-ferromagnétique très forte. Dans le plan des échelles, deux échelles successives sont relativement proches l'une de l'autre et sont liées par un couplage Cu-O-Cu avec un angle de  $90^\circ$  introduisant a priori un super-échange de type ferromagnétique. Le décalage entre deux échelles mitoyennes conduit inévitablement à un effet de frustration qui aura pour effet de découpler



**FIG. E.8:** Représentation tridimensionnelle du système de dimères de spins dans les **échelles** à deux montants du composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . On peut voir sur cette figure une représentation de l'échange anti-ferromagnétique isotrope entre les montants et les barreaux d'une échelle. La frustration magnétique est nettement visible entre deux échelles. L'environnement de champ cristallin de l'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  dans les échelles et aussi de type plan-carré mais ce dernier est de plus grande étendue spatiale que dans les chaînes.

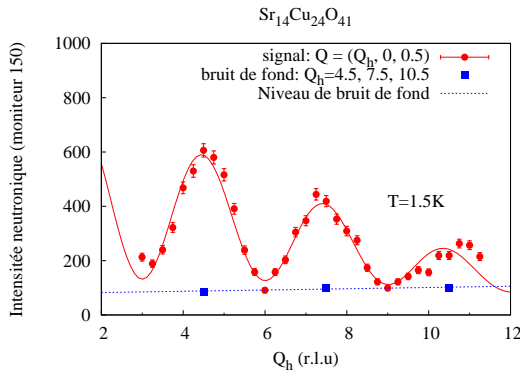
plus ou moins les deux échelles. La figure E.8 donne une représentation 3D du système d'échelles couplées anti-ferromagnétiquement.

A partir des premières mesures de diffusion inélastique de neutrons faites sur un ensemble d'échantillons polycristallins [Eccleston 96], le gap magnétique de spin dans ce système a été évalué à 35 meV. Cependant, des mesures faites sur monocristaux donnent une valeur plus précise de ce gap d'une valeur de 32 meV au vecteur de diffusion anti-ferromagnétique, avec un état fondamental singulet [Eccleston 98].

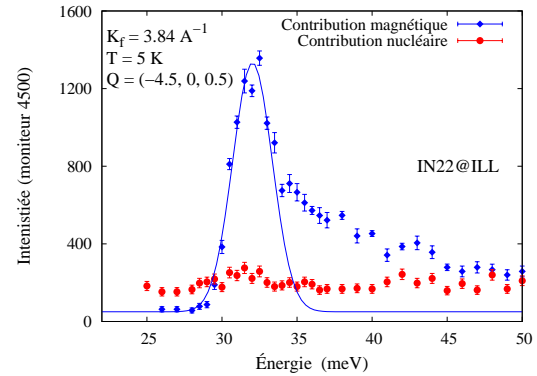
La figure E.9 présente l'évolution du facteur de structure de l'excitation à 32 meV en fonction de  $Q_h$ . Ce facteur de structure s'annule régulièrement pour des valeurs de  $Q_h$  multiples de 3 et présente des maxima décroissants en 1.5, 4.5 et 7.5 (r.l.u). Nous verrons par la suite que les mesures sur les échelles sont faites en  $Q_h = 4.5$  correspondant au maximum du facteur de structure. La fonction d'ajustement utilisée pour cette mesure est une fonction telle que  $I(Q_h) \propto \sin \frac{\pi Q_h^2}{3}$  avec une enveloppe décroissant exponentiellement qui modélise la variation du facteur de forme magnétique des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

La figure E.10 présente un scan inélastique typique dans les échelles étudié grâce à l'analyse de polarisation longitudinale. Ce scan mesuré sur l'instrument IN22 en configuration neutrons polarisés a été fait à basse température (5 K) au vecteur  $\mathbf{Q}=(-4.5, 0, 0.5)$ . Nous voyons nettement sur cette figure le gap dans la contribution magnétique situé aux alentours de 32.5 meV. Sur cette figure, la courbe en bleu n'est qu'un guide pour l'œil représentant une excitation Gaussienne centrée à 32.5 meV.

A plus haute énergie, nous observons un signal magnétique persistant au moins jusqu'à 50 meV. L'origine de ce signal magnétique n'est pas pour le moment résolue. Dans un premier temps, nous avons estimé de façon qualitative



**FIG. E.9:** Facteur de structure des échelles à 32 meV en fonction de  $Q_h$ .



**FIG. E.10:** Spectre inélastique dans les échelles. Gap magnétique à 32.5 meV suivi d'un signal persistant à haute énergie.

la part de signal dont l'origine est relié à l'augmentation du volume de l'ellipsoïde de résolution lorsque le transfert d'énergie augmente. Nous allons ensuite montrer qu'il reste une partie du signal magnétique à haute énergie (non expliqué par un effet de résolution instrumentale) sans faire l'usage d'un programme<sup>1</sup> spécifique permettant de déterminer précisément la forme de l'ellipsoïde de résolution en fonction des paramètres du spectromètre, de l'échantillon et du faisceau.

### E.2.3 Effet de la résolution sur la contribution des échelles

De façon générale, le signal neutronique mesuré  $I(\mathbf{Q}, \omega)$  est la convolution de la fonction de diffusion  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  et de la fonction de résolution instrumentale  $R(\mathbf{Q}, \omega)$ . De façon simple, pour modéliser la fonction de résolution sur le triple-axe CRG-CEA IN22, nous avons utilisé l'approximation Gaussienne suivante en supposant qu'il n'y a pas de terme croisant  $\mathbf{Q}$  et l'énergie  $\omega$ , c'est-à-dire que  $B_{Q\omega} = 0$ .

$$R(\mathbf{Q}, \omega) = R_0 \exp -4 \log 2 \cdot \left( \left( \frac{\omega}{\Delta\omega} \right)^2 + \left( \frac{\mathbf{Q}}{\Delta\mathbf{Q}} \right)^2 + 2B_{Q\omega} \cdot \mathbf{Q} \cdot \omega \right) \quad (\text{E.1})$$

où  $R_0$  est le volume de l'ellipsoïde de résolution. Dans notre cas, nous n'étudierons que la résolution selon  $Q_c$ .

La figure E.11 représente en trois dimensions la fonction de résolution qui a été utilisée ainsi que deux coupes représentatives des largeurs en  $\mathbf{Q}$  et  $\omega$  observées. Nous pouvons noter sur cette figure que la fonction de résolution que nous utilisons présente une largeur à mi-hauteur en  $\mathbf{Q}$  égale à 0.07 (r.l.u) et en énergie égale à 3 meV autour de  $\mathbf{Q}=(-4.5, 0, 0.5)$  et pour une énergie de 32 meV. Ces valeurs correspondent à celles généralement observées sur le triple-axe thermique IN22 dans les conditions expérimentales de la figure E.10 (la largeur  $\Delta Q(\omega)$  varie en fonction de  $\omega$  de 0.07 à 32 meV jusqu'à 0.09 à 50 meV).

Pour effectuer la convolution de la fonction de diffusion par la fonction de résolution, nous devons introduire la courbe de dispersion de l'excitation magnétique présente à 32 meV. Cette dispersion a été principalement étudiée

<sup>1</sup>Reslib, Restrax



par Matsuda et al. [Matsuda 00a, Matsuda 00b] dans le composé  $La_6Ca_8Cu_{24}O_{41}$ . La courbe de dispersion dans les échelles présentée sur la figure E.12 s'étend sur une large gamme d'énergie, de 32 meV à près de 200 meV avec des minima étroits autour de la position anti-ferromagnétique.

Pour modéliser la contribution de l'état triplet dans les échelles, nous avons utilisé l'approximation de type 'single-mode' pour l'excitation magnétique observé à 32 meV. La dispersion, à de petites valeurs de  $(Q - q_0)$ , a pour expression :

$$\omega(Q) = \Delta \sqrt{1 + \left( \frac{\omega_{max}}{\Delta} \right)^2 \sin^2 \pi(Q - q_0)} \simeq \Delta \sqrt{1 + ((Q - q_0)/\kappa)^2} \quad (E.2)$$

où le minimum d'énergie, c'est-à-dire le gap  $\Delta = 32$  meV est observé en  $Q = q_0 = 0.5$  (exprimé en r.l.u) et  $1/\kappa$  décrit la 'raideur' de la dispersion. Dans notre cas,  $\kappa$  est relié au gap d'énergie et à la largeur de la dispersion par la relation  $\kappa = \Delta/(\omega_{max}\pi)$ , avec  $\omega_{max}$  de l'ordre de 200 meV, ce qui donne environ  $\kappa = 0.05$  r.l.u.

En utilisant l'expression E.2 donnant l'équation de la courbe de dispersion, nous devons maintenant écrire la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  en utilisant l'approximation 'single-mode' dont l'équation est la suivante :

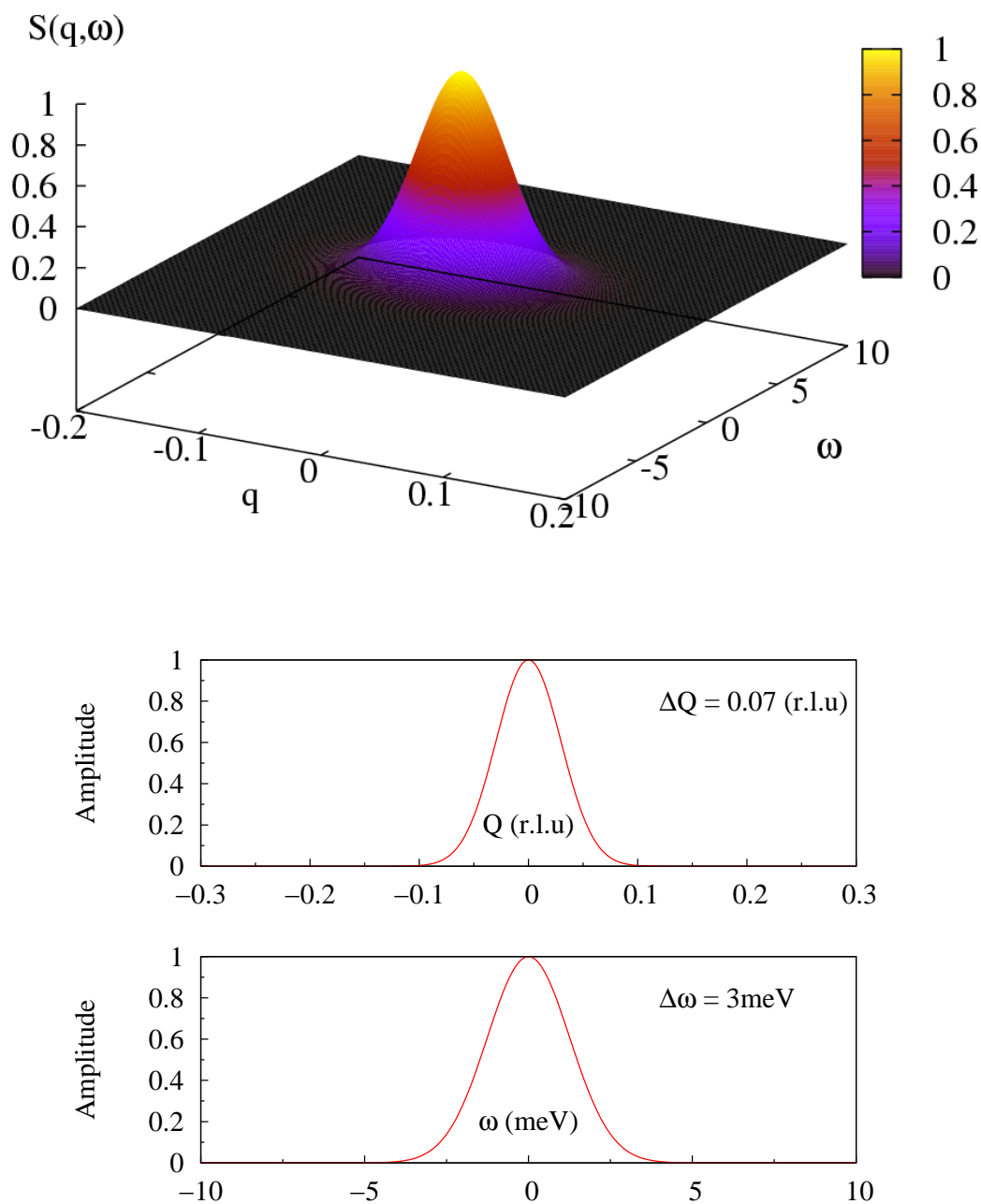
$$S(Q, \omega) = (1 - \cos 2\pi Q) \frac{\delta(\omega - \omega(Q))}{\omega(Q)} \quad (E.3)$$

La figure E.13 montrent l'allure obtenue pour la fonction de diffusion pour laquelle nous retrouvons bien une dispersion étroite de l'état triplet. Sur cette figure,  $S(Q, \omega)$  semble avoir une certaine 'épaisseur' alors qu'elle est définie par une fonction  $\delta$  de l'énergie. En réalité, nous avons volontairement élargi la fonction  $\delta$  pour représenter plus clairement la fonction de diffusion mais pour le calcul de la convolution, nous avons pris une largeur la plus étroite possible pour la fonction  $\delta$  en énergie.

Maintenant que nous avons une expression de la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  donnée par l'équation E.3 et une approximation gaussienne de la fonction de résolution  $R(Q, \omega)$  donnée par l'équation E.1, il est possible de faire le produit de convolution de ces deux fonctions pour obtenir l'intensité diffusée (à normaliser sur le maximum). La convolution à deux dimensions a été faite grâce à la méthode `convolve2d` du module `numarray` du langage **Python**. Pour le maillage de la fonction de résolution  $R$ , nous avons calculé sa valeur jusqu'à cinq fois la largeur en  $Q$  et en  $\omega$ .

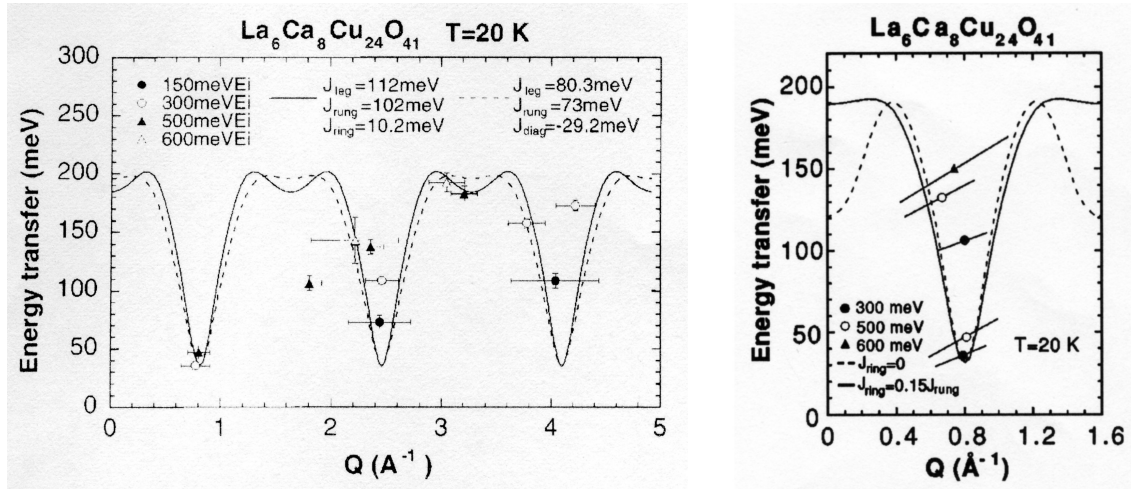
La figure E.15 présente le résultat de la convolution ainsi que les coupes en  $Q$  et en  $\omega$ . Nous voyons sur cette figure que la forme du signal magnétique est très piquée autour de 32 meV là où l'état triplet a été observé mais que la décroissance à haute énergie de la courbe calculée est plus rapide que celle des points expérimentaux. D'autre part, en étudiant les coupes en  $Q$  à énergie 32 meV et 50 meV, il est tout à fait claire que nous devrions observer les deux parties symétriques (de part et d'autre de  $Q_c \simeq 0.5$ ) de la dispersion à 50 meV. Or, sur la figure E.14 montrant les résultats des scans en fonction de  $Q_c$  à énergie constante pour  $\omega = 35$  meV et  $\omega = 50$  meV, nous ne distinguons pas les deux branches de la dispersion à 50 meV, le signal s'élargissant de  $\Delta Q_c \simeq 0.07$  à  $\Delta Q_c \simeq 0.09$ . Par ailleurs, l'intensité des maxima de la figure E.14 ne varient dans un rapport proche de  $1/\omega$ . Tout ceci nous conduit à penser que la dispersion proposé par M. Matsuda et al. [Matsuda 00a, Matsuda 00b] n'est pas correcte. Soit la dispersion de l'état triplet dans les échelles est beaucoup plus étroite qu'indiqué dans leurs articles, soit une autre contribution magnétique vient se superposer au signal mesuré. Pour rendre compte de cette remarque, nous avons fait de nouveau le produit de convolution en utilisant cette fois-ci une valeur de  $\kappa$  beaucoup plus petite pour rapprocher les deux branches de la dispersion.

La figure E.16 présente les dépendances en  $Q$  et en énergie dans l'hypothèse où la raideur de la dispersion est très grande. Nous voyons cette fois-ci que la largeur en  $Q$  du signal magnétique attendu à 32 meV et celle à

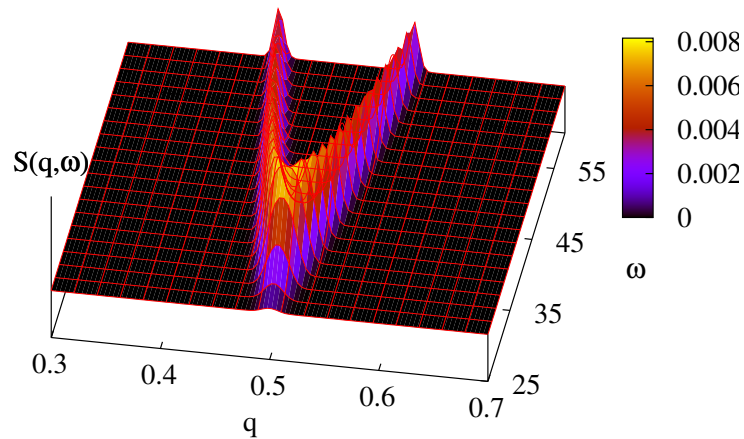


**FIG. E.11:** Modélisation gaussienne de la fonction de résolution instrumentale du triple-axe CRG-CEA IN22, au point  $\mathbf{Q}=(-4.5, 0, 0.5)$  et pour un énergie de 32 meV. Largeur en  $Q$  égale à 0.07 r.l.u et largeur en  $\omega$  égale à 3 meV.

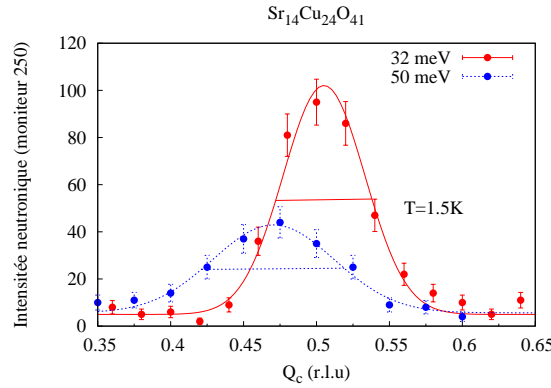




**FIG. E.12:** Dispersion de l'état triplet dans le système des échelles, mesuré par M. Matsuda et al. [Matsuda 00a, Matsuda 00b]



**FIG. E.13:** Fonction de diffusion utilisée pour l'approximation single-mode avec une faible largeur pour la fonction  $\delta$  de l'énergie.



**FIG. E.14:** Scan en  $Q_c$  à 32 meV (largeur 0.07) et 50 meV (largeur (0.09)).

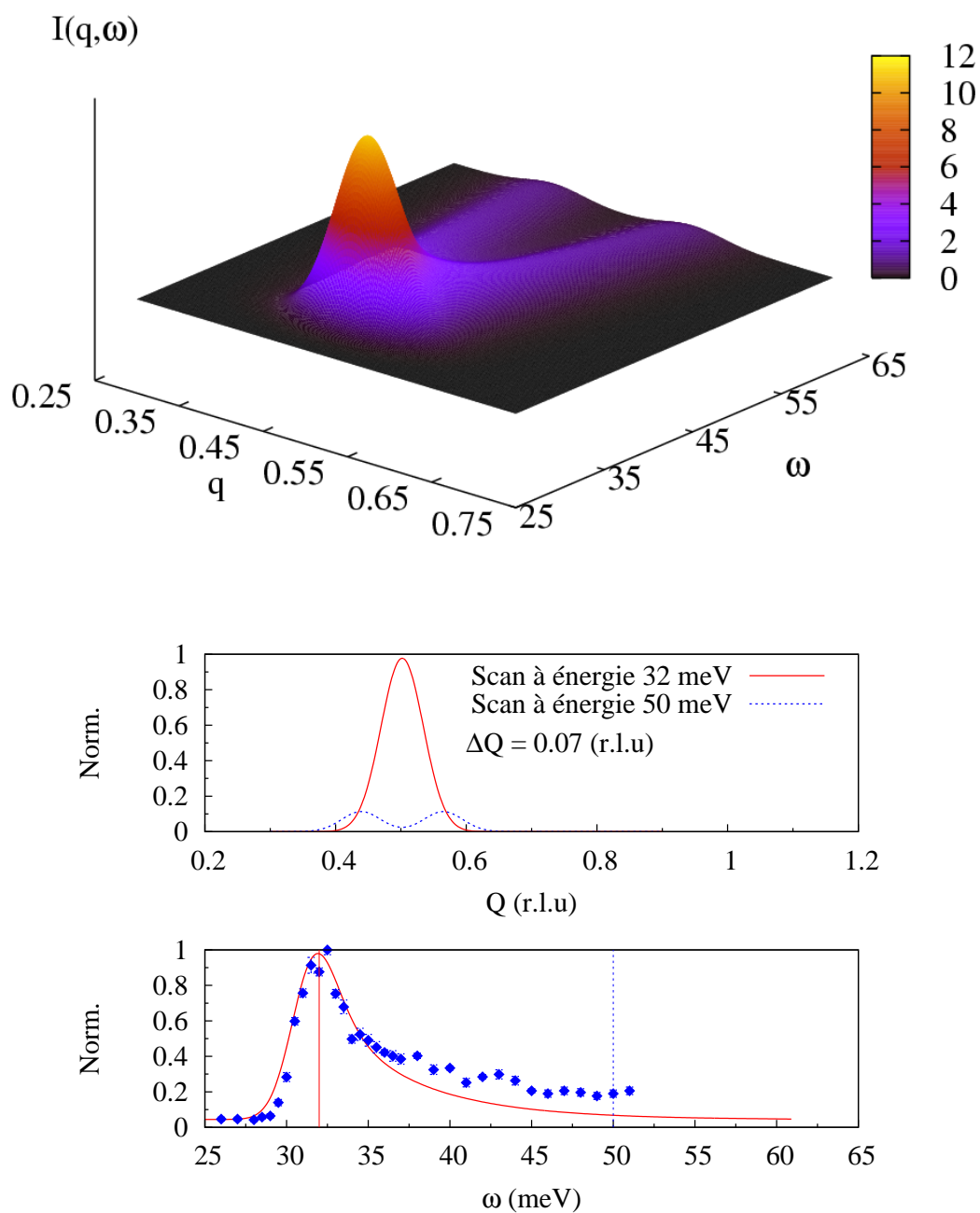
50 meV sont différentes en raison de la résolution instrumentale mais qu'il n'est pas possible de distinguer les deux branches de la dispersion comme c'est le cas expérimentalement (cf. Fig E.14). Par ailleurs, dans l'hypothèse où la raideur de la dispersion est très grande, le signal à haute énergie doit avoir un comportement en  $1/\omega$  : la courbe rouge de la figure E.16 représente le résultat de la convolution en normalisant cette courbe sur les points expérimentaux à haute énergie. Cette figure permet alors de visualiser l'existence d'un renforcement de la susceptibilité magnétique dynamique autour de la position du gap à 32.5 meV.

D'après cette analyse qualitative du spectre inélastique dans le système des échelles, il semble que la majeure partie du signal magnétique persistant à haute énergie ne provienne pas d'un effet de résolution de l'instrument. Nous avons alors étudié son comportement en fonction de la température pour apporter quelques éléments de compréhension quant à son origine.

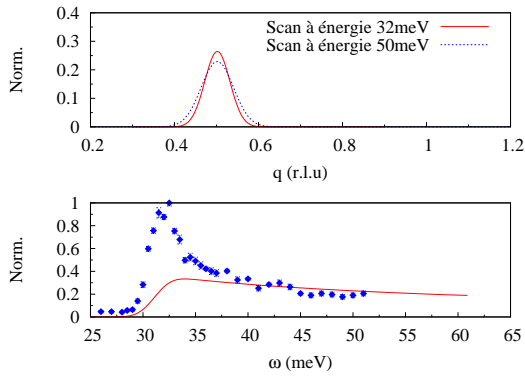
La figure E.17 présente la variation thermique du signal magnétique dans les échelles pour une température allant de 2 K à 250 K. Nous voyons clairement sur cette figure que le signal magnétique piqué à 32 meV disparaît sur place très rapidement alors que le signal magnétique persistant à haute énergie reste présent à haute température. Les points expérimentaux à 250 K peuvent être ajustés avec une fonction spectrale de type lorentzienne, caractéristique de l'existence d'un pseudo-gap :

$$S(\omega) \approx \frac{\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \Delta)^2}$$

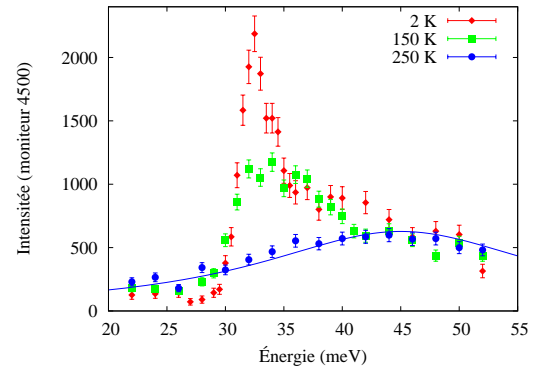
où  $\gamma \simeq 15$  meV et  $\Delta \simeq 45$  meV. A plus haute température, le pseudo-gap  $\Delta$  tend à augmenter ainsi que la largeur  $\gamma$  de la lorentzienne. Cette contribution magnétique inélastique (pseudo-gap) large à haute température correspond à peu près aux prévisions théoriques pour la valeur du gap d'une échelle de spin isotrope à deux montants. En effet, d'après les différents travaux théoriques [Dagotto 92, Rice 93], l'état fondamental non magnétique singulet d'un système d'échelles à deux montants serait séparé de l'état magnétique triplet par un gap magnétique  $\Delta \simeq 0.5J$  pour un système d'échelle anti-ferromagnétique isotrope  $J_{leg} = J_{rung} = J$ . Or, pour une valeur de  $J \simeq 110-120$  meV, nous devrions mesurer ce "pseudo-gap" autour de 50 à 60 meV, proche du signal inélastique mesuré à haute température.



**FIG. E.15:** Convolution de la courbe de dispersion avec la fonction de résolution dans l'approximation single-mode.



**FIG. E.16:** Résultats de la convolution pour une dispersion très étroite.  $\kappa = 10^{-5}$



**FIG. E.17:** Variations thermique du signal magnétique dans les échelles.

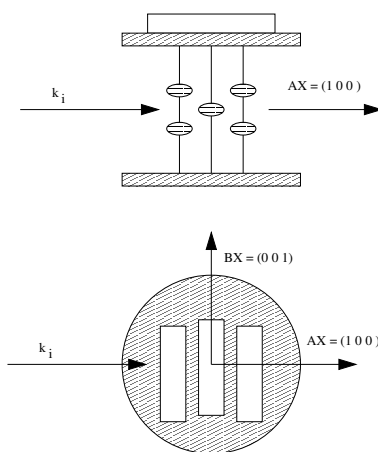
Ainsi, la forte modification du signal magnétique mesuré à basse et haute température nous permet de penser que la nature du pic magnétique à basse température centré autour de 32 meV pourrait être différente de celle mesuré à haute température et centrée autour de 50 meV. Le mode à 32 meV apparaîtrait ainsi plutôt comme un renforcement de la susceptibilité autour d'une énergie bien précise en dessous d'une température de l'ordre de 200 K, un comportement caractéristique d'une "résonance" [Lorenzo 05].

### E.3 Interférences nucléaire-magnétique inélastiques

Lors des paragraphes précédents, nous avons présenté un aperçu du spectre inélastique dans les deux systèmes des chaînes et des échelles. Les figures E.6 et E.10 présentent les états magnétiques triplet de ces deux sous-systèmes, mesurés avec des neutrons polarisés. Cependant, nous allons voir dans ce paragraphe et dans les suivants qu'il est possible d'extraire de plus riches informations grâce à l'étude détaillée des mesures de neutrons polarisés.

Lorsqu'on souhaite étudier le spectre inélastique d'un composé magnétique, la première étape est d'identifier par diffusion inélastique des neutrons non polarisés les différentes positions ( $\mathbf{Q}$ ,  $\omega$ ) de l'espace réciproque caractéristiques de l'échantillon, où le signal existe. Lorsque les gammes d'énergie et de vecteur d'onde caractéristiques ont été déterminées, se pose alors la question de connaître la nature (magnétique ou structurale) des modes détectés. En effet, dans le spectre inélastique de basse énergie, nous trouverons à la fois les excitations magnétiques des systèmes de spins et les excitations (nucléaires) de réseau de type phonon. Notons par exemple sur la figure E.10 que la contribution structurale (nucléaire) du spectre inélastique n'est pas négligeable dans les échelles.

Dans le cas d'un composé ayant un grand nombre d'atomes (c'est le cas qui nous concerne ici), le spectre de phonons peut-être particulièrement dense et il est par conséquent difficile en utilisant les neutrons non polarisés d'isoler les composantes magnétiques des excitations structurales.



**FIG. E.18:** Dispositif expérimental présentant cinq monocristaux.

Comme décrit au chapitre B, l'utilisation des neutrons polarisés est tout à fait adaptée à cette problématique. En effet, d'après les équations de l'analyse de polarisation longitudinale (cf B.4), il est possible d'extraire séparément les différentes contributions sans avoir à calculer explicitement l'état de polarisation finale en supposant que les termes d'interférence nucléaire-magnétique sont négligeables ainsi que le terme de chiralité.

Nous avons précédemment vu au chapitre B que sous certaines conditions, un terme d'interférence entre l'amplitude de diffusion nucléaire et l'amplitude de diffusion magnétique peut se produire. Ces interférences s'exprimeront alors dans la section efficace et dans la polarisation finale soit sous la forme d'un terme réel, soit sous la forme d'un terme imaginaire.

Nous allons décrire dans cette partie les différents moyens que nous avons utilisés pour tenter de mesurer ces termes d'interférences ainsi que le terme chiral. Le but de ces mesures est d'essayer de mettre en évidence l'existence éventuelle de fonctions de corrélations de paires dites 'hybrides' mettant en jeu des corrélations spin-réseau, spin-spin ou orbite-réseau, ou en tout cas, d'en quantifier les ordres de grandeur.

Expérimentalement, nous avons utilisé un ensemble de cinq monocristaux dont le volume total est proche de  $1.25 \text{ cm}^3$ . La figure E.18 représente le dispositif expérimental utilisé ainsi que son orientation dans les axes du spectromètre. Le cristal est orienté de façon à avoir le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  dans le plan (a, c). Le rapport de flipping observé lors de ces expériences était de l'ordre de 20, mesuré sur les réflexions de Bragg (002) et (600).

#### E.3.1 Termes d'interférences symétriques réels et terme chiral

D'après les équations présentées au paragraphe B.5.1, nous avons montré qu'il est possible de mesurer les termes d'interférence nucléaire-magnétique symétriques réels ainsi que le terme chiral en utilisant l'analyse de

polarisation. En effet, ces termes apparaissent directement dans les composantes longitudinales de la polarisation finale lorsqu'on utilise un faisceau incident non polarisé.

L'expérience a été menée sur l'instrument CRG-CEA IN22 à l'ILL en configuration "Helmoltz" pour l'analyse de polarisation longitudinale. Nous avons utilisé un monochromateur graphite (non polarisant) et un analyseur Heusler[111] pour l'analyse de la polarisation finale. Les mesures ont été faites sur le système des chaînes à  $k_f$  constant égal à  $2.662\text{\AA}^{-1}$  et à  $k_f=3.84\text{\AA}^{-1}$  pour le système des échelles.

La polarisation finale est calculée à partir des mesures des états  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  pour chaque orientation de la polarisation incidente par rapport au vecteur diffusion dans le repère  $(x, y, z)$  introduit au chapitre B. Une mesure précise du bruit de fond est ici nécessaire pour déterminer correctement chaque composante de la polarisation finale. Pour les chaînes, nous avons mesuré le bruit de fond au même vecteur  $\mathbf{Q}$  mais avec une énergie entre 4 et 5 meV. Pour les échelles, nous avons mesuré le bruit de fond à la même énergie mais à un vecteur  $\mathbf{Q}$  décalé de 0.15 r.l.u en  $Q_c$ . Le tableau E.1-a indique les mesures brutes des contributions  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  ainsi que les niveaux de bruit de fond mesurés et les moniteurs utilisés.

Le terme chiral ainsi que les parties symétriques des termes d'interférences nucléaire-magnétique sont déterminés à partir des mesures du tableau E.1-a en calculant la polarisation du faisceau diffusé  $P_{0x}$ ,  $P_{0y}$  et  $P_{0z}$  pour chaque configuration longitudinale (voir Eqns B.26 du chapitre B). Le tableau E.1-b récapitule les résultats obtenus sur les deux sous-systèmes des chaînes et des échelles en différents points de l'espace réciproque liés aux dispersions des excitations.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau E.1-b, tous les termes mesurés sur le composé pur  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  sont de l'ordre de grandeur des barres d'erreurs statistiques. Nous n'avons par conséquent trouvé aucun terme symétrique d'interférence nucléaire-magnétique inélastique en champ nul mesurable dans nos échantillons, ni même de terme de chiralité. Ceci est vrai dans les chaînes comme dans les échelles où la présence d'un grand nombre de phonons (optique/continuum) sous-jacent au signal magnétique (cf figure E.10) aurait pu permettre l'existence de tels termes. Ce résultats négatif est néanmoins porteur d'information : cela signifie qu'il n'y a pas de fonction de corrélation forte entre les degrés de liberté structuraux et magnétiques, ou que ces termes sont évanescents, probablement par symétrie par renversement du temps en champ nul. Cependant, nous pouvons supposer qu'à d'autre vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  la polarisation des phonons soit symétriquement favorable à l'observation d'interférences comme suggéré dans la référence [Isymov 82]. Il faut noter aussi que compte tenu du grand nombre d'atome par maille, il est quasiment impossible de calculer théoriquement le spectre de phonon dans ce composé.

### E.3.2 Termes d'interférences antisymétriques imaginaires

Voyons maintenant ce qu'il en est des contributions antisymétriques imaginaires des termes d'interférence nucléaire-magnétique. Ces termes imaginaires associés à des contributions nucléaire et magnétique en quadrature s'expriment uniquement dans les composantes transverses de la matrice de polarisation. Il est donc nécessaire d'utiliser l'analyse de polarisation sphérique pour mesurer ces termes. L'utilisation de CRYOPAD est par conséquent indispensable. Nous avons alors effectué nos mesures sur IN22 en configuration CRYOPAD et avons mesuré tous les termes de la matrice de polarisation en  $\mathbf{Q} = (-4.5, 0, 0.5)$  à 32.5 meV pour le système d'échelles. Le tableau E.2 présente les intensités brutes. Pour chaque élément de la matrice, nous donnons le signal mesuré ainsi que le bruit de fond avec les moniteurs entre parenthèses pour permettre au lecteur de se rendre compte de la statistique obtenue lors de ces mesures. Précisons que lors de cette expérience, un moniteur égal à 2000 correspond à un temps de mesure de l'ordre de 75 minutes.

À partir de ces données brutes, nous pouvons calculer de façon précise les matrices de polarisation pour une polarisation incidente positive (tableau E.3-a) et négative (tableau E.3-b). Ensuite, il est possible de déterminer les

(a) Intensités mesurées et niveaux de bruit de fond.

	Moniteur	Signal $ -\rangle$	Bruit de fond $ -\rangle$	Signal $ +\rangle$	Bruit de fond $ +\rangle$
Chaînes					
(-2, 0, 0.7), 11 meV	xx	37500	2286	135	2311
	yy	27500	1734	101	1761
	zz	47500	2788	154	2719
(-2, 0, 0.3), 10 meV	xx	20000	963	52	972
	yy	20000	984	37	952
	zz	20000	988	61	973
(-3, 0, 0.3), 11.3 meV	xx	20000	640	59	589
	yy	20000	574	47	622
	zz	20000	595	68	548
Échelles					
(-4.5, 0, 0.5), 32 meV	xx	70000	8277	980	8103
	yy	60000	7442	855	7486
	zz	50000	5954	740	5861
(-4.5, 0, 0.5), 40 meV	xx	70000	3665	899	3533
	yy	70000	3606	894	3625
	zz	70000	3539	780	3591

(b) Chiralité et termes d'interférences

$Q$	$\hbar\omega$ (meV)	$M_{ch}$	$R_y$	$R_z$
Chaînes				
(-2, 0, 0.7)	11	$-0.007 \pm 0.016$	$0.007 \pm 0.018$	$0.009 \pm 0.014$
(-2, 0, 0.3)	10	$-0.015 \pm 0.024$	$0.023 \pm 0.024$	$0.005 \pm 0.025$
(-3, 0, 0.3)	11.3	$0.042 \pm 0.032$	$-0.035 \pm 0.033$	$0.03 \pm 0.034$
Échelles				
(-4.5, 0, 0.5)	32	$0.019 \pm 0.010$	$0.008 \pm 0.010$	$0.010 \pm 0.011$
(-4.5, 0, 0.5)	40	$0.012 \pm 0.018$	$-0.014 \pm 0.018$	$0.002 \pm 0.018$

**TAB. E.1:** Chiralité et termes d'interférence nucléaire-magnétique inélastiques dans les sous-systèmes de chaînes et d'échelles du composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .



Polarisation finale						
	$x$	$y$	$z$	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$
$x$	325(2000)	877(2000)	864(2000)	1307(2000)	869(2000)	858(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)
$y$	807(2000)	801(2000)	821(2000)	828(2000)	835(2000)	837(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)
$z$	852(2000)	891(2000)	957(2000)	851(2000)	818(2000)	702(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)
$\bar{x}$	1357(2000)	828(2000)	845(2000)	354(2000)	804(2000)	871(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)
$\bar{y}$	818(2000)	823(2000)	851(2000)	810(2000)	861(2000)	881(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)
$\bar{z}$	897(2000)	876(2000)	653(2000)	797(2000)	866(2000)	997(2000)
	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)	507(6000)

**TAB. E.2:** Données brutes de l'analyse de polarisation sphérique avec une polarisation incident positive puis négative.

parties symétriques (tableau E.3-c) et antisymétriques (tableau E.3-d) des matrices de polarisation pour extraire les grandeurs que nous recherchons.

Les grandeurs physiques que nous souhaitons déterminer se déduisent des matrices symétriques (tableau E.3-c) et antisymétriques (tableau E.3-d) grâce à l'analyse du tableau général B.4 donné au chapitre B. En effet, dans l'hypothèse où toutes ces contributions ( $R_y$ ,  $R_z$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  et  $M_{ch}$ ) sont faibles, la première colonne de la matrice symétrique (tableau E.3-c) donne trois mesures redondantes du terme chiral  $M_{ch}$  et les seconde et troisièmes colonnes donnent trois mesures redondantes des termes  $R_y$  et  $R_z$ . Pour ce qui est des termes  $I_y$  et  $I_z$ , nous pouvons les déterminer à partir des éléments de matrices  $xz$ ,  $zx$ ,  $xy$  et  $yx$  de la matrice antisymétrique (tableau E.3-d). Compte tenu de ces explications, nous pouvons alors déterminer l'ordre de grandeur de ces différents termes. Le tableau E.4 présentent les résultats moyennés des termes d'interférences symétrique et antisymétrique ainsi que du terme chiral.

Les résultats obtenus avec CRYOPAD (cf tableau E.4) confirment les résultats précédents obtenus en analyse de polarisation longitudinale : le terme de chiralité et les termes d'interférences symétriques  $R_y$  et  $R_z$  sont négligeables. Par ailleurs ces résultats montrent également que les parties antisymétriques imaginaires  $I_y$  et  $I_z$  des termes d'interférence nucléaire-magnétique inélastique dans le système des échelles sont eux aussi négligeables. Notons tout de même que nous trouvons un terme  $I_y$  deux fois plus grand que la barre d'erreur statistique mais que l'erreur instrumentale sur ce type de terme est de l'ordre de grandeur de 2% (cf. chapitre C).

Pour ce qui est du système de chaînes, il n'est pas très étonnant de trouver que les termes d'interférences sont négligeables. En effet, nous avons déjà montré que dans le spectre inélastique des chaînes, la contribution nucléaire est négligeable et que le mode est uniquement magnétique. Cependant, d'après les travaux de Maleev [Maleev 02] il est possible que des interférences nucléaire-magnétique existent en faisant intervenir des contributions inélastiques structurales et magnétiques à des énergies différentes et nos résultats montrent que cette hypothèse n'a pas lieu ni dans le système de chaînes, ni dans le système des échelles.

En conclusion, la recherche de termes d'interférences nucléaire-magnétique inélastiques et du terme chiral



(a) Polarisation incidente positive				(b) Polarisation incidente négative			
	$X$	$Y$	$Z$		$X$	$Y$	$Z$
$X$	-0.759 (0.027)	0.006 (0.031)	0.004 (0.031)	$\bar{X}$	0.731 (0.027)	0.019 (0.032)	-0.019 (0.031)
$Y$	-0.016 (0.032)	-0.026 (0.032)	-0.012 (0.032)	$\bar{Y}$	0.006 (0.032)	-0.028 (0.031)	-0.022 (0.031)
$Z$	0.001 (0.031)	0.053 (0.031)	0.193 (0.032)	$\bar{Z}$	0.074 (0.031)	0.007 (0.031)	-0.262 (0.031)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	$X$	$Y$	$Z$		$X$	$Y$	$Z$
$X$	-0.014 (0.019)	0.012 (0.022)	-0.007 (0.022)	$X$	-0.745 (0.019)	-0.006 (0.022)	0.012 (0.022)
$Y$	-0.005 (0.023)	-0.027 (0.023)	-0.017 (0.022)	$Y$	-0.011 (0.023)	0.001 (0.023)	0.005 (0.022)
$Z$	0.037 (0.022)	0.030 (0.022)	-0.035 (0.022)	$Z$	-0.037 (0.022)	0.023 (0.022)	0.228 (0.022)

**TAB. E.3:** Matrices de polarisation (a et b). Matrice symétrique (c) et matrice anti-symétrique (d). Mesures faites en  $\mathbf{Q} = (-4.5, 0, 0.5)$  et  $\hbar\omega = 32.5$  meV.

Terme	Valeur moyenne
$M_{ch}$	$0.0059 \pm 0.013$
$R_y$	$0.0050 \pm 0.013$
$R_z$	$-0.0196 \pm 0.013$
$I_y$	$0.0245 \pm 0.013$
$I_z$	$-0.0025 \pm 0.013$

**TAB. E.4:** Terme chiral et termes d'interférences mesurés avec CRYOPAD en  $\mathbf{Q} = (-4.5, 0, 0.5)$  et  $\hbar\omega = 32.5$  meV.

dans le composé à échelles de spins  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  a montré que ces termes sont tous négligeables, en tout cas plus petits que les erreurs expérimentales (inférieurs à 1% ou 2% des contributions magnétiques dominantes).

## E.4 Anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques

Nous avons vu au paragraphe précédent que les termes d'interférences nucléaire-magnétique inélastiques peuvent être considérés comme négligeables et qu'il en est de même pour le terme chiral. Dans ces conditions, nous avons vu au paragraphe B.4 du chapitre B qu'il est possible d'utiliser un jeu d'équations simplifié pour d'une part extraire séparément la contribution nucléaire de la contribution magnétique et d'autre part pour séparer les deux contributions magnétiques dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion.

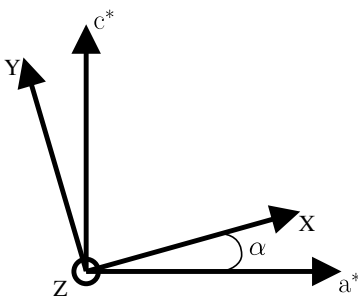
Dans cette partie, nous allons appliquer la méthode dite "LPA" sur les deux sous-systèmes cristallographiques du composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [Boullier 04]. En analysant le spectre inélastique grâce à l'analyse de polarisation longitudinale, nous allons caractériser le signal magnétique présent d'une part autour de 11 meV pour les chaînes et d'autre part autour de 32.5 meV pour les échelles.

### E.4.1 Anisotropie dans les chaînes

Pour commencer, nous allons considérer le scan en énergie présenté sur la figure E.6. Ce scan a été réalisé sur l'instrument CRG-CEA IN22 en configuration neutrons polarisés et analyse de polarisation avec bobines d'Hel-moltz. Nous avons vu (cf chapitre B) que pour séparer les contributions magnétiques et nucléaires, il fallait aligner la polarisation incidente selon l'axe du vecteur de diffusion, et analyser la polarisation finale selon ce même axe. Ceci a été appliqué dans le cas des mesures présentées sur la figure E.6. Le signal neutronique dans le canal  $|+\rangle$  s'exprime uniquement en fonction des sections efficaces magnétiques alors que les contributions nucléaires contribuent uniquement dans le canal  $|-\rangle$ .

L'absence de signal dans le canal  $|-\rangle$  démontre une fois de plus la nature purement magnétique des modes présents dans les chaînes, et permet de comprendre l'absence des termes d'interférences nucléaire-magnétique inélastiques pour les chaînes.

Le signal magnétique présenté sur la figure E.6 est la somme des contributions magnétiques dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$ . Or, cette contribution magnétique totale peut se décomposer en deux parties, l'une dans le plan de diffusion et perpendiculaire à  $\mathbf{Q}$  que nous noterons  $M_y$  et l'autre verticale que nous noterons  $M_z$ .



**FIG. E.19:** Axes du cristal et repère (X,Y,Z).

Pour analyser séparément ces deux contributions  $M_y$  et  $M_z$ , il est nécessaire de mesurer les contributions des deux états de spin  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  pour les trois configurations cardinales de la polarisation incidente. Ces différentes configurations consistent à aligner la polarisation selon les trois directions définies par le repère décrit précédemment ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{z}$ ).

De façon assez simple, il est possible de relier les grandeurs mesurées  $M_y$  et  $M_z$  aux grandeurs associées au système d'axe du cristal c'est-à-dire en fonction de  $M_a$ ,  $M_b$  et  $M_c$ . Les relations trigonométriques reliant les deux systèmes d'axes nous permettent d'écrire le jeu d'équation suivant :

$$\begin{aligned} M_y &= M_a \sin^2 \alpha + M_c \cos^2 \alpha \\ M_z &= M_b \end{aligned}$$

où l'angle  $\alpha$  est l'angle entre l'axe  $a$  et la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

$\mathbf{Q}$	$\hbar\omega$ (meV)	$M_z$	$M_y$	Bruit de fond	Moniteur	Temps de comptage(s)	$\frac{M_z}{M_y}$
(-2, 0, 0.3)	10	442	339	30	5000	2430	$1.33 \pm 0.11$
	11.3	334	270	30	5000	2519	$1.28 \pm 0.15$
(-2, 0, 0.7) (à 150K)	11	437	290	25	4000	2010	$1.58 \pm 0.14$
	11	127	101	38	4000	2018	$1.29 \pm 0.27$
(-3, 0, 0.3)	10	470	348	44	8000	3998	$1.60 \pm 0.15$
	11.3	274	194	28	5000	2515	$1.60 \pm 0.23$
(-3, 0, 0.7)	10	598	477	50	5000	2422	$1.22 \pm 0.12$

**TAB. E.5:** Mesure du rapport d'anisotropie  $\frac{M_z}{M_y}$  caractérisant l'anisotropie dans les chaînes.

Nous avons vu sur la figure E.6 que pour le système de chaînes, il existe deux excitations magnétiques dont la dispersion est donnée à la figure E.7. Nous avons mesuré à différents vecteurs  $\mathbf{Q}$ , en suivant les courbes de dispersion, le signal magnétique de ces excitations. De façon surprenante, nous avons observé une forte anisotropie des fonctions de corrélations magnétiques  $M_y$  et  $M_z$  en contradiction avec la faible anisotropie généralement attendue pour les systèmes à base d'ions  $Cu^{2+}$  [Regnault 95, Martin 97].

Par ailleurs, nous avons vérifié la quasi-isotropie de ces mêmes fonctions de corrélation dans le plan de diffusion ( $a$ ,  $c$ ), qui est aussi le plan des chaînes  $CuO_2$ , en mesurant le rapport  $\frac{M_z}{M_y}$  à différents vecteurs  $\mathbf{Q}$  (cf. tableau E.5) faisant intervenir soit la composante magnétique selon  $a$ , soit la composante magnétique selon  $c$ . Ce rapport étant indépendant du vecteur  $\mathbf{Q}$  observé (à la précision des mesures) nous pouvons assez simplement écrire que  $\frac{M_z}{M_y} \equiv \frac{M_b}{M_{ac}}$ .

Le tableau E.5 liste les différents rapports d'anisotropie  $\frac{M_z}{M_y}$  obtenus pour les deux modes, ainsi que les barres d'erreur associés. Il est utile de préciser ici que ce type de mesure est rendu particulièrement difficile dans notre cas par la faiblesse des facteurs de structure associés aux contributions des chaînes (il n'y a qu'un ion  $Cu^{2+}$  sur 6 qui contribue aux chaînes !). Les temps de comptage nécessaires à l'obtention d'une barre d'erreur raisonnable ( $\sim 0.1 - 0.25$ ) sur le rapport  $\frac{M_z}{M_y}$  étaient d'au moins 40 minutes par configuration  $xx$ ,  $yy$  ou  $zz$ , auxquels s'ajoutent les mesures de bruit de fond correspondantes.

Bien que les barres d'erreurs présentées dans le tableau E.5 soient relativement importantes, il est clair que la contribution magnétique verticale  $M_z \equiv M_b$  est environ 40% plus importante que la contribution dans le plan de diffusion  $M_y$ . Ceci suggère que les corrélations magnétiques dynamiques sont beaucoup plus fortes pour les composantes de spins perpendiculaires au plan ( $a$ ,  $c$ ).

Ces résultats sont à priori en accord avec les mesures de susceptibilité de la figure E.3 qui indiquent que  $\chi_b \simeq 1.2 - 1.3\chi_{ac}$  [Matsuda 96a].

Cependant, cette forte anisotropie observée à la fois dans la susceptibilité statique et dynamique est en contradiction flagrante avec l'absence de splitting en champ nul de chacun des deux modes triplets. Clairement, la relation  $S_\alpha(q, \omega) \propto \frac{1}{\omega_{q\alpha}} \delta(\omega - \omega_\alpha)$  ( $\alpha = x, y, z$ ), n'est pas du tout vérifiée expérimentalement, montrant ainsi que

l'approximation "Single Mode" (SMA) ne s'applique pas du tout dans ce cas. À priori, en présence d'un terme d'anisotropie fort dans l'hamiltonien, comme par exemple dans le cas d'une anisotropie d'échange ( $\frac{J_z}{J_y} \neq 1$ ), nous nous attendrions à trouver un splitting en champ nul de chacun des triplets excités, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Ainsi, le fait que l'anisotropie  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  diffère de 1 ne peut pas s'expliquer par l'existence d'un terme d'anisotropie. Nous verrons au paragraphe E.5 que la symétrie des orbitales mises en jeux est la clef du mystère.

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus sur les chaînes de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , avec ceux obtenus sur le composé de type spin-Peierls  $CuGeO_3$ , qui présente aussi des chaînes  $CuO_2$  de spin  $1/2$ . Dans  $CuGeO_3$ , les mesures de susceptibilité statique montrent une forte anisotropie [Hase 93, Masuda 98] qui a été interprétée comme résultant d'une forte anisotropie du tenseur g. Paradoxalement, les mesures de diffusion inélastique des neutrons polarisés ne montrent quasiment pas d'anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques, ni de splitting de l'état triplet en champ nul [Regnault 04, Regnault 05], en accord cette fois-ci avec l'approximation SMA. Cette comparaison est très importante et nous détaillerons l'analogie entre ces deux composés dans le paragraphe E.5 concernant l'origine de cette anisotropie.

Le paragraphe qui suit sera consacré à l'étude polarimétrique des contributions dans le système des échelles, en appliquant la même démarche expérimentale que pour les études précédentes.

## E.4.2 Anisotropie dans les échelles

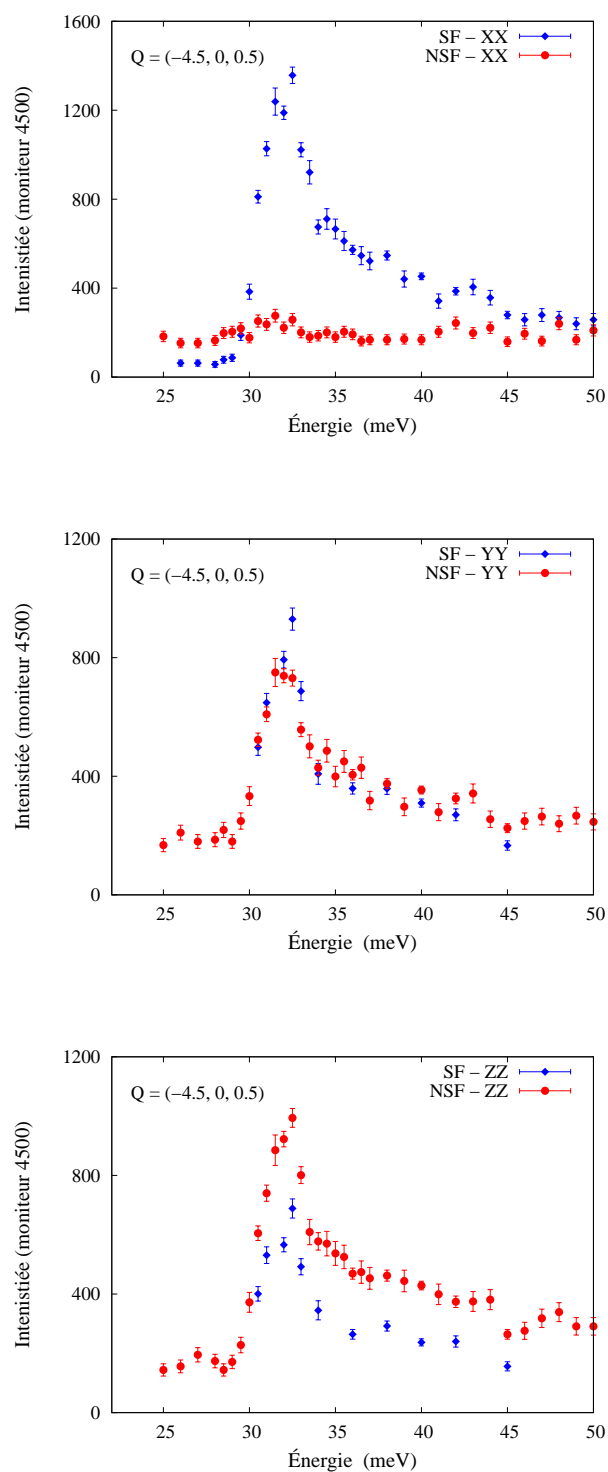
Les mesures faites sur le système d'échelles montrent qu'il existe également une forte anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques. Ces mesures ont été faites à  $k_f = 3.84 \text{ \AA}^{-1}$  et à basse température (5 K). La figure E.20 présente les trois scans correspondant aux trois configurations cardinales de la polarisation  $xx$ ,  $yy$  et  $zz$ . L'analyse visuelle de ces scans permet de distinguer très clairement l'anisotropie dans les échelles. En effet, la comparaison des scans  $yy$  et  $zz$  dans le canal 'SF' montre une nette différence d'intensité sur l'ensemble de la gamme d'énergie qui ne peut s'expliquer que si  $M_{ac}$  et  $M_b$  sont différents ( $M_{ac} \propto I_{xx}^{sf} - I_{yy}^{sf}$  et  $M_b \propto I_{xx}^{sf} - I_{zz}^{sf}$ ).

Afin de caractériser plus précisément cette anisotropie des fonctions de corrélations dynamiques, nous avons mesuré les dépendances du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  dans les échelles en fonction d'une part du transfert d'énergie et d'autre part de la température.

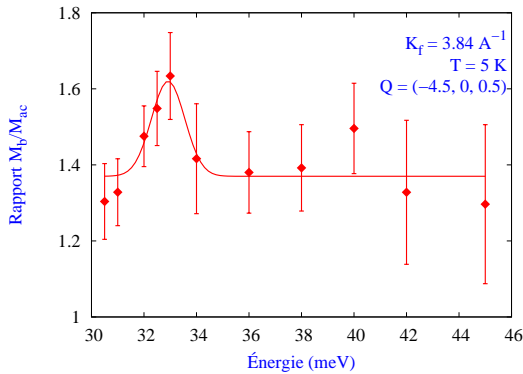
La figure E.21 montre la dépendance du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  entre 30 meV et 50 meV, déterminés à partir de la mesure des contributions SF et NSF en  $\mathbf{Q}=(-4.5,0,0.5)$  pour les trois configurations cardinales de la polarisation incidente ( $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ ). Dans la gamme d'énergie étudiée, le rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  présente une valeur à peu près constante de l'ordre de 1.3-1.4 proche de celui observé pour les chaînes, à l'exception d'un renforcement jusqu'à 1.6 pour des énergies proches du gap de spin à 32 meV.

Nous avons par la suite étudié la variation en fonction de la température entre 5 K et 250 K du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  pour  $\mathbf{Q}=(-4.5,0,0.5)$  et  $\hbar\omega \simeq 32$  meV. La figure E.22 montre l'ensemble des résultats obtenus. Malgré des barres d'erreurs relativement importantes (en particulier au-dessus de 200 K, où le signal magnétique devient faible), nos mesures semblent montrer que  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  décroît légèrement de 1.6 à 1.4 dans la gamme de température explorée.

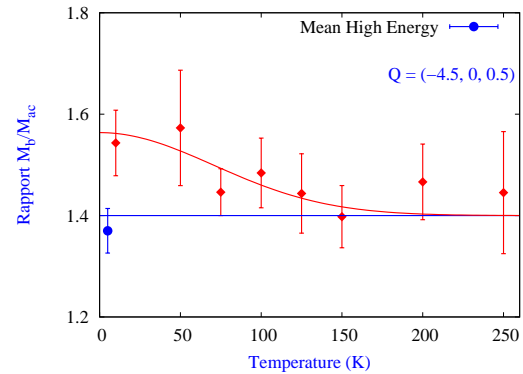
Comme nous venons de le voir, l'utilisation des neutrons polarisés pour l'étude des excitations magnétiques permet d'extraire un grand nombre d'informations caractérisant le spectre inélastique. Nous avons observé que les fonctions de corrélation magnétiques dynamiques entre les composantes magnétiques parallèle et perpendiculaire



**FIG. E.20:** Scans en énergie à  $Q=(-4.5,0,0.5)$  dans les canaux SF et NSF pour les trois directions cardinales de la polarisation incidente.



**FIG. E.21:** Anisotropie des fonctions de corrélation dynamique dans les échelles sur une large gamme d'énergie du spectre des excitations.



**FIG. E.22:** Anisotropie en fonction de la température.

aux plans  $CuO_2$  ou  $Cu_2O_3$  présentaient une anisotropie très marquée et persistante. Cependant, ces observations ne nous permettent pas pour l'instant de conclure de façon définitive sur l'origine de ces anisotropies. Dans le paragraphe suivant, nous allons proposer plusieurs explications possibles qui pourraient permettre d'expliquer les résultats expérimentaux précédents.

## E.5 Origine de l'anisotropie

À la lumière des différentes expériences présentées précédemment, voici en résumé les différents éléments à priori 'paradoxaux' :

- ♦ Dans les chaînes comme dans les échelles, les états triplets mesurés aux neutrons sont dégénérés en champ nul et leur largeur est celle de la résolution instrumentale. Ceci indique qu'il n'y a pas de forte anisotropie du système de spin des ions  $Cu^{2+}$  (en particulier dans l'hamiltonien décrivant le système en champ nul). Cette constatation est vraie aussi pour le composé  $CuGeO_3$ .
- ♦ Le tenseur  $g$  mesuré par différentes techniques expérimentales a été trouvé très anisotrope dans le sous-système des chaînes. Pour les échelles, étant donné que l'environnement de champ cristallin est le même, nous pensons qu'il doit également être anisotrope. En ce qui concerne le composé  $CuGeO_3$ , l'anisotropie du tenseur  $g$  a aussi été mise en évidence.
- ♦ Dans les échelles, les termes d'interaction d'échange  $J_{rung}$  et  $J_{leg}$  sont à priori isotrope compte tenu de la géométrie plan-carré.
- ♦ Dans les chaînes comme dans les échelles du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , les fonctions de corrélations dynamiques de spin ont été trouvées fortement anisotropes alors que pour le composé  $CuGeO_3$ , ces fonctions de corrélations sont parfaitement isotropes.

Ces éléments nous obligent à nous poser plusieurs interrogations fondamentales : Quelle est l'ingrédient différenciant les chaînes du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  de celles du composé  $CuGeO_3$  pour que, toutes choses étant égales

par ailleurs, les fonctions de corrélation présentent une forte anisotropie dans le premier cas et aucune anisotropie dans le second cas ? pourquoi l'anisotropie observée est-elle la même dans les échelles et dans les chaînes ?

### E.5.1 Échange à 4-spins ou ordre de charge

Pour répondre à ces questions, de nombreux travaux théoriques récents tendent à introduire une interaction d'échange ( $J_{ring}$ ) faisant intervenir quatre spins, dans ce cas l'hamiltonien s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{i,j,k,l} J_{ring} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \mathbf{S}_k \mathbf{S}_l$$

Ces travaux ont principalement été introduits pour expliquer la courbe de dispersion du composé  $La_2CuO_4$  non dopé [Matsuda 00b, Coldea 01] ainsi que dans les échelles du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  [Brehmer 99, Citro 02, Müller 02, Läuchli 03, Calzado 03, Chung 03]. Dans le cas de  $La_2CuO_4$  le rapport  $\frac{J_{ring}}{J}$  avec  $J \simeq 130$  meV est trouvé de l'ordre de 0.25 (avec  $J \simeq 110$  meV). Dans le cas de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , ce rapport est trouvé de l'ordre de 0.15 et permet d'expliquer la valeur anormalement faible du rapport  $\frac{E_G}{J} \simeq 0.28$  près de 1.9 fois plus petit que le rapport théorique ( $\frac{E_G}{J} \simeq 0.5$  pour l'échelle isotrope).

Dans un schéma simpliste, cet échange à 4-spins peut être vu comme une circulation de charge (électron ou trou) autour des plaquettes  $Cu_2O_4$ . Les boucles de courants résultantes vont générer des composantes magnétiques perpendiculaires au plan des plaquettes et ainsi contribuer aux fonctions de corrélations parallèles à l'axe  $b$ .

Dans ce modèle, l'augmentation du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  en dessous de 200 K et la renormalisation du gap de 50 meV à 32 meV entre 300 K et 1.5 K pourraient s'expliquer par l'apparition progressive des corrélations à 4-spins dynamiques, en dessous d'une température caractéristique  $T \sim \frac{J_{ring}}{k_B}$ .

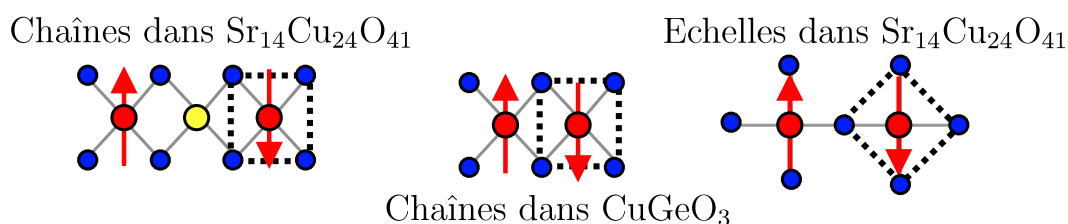
Une autre hypothèse expliquant cette anisotropie se base sur l'existence d'un ordre de charge ("cristal de trous") qui s'établit en dessous de 200-250 K et qui aurait été mis en évidence par la modification de l'intensité des raies de structure dans les échelles [Etrillard 04] et l'apparition d'un pic en  $Q=(H,K,0.2)$  dans des mesures d'absorption de rayons-X [Abbamonte 05] en dessous de 200-250 K. Dans ce schéma, on peut expliquer l'augmentation du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}}$  comme résultant de la distorsion induit par l'apparition de l'ordre de charge.

Quoi qu'il en soit, la valeur résiduelle du rapport  $\frac{M_b}{M_{ac}} \sim 1.4$ , observée aussi bien pour les chaînes que pour les échelles doit surement résulter de la nature et de la symétrie des orbitales mises en jeu dans les liaisons entre atomes de cuivre et d'oxygène. Nous ne détaillerons pas plus ces différents travaux pour nous concentrer sur une approche de type DFT.

### E.5.2 Calculs de chimie quantique par l'approche DFT

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent l'existence d'une forte anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques mesurées sur les excitations magnétiques des chaînes et des échelles. Nous avons vu ci-dessus que plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette anisotropie. Par ailleurs, le système de chaînes présent dans  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  est équivalent du point de vue géométrique au système de chaînes présent dans  $CuGeO_3$  à l'exception notable de la présence d'atomes d'oxygène apicaux et de tétraèdres  $GeO_4$  dans  $CuGeO_3$  et à la





**FIG. E.23:** Représentation des différents dimères présents dans les chaînes et les échelles de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ainsi que dans le composé  $\text{CuGeO}_3$ .

présence de trous dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . L'existence de ces trous dans le composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  conduit à une dimérisation différente de celle présente dans le composé  $\text{CuGeO}_3$ . Ce dernier forme des dimères à basse température grâce à un mécanisme de type spin-Peierls [Hase 93, Hirota 94, Pouget 94] alors que les dimères présents dans les chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sont des dimères plus 'étendus' du fait de la présence d'une cellule Zhang-Rice située entre les deux atomes de Cu.

Dans cette partie du chapitre E, nous allons présenter un travail préliminaire effectué en collaboration avec J.M. Mouesca du Service de chimie Inorganique & Biologique (SCIB) qui a porté sur l'étude locale au moyen de la DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) [Hohenberg 64, Kohn 65, Parr 89, March 92] des différents dimères présents dans  $\text{CuGeO}_3$ , dans les chaînes et dans les échelles de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . A titre d'illustration, la figure E.23 présente les trois types de dimères qui ont été étudiés. Le dimère présent dans  $\text{CuGeO}_3$  est un dimère simple entre deux atomes de cuivres pontés par des oxygènes. Le dimère présent dans les chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  est légèrement différent car une cellule Zhang-Rice non magnétique vient s'insérer entre les deux atomes de cuivre. Par conséquent, nous nous attendons à ce que ces deux types de dimères soit différents tant du point de vue de l'échange que du point de vue des propriétés de l'état excité. Enfin, le dimère présent dans les échelles du composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  est lui aussi différent, étant constitué de deux atomes de cuivre séparés par un atome d'oxygène. Là encore, nous nous attendons à avoir un comportement différent pour ce type de dimère. Il est important de noter tout de même que quelque soit le type de dimères présent dans ces différents systèmes, la géométrie de l'environnement d'un ion cuivre pris isolément est de type plan-carré à laquelle nous devons ajouter les oxygènes apicaux pour le composé  $\text{CuGeO}_3$  [Vollenkle 67].

L'approche microscopique et locale que nous allons présenter ici fait appel à des notions théoriques utilisées pour la DFT. Cette approche permet de synthétiser les différentes relations entre la charge du système électronique, la densité de spin et la structure atomique des systèmes d'oxydes de basse dimension que nous venons de présenter.

Pour aborder le sujet d'un point de vue pédagogique, nous allons comparer l'approche de type 'physique du solide' traitant le problème par un calcul de bande [Ashcroft 79] et l'approche de type 'chimie quantique' traitant le problème d'un point de vue moléculaire à partir de la DFT. Chacune des deux méthodes ayant ses limites propres, nous proposerons une approche différente prenant en compte à la fois l'importance de la description microscopique et détaillée de la structure magnétique et les effets de périodicité liés à l'environnement cristallin infini.

### Approche de type 'Physique du solide'

Lorsqu'un physicien du solide s'intéresse au problème très complexe du système électronique et de ses interactions dans un solide, il fait en général intervenir des théories de type calculs de bande lui permettant de traiter des systèmes de taille 'infinie' et fortement corrélés. En général, les effets de bords disparaissent en imposant des

conditions aux limites de type périodique pour rendre compte de la périodicité du réseau cristallin. Dans cette approche, les orbitales atomiques sont combinées et pour un grand nombre d'atomes, nous obtenons une description des niveaux électroniques sous la forme d'une structure de bande avec des bandes interdites et des bandes permises. Dans cette approche, le spin électronique peut lui aussi être pris en compte dans l'hamiltonien de départ pour essayer de modéliser le comportement magnétique des matériaux étudiés.

Cependant, dans une telle approche, l'introduction des conditions aux limites périodiques se fait au détriment des détails accessibles à l'échelle locale. En effet, il n'est pas possible d'introduire dans un tel modèle des aspects liés aux déformations locales du cristal qui peuvent être faibles ou lors de la présence de défauts ponctuels. Nous avons donc une image moyenne des grandeurs physiques qui sont alors mesurées de façon macroscopique.

Or, des effets microscopiques faibles liés au couplage entre la charge, le spin et la structure de ces systèmes peut avoir des conséquences fortes sur des grandeurs physiques macroscopiques. Par conséquent, une approche permettant de comprendre comment une modification microscopique locale peut influencer fortement les grandeurs macroscopiques doit être envisagée pour comprendre de façon globale le problème des interactions entre charge, spin et structure dans tous les composés à base d'oxydes.

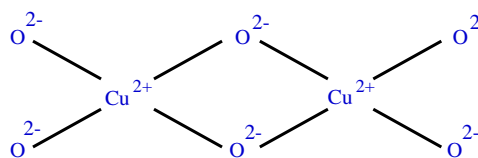
Suite à cette réflexion, nous avons alors envisagé de faire appel à une approche de type 'chimie quantique' moléculaire pour laquelle les aspects locaux sont cruciaux.

### Approche de type 'Chimie quantique' moléculaire

Si nous nous plaçons cette fois-ci du point de vue de la chimie quantique, il est possible de décrire sous la forme d'orbitales moléculaires l'environnement *local* des atomes qui nous intéressent (dans notre cas, ce sera le cuivre). Dans cette approche, une modification de la géométrie locale, du champ de ligands ou du potentiel électrostatique environnant peut être quantifiée pour évaluer son impact sur les niveaux des orbitales moléculaires associés au système.

Cette approche s'applique donc à des systèmes de taille *finie* dits 'moléculaires' et traités par la mécanique quantique de façon numérique grâce à des outils comme la DFT. Dans ce cas, tous les aspects liés à la périodicité du cristal sont négligés et l'entité moléculaire observée, étudiée hors de son contexte cristallin est alors considérée comme un système isolé.

Cependant, le principal problème lié à cette approche est qu'on ne tient pas compte du potentiel électrostatique que créent les autres charges du cristal pour assurer la neutralité globale. En effet, dans le cas d'un dimère de cuivre pris isolément avec son habillage d'oxygène de type  $O^{2-}$ , le système isolé est un système très riche en électrons (charge -8 dans ce cas) et il est absolument nécessaire de prendre en compte l'influence de l'environnement pour rééquilibrer le système de charges et éviter l'évaporation du spin sur les bords du système.



Représentation du dimère de cuivre.

Dans l'exemple du dimère de cuivre, si on ne tient pas compte du potentiel électrostatique global, la répulsion électrostatique au sein de cette entité moléculaire aura tendance à ce que les charges négatives se repoussent sur les extrémités du dimère. Dans ces conditions, la densité de spin électronique va suivre cette répulsion et les résultats obtenus ne seront pas ceux d'un dimère dans un système cristallin mais ceux d'un dimère isolé.

## Couplage avec un champ électrostatique de Madelung

En résumé, nous avons le choix entre une description locale dite 'moléculaire' par le biais de la DFT et de la chimie quantique ou une description globale d'un solide 'infini' grâce aux calculs de bandes.

Pour pouvoir profiter des avantages de l'approche de type 'chimie quantique' tout en tenant compte de l'environnement dans lequel se trouve l'objet moléculaire que nous cherchons à étudier, il a été proposé une solution 'hybride' pour laquelle nous allons recréer un champ électrostatique appelé champ de 'Madelung' dans lequel baigne le système moléculaire décrit explicitement. Dans ces conditions, le système de charge extérieur doit permettre de rééquilibrer les charges du système moléculaire. Dans l'exemple du dimère, nous pouvons par exemple introduire un potentiel électrostatique positif externe pour compenser la charge formelle du dimère.

## Introduction à la méthode "monodéterminante"

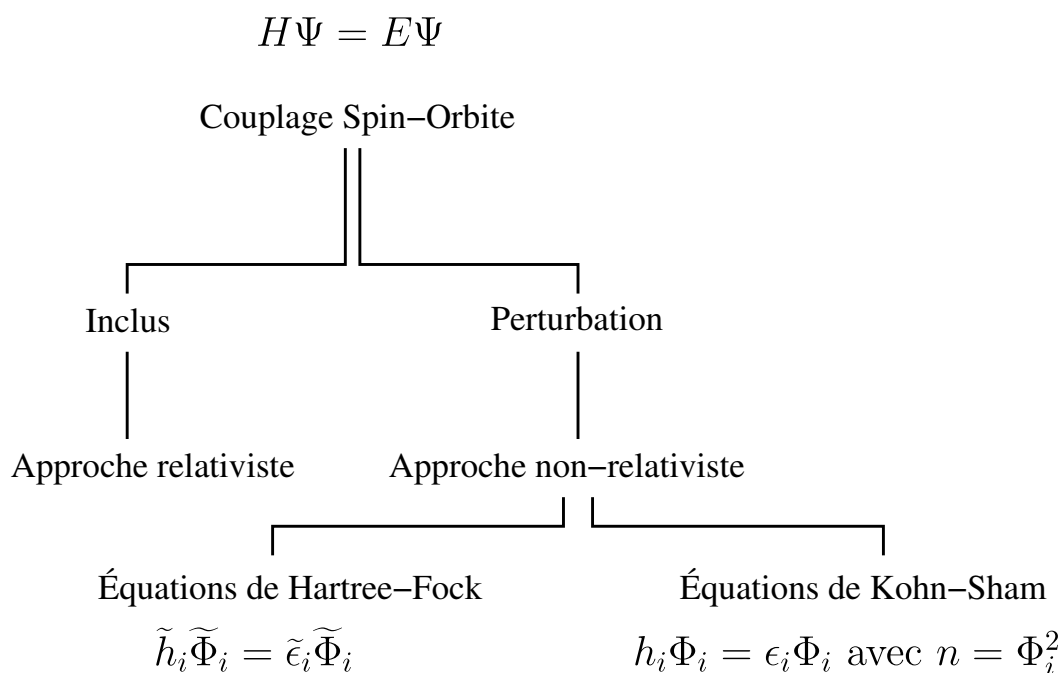
Dans ce paragraphe, nous allons préciser dans quel cadre la DFT a été utilisée sur les différents dimères présentés sur la figure E.23. L'équation de départ est bien évidemment l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  reliant la fonction d'onde totale du système  $\Psi$  à son énergie  $E$  pour un hamiltonien  $H$ . Chaque électron du système est décrit par une fonction d'onde mono-électronique notée  $\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  où  $\mathbf{r}$  est la position de l'électron et  $\mathbf{s}$  son spin. Le système multi-électronique est alors décrit par la fonction d'onde totale  $\Psi = \det[\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})]$  où  $\det$  représente le déterminant de Slater [Kohn 65, Slater 29] associé au système mono-électronique.

Pour chaque fonction d'onde mono-électronique, nous pouvons soit traiter intégralement le problème du couplage spin-orbite et nous sommes alors dans le cas de l'approche relativiste soit négliger le couplage spin-orbite et le réintroduire par la suite sous la forme d'une perturbation du système. Dans ce cas, il est possible de décomposer chaque fonction d'onde mono-électronique comme le produit d'une partie radiale et d'une partie de spin :  $\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \Phi_i(\mathbf{r}) \cdot \sigma_i(\mathbf{s})$ . Par la suite, lorsque nous chercherons à déterminer le rapport gyromagnétique associé à un atome, nous introduirons le couplage spin-orbite sous la forme d'une perturbation.

Pour ce qui est de l'approche non-relativiste, deux cas de figure se présentent. La première solution est d'utiliser les équations classiques de Hartree-Fock [Hartree 28, Fock 30] qui mettent l'accent sur le sens chimique des orbitales  $\Phi_i$  et décomposent le problème multi-électronique en un système mono-électronique grâce à un jeu d'équations linéaires  $\hat{h}_i\tilde{\Phi}_i = \tilde{\epsilon}_i\tilde{\Phi}_i$ . Pour cette méthode monodéterminante, l'échange et le potentiel moyen des autres électrons sont introduits mais elle ne prend pas en compte la corrélation électronique. Pour corriger cela, on procède alors à un calcul d'interactions de configurations qui conduisent à multiplier le nombre de déterminants de Slater nécessaires au calcul. Cette méthode est par conséquent difficile à mettre en oeuvre et peut s'avérer être consommatrice de puissance et de temps de calcul. Elle ne s'appliquera concrètement qu'au cas des petites molécules. De telles méthodes adaptées [Calzado 99, Calzado 00, Gellé 05] ont toutefois été utilisées récemment avec succès pour les oxydes de cuivre.

A contrario, la seconde solution consiste à mettre l'accent sur la densité électronique du système  $n = \Psi^2$ . Il s'agit là aussi de transformer un problème multi-électronique en un jeu d'équations mono-électroniques. Les équations associées sont celles de Kohn-Sham [Kohn 65]  $\hat{h}_i\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i$  où les  $\Phi_i$  ne sont ici que des intermédiaires de calcul permettant de déterminer la densité de présence de chaque électron  $n_i = \Phi_i^2$ . C'est cette approche qui sera utilisée dans tous les calculs que nous décrirons dans les paragraphes suivants. La figure E.24 résume la situation.

Ainsi, pour chacune des équations mono-électroniques Kohn-Sham, nous allons faire une approximation sur l'hamiltonien  $\hat{h}_i$ . Cet hamiltonien prend en compte l'échange et la corrélation entre l'électron  $i$  et ses voisins. L'approximation de base de la DFT consiste à utiliser la LDA (Local Density Approximation) [Vosko 80, Painter 81]



**FIG. E.24:** Approche générale permettant d'aboutir soit aux équations de Hartree-Fock, soit aux équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT

décrivant le potentiel d'échange-corrélation  $f(n_\alpha(r), n_\beta(r))$  du point de vue local. Pour aller plus loin, nous utilisons un potentiel incluant une approximation supplémentaire tenant compte du gradient de la fonction  $n(r)$  appelée corrections non locales, tant pour l'échange [Becke 88] que pour la corrélation [Perdew 86].

Chaque spin électronique étant dans l'état noté  $\alpha$  ou  $\beta$ , la densité électronique est alors donnée par  $\rho_e = n_\alpha(\mathbf{r}) + n_\beta(\mathbf{r})$  alors que la densité de spin est donnée par  $\rho_s = n_\alpha(\mathbf{r}) - n_\beta(\mathbf{r})$ . Il est alors tout à fait clair qu'en l'absence de tout effet de polarisation permettant de discriminer les états  $\alpha$  et  $\beta$ , la densité de spin est rigoureusement nulle dans tout l'espace alors que dans le cas d'un complexe radicalaire ou métallique, nous aurons un effet de polarisation naturel qui sera induit par la source de la densité de spin.

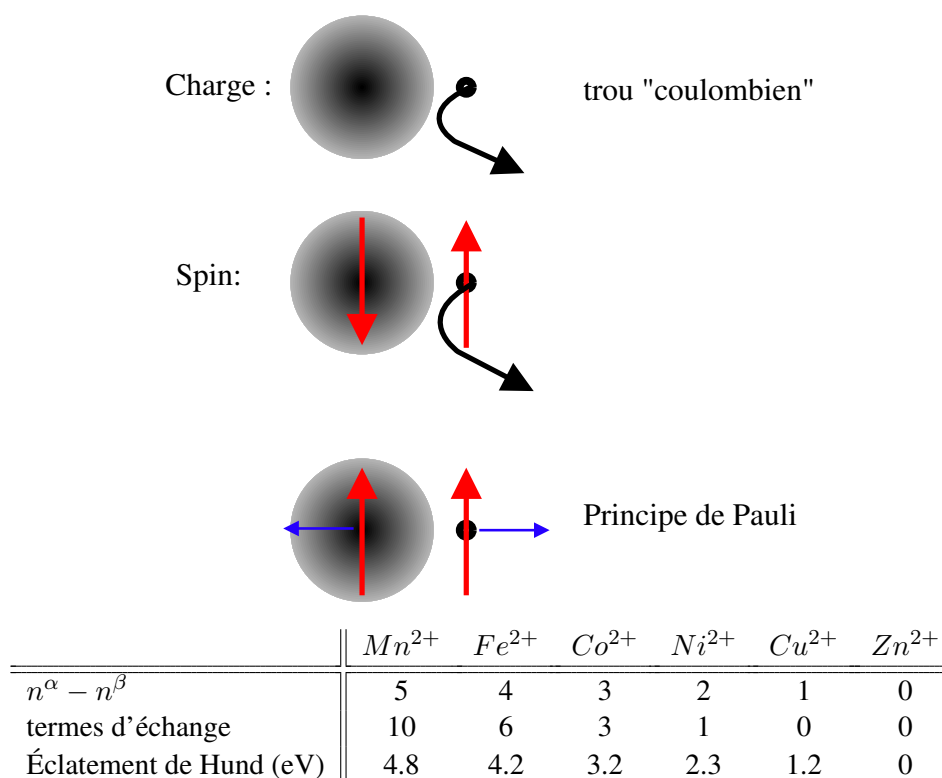
Dans le cas d'un complexe présentant un effet de polarisation nous avons le jeu d'équations suivantes :

$$\begin{aligned} h_i^\alpha \Phi_i^\alpha &= \epsilon_i^\alpha \Phi_i^\alpha & n_\alpha(r) \\ h_i^\beta \Phi_i^\beta &= \epsilon_i^\beta \Phi_i^\beta & n_\beta(r) \end{aligned}$$

En ce qui concerne, les dimères qui nous intéressent, nous sommes dans le cas de complexes métalliques pour lesquels l'ion métallique est l'ion cuivre  $Cu^{2+}$  ( $s=1/2$ ).

### Éclatement de Hund pour les complexes métalliques

Avant d'aller plus loin dans la description, précisons maintenant ce que sont la **règle de Hund** [Hund 25a, Hund 25b] et l'**éclatement de Hund** [Hund 27]. Prenons le cas de deux charges électroniques dans l'espace.



**FIG. E.25:** Principe de Pauli à l'origine de l'éclatement de Hund - Énergie d'appariement.

Chaque charge crée autour d'elle un 'trou coulombien' dans lequel aucune autre charge ne peut pénétrer. Il y a donc répulsion coulombienne entre ces deux charges. Chacun de ces deux électrons possède un spin : s'ils sont antiparallèles alors seule l'énergie coulombienne aura tendance à les repousser. Par contre, si les deux spins sont parallèles, en vertu du principe de Pauli qui interdit à deux électrons d'être dans le même état quantique (même nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ ), ces deux spins vont se repousser mutuellement. Ainsi, à partir d'une répulsion d'origine quantique (principe de Pauli), le système des deux électrons va gagner un peu d'énergie classique (la répulsion coulombienne est moins forte car les électrons sont plus éloignés). C'est ce gain d'énergie qui est à l'origine de l'éclatement de Hund et de la règle de Hund pour laquelle deux spins électroniques sur une même orbitale atomique préfèrent être parallèles et ainsi maximiser le spin total.

Ainsi, pour un atome métallique dont la géométrie est sphérique, le nombre d'électrons sur sa dernière couche électronique va gouverner l'état de spin de l'atome. En effet, plus il y aura d'électrons non appariés, plus il y aura de combinaisons possibles (termes d'échange) pour respecter le principe de Pauli et plus la diminution d'énergie sera importante entre un état où les spins sont appariés et un état où les spins sont non-appariés.

Avec ces considérations, en passant du  $Mn^{2+}$  au  $Cu^{2+}$ , le nombre d'électrons non appariés passe de 5 à 1 et le nombre de combinaisons de paires passe de 10 à 0. L'éclatement de Hund pour l'ion  $Mn^{2+}$  est donc beaucoup plus important que pour l'ion  $Cu^{2+}$ . L'ion  $Mn^{2+}$  se stabilise alors dans une configuration où il possède 5 électrons  $\alpha$  et aucun électron  $\beta$ . Pour des raisons pédagogiques et de clarté

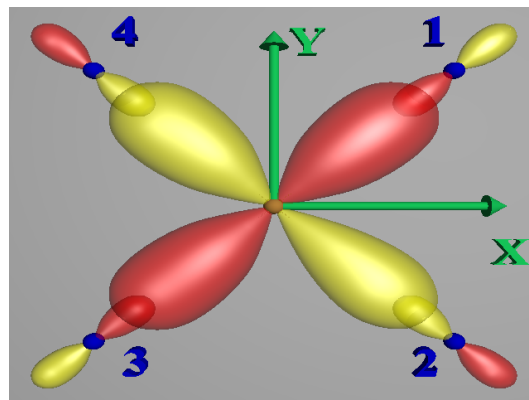
(apportée par le large éclatement de Hund dans le cas de l'ion  $Mn^{2+}$ ), nous allons dans la suite de cette section étudier la formation des orbitales moléculaires du complexe  $MnO_4$ . Les conclusions obtenues seront alors utilisées pour traiter le cas du complexe  $CuO_4$ .

### Diagrammes d'orbitales

Pour un ion métallique dont nous souhaitons connaître l'état électronique dans un environnement local de type champ cristallin, nous devons construire le diagramme associé à la structure des orbitales moléculaires du complexe. En effet, jusqu'ici nous avons considéré un ion métallique seul avec sa géométrie sphérique. Maintenant nous allons 'approcher' l'environnement de champ cristallin et voir comment les orbitales moléculaires se comportent suite à l'interaction entre les orbitales atomiques du cuivre et des atomes d'oxygène. A la différence de l'approche habituelle, nous allons d'abord introduire l'éclatement de Hund des états de spin associés aux orbitales  $d$  du métal puis en ajoutant l'environnement, nous allons décrire les orbitales atomiques intervenant dans la construction des orbitales moléculaires du complexe.

Construisons le diagramme d'orbitales moléculaires pour un ion métallique présent dans un environnement de type plan-carré constitué de quatre atomes d'oxygène. Compte tenu du système d'axes ( $X$ ,  $Y$ ) choisi, il est alors facile de voir que l'orbitale  $d_{xy}$  de l'ion métallique va interagir fortement, compte tenu de sa géométrie, avec une combinaison linéaire des orbitales atomiques de type  $p$  des quatre atomes d'oxygène du plan-carré. Chaque atome d'oxygène met à disposition une combinaison linéaire de ses propres orbitales  $p$ . Pour l'atome d'oxygène numéro 1 par exemple, il s'agit de la combinaison  $\frac{-p_x - p_y}{\sqrt{2}}$  et par conséquent, l'orbitale de symétrie adaptée associée est donnée par :

$$\left(\frac{-p_x - p_y}{\sqrt{2}}\right)_1 + \left(\frac{-p_x + p_y}{\sqrt{2}}\right)_2 + \left(\frac{p_x + p_y}{\sqrt{2}}\right)_3 + \left(\frac{p_x - p_y}{\sqrt{2}}\right)_4$$



Orbitales  $d$  en géométrie plan carré. Les densités de probabilité rouges sont positives.

La présence des ligands "oxygènes" va lever la dégénérescence des orbitales  $d$  du cuivre. Chaque orbitale  $d$  réagit de façon différente en fonction de sa géométrie. Il faut alors introduire les niveaux d'énergie relatifs entre les différentes orbitales atomiques de l'atome de cuivre et des atomes d'oxygène. En fonction du type d'ion métallique, la différence entre le niveau des orbitales de l'ion métallique et le niveau des orbitales des atomes d'oxygène varie fortement. Dans le cas du manganèse, les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont très séparés l'un de l'autre et cet écart diminue lorsqu'on change l'ion métallique jusqu'au cuivre pour lequel la différence est relativement faible.

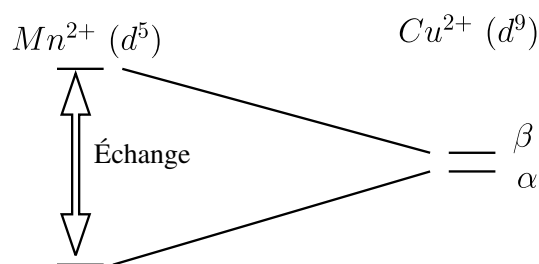
Pour que les orbitales moléculaires puissent se former, deux conditions doivent être satisfaites. Tout d'abord, les niveaux énergétiques des différentes orbitales doivent être proches pour permettre par exemple à un électron de l'ion métallique de se délocaliser sur les atomes d'oxygène. Si la différence d'énergie est trop importante la liaison chimique ne peut pas avoir lieu. La seconde condition est le recouvrement orbitalaire. Évidemment, si les orbitales atomiques (métal et ligands) sont orthogonales (pas de recouvrement orbitalaire), il n'y aura pas d'interaction orbitalaire et les électrons ne pourront pas se délocaliser sur les orbitales voisines. Dans l'hypothèse où ces deux conditions sont satisfaites, le complexe moléculaire peut se former et nous le décrivons au moyen d'un diagramme d'orbitales.



La figure E.26 représente le schéma énergétique des orbitales moléculaires associé à un monomère de  $Mn^{2+}$  entouré de quatre oxygènes en géométrie plan-carré. Sur cette figure, nous avons représenté uniquement la construction des orbitales moléculaires associées à l'orbitale  $d_{xy}$  qui est la plus affectée avec un ensemble de quatre orbitales des atomes d'oxygène de *symétrie adaptée*. Une fois le diagramme d'orbitales moléculaires obtenu nous pouvons introduire les électrons en remplissant le diagramme dans le sens des énergies croissantes. Il faut noter ici que le fait de construire la partie orbitalaire indépendamment du nombre d'électrons et de remplir dans un second temps le diagramme d'orbitales moléculaires signifie que pour le moment nous ne considérons pas d'interactions de type spin-orbite et donc que la fonction d'onde est bien le produit d'une partie orbitale et d'une fonction d'onde de spin.

Sur la figure E.26, nous pouvons remplir le diagramme pour le cas du  $Mn^{2+}$  pour lequel nous avons 37 électrons au total dont 21 électrons  $\alpha$  et 16 électrons  $\beta$ . Ces électrons proviennent de 5 électrons de l'ion chargé 2+ (configuration  $3d^5$ ) et de  $4 \times 8$  électrons des oxygènes chargés 2- (configuration  $2s^2 2p^6$ ). La différence des électrons  $\alpha$  et des électrons  $\beta$  donne bien un spin 5/2 pour l'ion  $Mn^{2+}$ . De même, dans la structure des orbitales moléculaires, nous retrouvons bien un spin 5/2 pour l'ion  $Mn^{2+}$  dans un environnement de type plan-carré. Pour l'ion  $Mn^{2+}$ , le diagramme d'orbitale moléculaire est très clair. Les orbitales de type

$\alpha$  dites 'spin majoritaire' sont toutes occupées et les orbitales de type  $\beta$  dites 'spin minoritaire' sont toutes libres. La grandeur habituellement utilisé pour décrire la force des ligands est noté  $10Dq$ , sa définition est ici très simple car elle correspond précisément à la différence d'énergie entre le barycentre des orbitales  $\beta$  passive et de l'orbitale  $\beta$  anti-liante.  $10Dq$  est toujours défini par rapport aux orbitales de type 'bas minoritaire'.

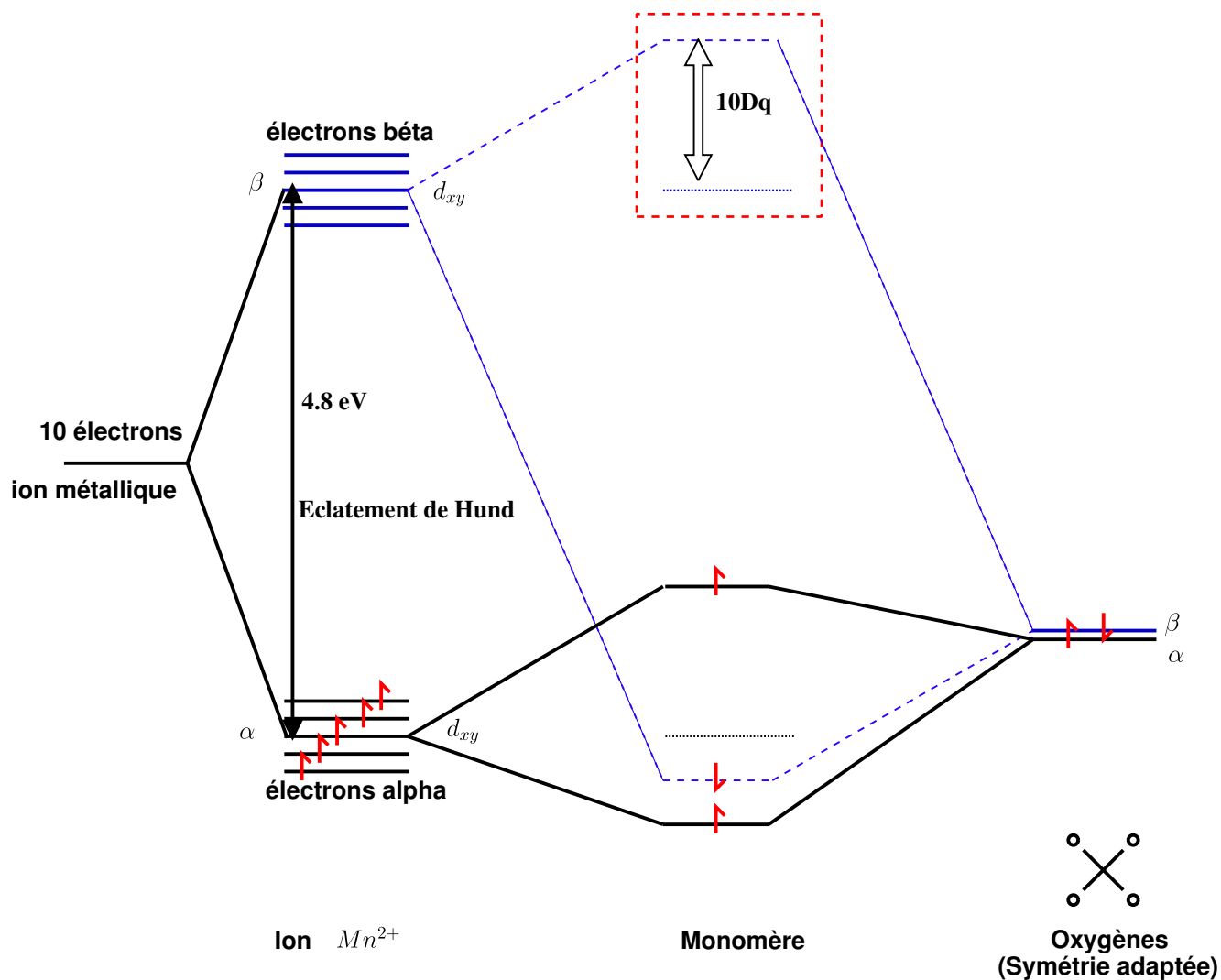


Bien entendu, la figure E.26 n'est pas complète, nous pouvons la compléter en traitant non seulement l'orbitale  $d_{xy}$  mais aussi toutes les orbitales  $d$  de l'ion manganèse qui interagissent avec toute une série d'orbitales d'oxygènes de symétrie adaptée. Les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  auront un recouvrement plus faible (de type  $\pi$ ) que l'orbitale  $d_{xy}$  (de type  $\sigma$ ) mais il est suffisant pour créer de nouveaux niveaux d'orbitales moléculaires. Par contre, les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  (type  $\pi$ ) et  $d_{z^2}$  (type  $\sigma$ ) n'ont qu'un recouvrement faible dans une géométrie plan-carré. Par conséquent, ces deux dernières orbitales ne sont que peu modifiées. La figure E.27 présente l'éclatement de toutes les orbitales  $d$  de l'ion  $Mn^{2+}$ , uniquement pour les électrons  $\alpha$ .

Concernant les électrons  $\beta$  nous avons exactement le même diagramme d'orbitales mais il doit être rempli avec uniquement les électrons  $\beta$  des atomes d'oxygènes car l'ion  $Mn^{2+}$  n'apporte aucun électron  $\beta$ . Il faut préciser que dans le cas de l'ion  $Mn^{2+}$ , le splitting de Hund est tellement fort que les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  de l'ion sont très bien séparés (cf. E.26) et les orbitales moléculaires ainsi formées avec les atomes d'oxygènes sont aussi très bien séparées. Malheureusement, pour l'ion cuivre en coordination  $CuO_4$ , il est difficile de représenter simplement ces différentes orbitales moléculaires car l'éclatement de Hund est dans ce cas très faible et les niveaux moléculaires se mélangent très rapidement.

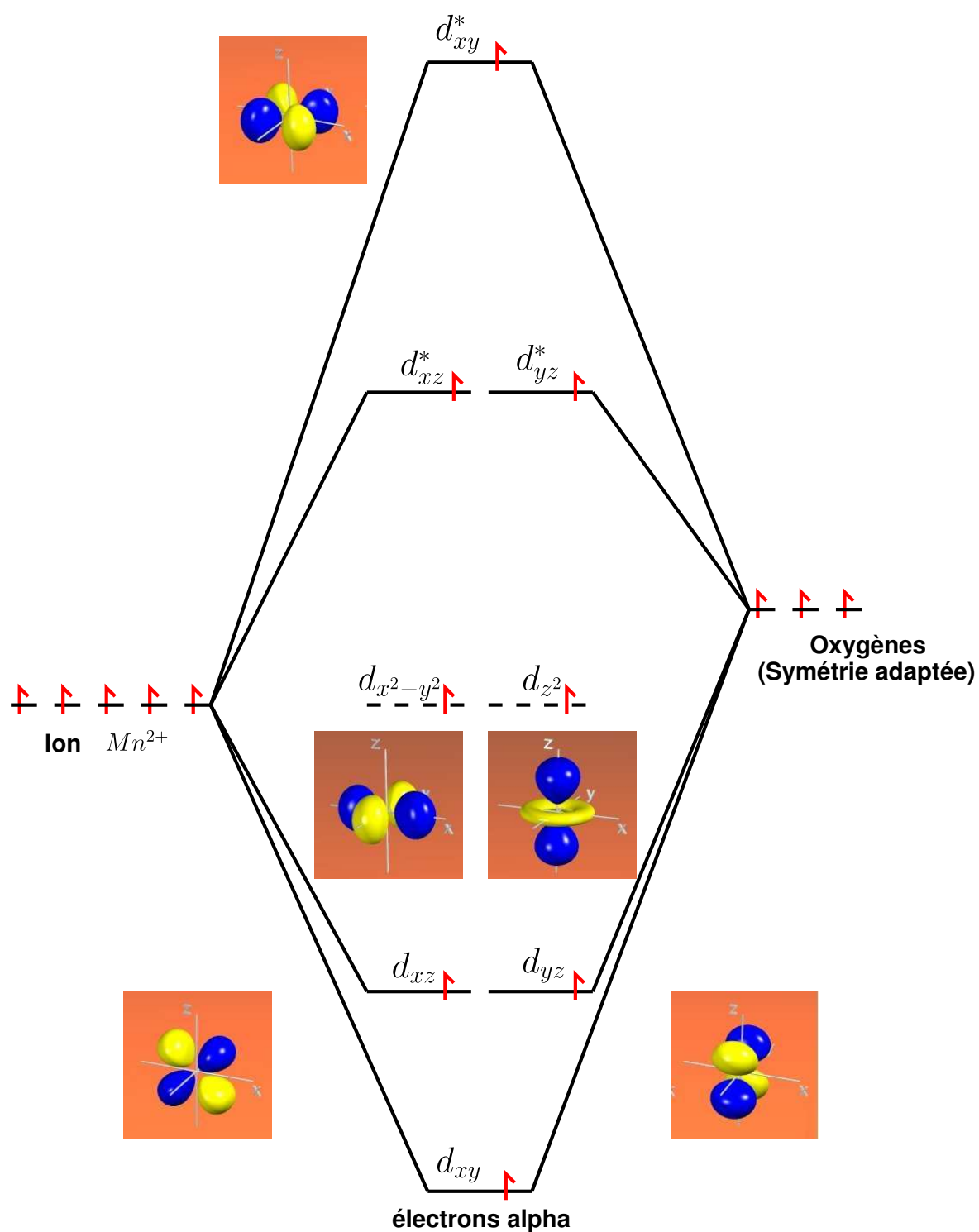
### Étude quantitative du monomère $CuO_4$ dans le composé $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$

Nous venons de décrire qualitativement comment sont construites les orbitales moléculaires d'un monomère à base carrée. Nous allons maintenant étudier ce monomère de façon quantitative dans le cas d'un monomère de cuivre. La première étape est de décrire géométriquement le monomère de cuivre et de faire un calcul de DFT pour déterminer de quelle énergie les niveaux vont se séparer. Sans entrer trop dans les détails, il est important de noter qu'un monomère seul (c'est-à-dire sans champ de Madelung) n'est pas représentatif du monomère que nous souhaitons étudier. En effet, en effectuant un calcul de DFT sur un monomère seul, nous voyons rapidement que



**FIG. E.26:** Décomposition des niveaux d'énergie dans une géométrie de type plan-carré. L'éclatement de Hund pour l'ion  $Mn^{2+}$  est très important, séparant très bien les électrons  $\alpha$  des électrons  $\beta$

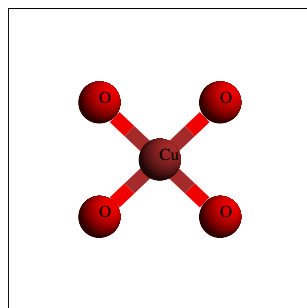




**FIG. E.27:** Décomposition des niveaux d'énergie dans une géométrie de type plan-carré pour les électrons alpha et toutes les orbitales  $d$  du  $Mn^{2+}$

le spin de l'électron  $\alpha$  célibataire est totalement délocalisé sur les atomes d'oxygène. Cette remarque que nous avons déjà mentionnée par ailleurs nous invite à relocaliser la charge électronique sur l'ion cuivre en introduisant le potentiel électrostatique de Madelung associé au composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Dans ce cas, nous allons voir que le monomère est, du point de vue de la charge, beaucoup mieux représenté. Le potentiel de Madelung que nous avons déterminé pour  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  à été calculé sur une maille de  $25\text{\AA} \times 25\text{\AA} \times 75\text{\AA}$  pour laquelle l'axe  $c$  des chaînes est privilégié.

Appliquons maintenant un calcul DFT à ce monomère dans un environnement de Madelung (nous avons utilisé le code ADF [Baerends 73a, Baerends 73b, Baerends 78, Perdew 86, Bickelhaupt 90, Becke 88, Ziegler 91, TeVelde 92]).



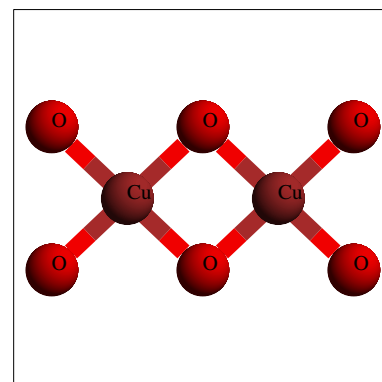
Monomère de cuivre.

La partie a) du tableau E.6 présente les résultats du calcul pour l'état fondamental (électrons  $\alpha$ ), c'est-à-dire que tous les électrons  $\alpha$  occupent les niveaux de plus faibles énergies. Le niveau d'énergie zéro est pris pour l'orbitale du monomère la plus faible en énergie, le tableau de valeur pour les électrons  $\beta$  n'est pas indiqué car il est strictement identique reflétant le fait que l'éclatement des différentes orbitales moléculaires est identique pour les électrons  $\alpha$  et  $\beta$  du cuivre. C'est cette référence à l'orbitale la plus basse qui sera par la suite toujours utilisée. Nous retrouvons bien que l'orbitale  $d_{xy}$  est l'orbitale la plus éclatée (5.7 eV), que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont deux fois moins éclatées (2.5 eV) et enfin que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont dégénérées et non affectées.

La partie b) du tableau E.6 présente la polarisation de spin du monomère et montre clairement que dans l'état fondamental, l'ion cuivre au centre du monomère n'est pas polarisé sur ses orbitales  $d$  mais qu'il l'est sur son orbital  $s$ , cela signifie que pour ce monomère l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est de type  $4s^1 3d^8$  ! Le spin est localisé sur l'orbitale  $s$ . Pour voir apparaître une polarisation de type  $d$  pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , il faut étudier les différents états excités. La partie c) du tableau E.6 présente la polarisation de spin du monomère pour le premier état excité présentant une polarisation de spin de type  $d$ . Dans ce cas, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est bien dans l'état  $4s^0 3d^9$ , qui est l'état attendu. Nous verrons par la suite que ce résultat n'est pas représentatif de l'état fondamental des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les chaînes du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  et que nous devons augmenter la taille de l'objet moléculaire pour déterminer précisément le type d'orbitales présentes dans l'état fondamentales des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Pour bien comprendre l'influence de la taille de l'objet moléculaire étudié ainsi que la présence de trous dans cet objet moléculaire, nous avons repris l'intégralité du calcul DFT en tenant compte du champ de Madelung pour un objet moléculaire allant du dimère au pentamère. Et, pour chacun de ces cas, nous avons introduit progressivement un nombre de trous croissant.

Dans le cas d'un dimère de cuivre étudié dans un environnement de type Madelung, nous trouvons une polarisation de spin très différente : elle présente 45% de polarisation de type  $d$  et 55% de polarisation de type  $s$ . De plus, en introduisant ensuite un trou dans ce dimère (50% de trous), nous trouvons que l'état fondamental correspondant présente une polarisation intégralement de type  $d$ , Bickelhaupt90



Dimère de cuivre.

L'influence forte de ce trou supplémentaire ajouté au dimère nous a conduit à étudier de façon systématique l'influence des trous sur la polarisation des états fondamentaux depuis le dimère jusqu'au pentamère. Cette étude a été faite en utilisant à chaque fois le champ de Madelung associé à la structure de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

(a) Niveaux d'énergie des orbitales  $d$  du cuivre pour l'état fondamental

Orbitales		Énergie (eV)	
$\uparrow$	$d_{xy}^*$	5.7	} 5.7
$\uparrow\downarrow$	$d_{xz}^*, d_{yz}^*$	3.7	
$\uparrow\downarrow$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	2.7	
$\uparrow\downarrow$	$d_{xz}, d_{yz}$	1.2	
$\uparrow\downarrow$	$d_{xy}$	0	

(b) Polarisation de spin des différentes orbitales pour l'état fondamental. Polarisation de l'orbitale  $s = \mathbf{0.81}$ , polarisation totale **0.861**

	$s$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	tot (s+p+d)
$\alpha$	1.184	0.97	0.99	<b>0.63</b>	0.99	0.99	5.955
$\beta$	0.374	0.93	0.98	<b>0.63</b>	0.99	0.99	5.094

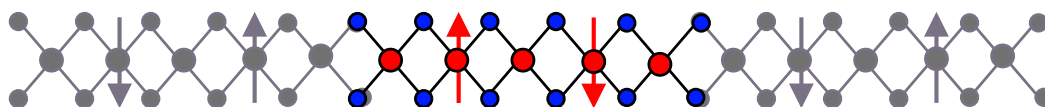
(c) Polarisation de spin des différentes orbitales pour le premier état excité polarisé en  $d$ . Polarisation de l'orbitale  $d_{xy} = \mathbf{0.52}$ , polarisation totale **0.556**

	$s$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	tot (s+p+d)
$\alpha$	0.467	0.91	0.98	<b>0.98</b>	0.99	0.99	5.545
$\beta$	0.509	0.86	0.98	<b>0.46</b>	0.99	0.99	4.989

**TAB. E.6:** Monomère de cuivre dans l'environnement Madelung du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  - État fondamental et premier état excité.

	% trous	tot	<i>s</i>	<i>d</i>	% <i>d</i>
Monomère	0%	0.86	0.81	0.04	5%
	100%	0.0	0.0	0.0	0%
Dimère	0%	0.728	0.404	0.329	45%
	50%	0.267	0.0	0.267	100%
Trimère	0%	0.683	0.390	0.292	43%
	33%	0.409	0.145	0.264	65%
	66%	0.163	0.0	0.173	100%
Tétramère	25%	0.488	0.209	0.279	57%
	50%	0.258	0.0	0.268	100%
Pentamère	20%	0.544	0.278	0.266	49%
	40%	0.361	0.094	0.267	74%
	60%	0.208	0.0	0.217	100%
	80%	0.099	0.0	0.087	84%

**TAB. E.7:** Variation du pourcentage d'orbital de type *d* en fonction du pourcentage de trous présents dans la structure, rapportée à un atome de cuivre.

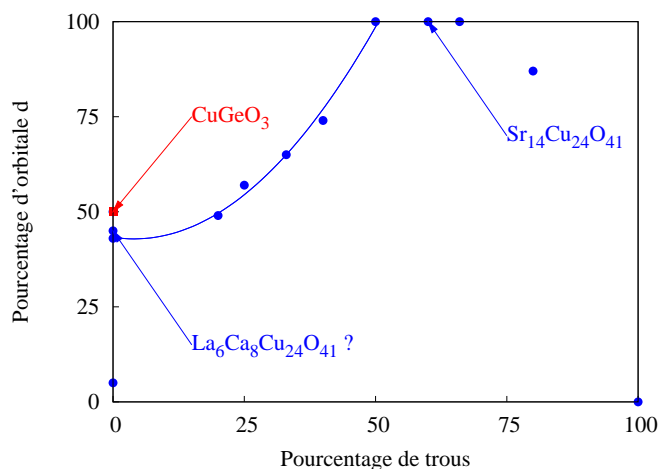


**FIG. E.28:** Pentamère de cuivre dans la structure  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  pour lequel nous avons précisément 60% de trous

Le tableau E.7 présente de façon synthétique nos résultats. Pour chaque entité moléculaire nous présentons la polarisation de spin totale, la répartition de la polarisation entre les orbitales *s* et les orbitales *d* et enfin le pourcentage de la polarisation totale associée aux orbitales *d*.

Le résultat étonnant de ces calculs est l'augmentation du pourcentage des orbitales *d* avec le pourcentage de trous présent dans l'entité moléculaire. Pour les chaînes de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , nous avons précisément 60% de trous et l'entité moléculaire la plus représentative du système magnétique est le pentamère avec deux trous présenté sur la figure E.28

La figure E.29 présente les résultats du tableau E.7. L'information importante contenue dans la figure E.29 est que l'état fondamental des ions cuivre du système magnétique des chaînes de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  calculé avec un environnement Madelung de grande taille est de type *d* à 100%. En étudiant en détail la structure des orbitales moléculaires, nous savons de plus que c'est l'orbitale  $d_{xy}$  pointant vers les atomes d'oxygène qui est l'unique orbitale polarisée. Ainsi, pour le dimère magnétique  $\uparrow \otimes \downarrow$ , l'état fondamental de l'orbitale moléculaire incluant



**FIG. E.29:** Évolution du pourcentage d'orbitale  $d$  en fonction du nombre de trous dans la structure moléculaire.

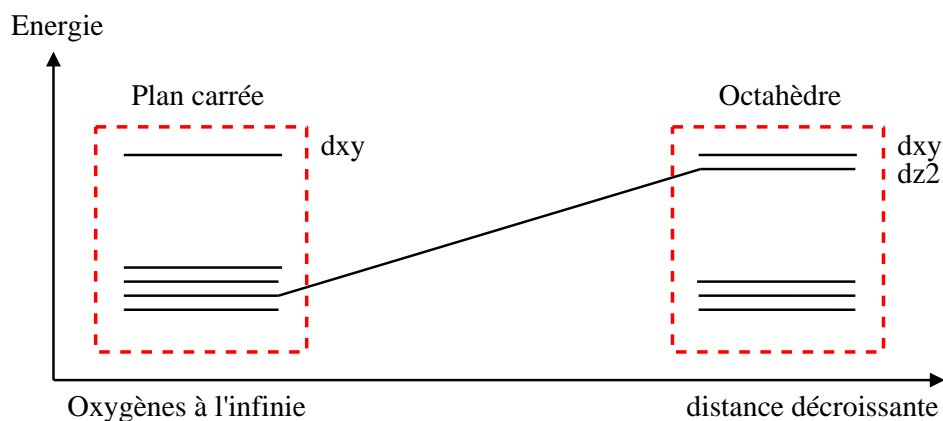
deux cuivres est de type  $d_{xy}$  planaire. Cette orbitale moléculaire présente un caractère planaire fort suggérant l'existence d'un moment orbital fort au sein du dimère et orienté perpendiculairement au plan des dimères. Sans explication plus précise pour le moment, nous pouvons considérer que sous l'effet du couplage spin-orbite entre le spin des électrons célibataires et l'orbitale moléculaire associée au dimère, le spin des deux ions  $Cu^{2+}$  peut alors s'aligner sur le moment orbitalaire (de l'orbitale moléculaire) créant ainsi une anisotropie du système de spin pour les dimères dans les chaînes de  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ .

### Cas de $CuGeO_3$

Après avoir étudié le cas du dimère présent dans les chaînes du composé pur  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , nous pouvons maintenant voir quels sont les résultats de la DFT sur le dimère de cuivre présent dans le composé spin-Peierls  $CuGeO_3$ .

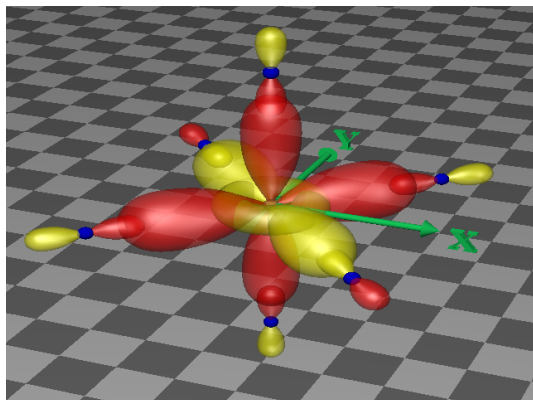
Pour ce composé, nous avons à nouveau un système de chaînes d'atomes de cuivre reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Cependant, pour étudier le dimère de cuivre dans ce composé, nous devons ajouter les oxygènes apicaux de la structure. Ces oxygènes apicaux sont à une distance de  $2.7\text{\AA}$  du cuivre alors que les oxygènes dans le plan sont à une distance de  $1.9\text{\AA}$  : nous avons donc un environnement champ cristallin de type octaédrique fortement déformé.

Nous avons alors déterminé le diagramme d'orbitales pour un dimère de cuivre  $\uparrow\downarrow$  en calculant le champ de Madelung associé à la structure de  $CuGeO_3$ . Lorsqu'on passe d'une géométrie plan carrée à une géométrie octaédrique parfaite (cf. Fig E.30) en approchant les oxygènes apicaux depuis l'infini, nous nous attendons à influencer principalement l'orbitale  $d_{z^2}$  qui est l'orbitale  $d$  correspondant à la géométrie adaptée des oxygènes apicaux. Le recouvrement de cette orbitale avec les orbitales  $p$  des oxygènes apicaux va donner naissance à deux nouvelles orbitales moléculaires. Lorsque la distance Cu-O hors du plan sera égale à la distance Cu-O dans le plan (correspondant à une géométrie octaédrique parfaite), l'éclatement d'énergie sera égal à celui de la  $d_{xy}$  dans le plan.



**FIG. E.30:** Évolution de l'orbitale  $d_{z^2}$  en fonction de la distance des oxygènes apicaux

Le diagramme d'orbitales ainsi obtenu confirme bien l'éclatement des orbitales moléculaires associées à l'orbitale atomique  $d_{z^2}$ . Cependant, la distance Cu-O avec les atomes d'oxygène atomique est relativement importante et l'éclatement énergétique n'est pas aussi important que pour l'orbitale  $d_{xy}$ . Par conséquent, lorsque la polarisation des ions cuivre est de type  $d$  pour ce dimère, nous trouvons que cette polarisation est uniquement une polarisation de type  $d_{xy}$ .



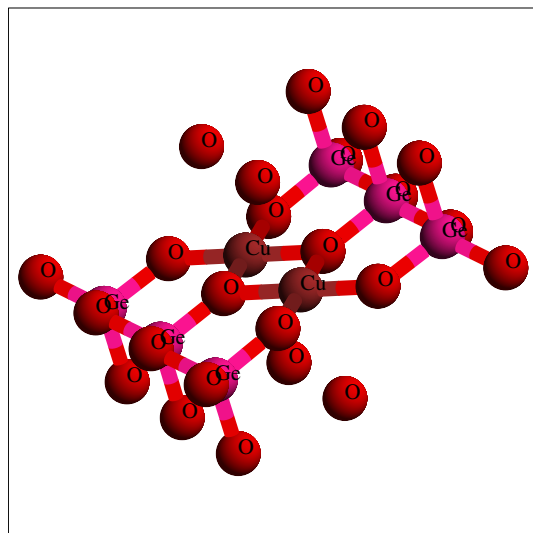
*Orbitales  $d$  en géométrie octaédrique. Les densités de probabilité rouges sont positives.*

Le second paramètre très important à prendre en compte pour le calcul DFT appliqué à  $CuGeO_3$  est la présence des atomes de germanium. En effet, il est nécessaire d'introduire les atomes de germanium au niveau du dimère moléculaire pour obtenir des résultats corrects. En tenant compte de ces atomes de germanium et des oxygènes apicaux pour décrire le dimère de cuivre dans  $CuGeO_3$ , nos calculs de DFT montrent que l'état fondamental des ions  $Cu^{2+}$  dans ce dimère est un **état mixte polarisé à 50%  $d_{xy}$  et 50%  $s$** .

Deux commentaires importants à faire ici : pour étudier l'influence des atomes de germanium et des atomes d'oxygène apicaux, nous avons calculé le même diagramme d'orbitale en retirant les atomes de germanium. Dans ce cas, l'état fondamental redevient intégralement de type  $d$ . De même, si nous retirons les atomes d'oxygène apicaux ou si nous les rapprochons pour former un octaèdre parfait alors, là aussi, l'état fondamental redevient intégralement de type  $d$ . Ces deux remarques nous enseignent que

pour le composé  $CuGeO_3$ , c'est la présence combinée des atomes d'oxygène apicaux à une distance Cu-O de 2.7Å et des atomes de germanium pontant les oxygènes du plan qui conduit l'état fondamental des ions  $Cu^{2+}$  du dimère vers un état dont la contribution sphérique des orbitales  $s$  joue un rôle important du point de vue du spin et de la polarisation.

Ce résultat très important comparé à celui obtenu pour le dimère des chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  nous semble être à l'origine de l'anisotropie observée dans les fonctions de corrélation dynamiques de l'état triplet à 11.3 meV du système de chaînes dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (voir paragraphe E.4).



Dimère de cuivre dans  $\text{CuGeO}_3$ .

En effet, l'état fondamental des ions  $\text{Cu}^{2+}$  du dimère de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$   $\uparrow \otimes \downarrow$  est un état fondamental faisant intervenir trois orbitales  $d_{xy}$  dont la géométrie moléculaire est fortement planaire alors que l'état fondamental des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans  $\text{CuGeO}_3$  fait intervenir deux orbitales  $d_{xy}$  et deux orbitales  $s$ ; dans ce cas la géométrie moléculaire a un caractère beaucoup plus sphérique.

Ainsi, nous pouvons imaginer dans le cas des chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  que le moment orbitalaire est fortement orienté hors du plan compte tenu de la géométrie planaire des orbitales  $d$  portant l'électron célibataire alors que dans le cas de  $\text{CuGeO}_3$ , le moment orbital n'a pas de direction privilégiée compte tenu de la géométrie sphérique de l'orbitale moléculaire du dimère. Sous l'effet du couplage spin-orbite, les spins du dimère des chaînes de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sont corrélés selon l'axe du moment orbitalaire (c'est-à-dire perpendiculairement au plan des chaînes) alors que ceux du dimère de  $\text{CuGeO}_3$  ne sont pas corrélés suivant une direction particulière.

Ces résultats numériques tendent à expliquer la différence observée dans les résultats expérimentaux que nous avons obtenus grâce aux neutrons polarisés (voir paragraphe E.4). Cependant, pour aller plus loin dans le raisonnement, nous avons étudié brièvement le cas du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  qui présente un plan carré de type  $\text{CuO}_2$  avec des atomes oxygènes apicaux formant un octaèdre régulier.

### Cas du composé $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Sans entrer dans les détails de la description d'un travail préliminaire sur le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , notons que les premiers résultats obtenus semble être en accord avec les résultats expérimentaux obtenus très récemment d'une part sur le composé pur et d'autre part sur le composé dopé  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . En ce qui concerne les mesures de neutrons inélastiques polarisés (CRYOPAD) sur le composé  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , il semble pour le moment que le rapport d'anisotropie des fonctions de corrélation dynamique soient de l'ordre de  $1.15 \pm 0.05$ . Pour le composé pur, des mesures faites à grand vecteur  $\mathbf{Q}$  indiquent, pour le moment, une anisotropie bien supérieure. Ces résultats très récents doivent être confirmés et nous devons vérifier la cohérence entre ces résultats expérimentaux et les résultats des calculs de DFT sur ce système.

### Conclusion partielle

Ainsi, l'approche DFT utilisée ici pour déterminer la nature des orbitales moléculaires dans les différents dimère de cuivre étudiés a permis de donner une explication possible à l'observation de fonctions de corrélation dynamique dans les chaînes du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Cette étude préliminaire doit être poursuivie, notamment pour s'assurer que dans le système d'échelles de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , les résultats des calculs DFT sont consistants avec les mesures expérimentales. Par ailleurs, pour assurer la cohérence de ces calculs, nous avons déterminé d'une part les intégrales d'échanges entre les différents atomes de cuivre dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  et  $\text{CuGeO}_3$  ainsi que les tenseurs  $g$  de ces composés. Pour le moment, les valeurs numériques déterminées pour ces grandeurs semble consistante avec les mesures expérimentales mais nécessitent d'avantage de temps pour être confirmées définitivement.

Par ailleurs, une hypothèse intéressante résultant de ces calculs de DFT est la suivante : la figure E.29 suggère qu'un composé de la même famille que  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  dont la stoechiométrie ne présente pas de trous, c'est le cas par exemple du composé  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , doit avoir un état fondamental mixte  $s$  et  $d$ . Ceci aurait pour conséquence que l'anisotropie des fonction de corrélation dynamique observée dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ne doivent pas exister dans  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Bien sur, cette étude doit être faite sur le système d'échelles car le système de chaînes du composé  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ne présente pas le même spectre inélastique. Des mesures de diffusion inélastique des neutrons polarisés sont prévues pour essayer de vérifier cette prédiction.

### Carte de densité de spins

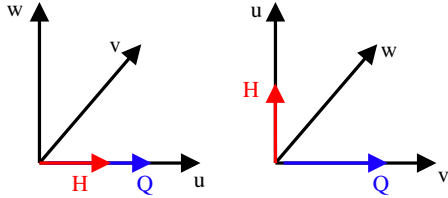
Enfin, les différents calculs DFT que nous avons réalisé montre la présence d'une polarisation de spin non négligeable sur les oxygènes dans les différentes chaînes. Ce résultat très important est à comparer aux résultats expérimentaux obtenus dans  $\text{CuGeO}_3$  [Grenier 01] pour lequel la carte de densité de spins à été déterminé et qui semblent montrer la présence d'une densité d'aimantation sur les atomes d'oxygène.

Nous avons alors réalisé des mesures de neutrons pour déterminer la carte de densité de spin dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sur le diffractomètre CRG-CEA D23 à l'ILL. Malheureusement, compte tenu de la complexité de ce composé, par manque de logiciel adapté et par manque de temps, nous n'avons pas pu déterminer cette carte de densité de spin à partir des données expérimentales pour la comparer aux calculs DFT.



## E.6 Spectre inélastique sous champ

Étudier le spectre inélastique d'un composé magnétique sous champ est une étape très importante pour la compréhension de ses excitations magnétiques.



**FIG. E.31:** Définitions des axes liés au champ magnétique.

Dans cette partie, nous allons détailler l'analyse du spectre inélastique de  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  en utilisant une fois encore les neutrons polarisés. Nous allons voir que selon la configuration du champ magnétique (vertical ou horizontal), l'utilisation des neutrons polarisés est très riche en informations.

Pour bien comprendre ce que nous allons observer en utilisant les neutrons polarisés, revenons rapidement sur ce qu'est un état triplet et son interaction avec un faisceau de neutrons sous champ magnétique. L'application du champ magnétique définit la direction de l'axe de quantification que nous noterons  $\mathbf{u}$ , les deux autres vecteurs du repère ( $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{w}$ ) sont définis sur le schéma E.31 présentant les deux cas de figure avec le champ magnétique vertical ou horizontal. Pour le système de chaînes, l'état fondamental magnétique du dimère est un état singulet noté  $|0\rangle_S$ .

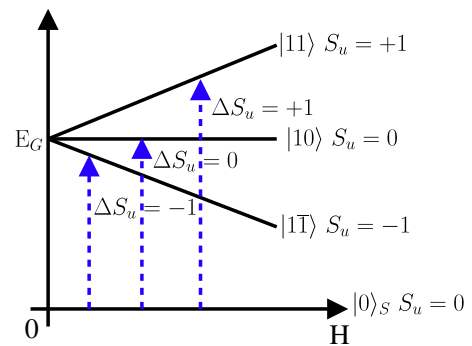
L'état excité associé est un état triplet ( $S = 1$ ) présentant trois composantes  $|10\rangle$ ,  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$ , où nous avons adopté la notation  $|SS_u\rangle$  avec  $S$  le spin total et  $S_u$  la projection du spin sur l'axe de quantification  $\mathbf{u}$ .

Par interaction avec le faisceau de neutron, le système passe de l'état fondamental singulet  $|0\rangle_S$  ( $S_u = 0$ ) à l'un des trois modes de l'état excité avec  $S_u = \{\pm 1, 0\}$  en fonction des règles de conservation du spin total où  $\Delta S_u = \{\pm 1, 0\}$  est le 'transfert' de spin entre le faisceau de neutron et l'état excité du dimère. Les états  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  de la figure E.32 correspondent respectivement à  $\Delta S_u = 1$  et  $\Delta S_u = -1$  pour lesquels le neutron en interaction subit un retournement (flip) de son état de spin. L'état  $|10\rangle$  correspond quant à lui aux processus où l'état de spin est inchangé. Dans ce cas, la composante de spin parallèle au champ magnétique n'est pas affectée.

Lorsque nous allons appliquer un champ magnétique, qu'il soit vertical ou horizontal, l'effet Zeeman va imposer un splitting de ces états triplet magnétiques. Si le système ne présente quasiment pas d'anisotropie, le splitting Zeeman s'exprime sous la forme linéaire suivante :

$$E_G^\pm(H) = E_G(0) + g\mu_B H S_u \quad \text{avec } S_u = 0, \pm 1$$

Nous avons vu au chapitre B que dans le cas d'un système purement magnétique, selon l'orientation de la polarisation incidente par rapport au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , les deux contributions magnétiques dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  ne s'exprimeront pas dans la même section efficace (cf Eqns. B.20). Dans tout ce qui va suivre, d'après la configuration du spectromètre IN22, le canal de mesure que nous noterons  $|-\rangle$  est attribué au canal pour lequel le spin du neutron est inchangé lorsque le faisceau incident est intégralement polarisé  $|-\rangle$  alors que le canal  $|+\rangle$  correspond à un retournement de l'état de spin des neutrons diffusés. Cette configuration est un choix arbitraire qui peut être différent sur un autre instrument.



**FIG. E.32:** Splitting de l'état triplet sous champ.

Dans ce qui va suivre, nous allons exprimer les fonctions de corrélations de paire dynamiques couplant les composantes du vecteur interaction magnétique  $\langle M_i \cdot M_j \rangle$ . Ces fonctions de corrélations sont directement reliées aux composantes de spin du système de dimères et il est relativement facile de montrer que dans le repère (u, v, w) lié à l'axe de quantification imposé par le champ magnétique, les composantes de spin des trois modes de l'état triplet peuvent se décomposer de la façon suivante (voir p. 193 de la référence [Lovesey 84]) :

	$S_u$	$S_v$	$S_w$
$ 10\rangle$	$\sqrt{2}$	0	0
$ 11\rangle$	0	1	$-i$
$ 1\bar{1}\rangle$	0	1	$i$

**TAB. E.8:** Décomposition des états triplets.

Cette décomposition classique sera utilisé par la suite pour détailler les différentes sections efficaces mesurées avec les différentes configuration du champ magnétique.

Pour ce qui concerne l'étude des excitations de basse énergie dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  sous champ magnétique, nous allons présenter principalement les résultats concernant le système de chaînes. En effet, la gamme d'énergie associée à l'excitation du système d'échelle (32.5 meV) est relativement élevée et compte tenu des moyens techniques actuels, l'application d'une douzaine de teslas (équivalent à 1.5 meV) sur cette excitation ne permet pas de séparer suffisamment les différents modes de l'état triplet et d'étudier en détail leur comportement en fonction du champ magnétique. C'est pourquoi nous n'allons étudier ici que l'évolution sous champ des états triplets observés autour de 11 meV dans le système des chaînes.

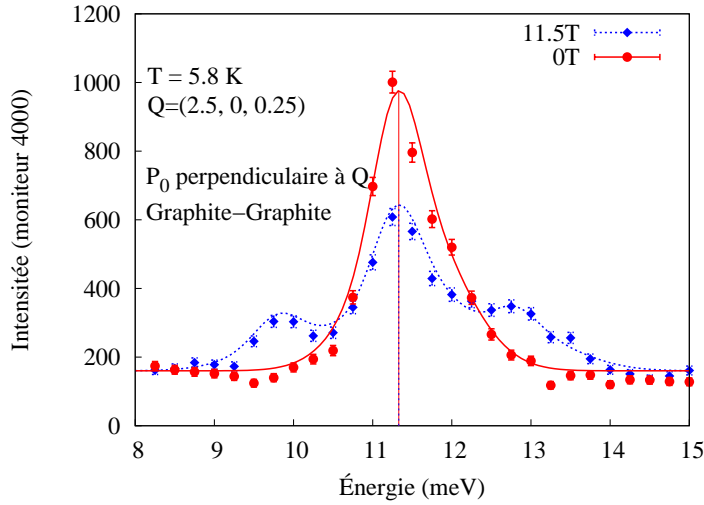
Pour commencer, nous allons présenter les résultats de neutrons **non polarisés** sous champ magnétique que nous avons obtenus sur le composé pur  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Cette étude va nous permettre par la suite de la comparer à celles que nous avons réalisées avec les neutrons polarisés.

### E.6.1 Neutrons non polarisés sous champ vertical

Nous avons mesuré sur le triple-axe thermique CRG-CEA IN22 en configuration Graphite/Graphite (neutrons non polarisés) le spectre inélastique autour de 11 meV en champ magnétique croissant. Pour ces mesures, le champ magnétique produit par le cryoaimant 12 T du CEA-Grenoble est vertical, par conséquent il est perpendiculaire au plan des chaînes et des échelles.

Nous avons choisi de travailler autour d'un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}=(2.5, 0, 0.25)$  pour deux raisons. La première concerne l'ellipsoïde de résolution qui est 'focalisant' à ce vecteur  $\mathbf{Q}$ , ce qui nous permet d'avoir une bien meilleur résolution en énergie que si nous avons travaillé à  $\mathbf{Q}=(-2.5, 0, 0.25)$ . La seconde concerne la courbe de dispersion des deux états triplets présent dans les chaînes. En effet, d'après la figure E.7 il est préférable d'étudier le spectre des excitation à  $Q_h = 2.5$ , valeur pour laquelle les deux états triplets sont dégénérés. Ainsi, sous champ magnétique, le splitting doit être équivalent pour les deux états triplets, ce qui aurait nécessité de séparer six états de spins au lieu de trois. La figure E.33 montre d'une part la superposition des deux états triplets (c.f. E.2.1) en champ nul (courbe rouge) et d'autre part, le splitting de ces mêmes états triplets sous 11.5 T à basse température  $T=5.8$  K (courbe bleue) [Boullier 03].

Expérimentalement nous pouvons noter sur la figure E.33 que la forme du signal magnétique en champ nul est légèrement disymétrique. Ceci peut-être dû soit au fait que les deux états triplets sont très légèrement séparés, soit



**FIG. E.33:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré avec des neutrons non polarisés en champ nul et sous 11.5T vertical, à basse température.

à un effet de résolution dû à la petite dispersion des excitations. Pour modéliser la forme de ce signal, le meilleur modèle est celui utilisant deux gaussiennes pour la mesure faite en champ nul dont les positions centrales sont très proches : 11.3 meV et 11.5 meV. Ensuite, nous avons utilisé cette 'modélisation' artificielle de la forme des états triplets en champ nul pour ajuster la mesure faite sous champ. Dans ces conditions, le pic central n'a évidemment pas bougé en position, et nous trouvons que les deux pics extérieurs sont modélisés par deux courbes, centrées respectivement autour de  $9.9 \pm 0.1$  meV et  $12.9 \pm 0.1$  meV.

La première constatation concernant cette mesure est que les excitations magnétiques visibles autour de 11 meV sont bien des états triplets magnétiques comme cela était attendu. De plus, à partir des estimations de position (fit Gaussien ci-dessus), il est possible d'évaluer le splitting en énergie sous 11.5 T entre les deux modes magnétiques  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$ . Ce splitting des états triplets sous 11.5 T est précisément de 1.5 meV. En utilisant la relation reliant le splitting de Zeeman à l'amplitude du champ magnétique  $\Delta E n = \pm g_{\perp} \mu_b H$ , nous en déduisons la valeur du rapport gyromagnétique perpendiculairement au plan des chaînes, et nous trouvons :

$$g_{\perp} = 2.31 \pm 0.06$$

Cette valeur observée aux neutrons est totalement en accord avec d'une part les mesures de susceptibilité magnétiques faites par Matsuda et al. [Matsuda 96a] en 1996 et d'autre part avec les mesures d'ESR faites par V. Kataev et al. [Kataev 98] en 2001.

Par ailleurs, il est possible d'évaluer l'intensité intégrée en énergie du signal sous champ pour chacun des trois modes et de la comparer à celle obtenue en champ nul. Les intensités associées aux deux états excités  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  représentent environ 140 coups sur un bruit de fond de 160 coups, alors que l'intensité du pic central représente environ 448 (cf. Fig E.33). Parmi les trois modes de l'état triplet, seul celui qui est parallèle au champ magnétique n'est pas déplacé et étant donné que le champ magnétique est appliqué verticalement, l'intensité magnétique

intégrée sous le pic central doit être attribué à la contribution magnétique  $M_z \equiv M_b$ . De façon équivalente, les deux autres modes qui se déplacent sous champ vertical correspondent aux composantes de spin dans le plan des chaînes, noté  $M_y$  précédemment. En intégrant le signal magnétique sous les différents modes nous pouvons alors évaluer le rapport d'anisotropie magnétique pour le spectre inélastique des chaînes. Ce rapport  $\frac{M_z}{M_y} \simeq \frac{M_b}{M_{ac}}$  est ici égal à  $1.6 \pm 0.1$  et correspond grossièrement au rapport d'anisotropie des fonctions de corrélation dynamiques que nous avons mesuré avec les neutrons polarisés et l'analyse de polarisation en champ nul pour le système de chaînes (cf. Tab. E.5). Ce résultat conforte donc nos mesures présentées au paragraphe E.4 faites avec les neutrons polarisés. Ajoutons que des mesures en champ intermédiaire ont été effectuées, et la relation linéaire du splitting est très quantitativement vérifiée avec  $g_{\perp} = 2.31$ . Ce résultat montre une fois de plus l'absence de terme d'anisotropie fort dans l'hamiltonien du système.

## E.6.2 Étude des termes d'interférence et du terme chiral sous champ

Nous avons vu précédemment à la section E.3 grâce aux expériences faites avec CRYOPAD que les contributions inélastiques dans les chaînes et les échelles du composé  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  ne semble pas présenter de termes d'interférence nucléaire-magnétique symétrique et antisymétrique d'amplitude mesurable en champ nul, ni même de terme chiral.

Une des raisons invoquées, outre la faiblesse des termes inélastiques nucléaires mis en jeux, était que ces contributions seraient évanescences en raison de la symétrie par renversement du temps. D'où l'idée d'essayer de briser cette symétrie par l'application d'un champ magnétique sur le système de spin. L'espoir était que, si des termes d'interférence nucléaire-magnétique existaient réellement dans  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ , leur contribution pourrait être révélée sous champ.

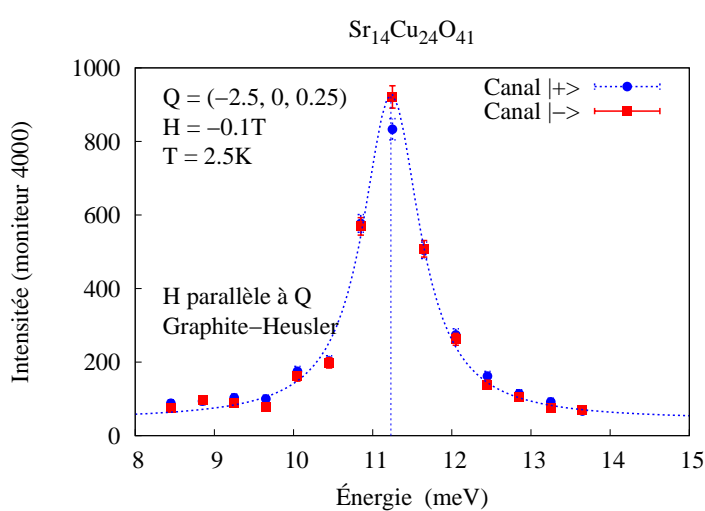
Nous avons commencé par étudier les termes d'interférence nucléaire-magnétique symétriques réels et le terme chiral. Comme cela a été discuté au chapitre B, les parties symétriques des termes d'interférence ainsi que le terme chiral peuvent être mesurés en utilisant un faisceau incident non polarisé et en déterminant l'état de polarisation du faisceau diffusé. Si une contribution non nulle existe pour les termes d'interférence ou pour le terme chiral alors le faisceau incident non polarisé se polarisera sous l'effet de ces différents termes.

En appliquant un champ magnétique horizontal parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  nous aurons accès au terme chiral sous champ, avec un champ magnétique horizontal perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  nous pourrions étudier le terme  $R_y$  et enfin grâce à un champ magnétique vertical, nous pouvons espérer trouver un terme  $R_z$  non nul sous champ. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les différentes expériences que nous avons réalisées sous champ magnétique vertical et horizontal avec les neutrons polarisés.

### Champ magnétique horizontal parallèle au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$

La figure E.34 montre le signal magnétique obtenu dans les deux canaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  en champ nul pour une configuration Graphite/Heusler correspondant à un faisceau incident non-polarisé et pour le vecteur  $\mathbf{Q}=(-2.5,0,0.25)$ . Sur cette figure, l'analyse de l'état de polarisation du faisceau diffusé se fait dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . Le champ magnétique appliqué (-0.1T) n'est utilisé ici que pour définir une direction d'analyse. Dans cette configuration où nous pouvons considérer que le champ magnétique est très faible, les états triplet ne sont pas splittés et la réponse magnétique est centrée sur une énergie de 11.3 meV, comme le montre aussi le scan en énergie de la figure E.33.

Nous avons vu au chapitre B que dans la configuration où  $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{Q}$ , nous pouvons relier la mesure de la polarisation du faisceau diffusé dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  au terme chiral  $M_{ch}$  (cf. équation B.26



**FIG. E.34:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré en champ nul. Le faisceau incident est non polarisé. Le champ magnétique faible -0.1T est appliqué dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  pour permettre l'analyse de l'état de polarisation du faisceau diffusé parallèlement à  $\mathbf{Q}$ .

page 51 du chapitre B) :

$$P_{0x} \simeq \frac{M_{ch}}{\sigma_M^y + \sigma_M^z} \propto M_{ch} \quad (E.4)$$

où  $P_{0x}$  est déterminé d'après l'équation B.5 du chapitre B en faisant la différence entre le signal mesuré dans le canal  $|-\rangle$  et le signal mesuré dans le canal  $|+\rangle$  divisé par la somme des deux. Pour être consistant avec la notation de l'équation B.5, rappelons que dans cette équation le terme  $I^+$  correspond au signal pour lequel l'état de spin est inchangé c'est-à-dire celui du canal  $|-\rangle$  compte tenu de la configuration adoptée sur le spectromètre IN22.

Pour être complet, indépendamment de l'existence ou non d'un terme chiral  $M_{ch}$  et pour une configuration où le champ magnétique est parallèle au vecteur  $\mathbf{Q}$ , tous les processus magnétiques correspondant au renversement du spin s'expriment dans le canal  $|+\rangle$  et tous les processus nucléaires pour lesquels le spin des neutrons n'est pas renversé, s'expriment dans le canal  $|-\rangle$  pour un faisceau incident polarisé  $|-\rangle$ .

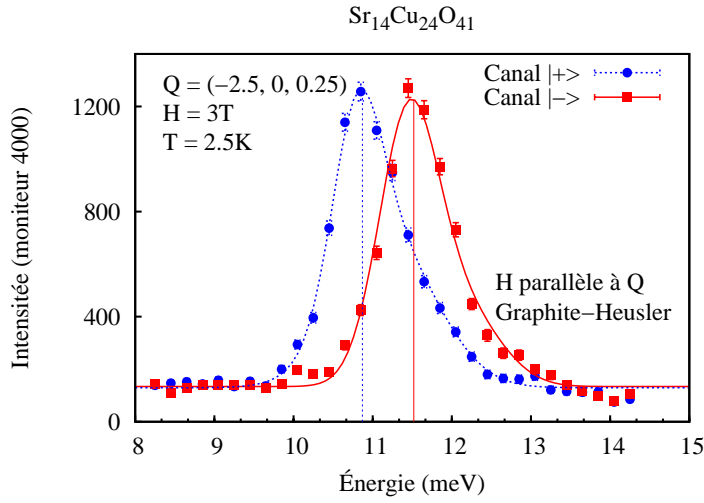
Compte tenu de ces différentes remarques, le fait que le signal mesuré dans le canal  $|+\rangle$  soit identique au signal mesuré dans le canal  $|-\rangle$  pour le scan de la figure E.34 signifie que l'état de polarisation  $P_{0x}$  du faisceau diffusé dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  est rigoureusement nul sur toute la gamme d'énergie étudiée. Par conséquent, nous trouvons de nouveau que le terme chiral  $M_{ch}$  en champ nul est négligeable ou tout au moins de l'ordre de grandeur des barres d'erreurs sur toute la gamme d'énergie autour de 11.3 meV. Ce résultat confirme les mesures antérieures présentées au paragraphe E.3.

Que se passe-t-il maintenant si nous appliquons un champ magnétique plus important dans la direction du vecteur de diffusion ? La figure E.35 montre les scans en énergie dans les canaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  réalisés dans la même configuration que ceux présentés sur la figure E.34, mais cette fois-ci, à un champ magnétique de 3 T produit par un cryoaimant 4 T à champ horizontal de l'ILL.

En accord avec le splitting sous champ du gap, nous observons que les réponses pour les deux canaux sont identiques avec des maximums en énergie à 10.9 meV pour le canal  $|+\rangle$  et 11.6 meV pour le canal  $|-\rangle$ . En particulier, la différence  $E_G^- - E_G^+ \simeq 0.7$  meV est celle attendue pour le splitting Zeeman sous un champ de 3 T et une valeur de  $g_{\perp} \simeq 2.31$ .

Comme nous venons de le préciser ci-dessus, indépendamment de l'existence d'un terme de chiralité, nous mesurons dans le canal  $|+\rangle$  de la figure E.35 la fraction ( $f=1/2$ ) de spin  $|-\rangle$  du faisceau incident ayant interagit avec les contributions magnétiques de l'échantillon permettant de retourner le spin du neutron. Cependant, sous l'effet du champ magnétique et du splitting Zeeman (cf. Fig E.32), l'état magnétique triplet de l'échantillon est splitté en trois modes qui ne sont plus à la même énergie. Les neutrons dans l'état  $|-\rangle$  subissent un renversement de spin vers l'état  $|+\rangle$  et le système magnétique de l'échantillon passe de l'état singulet  $|0\rangle_S$  à l'état excité  $|1\bar{1}\rangle$  associé à une énergie  $-g\mu_B H$ . De même la fraction de spin  $|+\rangle$  du faisceau incident subit un renversement de spin faisant passer le système magnétique de l'état singulet  $|0\rangle_S$  vers l'état excité  $|11\rangle$  associé à une énergie  $+g\mu_B H$ , dans ce cas le signal est observé dans le canal  $|-\rangle$ .

Pour compléter cette interprétation, écrivons maintenant les différents termes qui interviennent dans la section efficace. Nous sommes en présence de trois modes  $|10\rangle$ ,  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  et nous allons écrire les contributions de chacun des ces modes pour les termes  $\sigma_M^y$ ,  $\sigma_M^z$  et  $M_{ch}$ . Nous sommes dans une configuration où le champ magnétique est parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  donc les équations que nous allons utiliser sont les équations B.22 et B.23 indiquées page 49 du chapitre B :



**FIG. E.35:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré avec un champ magnétique horizontal de 3T. Le faisceau incident est non polarisé et l'état de spin du faisceau diffusé est analysé. La polarisation finale est analysée parallèlement au vecteur de diffusion

$$\begin{aligned}
 \sigma_x^{--} &= \sigma_N \\
 \sigma_x^{-+} &= \sigma_M^y + \sigma_M^z + P_0 M_{ch} \\
 \sigma_x^{++} &= \sigma_N \\
 \sigma_x^{+-} &= \sigma_M^y + \sigma_M^z - P_0 M_{ch}
 \end{aligned}$$

Le faisceau incident est non polarisé mais nous pouvons le traiter comme la somme de deux faisceaux l'un polarisé + et l'autre polarisé -, la section efficace totale dans chaque canal de la figure E.35 étant la somme des deux contributions :

$$\begin{aligned}
 \sigma_x^+ &= \sigma_x^{++} + \sigma_x^{-+} \\
 \sigma_x^- &= \sigma_x^{+-} + \sigma_x^{--}
 \end{aligned}$$

Assez simplement, étant donné qu'il n'y a pas de contributions nucléaire nous avons rapidement  $\sigma_x^{++} = 0$  et  $\sigma_x^{--} = 0$  quelque soit le mode triplet considéré. De même, le mode triplet  $|10\rangle$  n'a aucune composante de spin dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  donc sa contribution aux différentes sections efficaces est rigoureusement nulle.

Traitons tout d'abord le mode  $|11\rangle$ , nous pouvons exprimer  $\sigma_M^y$ ,  $\sigma_M^z$  et  $M_{ch}$  en fonction des composantes de spins introduite dans le tableau E.31 :

$$\begin{aligned}
\sigma_M^y(|11\rangle) &= \langle M_y \cdot M_y^\dagger \rangle \equiv a^2(\omega) \langle S_v \cdot S_v^\dagger \rangle = a^2(\omega) \\
\sigma_M^y(|1\bar{1}\rangle) &= \sigma_M^y(|11\rangle) \\
\sigma_M^z(|11\rangle) &= \langle M_z \cdot M_z^\dagger \rangle \equiv b^2(\omega) \langle S_w \cdot S_w^\dagger \rangle = b^2(\omega) \\
\sigma_M^z(|1\bar{1}\rangle) &= \sigma_M^z(|11\rangle) \\
M_{ch}(|11\rangle) &= i(\langle M_y \cdot M_z^\dagger \rangle - \langle M_z \cdot M_y^\dagger \rangle) \equiv iab(\langle S_v \cdot S_w^\dagger \rangle - \langle S_w \cdot S_v^\dagger \rangle) = -2ab \\
M_{ch}(|1\bar{1}\rangle) &= i(\langle M_y \cdot M_z^\dagger \rangle - \langle M_z \cdot M_y^\dagger \rangle) \equiv iab(\langle S_v \cdot S_w^\dagger \rangle - \langle S_w \cdot S_v^\dagger \rangle) = 2ab
\end{aligned}$$

ainsi, nous avons les expressions des sections efficaces suivantes :

$$\begin{aligned}
\sigma_x^{+-}(|11\rangle) &= \sigma_M^y(|11\rangle) + \sigma_M^z(|11\rangle) - P_0 \cdot M_{ch}(|11\rangle) \\
&= a^2 + b^2 + 2P_0ab \\
\sigma_x^{-+}(|11\rangle) &= \sigma_M^y(|11\rangle) + \sigma_M^z(|11\rangle) + P_0 \cdot M_{ch}(|11\rangle) \\
&= a^2 + b^2 - 2P_0ab \\
\sigma_x^{+-}(|1\bar{1}\rangle) &= \sigma_M^y(|1\bar{1}\rangle) + \sigma_M^z(|1\bar{1}\rangle) - P_0 \cdot M_{ch}(|1\bar{1}\rangle) \\
&= a^2 + b^2 - 2P_0ab \\
\sigma_x^{-+}(|1\bar{1}\rangle) &= \sigma_M^y(|1\bar{1}\rangle) + \sigma_M^z(|1\bar{1}\rangle) + P_0 \cdot M_{ch}(|1\bar{1}\rangle) \\
&= a^2 + b^2 + 2P_0ab
\end{aligned}$$

Dans ces expressions, nous avons fait intervenir les pré-facteurs  $a$  et  $b$  qui permettent de tenir compte de l'anisotropie des facteurs de structure dynamiques entre les composantes dans le plan selon  $y$  et hors du plan selon  $z$ . Quantitativement, nous avons mesuré (cf. E.5) dans le système des chaînes une anisotrope  $\frac{b^2}{a^2} \simeq 1.4$  ce qui nous permet d'évaluer les deux grandeurs suivantes (avec  $P_0 \simeq 0.92$ ) :

$$\begin{aligned}
a^2(1 + \frac{a^2}{b^2} - 2P_0\frac{b}{a}) &\simeq 0.276a^2 \\
a^2(1 + \frac{a^2}{b^2} + 2P_0\frac{b}{a}) &\simeq 4.52a^2
\end{aligned}$$

il est alors très clair que la contribution du mode  $|11\rangle$  est dominante dans la section efficace  $\sigma_x^-$  avec une énergie associée  $E_G^+$  alors que le mode  $|1\bar{1}\rangle$  contribue très largement à la section efficace  $\sigma_x^+$  autour de l'énergie  $E_G^-$ . C'est exactement ce qui est observé sur la figure E.35 pour laquelle le mode  $|11\rangle$  apparaît dans le canal  $|- \rangle$  et le mode  $|1\bar{1}\rangle$  dans le canal  $|+ \rangle$ . Ajoutons que dans le cas de notre système anisotrope, la contribution de chaque mode dans l'autre canal est faible et de l'ordre de  $\frac{0.276}{4.52} \simeq 6\%$ .

A partir des deux courbes (rouge et bleue) utilisées pour ajuster les points expérimentaux de la figure E.35, nous pouvons calculer sur toute la gamme d'énergie la différence des points expérimentaux  $I^- - I^+$  intervenant dans le calcul de l'état de polarisation du faisceau diffusé dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  (cf. Eqn. B.5 du chapitre B). En effet, il n'est pas possible de mesurer précisément l'état de polarisation dans les "ailes" du signal (compte tenu de la petitesse des signaux) contrairement à la grandeur  $I^- - I^+$  qui est par ailleurs directement



proportionnelle au terme chiral  $M_{ch}$  (cf. Eqn. E.4). La figure E.36 présente le résultat de  $I^- - I^+$  normalisée par la somme  $I^- + I^+$  sur toute la gamme d'énergie dans l'encart. Sur la figure E.36, le terme chiral est antisymétrique par rapport à l'énergie de l'état triplet en champ nul  $\hbar\omega = 11.3$  meV et présente une partie négative dont le minimum est de l'ordre de 60%. Ceci signifie que sous champ magnétique (3T), nous avons polarisé le faisceau de neutron pour atteindre une polarisation de 60% autour de l'énergie 10.5 meV.

En champ plus intense pour lesquels le splitting Zeeman serait plus grand et le recouvrement des deux modes plus petit, nous devrions même nous attendre à trouver le faisceau diffusé **totale**ment polarisé. L'interprétation de cet effet, à priori surprenant, est finalement très simple : le mode  $|11\rangle$  est associé à des précessions des composantes de spin perpendiculaires à  $\mathbf{Q}$  (les seules détectables aux neutrons) toutes "clockwise", alors que le mode  $|1\bar{1}\rangle$  u champ magnétique à complètement brisé la symétrie par renversement du temps car les rotations "clockwise" et "anti-clockwise" n'apparaissent plus à la même énergie. Concernant les mesures en champ nul, nous pouvons maintenant ajouter que le terme chiral que nous avons trouvé nul ne signifie pas qu'il n'y a pas de chiralité dynamique dans le système mais plutôt que les deux contributions chirales se superposent à la même énergie annulant par conséquence la composante  $M_{ch}$ .

Notons par ailleurs, que la figure E.33 permettant de mettre en évidence le splitting Zeeman de l'état triplet a due être réalisée avec un champ magnétique intense (11.5 T) pour séparer suffisamment les états triplet et mesurer le splitting. En utilisant les neutrons polarisés sous champ magnétique, nous avons mis en évidence le splitting de Zeeman sur la figure E.35 avec seulement 3 T ! Ce résultat très important montre que les neutrons polarisés peuvent être utilisés pour mettre en évidence le splitting Zeeman à bas champ et que cela peut-être très utile lorsque la méthode classique utilisant des neutrons non polarisés nécessiterait des champs magnétiques beaucoup plus intense (et qui plus est impossible techniquement).

Par exemple, pour étudier le splitting de l'état triplet autour de 32 meV dans le échelles, il faudrait utiliser, avec la méthode classique, un champ magnétique de l'ordre de 30 T ce qui n'est pas encore techniquement réalisable. En utilisant une bobine créant un champ horizontal de 6 T sur le système des échelles et en étudiant le spectre inélastique avec un faisceau non polarisé, le splitting Zeeman dans les échelles devrait être visible en comparant les mesures faites dans le deux canaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  avec le champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , comme cela a été fait pour les chaînes, même si la résolution en énergie à 32 meV est presque quatre fois plus grande que le splitting  $g\mu_B H$ .

### Champ magnétique horizontal perpendiculaire au vecteur $\mathbf{Q}$

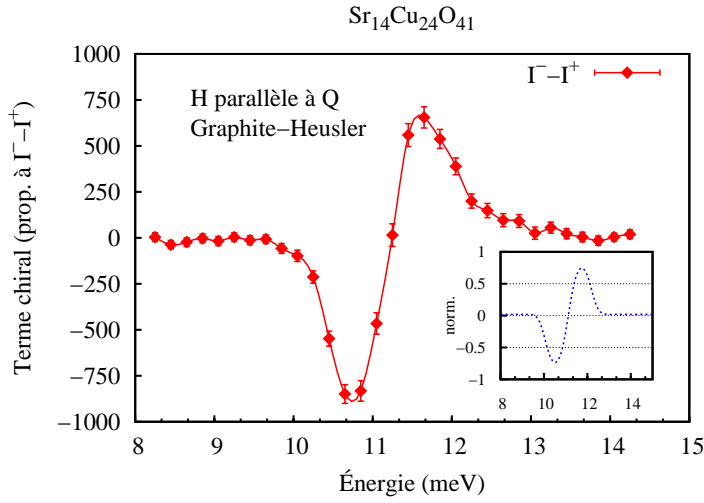
Jusqu'à présent, nous avons présenté les résultats avec un champ magnétique horizontal dirigé dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . En appliquant ce champ magnétique horizontal perpendiculairement au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , nous pouvons à priori étudier le terme  $R_y$  donné par l'équation suivante :

$$P_{0y} \simeq \frac{R_y}{\sigma_M^y + \sigma_M^z} \quad (\text{E.5})$$

Malheureusement, pour des raisons techniques liées à l'existence de piliers dans la bobine supra-conductrice et à leur passage dans le faisceau diffusé pendant les scans, il n'a pas été possible de mesurer l'état de polarisation du faisceau diffusé dans cette configuration.

### Champ magnétique vertical perpendiculaire au vecteur $\mathbf{Q}$

Voyons enfin ce que donne l'utilisation d'un champ magnétique vertical. En effet, dans cette configuration, nous pouvons extraire le terme  $R_z$  en mesurant la création de polarisation le long de l'axe  $z$ , à partir de l'équation



**FIG. E.36:** Terme chiral dynamique  $M_{ch}$  mesuré avec un champ magnétique horizontal de 3 T.

suivante :

$$P_{0z} \simeq \frac{R_z}{\sigma_M^y + \sigma_M^z} \quad (\text{E.6})$$

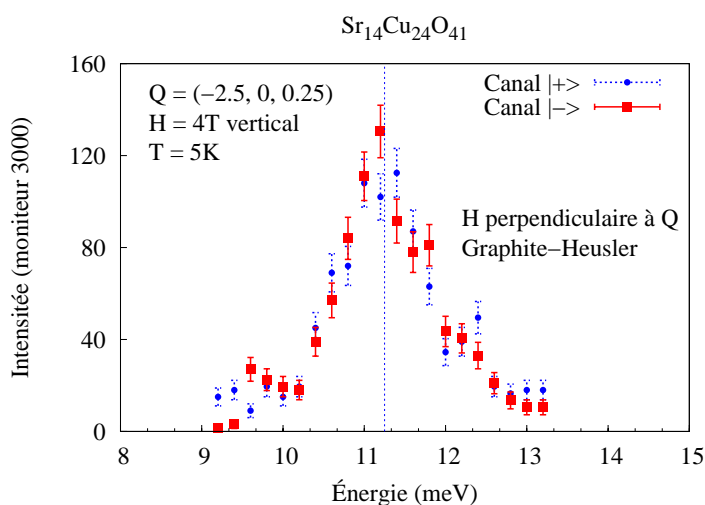
Nous avons réalisé l'expérience en appliquant un champ magnétique vertical de 4T produit par le cryoaimant 6 T TASMAG de l'ILL. La figure E.37 présente les résultats obtenus dans les deux canaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$ , toujours pour le même vecteur  $\mathbf{Q}=(-2.5,0,0.5)$ . A la précision des mesures, aucune différence notable n'apparaît, montrant que  $P_{0z} \simeq 0$ . Plus quantitativement, nos mesures sous champ ont montré que  $\frac{R_z}{\sigma_M} \simeq 0 \pm 0.03$ , prouvant définitivement l'absence de terme d'interférence nucléaire-magnétique et la nature purement magnétique des modes à 11 meV dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

### E.6.3 Analyse de polarisation avec un faisceau incident polarisé

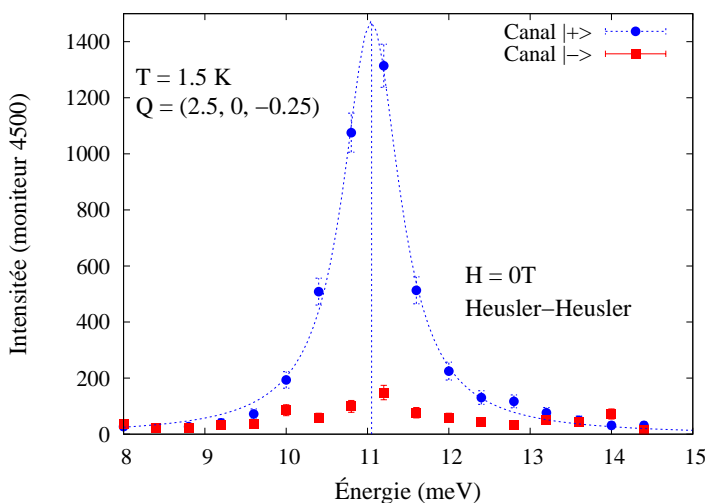
Jusqu'à présent, nous avons utilisé un faisceau incident non polarisé pour extraire les grandeurs  $M_{ch}$ ,  $R_y$  et  $R_z$ . Nous allons voir maintenant que l'utilisation d'un faisceau incident polarisé permet d'obtenir des informations pertinentes sur la nature des excitations.

#### Champ parallèle à $\mathbf{Q}$

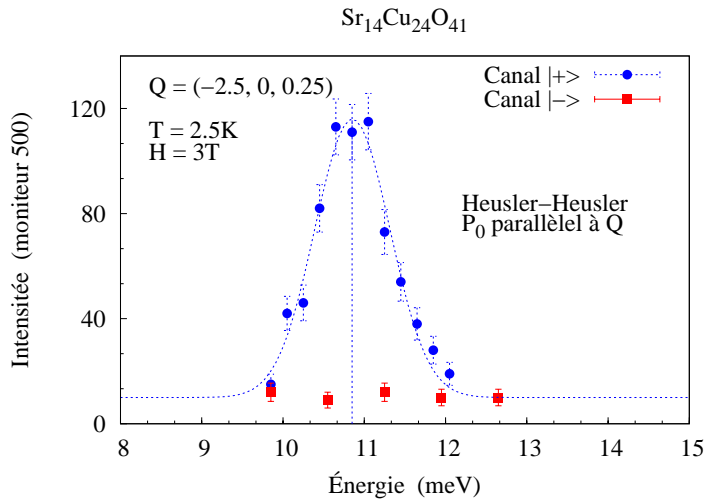
Comparons la figure E.34 et la figure E.38 qui ont été obtenues en champ magnétique nul, l'une avec un faisceau incident non polarisé (Fig. E.34) et l'autre avec un faisceau incident polarisé  $|-\rangle$  (Fig. E.38). Il est alors évident que l'usage d'un faisceau incident polarisé  $|-\rangle$  a permis "d'éteindre" le signal présent dans le canal  $|+\rangle$  de la figure E.34. La réciproque est vrai : si nous utilisons un faisceau incident polarisé  $|+\rangle$ , nous "éteignons" le signal mesuré dans le canal  $|-\rangle$  de la figure E.34.



**FIG. E.37:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré avec un champ magnétique vertical de 4T. Le faisceau incident est non polarisé. L'état de polarisation du faisceau diffusé est analysé verticalement (perpendiculairement au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ ).



**FIG. E.38:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré en champ nul. Le faisceau incident est polarisé  $|-\rangle$ . La polarisation du faisceau diffusé est analysée selon la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .



**FIG. E.39:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré avec un champ magnétique horizontal de 3T. Le faisceau incident est polarisé. La polarisation du faisceau diffusé est analysée selon la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

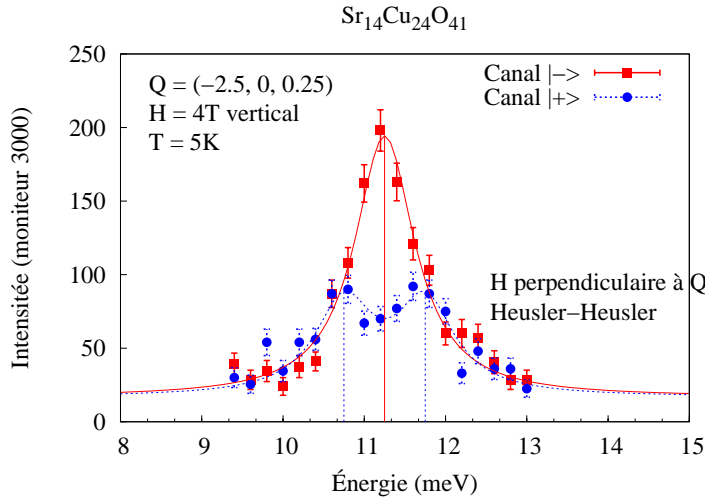
Nous avons ensuite réalisé les expériences avec un faisceau incident polarisé, à  $k_f \simeq 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  et sous champ magnétique horizontal produit par le cryoaimant 4 T horizontal de l'ILL. En comparant les figures E.38 et E.39, nous voyons que le signal magnétique s'est déplacé en énergie sous l'effet d'un champ magnétique de 3 T. Les intensités sont beaucoup plus faibles dans le cas de la figure E.39 en raison de l'absorption du cryoaimant et de l'utilisation d'un monochromateur Heusler.

Notons que les figures E.35 et E.39 ont été obtenues avec un champ magnétique horizontal de 3 T dirigé dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , l'une avec un faisceau incident non polarisé et la seconde avec un faisceau incident polarisé  $|- \rangle$ . Là encore, l'utilisation des neutrons polarisés permet "d'éteindre" l'un des deux canaux  $|+ \rangle$  ou  $|- \rangle$ .

Pour être plus précis, ces différentes expériences permettent de façon très simple de séparer les deux précessions  $|11 \rangle$  et  $|1\bar{1} \rangle$  parmi les trois modes de l'état triplet du système de chaînes dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . En effet, pour la figure E.39 par exemple, le signal neutronique mesuré dans le canal  $|+ \rangle$  correspond à l'état triplet  $|1\bar{1} \rangle$  pour lequel les spins des ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la chaîne sont en précession dans le sens inverse des aiguilles du montre autour du champ magnétique imposé et correspond à une excitation chiral. Si nous souhaitons observer l'autre excitation "chiral" associée à une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre, il suffit de choisir un faisceau polarisé  $|+ \rangle$ . Nous sommes ainsi en mesure de séparer totalement les deux types de précessions qui peuvent avoir lieu pour un état triplet sous champ.

### Champ vertical

Pour finir, nous avons étudié le comportement des excitations magnétiques sous champ vertical avec un faisceau incident polarisé et un champ magnétique vertical produit par le cryoaimant 6 T TASMAG de l'ILL. La



**FIG. E.40:** Spectre inélastique dans les chaînes mesuré avec un champ magnétique vertical de 4T. Le faisceau incident est polarisé et l'état de spin du faisceau diffusé est analysé. La polarisation finale est analysée verticalement (perpendiculairement au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ ).

figure E.40 présente les résultats obtenus pour un champ magnétique vertical de 4T. Nous observons sur cette figure un signal centré sur l'énergie 11.3 meV dans le canal  $|-\rangle$  ainsi qu'un signal "double" centré sur les énergies 10.8 meV et 11.7 meV dans le canal  $|+\rangle$ . Le shift de l'ordre de 1 meV est celui attendu pour un champ magnétique de 4 T et une composante du tenseur  $g_{\perp} \simeq 2.31$ .

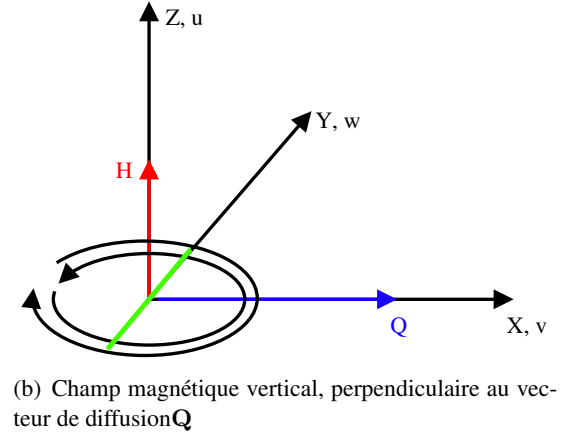
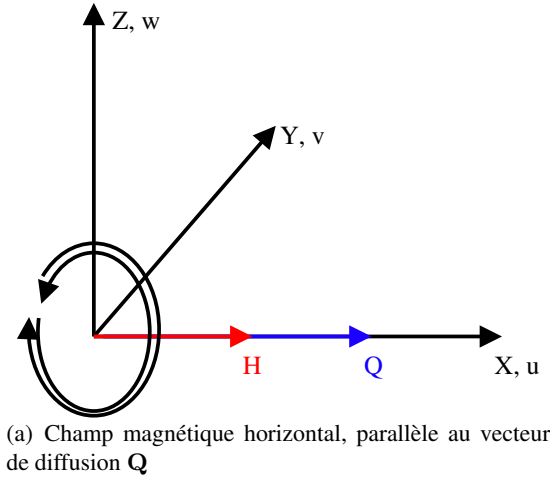
La figure E.40 est à comparer avec la figure E.37 pour laquelle le faisceau incident était non polarisé. Sur la figure E.40, nous observons cette fois-ci que le canal  $|+\rangle$  présente deux pics alors que nous n'observons qu'un seul pic dans la figure E.37. En réalité, dans chaque canal  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  de la figure E.37, nous observons la somme des deux canaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  de la figure E.40, dont le résultat a la forme d'un pic élargi. L'utilisation d'un faisceau incident polarisé a permis de séparer dans ce cas les différentes contributions du triplet.

Dans les conditions de mesure correspondant aux résultats présentés à la figure E.40, le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan des chaînes, et d'après les équations B.20 du chapitre B, nous avons nécessairement pour un faisceau incident polarisé  $|-\rangle$  les relations suivantes (cf. Eqns B.20 et B.25 avec  $R_z \simeq 0$ ) :

$$\begin{aligned}\sigma_z^{--}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_N + \sigma_M^z \\ \sigma_z^{-+}(\mathbf{Q}, \omega) &= \sigma_M^y\end{aligned}$$

où nous avons ici négligé le terme d'interférence nucléaire-magnétique  $R_z$  (car la contribution nucléaire inélastique est rigoureusement nulle dans le spectre des chaînes).

Ces équations signifient que dans le canal  $|-\rangle$  nous devons observer le signal nucléaire (qui est ici nul) ainsi que le signal magnétique selon  $z$ . Ce signal magnétique correspond à un processus pour lequel le spin du neutron



**FIG. E.41:** Configurations horizontale et verticale du champ magnétique par rapport au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

n'est pas modifié compte tenu du fait que le champ magnétique est ici vertical. Nous allons démontrer ci-dessous que dans ce cas, le signal  $M_z$  observé dans le canal  $|-\rangle$  est uniquement celui associé au passage de l'état  $|0\rangle_S$  vers l'état  $|0\rangle$  de la figure E.32. Ainsi, nous avons bien une transition vers un état magnétique sans modification du spin du neutron. Nous avons donc isolé grâce à cette mesure le mode  $|0\rangle$  de l'état triplet !

En ce qui concerne le canal  $|+\rangle$ , nous mesurons quantitativement les contributions des deux modes  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  avec des intensités à peu près égales. Nous allons montrer que ce résultat peut se comprendre en décomposant les différentes sections efficaces pour chaque mode de l'état triplet.

Dans l'image la plus simple et classique des spins précessant autour du champ magnétique, l'explication résulte directement de la règle de sélection des neutrons qui impose que seules les composantes de spin perpendiculaires au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  sont observables.

En effet, dans le cas a) de la figure E.41 (champ  $\parallel \mathbf{Q}$ ), la projection dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  des précessions  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  autour du champ magnétique fait que ces deux précessions sont discernables aux neutrons alors que dans le cas b) de la figure E.41 (champ  $\perp \mathbf{Q}$ ), les composantes tournantes des précessions projetées suivant la direction  $\mathbf{Q} \wedge \mathbf{z}$ , qui apparaissent comme sinusoïdales, sont totalement indiscernables, qu'elles soient "clockwise" ou "anti-clockwise". D'où la présence des deux maxima à  $E_G^+$  et  $E_G^-$  dans le canal  $|+\rangle$  lorsque le champ magnétique est vertical. Dans le cas du champ magnétique appliqué le long de l'axe y (celui qui n'a pas pu être testé par suite de problème expérimentaux mentionnés plus haut), nous pouvons prévoir un résultat analogue.

Décrivons maintenant les différentes sections efficaces pour expliquer quantitativement le résultat de la figure E.40. Cette fois-ci le champ magnétique est vertical et nous choisissons de prendre l'axe v dans la direction du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ .

Exprimons tout d'abord la contribution  $\sigma_M^z$  pour les trois modes de l'état triplet, en utilisant le tableau E.8 :

$$\begin{aligned}\sigma_M^z(|10\rangle) &\propto \langle S_u \cdot S_u^\dagger \rangle(|10\rangle) = 2b^2 \\ \sigma_M^z(|11\rangle) &\propto \langle S_u \cdot S_u^\dagger \rangle(|11\rangle) = 0 \\ \sigma_M^z(|1\bar{1}\rangle) &\propto \langle S_u \cdot S_u^\dagger \rangle(|1\bar{1}\rangle) = 0\end{aligned}$$

Ces équations signifient que le signal observé dans le canal  $|-\rangle$  provient uniquement du mode  $|10\rangle$  car les contributions des modes  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  à la section efficace  $\sigma_z^{--}(\mathbf{Q}, \omega)$  sont rigoureusement nulles. Nous attendons alors un pic unique centré sur l'énergie  $E_G(H = 0) = 11.3$  meV et c'est bien ce qui est observé sur la figure E.40.

Écrivons maintenant les contributions pour le terme  $\sigma_M^y$  :

$$\begin{aligned}\sigma_M^y(|10\rangle) &\propto \langle S_w \cdot S_w^\dagger \rangle(|10\rangle) = 0 \\ \sigma_M^y(|11\rangle) &\propto \langle S_w \cdot S_w^\dagger \rangle(|11\rangle) = a^2 \\ \sigma_M^y(|1\bar{1}\rangle) &\propto \langle S_w \cdot S_w^\dagger \rangle(|1\bar{1}\rangle) = a^2\end{aligned}$$

Cette fois-ci, pour le terme  $\sigma_M^y$ , le mode  $|10\rangle$  n'apporte aucune contribution alors que les deux modes  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  contribuent tous les deux avec la même amplitude dans la section efficace  $\sigma_z^{++}(\mathbf{Q}, \omega)$  visible dans le canal  $|+\rangle$  de la figure E.40. Nous pouvons encore ajouter que l'intensité des deux modes  $|11\rangle$  et  $|1\bar{1}\rangle$  s'exprimant aux énergies  $E_G^+$  et  $E_G^-$  dans le canal  $|+\rangle$  est bien deux fois plus petite que l'intensité du mode  $|10\rangle$  (à l'anisotropie près) s'exprimant à l'énergie  $E_G(H = 0) = 11.3$  meV dans le canal  $|-\rangle$ . Expérimentalement, l'ajustement des points expérimentaux avec des lorentziennes donnent pour la figure E.40 les intensités suivantes :  $177 \pm 12$  pour le mode  $|10\rangle$  et  $62 \pm 7$  pour les deux modes du canal  $|+\rangle$ . Le rapport d'intensité dans le canal  $|-\rangle$  sur l'intensité d'un satellite du canal  $|+\rangle$  est alors égal à  $2.85 \pm 0.5$ , or compte tenu de ce qui vient d'être dit, ce rapport est égal à deux fois le rapport d'anisotropie ce qui nous donne ici  $\frac{b^2}{a^2} \simeq 1.42 \pm 0.25$ , ce qui est tout à fait consistant avec les mesures du rapport d'anisotropie données précédemment qui indiquaient  $\frac{M_z}{M_y} \simeq 1.4 \pm 0.15$ .

Ces résultats sont importants car ils permettent de comprendre la nature des excitations sous champ magnétique, le rôle du champ étant de forcer les spins à précesser, ce qui donne ainsi naissance à la chiralité dynamique qui n'est dans ce cas ni plus ni moins qu'une chiralité triviale liée aux précessions. Cependant, dans l'hypothèse où la structure magnétique sous-jacente présenterait une certaine chiralité statique, un autre type de chiralité non-triviale peut être présent et sa mise en évidence doit être possible grâce à l'analyse détaillée des sections efficaces mesurées en neutrons polarisés dans chacun des deux canaux [Boullier 05].

## E.7 Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons montré que l'analyse de polarisation longitudinale ou sphérique apporte des résultats très importants et fondamentaux pour la compréhension de la nature des excitations magnétiques dans ce composé. Tout d'abord, nous avons mis en évidence l'existence d'une anisotropie des fonctions de corrélation dynamique dans les chaînes comme dans les échelles. Ce rapport d'anisotropie  $\frac{M_z}{M_y}$  a été évalué à  $1.4 \pm 0.15$  par différents moyens. Sans aller trop loin dans les détails, nous avons montré que l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) permet a priori d'expliquer au moins qualitativement ce résultat comme l'expression d'une orbitale moléculaire planaire de type  $d_{xy}$  pour les dimères de cuivre dans les chaînes.

En ce qui concerne les termes d'interférence nucléaire-magnétique, toutes les tentatives faites pour les mesurer n'ont pas permis de mettre en évidence leur existence pour la diffusion inélastique que ce soit en champ nul ou sous champ magnétique, peut-être parce que les "bons" échantillons n'ont pas encore été trouvés ou à cause de la symétrie par renversement du temps. En revanche, nous avons montré que l'application d'un champ magnétique sur un système singulet-triplet permet de révéler le caractère essentiellement "chiral" des excitations mises en jeu et que les termes de chiralité induits sous champ trouvent leur origine dans les mouvements de précession des spins plus ou moins corrélés autour de la direction du champ magnétique. Dans une certaine mesure, ce résultat, bien que conceptuellement très intéressant est un peu "décevant", car il montre que la mesure des parties imaginaires des fonctions de corrélation transverses (couplant les composantes  $y$  et  $z$ ) n'apportent pas de renseignements supplémentaires par rapport à la mesure des fonctions de corrélation  $\langle yy \rangle$  et  $\langle zz \rangle$ . En fait, les fonctions de corrélation  $\langle yz \rangle$  sont des fonctions de corrélation "triviales" qui résultent du mouvement de rotation des composantes de spin précessant autour du champ magnétique.



## Bibliographie

- [Abbamonte 05] P. Abbamonte, G. Glumberg, A. Rusydi, A. Gozar, P.G. Ewans, T. Siegrist, L. Venema, H. Eisaki, E.D. Isaacs & G.Q. Sawatsky. *Cristallization of charge holes in the spin ladder of  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Nature, **431**, page 1078, 2005.
- [Ashcroft 79] N.W. Ashcroft & N.D. Mermin. Solid state physics. Saunders College, Philadelphia, 1979.
- [Azuma 94] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida & Y. Kitaoka. *Observation of a Spin Gap in  $SrCu_2O_3$  Comprising Spin-1/2 Quasi-1D Two-Leg Ladders*. Phys. Rev. Lett., **73**, pages 3463–3466, 1994.
- [Baerends 73a] E.J. Baerends, D.E. Ellis & P. Ros. *Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure*. Chem. Phys., **2**, pages 41–51, 1973.
- [Baerends 73b] E.J. Baerends & P. Ros. *Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations II. The effect of exchange scaling in some small molecules*. Chem. Phys., **2**, pages 52–59, 1973.
- [Baerends 78] E.J. Baerends & P. Ros. *Evaluation of the LCAO Hartree-Fock-Slater method : applications to transition-metal complexes*. Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., **12**, pages 350–354, 1978.
- [Barnes 93] T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera & E.S. Swanson. *ibid.*, **47**, page 3196, 1993.
- [Becke 88] A.D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, **38**, pages 3098–3100, 1988.
- [Bickelhaupt 90] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends & W. Ravenek. *Model systems for initial stages in oxidative-addition reactions. Theoretical investigation of 1 and 2 coordination of difluorine and dihydrogen to tetrachloroplatinate(2-) and chromium pentacarbonyl*. Inorg. Chem., **29**, pages 350–354, 1990.
- [Boullier 03] C. Boullier, L-P. Regnault & J.E. Lorenzo. *Longitudinal polarization analysis in the spin-ladder compound  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . ILL Annual Report., pages 16–17, 2003.
- [Boullier 04] C. Boullier, L-P. Regnault, J.E. Lorenzo, H.M. Rønnow, U. Ammerahl, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Longitudinal neutron polarization analysis study of the spin dynamics in  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Physica B., **350**, pages 40–44, 2004.
- [Boullier 05] C. Boullier, L.-P. Regnault & E. Lorenzo. *Dynamical spin chirality versus magneto-chiral correlation functions : application to inelastic neutron scattering*. À paraître., 2005.
- [Brehmer 99] S. Brehmer, H.-J. Mikeska & M. Müller. *Effects of biquadratic exchange on the spectrum of elementary excitations in spin ladders*. Phys. Rev. B, **60**, page 329, 1999.
- [Calzado 99] C.J. Calzado, J.F. Sanz nd J.-P. Malrieu & F. Illas. *Ab initio systematic determination of the  $t$ - $J$  effective Hamiltonian parameters for superconducting Cu-oxides*. Chem. Phys. Letters, **307**, page 102, 1999.
- [Calzado 00] C.J. Calzado & J.F. Sanz nd J.-P. Malrieu. *Accurate ab initio determination of magnetic interactions and hopping integrals in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* . J. Chem. Phys., **112**, page 5158, 2000.
- [Calzado 03] C.J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol & J-P. Malrieu. *Four-spin cyclic exchange in spin ladder cuprates*. Phys. Rev. B, **67**, page 132409, 2003.
- [Chung 03] C.H. Chung, H-Y. Kee & Y.B. Kim. *Effect of ring exchange on an orbital antiferromagnet*. Phys. Rev. B, **67**, page 224405, 2003.
- [Citro 02] R. Citro & E. Orignac. *Effects of anisotropic spin-exchange interactions in spin ladders*. Phys. Rev. B, **65**, page 134413, 2002.

- [Coldea 01] R. Coldea, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring, C. D. Frost, T. E. Mason, S.-W. Cheong & Z. Fisk. *Spin Waves and Electronic Interactions in  $La_2CuO_4$* . Phys. Rev. Lett., **86**, pages 5377–5380, 2001.
- [Dagotto 92] E. Dagotto, J. Riera & D. Scalapino. *Superconductivity in ladders and coupled planes*. Phys. Rev. B, **45**, page 5744, 1992.
- [Dagotto 96] E. Dagotto & T.M. Rice. *Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets : the ladder materials*. Science, **271**, page 618, 1996.
- [Eccleston 94] R.S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody & J.W. Johnson. *Inelastic Neutron Scattering from the Spin Ladder Compound  $(VO)_2P_2O_7$* . Phys. Rev. Lett., **73**, page 2626, 1994.
- [Eccleston 96] R.S. Eccleston, M.Asuma & M.Takano. *Neutron-scattering and susceptibility study of spin chains and spin ladders in  $(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **53**, page 14721, 1996.
- [Eccleston 98] R.S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama & S.-I. Uchida. *Spin Dynamics of the spin-ladder dimer-chain material  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. Lett., **81**, page 1702, 1998.
- [Etrillard 04] J. Etrillard, M. Braden, A. Gukasov, U. Ammerahl & A. Revcolevschi. *Structural aspects of the spin-ladder compound  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Physica C, **403**, pages 290–296, 2004.
- [Fock 30] V. Fock. Z. Physik, **61**, page 126, 1930.
- [Geertsma 96] W. Geertsma & D. Khomskii. *Influence of side groups on  $90^\circ$  superexchange : A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules*. Phys. Rev. B., **54**, page 3011, 1996.
- [Gellé 05] A. Gellé & M.-B. Lepetit. *Electronic structure of the  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$  incommensurate compound*. Eur. Phys. J. B, **43**, page 29, 2005.
- [Grenier 01] B. Grenier, E. Ressouche, L.-P. Regnault, J. E. Lorenzo, E. Lelièvre-Berna, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Magnetization distribution in Si-doped spin-Peierls compound  $CuGeO_3$* . Physica B, **297**, pages 221–225, 2001.
- [Haldane 83] F.D.M. Haldane. *Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets : Semi-classically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State*. Phys. Rev. Lett., **50**, page 1153, 1983.
- [Hartree 28] D.R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, pages 89–111, 1928.
- [Hase 93] M. Hase, I. Terasaki & K. Uchinokura. *Observation of the spin-Peierls transition in linear  $Cu_{2+}$  (spin-1/2) chains in an inorganic compound  $CuGeO_3$* . Phys. Rev. Lett., **70**, page 3651, 1993.
- [Hirota 94] K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya & I. Tanaka. *Dimerization of  $CuGeO_3$  in the Spin-Peierls State*. Phys. Rev. Lett., **73**, page 736, 1994.
- [Hohenberg 64] P. Hohenberg & W. Kohn. Phys. Rev. B, **136**, page 864, 1964.
- [Hund 25a] F. Hund. Z. Physik, **33**, page 345, 1925.
- [Hund 25b] F. Hund. Z. Physik, **34**, page 296, 1925.
- [Hund 27] F. Hund. Linienspektren und periodisches system der elemente. Springer, Berlin, 1927.
- [Isymov 82] YU.A. Isymov. *Hybridization of phonons and spin waves in complex magnetic crystals*. Phys. Met. Metall., **53**, pages 18–28, 1982.
- [Janssen 95] T. Janssen, A. Looijenga-Vos A. Janner & P.M. De Wolff. International tables for crystallography, volume Vol. C. Kluwer Academic, Dordrecht, 1995.
- [Kataev 98] V. Kataev, K.-Y. Choi, M. Grüninger, U. Ammerahl, B. Büchner, A. Freimuth & A. Revcolevschi. *Interplay of spin and charge dynamics in  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **40**, page 825, 1998.

- [Kato 94] M. Kato, H. Chizawa, Y. Koike, T. Noji & Y. Saito. *Carrier doping in the layered cuprate  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Physica C, **235-240**, page 1327, 1994.
- [Kato 96] M. Kato, K. Hiota & Y. Koike. *Metal-insulator transition and spin gap in the spin-1/2 ladder system  $Sr_{14-x}A_xCu_{24}O_{41}$  ( $A=Ba$  and  $Ca$ )*. Physica C, **258**, pages 284–292, 1996.
- [Kohn 65] W. Kohn & L. Sham. Phys. Rev. A, **140**, page 1133, 1965.
- [Lorenzo 05] E. Lorenzo, L.-P. Regnault & C. Boullier. *The resonance peak in spin-1 low dimensional compounds : a mesure of quantum entanglement*. À paraître., 2005.
- [Lovesey 84] S.W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed mater*, volume Vol. II. Oxford Science Publications, 1984.
- [Läuchli 03] A. Läuchli, G. Schmid & M. Troyer. *Phase diagram of a spin ladder with cyclic four-spin exchange*. Phys. Rev. B, **67**, page 100409, 2003.
- [Maleev 02] S.V. Maleev. *Polarized Neutron Scattering in magnets*. Physics-Uspekhi, **45**, pages 569–596, 2002.
- [March 92] N.H. March. *Electron density theory of atoms and molecules*. Academic, London, 1992.
- [Martin 97] Michael C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide & K. Uchinokura. *Spin-Peierls and antiferromagnetic phases in  $Cu_{1-x}Zn_xGeO_3$  : A neutron-scattering study*. Phys. Rev. B, **56**, page 3173, 1997.
- [Masuda 98] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada & K. Uchinokura. *Phase Transition between Dimerized-Antiferromagnetic and Uniform-Antiferromagnetic Phases in the Impurity-Doped Spin-Peierls Cuprate  $CuGeO_3$* . Phys. Rev. Lett., **80**, page 4566, 1998.
- [Matsuda 96a] M. Matsuda & K. Katsumata. *Observation of a dimerized state in the  $S=1/2$  quasi-one-dimensional antiferromagnet  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **53**, pages 12201–12205, 1996.
- [Matsuda 96b] M. Matsuda, K. Katsumata, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, S.M. Shapiro & G. Shirane. *Magnetic excitations from the singlet ground state in the  $S=1/2$  quasi-one-dimensional system  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **54**, pages 12199–12206, 1996.
- [Matsuda 99] M. Matsuda, T. Yoshihama, K. Kakurai & G. Shirane. *Quasi-two-dimensional hole ordering and dimerized state in the  $CuO_2$ -chain layers in  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **59**, page 1060, 1999.
- [Matsuda 00a] M. Matsuda, K. Katsumata, R.S. Eccleston, S. Brehmer & H.-J. Mikeska. *Magnetic excitations and exchange interactions in the spin-1/2 two-leg ladder compound  $La_6Ca_8Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **62**, pages 8903–8908, 2000.
- [Matsuda 00b] M. Matsuda, K. Katsumata, R.S. Eccleston, S. Brehmer & H.-J. Mikeska. *Magnetic excitations from the  $S=1/2$  two-leg ladders in  $La_6Ca_8Cu_{24}O_{41}$* . J. applied physics, **87**, pages 6271–6273, 2000.
- [McCarron 88] E.M. McCarron, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese & R.L. Harlow. *The incommensurate structure of  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  ( $0 < x < 8$ ) a superconductor byproduct*. Mater. Res. Bull., **23**, page 1355, 1988.
- [MCElfresh 98] M.W. MCElfresh, J.M.D. Coey, P. Strobel & S. von Molnar. *Electronic properties of  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Phys. Rev. B., **40**, page 825, 1998.
- [Müller 02] M. Müller, T. Vekua & H.-J. Mikeska. *Perturbation theories for the  $S=1/2$  spin ladder with a four-spin ring exchange*. Phys. Rev. B, **66**, page 134423, 2002.
- [Nücker 00] N. Nücker, M. Merz, C. A. Kuntscher, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Neudert, M. S. Golden, J. Fink, D. Schild, S. Stadler, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, K. Conder, M. Uehara, T. Nagata, J. Goto, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, U. Ammerahl & A. Revcolevschi. *Hole distribution in  $(Sr,Ca,Y,La)_{14}Cu_{24}O_{41}$  ladder compounds studied by x-ray absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B., **62**, pages 14384–14392, 2000.

- [Painter 81] G.S. Painter. *Improved correlation corrections to the local-spin-density approximation*. Phys. Rev. B, **24**, pages 4264–4270, 1981.
- [Parr 89] R.G. Parr & W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ Press, New-York, 1989.
- [Perdew 86] J.P. Perdew. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, **33**, pages 8822–8824, 1986.
- [Pouget 94] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Structural Evidence for a Spin Peierls Ground state in the Quasi-One-Dimensional Compound  $CuGeO_3$* . Phys. Rev. Lett., **72**, pages 4037–4040, 1994.
- [Regnault 95] L.P. Regnault, J.P. Renard, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Europhys. Lett.*, **32**, page 579, 1995.
- [Regnault 99] L.P. Regnault, J.P. Boucher, H. Moudden, J.E. Lorenzo, A. Hiess, U. Ammerahl, G. Dhalenne & A. Revcolevschi. *Spin dynamics in the magnetic chain arrays of  $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  : a neutron inelastic scattering investigation*. Phys. Rev. B., **59**, page 1055, 1999.
- [Regnault 04] L.P. Regnault, H.M. Rønnow, C. Boullier, J.E. Lorenzo & C. Marin. *Inelastic neutron polarization analysis in low-dimensional systems*. Physica B, **345**, pages 111–118, 2004.
- [Regnault 05] L.-P. Regnault, C. Boullier & E. Lorenzo. *Longitudinal polarisation analysis of dynamical correlation functions in  $CuGeO_3$* . À paraître., 2005.
- [Rice 93] T.M. Rice, S. Gopalan & M. Sigrist. *Europhys. Lett.*, **23**, page 445, 1993.
- [Siegriest 88] T. Siegriest, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine, J.V. Waszczak & R.S. Roth. *A new layered cuprate structure-type,  $(A_{1-x}A'_x)_{14}Cu_{24}O_{41}$* . Mater. Res. Bull., **23**, page 1429, 1988.
- [Slater 29] J.C. Slater. *The Theory of Complex Spectra*. Phys. Rev., **34**, page 1293, 1929.
- [TeVelde 92] G. TeVelde & E.J. Baerends. *Numerical integration for polyatomic systems*. J. Comput. Phys., **99**, pages 84–98, 1992.
- [Uehara 95] M. Uehara, M. Ogawa & J. Akimitsu. *Metal-insulator transition in the Image spin ladder system  $(Sr_{0.4}Ca_{0.6})_{14}Cu_{24-x}Co_xO_{41-\delta}$* . Physica C, **255**, page 193, 1995.
- [Uehara 96] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Môri & K. Kinoshita. *Superconductivity in the ladder material  $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41.84}$* . J. Phys. Soc. Jpn, **65**, pages 2764–2767, 1996.
- [Vollenkle 67] H. Vollenkle, A. Wittmann & H. Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **98**, page 1352, 1967.
- [Vosko 80] S.H. Vosko, L. Wilk & M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis*. Can. J. Phys., **58**, page 1200, 1980.
- [Zhang 88] F.C. Zhang & T.M. Rice. *Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides*. Phys. Rev. B., **37**, page 3759, 1988.
- [Ziegler 91] T. Ziegler. *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics*. Chem. Rev., **91**, pages 651–667, 1991.



# Conclusion

**G**RÂCE à l'analyse de polarisation sphérique, nous avons vu au chapitre B que les termes transverses de la matrice de polarisation donnent accès à des fonctions de corrélation hybrides couplant les degrés de liberté structuraux aux degrés de liberté du système magnétique. Ces couplages peuvent s'exprimer soit sous la forme d'interférences nucléaire-magnétique, soit sous la forme de fonction de corrélation couplant les deux composantes magnétiques dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . De façon générale, ces différentes fonctions de corrélation peuvent être extraites en étudiant les parties symétriques ou antisymétriques des éléments  $P_{\alpha\beta}$  lorsqu'on change le signe de la polarisation du faisceau incident.

Lors de ces trois années de thèse, nous avons pu tester et utiliser la dernière version du dispositif CRYOPAD optimisée pour la diffusion inélastique des neutrons. Les résultats obtenus sont satisfaisants et l'amélioration de la procédure de calibration rend le dispositif opérationnel de façon simple pour les utilisateurs. En effet, en analysant les parties symétriques et antisymétriques par rapport au signe de la polarisation du faisceau incident, la précision instrumentale obtenue sur les meilleurs éléments de la matrice de polarisation est de l'ordre de 0.5%, ce qui correspond à une rotation de la polarisation de l'ordre de 0.3°. Cette précision est en moyenne de 1.5% sur les termes  $P_{xy}$  et  $P_{yx}$  pour lesquels les aberrations sont dominantes. Ces résultats sont tout à fait satisfaisants et correspondent aux objectifs fixés lors de la conception de cette nouvelle version. D'autre part, la méthode de calibration et de mesure présentée au chapitre C montre qu'il est possible d'éliminer une partie des aberrations résiduelles en effectuant deux séries de mesures en  $\mathbf{Q}$  et  $-\mathbf{Q}$ , cette dernière correspondant à l'échantillon tourné de 180° autour de l'axe vertical. Dans ces conditions, la partie antisymétrique  $\frac{P_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) - P_{\alpha\beta}(-\mathbf{Q})}{2}$  contient la grandeur physique recherchée alors que la partie symétrique contient une partie des aberrations, notamment celles qui sont indépendantes de cette rotation.

L'utilisation d'un dispositif tel que CRYOPAD pour l'analyse de polarisation sphérique permet de mettre en lumière l'intérêt de cette méthode pour l'étude des couplages entre les différents degrés de liberté de la matière au niveau microscopique et notamment dans le cadre de la diffusion inélastique. Cette nouvelle version nous a permis d'étendre l'analyse de polarisation sphérique à l'étude des fonctions de corrélation de paires dynamiques. À titre d'exemple, nous avons appliqué cette méthode sur deux systèmes modèles, d'une part le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  dont nous avons réétudié la structure magnétique et d'autre part, le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  système modèle pour l'étude du lien entre magnétisme et supraconductivité.

La recherche des fonctions de corrélation nucléaire-magnétique sur le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , en particulier pour le système des échelles n'aura pas permis de mettre en évidence leur existence dans le cadre de la diffusion inélastique. Si ce résultat était plus ou moins prévisible pour les excitations associées aux chaînes  $\text{CuO}_2$ , à cause de l'absence de contribution structurale sous-jacente, cela n'était pas évident pour les excitations associées aux échelles  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ . En effet, pour ces dernières, nous observons une superposition des spectres d'excitations magnétiques et structurales sur une large gamme de l'espace  $\mathbf{Q}, \omega$  qui était à priori plutôt favorable à l'apparition de termes d'interférence nucléaire-magnétique forts. Leur absence (à la précision des mesures) montre la nature essentiellement magnétique des excitations, ou en tout cas révèle la faiblesse des interactions spin-réseau mises en jeu.

En ce qui concerne le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , l'analyse de polarisation sphérique a apporté des renseignements très importants, à la fois sur la nature de l'état fondamental et des excitations mises en jeu. Pour ce qui



est de l'analyse de polarisation sphérique sur les satellites magnétiques incommensurables, nous avons conclu à l'existence d'une composante ordonnée hors du plan correspondant à un moment  $m_c \simeq \frac{m_{ab}}{10}$  et à un tilt d'environ  $6^\circ$  hors du plan. D'autre part, nous avons montré que la composante de Fourier associée aux composantes de spin suivant l'axe  $\mathbf{a}^*$  est quasiment nulle, ce qui est totalement incompatible avec la structure héli magnétique simple publiée dans la littérature. Par contre, ce résultat peut se comprendre dans le cadre d'une structure quasiment colinéaire, avec des moments quasiment alignés suivant l'axe  $\mathbf{b}$ , ou dans le cadre d'une structure équivalente décrite comme une structure spin-slip. Malheureusement, nos mesures n'auront pas permis de trancher définitivement en faveur de l'un ou l'autre des deux modèles. Quoi qu'il en soit, l'existence d'un composante hors du plan non négligeable suggère la présence de termes vectoriels du type Dzyaloshinski-Moriya relativement forts, permis par l'absence de centre d'inversion sur les liaisons Co-Co.

L'analyse de polarisation sur les contributions inélastiques a aussi apporté des informations précieuses sur l'origine et la nature des excitations de  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ . Nous avons pu suivre sur toute la courbe de dispersion le terme  $P_{yz}$  dont l'amplitude est très similaire à celle mesurée sur les satellites magnétiques. Ce résultat est très important car il montre que les excitations observées sont certainement associées à la structure décrite par le vecteur de propagation  $\mathbf{k}_0 = (0.265, 0, -1.33)$ . Les résultats d'analyse de polarisation sphérique ont aussi montré que les excitations mises en jeu pouvaient être essentiellement vue comme des précessions anisotropes des moments magnétiques (nous avons quasiment des oscillations), comme finalement attendu pour des ondes de spins dans un système à forte anisotropie planaire. Pour aller plus loin dans ce domaine, la nécessité d'un fort support théorique apparaît.

En ce qui concerne le composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , nous avons pu mettre en évidence la présence d'une forte anisotropie des fonctions de corrélation magnétique dynamiques dans un rapport de  $1.4 \pm 0.15$  pour les deux sous-systèmes de chaînes et d'échelles. La corrélation magnétique dynamique hors du plan des chaînes et des échelles semble environ 40% supérieure à celle dans le plan. Cette anisotropie paradoxale pour un système d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) isotrope dont le gap en champ nul est dégénéré semble trouver une explication naturelle dans le caractère fortement planaire des orbitales moléculaires mises en jeu dans les dimères. Ajoutons que pour le système des échelles, cette anisotropie trouve son maximum à l'énergie du gap  $\hbar\omega \simeq E_G$  et persiste en température jusqu'à au moins 250 K. Pour finir, il est intéressant de noter que ce mode observé à  $E_G \simeq 32.5$  meV montre un comportement étonnant en température : il disparaît rapidement sans élargissement. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui du pic de résonance à 41 meV dans le composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ .

Pour finir, en appliquant un champ magnétique perpendiculairement au vecteur de diffusion et en mesurant le spectre inélastique du composé  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  dans ces conditions, nous espérons faire apparaître les termes d'interférence nucléaire-magnétique sous champ. Malheureusement, nous n'avons pas pu mettre en évidence ces fonctions de corrélation hybrides sous champ magnétique en diffusion inélastique. Cependant, les mesures faite en champ magnétique avec le champ parallèle au vecteur de diffusion nous ont permis de briser la symétrie par renversement du temps et de distinguer de façon claire les trois modes de l'état triplet autour de 11 meV dans le système de chaînes, permettant entre autres, de montrer l'apparition de la chiralité dynamique sous champ dont l'origine est simplement reliée aux deux types de précession "clockwise" et "anti-clockwise" de l'état triplet.

# Liste des annexes

---

<b>I</b>	<b>Calcul de l'incertitude sur la polar avec Mapple</b>	<b>209</b>
<b>II</b>	<b>Annexes du composé <math>\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2</math></b>	<b>211</b>

---





## Annexe I

# Calcul de l'incertitude sur la polar avec Mapple

```
> restart;
> Di:=(Insf/M_Insf - BGnsf/M_BGnsf) - (Isf/M_Isf - BGsf/M_BGsf);
> So:=(Insf/M_Insf - BGnsf/M_BGnsf) + (Isf/M_Isf - BGsf/M_BGsf);
> P:= Di/So;
```

$$Di := \frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} - \frac{Isf}{M\_Isf} + \frac{BGsf}{M\_BGsf}$$

$$So := \frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} + \frac{Isf}{M\_Isf} - \frac{BGsf}{M\_BGsf}$$

$$P := \frac{\frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} - \frac{Isf}{M\_Isf} + \frac{BGsf}{M\_BGsf}}{\frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} + \frac{Isf}{M\_Isf} - \frac{BGsf}{M\_BGsf}}$$

```
> DeltaP2 := Insf*diff(P, Insf)^2 + BGnsf*diff(P, BGnsf)^2 +
> Isf*diff(P, Isf)^2 + BGsf*diff(P, BGsf)^2;
```

$$\begin{aligned} DeltaP2 := & Insf \left( \frac{1}{M\_Insf \%1} - \frac{\%2}{\%1^2 M\_Insf} \right)^2 \\ & + BGnsf \left( -\frac{1}{M\_BGnsf \%1} + \frac{\%2}{\%1^2 M\_BGnsf} \right)^2 + Isf \left( -\frac{1}{M\_Isf \%1} - \frac{\%2}{\%1^2 M\_Isf} \right)^2 \\ & + BGsf \left( \frac{1}{M\_BGsf \%1} + \frac{\%2}{\%1^2 M\_BGsf} \right)^2 \\ \%1 := & \frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} + \frac{Isf}{M\_Isf} - \frac{BGsf}{M\_BGsf} \\ \%2 := & \frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} - \frac{Isf}{M\_Isf} + \frac{BGsf}{M\_BGsf} \end{aligned}$$

```
> So-Di; So + Di;
```

$$\frac{2 Isf}{M\_Isf} - \frac{2 BGsf}{M\_BGsf}$$

$$\frac{2 Insf}{M\_Insf} - \frac{2 BGnsf}{M\_BGnsf}$$

```
> deltaP2:= 1/So^4*((Insf/M_Insf^2 + BGnsf/M_BGnsf^2)*(So-Di)^2 +
> (Isf/M_Isf^2 + BGsf/M_BGsf^2)*(So+Di)^2);
```

$$\begin{aligned} \text{deltaP2} := & \left( \left( \frac{Insf}{M\_Insf^2} + \frac{BGnsf}{M\_BGnsf^2} \right) \left( \frac{2\,Isf}{M\_Isf} - \frac{2\,BGsf}{M\_BGsf} \right)^2 \right. \\ & + \left( \frac{Isf}{M\_Isf^2} + \frac{BGsf}{M\_BGsf^2} \right) \left( \frac{2\,Insf}{M\_Insf} - \frac{2\,BGnsf}{M\_BGnsf} \right)^2 \Bigg) / \\ & \left( \frac{Insf}{M\_Insf} - \frac{BGnsf}{M\_BGnsf} + \frac{Isf}{M\_Isf} - \frac{BGsf}{M\_BGsf} \right)^4 \end{aligned}$$

## Annexe II

# Annexes du composé $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

## II.1 Raies nucléaires

### II.1.1 raie nucléaire (300)

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.923 (0.001)	0.034 (0.003)	0.020 (0.003)	$\bar{X}$	-0.927 (0.001)	-0.020 (0.003)	-0.005 (0.003)
Y	0.014 (0.003)	0.923 (0.001)	0.018 (0.003)	$\bar{Y}$	-0.014 (0.003)	-0.924 (0.001)	0.002 (0.003)
Z	-0.011 (0.003)	-0.007 (0.003)	0.924 (0.001)	$\bar{Z}$	0.020 (0.003)	0.009 (0.003)	-0.928 (0.001)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.002 (0.001)	0.007 (0.002)	0.008 (0.002)	X	0.925 (0.001)	0.027 (0.002)	0.013 (0.002)
Y	0.000 (0.002)	-0.001 (0.001)	0.010 (0.002)	Y	0.014 (0.002)	0.923 (0.001)	0.008 (0.002)
Z	0.004 (0.002)	0.001 (0.002)	-0.002 (0.001)	Z	-0.015 (0.002)	-0.008 (0.002)	0.926 (0.001)

**TAB. II.1:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (300), expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.1.2 raie nucléaire ( $\bar{3}00$ )

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.912 (0.002)	0.004 (0.004)	-0.001 (0.004)	$\bar{X}$	-0.915 (0.002)	-0.015 (0.004)	-0.006 (0.004)
Y	0.031 (0.004)	0.913 (0.002)	-0.005 (0.004)	$\bar{Y}$	-0.022 (0.004)	-0.908 (0.002)	-0.021 (0.004)
Z	-0.008 (0.004)	-0.014 (0.004)	0.915 (0.002)	$\bar{Z}$	0.003 (0.004)	0.014 (0.004)	-0.913 (0.002)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.002 (0.001)	-0.005 (0.003)	-0.003 (0.003)	X	0.914 (0.001)	0.009 (0.003)	0.003 (0.003)
Y	0.005 (0.003)	0.002 (0.001)	-0.013 (0.003)	Y	0.026 (0.003)	0.910 (0.001)	0.008 (0.003)
Z	-0.002 (0.003)	0.000 (0.003)	0.001 (0.001)	Z	-0.005 (0.003)	-0.014 (0.003)	0.914 (0.001)

**TAB. II.2:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire ( $\bar{3}00$ ), expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.1.3 raie nucléaire (009)

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.923 (0.002)	0.022 (0.004)	0.008 (0.004)	$\bar{X}$	-0.921 (0.002)	0.006 (0.004)	0.003 (0.004)
Y	0.043 (0.004)	0.926 (0.002)	0.024 (0.004)	$\bar{Y}$	-0.013 (0.004)	-0.924 (0.002)	-0.016 (0.004)
Z	0.000 (0.004)	-0.011 (0.004)	0.929 (0.001)	$\bar{Z}$	0.003 (0.004)	0.030 (0.004)	-0.925 (0.002)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.001 (0.001)	0.014 (0.003)	0.005 (0.003)	X	0.922 (0.001)	0.008 (0.003)	0.002 (0.003)
Y	0.015 (0.003)	0.001 (0.001)	0.004 (0.003)	Y	0.028 (0.003)	0.925 (0.001)	0.020 (0.003)
Z	0.002 (0.003)	0.010 (0.003)	0.002 (0.001)	Z	-0.001 (0.003)	-0.021 (0.003)	0.927 (0.001)

**TAB. II.3:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (009), expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.1.4 raie nucléaire (00 $\bar{9}$ )

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.934 (0.001)	0.035 (0.004)	0.002 (0.004)	$\bar{X}$	-0.931 (0.001)	-0.010 (0.004)	0.009 (0.004)
Y	-0.009 (0.004)	0.929 (0.002)	0.018 (0.004)	$\bar{Y}$	-0.025 (0.004)	-0.932 (0.001)	-0.006 (0.004)
Z	-0.006 (0.004)	-0.011 (0.004)	0.933 (0.001)	$\bar{Z}$	-0.022 (0.004)	0.031 (0.004)	-0.932 (0.001)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.002 (0.001)	0.013 (0.003)	0.005 (0.003)	X	0.932 (0.001)	0.023 (0.003)	-0.004 (0.003)
Y	-0.017 (0.003)	-0.001 (0.001)	0.006 (0.003)	Y	0.008 (0.003)	0.930 (0.001)	0.012 (0.003)
Z	-0.014 (0.003)	0.010 (0.003)	0.000 (0.001)	Z	0.008 (0.003)	-0.021 (0.003)	0.933 (0.001)

**TAB. II.4:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (00 $\bar{9}$ ), expérience CRG-1028 du 15/03/2005

**II.1.5 raie nucléaire (003)**

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.905 (0.004)	-0.015 (0.009)	-0.001 (0.012)	$\bar{X}$	-0.908 (0.005)	0.030 (0.012)	-0.014 (0.012)
Y	0.023 (0.009)	0.895 (0.004)	0.016 (0.009)	$\bar{Y}$	-0.031 (0.012)	-0.898 (0.005)	-0.035 (0.012)
Z	-0.034 (0.009)	-0.013 (0.009)	0.903 (0.004)	$\bar{Z}$	0.027 (0.012)	-0.009 (0.012)	-0.894 (0.006)
(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.002 (0.003)	0.008 (0.008)	-0.008 (0.009)	X	0.907 (0.003)	-0.022 (0.008)	0.006 (0.009)
Y	-0.004 (0.008)	-0.001 (0.003)	-0.009 (0.008)	Y	0.027 (0.008)	0.896 (0.003)	0.025 (0.008)
Z	-0.003 (0.008)	-0.011 (0.008)	0.005 (0.003)	Z	-0.030 (0.008)	-0.002 (0.008)	0.899 (0.003)

**TAB. II.5:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (003), expérience CRG-1028 du 15/03/2005**II.1.6 raie nucléaire (00 $\bar{3}$ )**

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.942 (0.003)	-0.012 (0.008)	-0.003 (0.007)	$\bar{X}$	-0.936 (0.003)	0.024 (0.008)	-0.004 (0.007)
Y	0.033 (0.007)	0.941 (0.003)	0.014 (0.007)	$\bar{Y}$	-0.033 (0.008)	-0.936 (0.003)	-0.035 (0.007)
Z	-0.047 (0.007)	0.009 (0.008)	0.935 (0.003)	$\bar{Z}$	0.008 (0.008)	0.013 (0.007)	-0.935 (0.003)
(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.003 (0.002)	0.006 (0.005)	-0.004 (0.005)	X	0.939 (0.002)	-0.018 (0.005)	0.001 (0.005)
Y	0.000 (0.005)	0.002 (0.002)	-0.010 (0.005)	Y	0.033 (0.005)	0.938 (0.002)	0.025 (0.005)
Z	-0.020 (0.005)	0.011 (0.005)	0.000 (0.002)	Z	-0.027 (0.005)	-0.002 (0.005)	0.935 (0.002)

**TAB. II.6:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (00 $\bar{3}$ ), expérience CRG-1028 du 15/03/2005

**II.1.7 raie nucléaire (101)**

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.921 (0.003)	0.015 (0.008)	0.006 (0.008)	$\bar{X}$	-0.919 (0.003)	-0.016 (0.008)	-0.001 (0.008)
Y	-0.002 (0.008)	0.924 (0.003)	0.020 (0.008)	$\bar{Y}$	-0.003 (0.008)	-0.918 (0.003)	0.016 (0.008)
Z	-0.012 (0.008)	-0.005 (0.008)	0.919 (0.003)	$\bar{Z}$	0.009 (0.008)	0.016 (0.008)	-0.921 (0.003)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.001 (0.002)	-0.000 (0.005)	0.002 (0.005)	X	0.920 (0.002)	0.015 (0.005)	0.003 (0.005)
Y	-0.002 (0.005)	0.003 (0.002)	0.018 (0.005)	Y	0.001 (0.005)	0.921 (0.002)	0.002 (0.005)
Z	-0.001 (0.005)	0.005 (0.005)	-0.001 (0.002)	Z	-0.010 (0.005)	-0.010 (0.005)	0.920 (0.002)

**TAB. II.7:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire (101), expérience CRG-1028 du 15/03/2005**II.1.8 raie nucléaire ( $\bar{1}0\bar{1}$ )**

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.933 (0.002)	0.021 (0.007)	0.014 (0.007)	$\bar{X}$	-0.932 (0.002)	-0.005 (0.007)	-0.002 (0.007)
Y	-0.010 (0.007)	0.935 (0.002)	0.004 (0.007)	$\bar{Y}$	0.007 (0.007)	-0.936 (0.002)	-0.015 (0.007)
Z	-0.024 (0.007)	-0.008 (0.007)	0.935 (0.002)	$\bar{Z}$	-0.006 (0.007)	-0.017 (0.007)	-0.935 (0.002)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.001 (0.002)	0.008 (0.005)	0.006 (0.005)	X	0.932 (0.002)	0.013 (0.005)	0.008 (0.005)
Y	-0.002 (0.005)	-0.001 (0.002)	-0.006 (0.005)	Y	-0.008 (0.005)	0.935 (0.002)	0.009 (0.005)
Z	-0.015 (0.005)	-0.013 (0.005)	-0.000 (0.002)	Z	-0.009 (0.005)	0.005 (0.005)	0.935 (0.002)

**TAB. II.8:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie nucléaire ( $\bar{1}0\bar{1}$ ), expérience CRG-1028 du 15/03/2005



## II.2 Raies magnétiques $(00Q_c)^+$

Toutes les raies magnétiques présentées ici sont moyennées avec leur équivalente dite de Friedel pour faire disparaître une partie des contributions parasites, comme indiqué au chapitre C.

### II.2.1 raie magnétique $(000)^{+1}$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.27, 0.0, -1.33)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.16, 0.0, -1.33)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	$X$	$Y$	$Z$		$X$	$Y$	$Z$
$X$	-0.929 (0.004)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$\bar{X}$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Y$	0.000 (0.000)	-0.924 (0.004)	-0.005 (0.006)	$\bar{Y}$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Z$	-0.021 (0.005)	0.000 (0.000)	0.927 (0.003)	$\bar{Z}$	0.039 (0.005)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	$X$	$Y$	$Z$		$X$	$Y$	$Z$
$X$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$X$	-0.929 (0.004)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Y$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$Y$	0.000 (0.000)	-0.924 (0.004)	-0.005 (0.006)
$Z$	0.009 (0.003)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$Z$	-0.030 (0.003)	0.000 (0.000)	0.927 (0.003)

**TAB. II.9:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(000)^{+}$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

<sup>1</sup>La notation  $(hkl)^\pm$  signifie que nous étudions les satellites de la raie de Bragg  $(hkl)$  situés en  $\pm \mathbf{k}_0$

## II.2.2 raie magnétique (003)<sup>+</sup>

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.27, 0.0, 1.67)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.16, 0.0, 1.67)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.921 (0.003)	-0.009 (0.011)	0.002 (0.011)	$\bar{X}$	0.925 (0.006)	0.007 (0.011)	-0.018 (0.011)
Y	0.034 (0.011)	-0.916 (0.003)	-0.081 (0.004)	$\bar{Y}$	0.000 (0.011)	0.914 (0.006)	0.081 (0.011)
Z	-0.002 (0.004)	-0.112 (0.011)	0.909 (0.003)	$\bar{Z}$	-0.010 (0.004)	0.069 (0.011)	-0.917 (0.005)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.002 (0.003)	-0.001 (0.008)	-0.008 (0.008)	X	-0.923 (0.003)	-0.008 (0.008)	0.010 (0.008)
Y	0.017 (0.008)	-0.001 (0.003)	-0.000 (0.006)	Y	0.017 (0.008)	-0.915 (0.003)	-0.081 (0.006)
Z	-0.006 (0.003)	-0.021 (0.008)	-0.004 (0.003)	Z	0.004 (0.003)	-0.091 (0.008)	0.913 (0.003)

**TAB. II.10:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique (003)<sup>+</sup>, expérience CRG-1028 du 15/03/2005

## II.2.3 raie magnétique (006)<sup>+</sup>

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.27, 0.0, 4.67)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.16, 0.0, 4.67)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.918 (0.004)	0.022 (0.012)	0.011 (0.012)	$\bar{X}$	0.918 (0.006)	-0.027 (0.012)	-0.004 (0.012)
Y	-0.033 (0.012)	-0.914 (0.004)	-0.065 (0.004)	$\bar{Y}$	0.017 (0.012)	0.910 (0.006)	0.070 (0.012)
Z	-0.016 (0.005)	-0.080 (0.012)	0.910 (0.004)	$\bar{Z}$	0.022 (0.005)	0.074 (0.012)	-0.917 (0.006)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.000 (0.004)	-0.002 (0.009)	0.003 (0.009)	X	-0.918 (0.004)	0.025 (0.009)	0.007 (0.009)
Y	-0.008 (0.008)	-0.002 (0.003)	0.002 (0.006)	Y	-0.025 (0.008)	-0.912 (0.003)	-0.068 (0.006)
Z	0.003 (0.004)	-0.003 (0.008)	-0.003 (0.004)	Z	-0.019 (0.004)	-0.077 (0.008)	0.913 (0.004)

**TAB. II.11:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique (006)<sup>+</sup>, expérience CRG-1028 du 15/03/2005

## II.2.4 raie magnétique (009)<sup>+</sup>

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.27, 0.0, 7.67)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.16, 0.0, 7.67)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.919 (0.005)	0.035 (0.014)	-0.001 (0.014)	$\bar{X}$	0.907 (0.007)	-0.030 (0.014)	-0.028 (0.014)
Y	-0.046 (0.014)	-0.911 (0.004)	-0.063 (0.004)	$\bar{Y}$	0.038 (0.014)	0.901 (0.007)	0.061 (0.014)
Z	-0.017 (0.007)	-0.051 (0.014)	0.922 (0.005)	$\bar{Z}$	0.007 (0.007)	0.081 (0.014)	-0.917 (0.007)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.006 (0.004)	0.002 (0.010)	-0.014 (0.010)	X	-0.913 (0.004)	0.032 (0.010)	0.014 (0.010)
Y	-0.004 (0.010)	-0.005 (0.004)	-0.001 (0.007)	Y	-0.042 (0.010)	-0.906 (0.004)	-0.062 (0.007)
Z	-0.005 (0.005)	0.015 (0.010)	0.003 (0.004)	Z	-0.012 (0.005)	-0.066 (0.010)	0.919 (0.004)

**TAB. II.12:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique (009)<sup>+</sup>, expérience CRG-1028 du 15/03/2005

## II.2.5 raie magnétique (0012)<sup>+</sup>

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.27, 0.0, 10.67)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.16, 0.0, 10.67)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.930 (0.006)	-0.014 (0.014)	0.006 (0.014)	$\bar{X}$	0.908 (0.007)	-0.018 (0.014)	-0.024 (0.014)
Y	-0.051 (0.014)	-0.910 (0.006)	-0.062 (0.006)	$\bar{Y}$	0.033 (0.014)	0.913 (0.008)	0.062 (0.014)
Z	0.004 (0.008)	-0.087 (0.014)	0.910 (0.006)	$\bar{Z}$	-0.002 (0.008)	0.074 (0.014)	-0.921 (0.009)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.011 (0.005)	-0.016 (0.010)	-0.009 (0.010)	X	-0.919 (0.005)	0.002 (0.010)	0.015 (0.010)
Y	-0.009 (0.010)	0.001 (0.005)	0.000 (0.008)	Y	-0.042 (0.010)	-0.911 (0.005)	-0.062 (0.008)
Z	0.001 (0.006)	-0.007 (0.010)	-0.005 (0.006)	Z	0.003 (0.006)	-0.081 (0.010)	0.916 (0.006)

**TAB. II.13:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique (0012)<sup>+</sup>, expérience CRG-1028 du 15/03/2005

## II.3 Raies magnétiques $(10Q_c)^-$

### II.3.1 raie magnétique $(10\bar{2})^-$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.73, 0.0, -0.67)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.62, 0.0, -0.67)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
$X$	-0.910 (0.005)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$\bar{X}$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Y$	0.000 (0.000)	-0.899 (0.005)	-0.129 (0.003)	$\bar{Y}$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Z$	-0.004 (0.008)	0.000 (0.000)	0.916 (0.005)	$\bar{Z}$	-0.004 (0.008)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
$X$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$X$	-0.910 (0.005)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)
$Y$	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$Y$	0.000 (0.000)	-0.899 (0.005)	-0.129 (0.003)
$Z$	-0.004 (0.006)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	$Z$	0.000 (0.006)	0.000 (0.000)	0.916 (0.005)

**TAB. II.14:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(10\bar{2})^-$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.3.2 raie magnétique $(101)^-$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.73, 0.0, 2.33)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.62, 0.0, 2.33)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
$X$	-0.920 (0.004)	-0.028 (0.013)	0.005 (0.013)	$\bar{X}$	0.911 (0.006)	0.002 (0.013)	0.036 (0.013)
$Y$	0.001 (0.013)	-0.902 (0.004)	-0.164 (0.007)	$\bar{Y}$	-0.015 (0.013)	0.889 (0.007)	0.175 (0.013)
$Z$	0.023 (0.007)	-0.171 (0.012)	0.903 (0.004)	$\bar{Z}$	-0.019 (0.007)	0.161 (0.017)	-0.904 (0.007)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
$X$	-0.004 (0.004)	-0.013 (0.009)	0.021 (0.009)	$X$	-0.915 (0.004)	-0.015 (0.009)	-0.016 (0.009)
$Y$	-0.007 (0.009)	-0.006 (0.004)	0.006 (0.007)	$Y$	0.008 (0.009)	-0.896 (0.004)	-0.170 (0.007)
$Z$	0.002 (0.005)	-0.005 (0.011)	-0.001 (0.004)	$Z$	0.021 (0.005)	-0.166 (0.011)	0.904 (0.004)

**TAB. II.15:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(101)^-$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.3.3 raie magnétique $(104)^-$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.73, 0.0, 5.33)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.62, 0.0, 5.33)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.908 (0.005)	-0.051 (0.016)	-0.021 (0.017)	$\bar{X}$	0.893 (0.009)	0.020 (0.017)	0.006 (0.017)
Y	0.019 (0.016)	-0.901 (0.005)	-0.134 (0.006)	$\bar{Y}$	0.031 (0.017)	0.895 (0.009)	0.138 (0.017)
Z	0.007 (0.009)	-0.104 (0.017)	0.897 (0.006)	$\bar{Z}$	-0.009 (0.008)	0.157 (0.017)	-0.928 (0.012)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.007 (0.005)	-0.016 (0.012)	-0.007 (0.012)	X	-0.901 (0.005)	-0.035 (0.012)	-0.013 (0.012)
Y	0.025 (0.012)	-0.003 (0.005)	0.002 (0.009)	Y	-0.006 (0.012)	-0.898 (0.005)	-0.136 (0.009)
Z	-0.001 (0.006)	0.026 (0.012)	-0.016 (0.007)	Z	0.008 (0.006)	-0.131 (0.012)	0.913 (0.007)

**TAB. II.16:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(104)^-$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.3.4 raie magnétique $(107)^-$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.73, 0.0, 8.33)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.62, 0.0, 8.33)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.918 (0.009)	-0.018 (0.022)	0.020 (0.021)	$\bar{X}$	0.926 (0.014)	-0.039 (0.026)	0.012 (0.026)
Y	-0.015 (0.021)	-0.894 (0.009)	-0.112 (0.010)	$\bar{Y}$	0.023 (0.026)	0.909 (0.016)	0.098 (0.026)
Z	0.013 (0.014)	-0.092 (0.021)	0.912 (0.010)	$\bar{Z}$	0.011 (0.014)	0.130 (0.026)	-0.906 (0.016)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.004 (0.008)	-0.029 (0.017)	0.016 (0.017)	X	-0.922 (0.008)	0.011 (0.017)	0.004 (0.017)
Y	0.004 (0.017)	0.007 (0.009)	-0.007 (0.014)	Y	-0.019 (0.017)	-0.902 (0.009)	-0.105 (0.014)
Z	0.012 (0.010)	0.019 (0.017)	0.003 (0.009)	Z	0.001 (0.010)	-0.111 (0.017)	0.909 (0.009)

**TAB. II.17:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(107)^-$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

### II.3.5 raie magnétique $(1010)^-$

Le signal neutronique est mesuré en  $\mathbf{Q} = (0.73, 0.0, 11.33)$  à énergie nulle et le bruit de fond à été évalué en  $\mathbf{Q} = (0.62, 0.0, 11.33)$  à énergie nulle.

(a) Polarisation incidente Up				(b) Polarisation incidente Down			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	-0.888 (0.016)	-0.012 (0.037)	-0.004 (0.035)	$\bar{X}$	0.942 (0.023)	-0.073 (0.036)	0.061 (0.036)
Y	-0.077 (0.037)	-0.934 (0.015)	-0.099 (0.014)	$\bar{Y}$	0.049 (0.037)	0.880 (0.023)	0.142 (0.038)
Z	-0.025 (0.020)	-0.063 (0.037)	0.873 (0.017)	$\bar{Z}$	-0.049 (0.021)	0.089 (0.038)	-0.905 (0.027)

(c) Partie symétrique				(d) Partie anti-symétrique			
	X	Y	Z		X	Y	Z
X	0.027 (0.014)	-0.043 (0.026)	0.028 (0.025)	X	-0.915 (0.014)	0.030 (0.026)	-0.033 (0.025)
Y	-0.014 (0.026)	-0.027 (0.014)	0.021 (0.020)	Y	-0.063 (0.026)	-0.907 (0.014)	-0.121 (0.020)
Z	-0.037 (0.014)	0.013 (0.026)	-0.016 (0.016)	Z	0.012 (0.014)	-0.076 (0.026)	0.889 (0.016)

**TAB. II.18:** Échantillon :  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ , raie magnétique  $(1010)^-$ , expérience CRG-1028 du 15/03/2005

## II.4 Programme d'affinement de structure écrit en Python

**Listing II.1:** facteurStructure.py

```
# -*- coding: iso-8859-15 -*-
2 from math import atan
from Numeric import array, dot, conjugate, zeros, Complex
4 from Scientific.Geometry.VectorModule import Vector
from pylab import *

6
# Définition des paramètres de maille
8 a = b = 4.966
c = 23.29
10

12 def alpha(Q):
    """ determine l'angle alpha entre le vecteur Q et la direction a*
    """
    Qh = Q.x()
    Qk = Q.y()
    Ql = Q.z()
    modQ = sqrt((Qh/a)**2 + (Ql/c)**2)
    salpha = (Ql/c)/modQ
    calpha = sqrt(1.-salpha**2)

    return (atan(salpha/calpha), salpha, calpha)

24 def formFactor(Q, f):
    """
    26 determine le facteur de forme en fonction du vecteur Q.
    retourne la consante f mais peut-être utilisé
    28 s'il y a plusieurs type d'atomes magnétiques
    """
    30 return f

32 def structureFactor(H, satellite, k, parameters):
    """ determine le facteur de structure au vecteur Q = H \pm k.
    34 parametres: Les paramètres de l'ajustements
```

```

36         satellite : vecteur Q observé.
37     """
38     def model_pseudo_colineaire(H, satellite, k, parameters):
39         """ model pseudo-colinéaire """
40         m = 1.
41         Phase_1 = parameters[0]*pi/180.
42         Phase_ab = parameters[1]*pi/180.
43         Phase_c = parameters[2]*pi/180.
44         beta1 = parameters[3]*pi/180.
45         beta2 = parameters[4]*pi/180.
46         phi1 = parameters[5]*pi/180.
47         phi2 = parameters[6]*pi/180.
48
49         # Composantes de Fourier du premier réseau de Bravais
50         # construction du vecteur mk1
51         mab1 = m*Vector(sin(phi1)*cos(beta1), cos(phi1)*cos(beta1), 0.)
52         mc1 = m*Vector(0., 0., sin(beta1))
53
54         mk1p = mab1 + mc1*exp(-1.j*Phase_1)
55         mk1m = Vector(conjugate(mk1p))
56
57         # Composantes de Fourier du second réseau de Bravais
58         # construction du vecteur mk2
59         mab2 = m*Vector(sin(phi2)*cos(beta2), cos(phi2)*cos(beta2), 0.)
60         mc2 = m*Vector(0., 0., sin(beta2))
61
62         mk2p = mab2*exp(-1.j*Phase_ab) + mc2*exp(-1.j*(Phase_c+Phase_1))
63         mk2m = Vector(conjugate(mk2p))
64
65         if satellite == '+':
66             return (mk1p, mk2p)
67         else:
68             return (mk1m, mk2m)
69
70     mk1, mk2 = model_pseudo_colineaire(H, satellite, k, parameters)
71
72     z = 1/6.
73     r1 = Vector(0., 0., z) # Premier réseau de Bravais
74     r2 = Vector(2./3., 1./3., 1./3. + z)
75     r3 = Vector(1./3., 2./3., 2./3. + z)
76
77     r4 = Vector(0., 0., -z) # Premier réseau de Bravais
78     r5 = Vector(2./3., 1./3., 1./3. - z)
79     r6 = Vector(1./3., 2./3., 2./3. - z)
80
81     # Somme sur les atomes de la première zone de brillouin
82     if satellite == '+':
83         Q = H + k
84     else:
85         Q = H - k
86     Fm = Vector()
87     Fm = (mk1*exp(1.j*Q*r1*2*pi))
88     Fm += (mk2*exp(1.j*Q*r5*2*pi))

```

```

90     return Fm

92 def Mperp(H, satellite , k, parameters):
    """
94     Definit le vecteur interaction magnetique perpendiculaire au vecteur Q
    dans le repere (X,Y,Z) associe a Q.
    """
96     Fm = structureFactor(H, satellite , k, parameters)
98     if satellite == '+':
        Q = H + k
100    else:
        Q = H - k
102    alph , salpha , calpha = alpha(Q)

104    M=Vector(0 , Fm.x()*salpha - Fm.z()*calpha ,  Fm.y())

106    return M

108 def sigmaMy(M):
    """
110     Definit la composante selon y de la section efficace
    de diffusion magnetique sigmaM.
    """
112    sMy = M.y()*conjugate(M.y())
114    return sMy

116 def sigmaMz(M):
    """
118     Definit la composante selon z de la section efficace
    de diffusion magnetique sigmaM.
    """
120    sMz = M.z()*conjugate(M.z())
122    return sMz

124 def sigma0(M):
    """ Definit la section efficace totale.
    """
126    return sigmaMy(M) +sigmaMz(M)

128 def chiralTerm(M):
    """ Definit le terme chiral.
    """
132    return 1j*Vector(conjugate(M)).cross(M).x()

134 def magneticTerm(M):
    """ Definit le terme magnetic-magnetic
    """
136    return M.y()*conjugate(M.z()) + conjugate(M.y())*M.z()

138 def polarElement(H, satellite , k, Pi, Pf, parameters):
    """
140     Definit la matrice de polarisation.
    C'est ici qu'on passe les paramètres du modèle qui seront
142

```



```

144     utilisé pour le calcul du facteur de structure.
145     """
146     #Valeur moyenne de la polarisation incidente sur l'ensemble des données
147     P0 = 0.9188
148
149     polars = {'X':0, 'Y':1, 'Z':2}
150
151     M = Mperp(H, satellite, k, parameters)
152     sigma = sigma0(M)
153
154     if polars[Pi] == 0 and polars[Pf] ==0:
155         eltMatrice = -P0*(sigmaMy(M) + sigmaMz(M))
156     if polars[Pi] == 0 and polars[Pf] ==1:
157         eltMatrice = 0
158     if polars[Pi] == 0 and polars[Pf] ==2:
159         eltMatrice = 0
160     if polars[Pi] == 1 and polars[Pf] ==0:
161         eltMatrice = chiralTerm(M)
162     if polars[Pi] == 1 and polars[Pf] ==1:
163         eltMatrice = P0*(sigmaMy(M) - sigmaMz(M))
164     if polars[Pi] == 1 and polars[Pf] ==2:
165         eltMatrice = P0*magneticTerm(M)
166     if polars[Pi] == 2 and polars[Pf] ==0:
167         eltMatrice = chiralTerm(M)
168     if polars[Pi] == 2 and polars[Pf] ==1:
169         eltMatrice = P0*magneticTerm(M)
170     if polars[Pi] == 2 and polars[Pf] ==2:
171         eltMatrice = -P0*(sigmaMy(M) - sigmaMz(M))
172
173     return eltMatrice/sigma

```

Listing II.2: ajustement.py

```

# -*- coding: iso-8859-15 -*-
2  import copy
3  from scipy.optimize import *
4  from pylab import *
5
6  from facteurStructure import *
7
8  iteration=0
9
10 def extractPolar(x, p):
11     """
12     Méthode utilisée pour extraire les éléments de la matrice de polarisation en
13     fonction du jeu de paramètres p.
14     """
15     result = []
16     for point in x:
17         Q = Vector(point['Qh'], point['Qk'], point['Ql'])
18         k = Vector(0.27, 0., -1.33)
19         H = Q-k
20         satellite = '+'

```

```

    if round(H.x()%1,2) != 0 or round(H.y()%1,2) != 0 or round(H.z()%1,2) !=
22         0:
            H = Q + k
            satellite = '-'
24
    if round(H.x()%1,2) != 0 or round(H.y()%1,2) != 0 or round(H.z()%1,2) !=
        0:
26         raise ValueError
    Pi = point['Pi']
28    Pf = point['Pf']

    elt_matrice = polarElement(H, satellite, k, Pi, Pf, p)
    result.append(elt_matrice.real)
32    return array(result)

34 def residuals(p, y, x):
    """
36     Résidus de l'ajustement en fonction du jeu de paramètres p.
    """
38     global iteration
    iteration+=1
40     print "iteration:" + str(iteration) + ", p:", p
    err = y - extractPolar(x, p)
42     return err

44 def loadData(filename):
    """
46     Méthode utilisée pour charger les données à partir des fichiers expérimentaux
    """
48     def addOther(other):
50         """
52         Traite l'existence de doublons dans le jeu de données.
        """
54         for elt in result:
            if elt['Qh'] == -other['Qh'] and elt['Qk'] == -other['Qk'] and elt['
                Ql'] == -other['Ql'] and elt['Pi'] == other['Pi'] and elt['Pf'] ==
                other['Pf']:
                    elt['Obs'] = (elt['Obs'] - other['Obs'])/2
56                 elt['sigma'] = sqrt(elt['sigma']**2 + other['sigma']**2)/2
                    return True
58         return False

60     myFile = open(filename, 'r')
    result = []
62     myFile.readline()
    for line in myFile:
64         line = line.replace('\n', '')
        columns = line.split('\t')
66         dummy = {}
        dummy['Qh'] = float(columns[0])
68         dummy['Qk'] = float(columns[1])
        dummy['Ql'] = float(columns[2])
70         dummy['Pi'] = columns[3]

```

```

72     dummy[ 'Pf' ] = columns[4]
73     dummy[ 'Obs' ] = float( columns[5] )
74     dummy[ 'sigma' ] = float( columns[6] )
75
76     #Module de Q
77     Q = sqrt( (dummy[ 'Qh' ]/a)**2 + (dummy[ 'Ql' ]/c)**2 )
78
79     # sinus et cosinus de alpha
80     salpha = (dummy[ 'Ql' ]/c)/Q
81     calpha = sqrt(1-salpha**2)
82
83     # angle alpha
84     dummy[ 'alpha' ] = 180./pi*atan( salpha / calpha )
85
86     if not( addOther( dummy ) ) :
87         result.append( dummy )
88
89     myFile.close()
90     return result
91
92 # Définitions des fichiers de données
93 mesure = []
94 mesure.append( 'Data_(0_0_Qc)+.txt' )
95 mesure.append( 'Data_(1_0_Qc)-.txt' )
96 mesure.append( 'Data_(3_0_Qc)-.txt' )
97 mesure.append( 'Data_(2_0_Qc)+.txt' )
98 mesure.append( 'Data_(1_0_Qc)+.txt' )
99 mesure.append( 'Data_(2_0_Qc)-.txt' )
100
101 mesure.append( 'Data_(0.27_0.0_-1.33)' )
102 mesure.append( 'Data_(0.27_0.0_1.67)' )
103 mesure.append( 'Data_(0.27_0.0_4.67)' )
104 mesure.append( 'Data_(0.27_0.0_7.67)' )
105 mesure.append( 'Data_(0.27_0.0_10.67)' )
106
107 mesure.append( 'Data_(0.73_0.0_-0.67)' )
108 mesure.append( 'Data_(0.73_0.0_2.33)' )
109 mesure.append( 'Data_(0.73_0.0_5.33)' )
110 mesure.append( 'Data_(0.73_0.0_8.33)' )
111 mesure.append( 'Data_(0.73_0.0_11.33)' )
112
113 # chargement des données
114 mesure_data = []
115 for fileName in mesure :
116     mesure_data.extend( loadData( fileName ) )
117
118 # Définition des points expérimentaux servant à l'ajustement
119 experimental_points = []
120 experimental_errorbar = []
121 x_points = []
122 for index, point in enumerate( mesure_data ) :
123     experimental_points.append( point[ 'Obs' ] )
124     experimental_errorbar.append( point[ 'sigma' ] )

```

```

    x_points.append(index)
126 experimental_points = array(experimental_points)
    experimental_errorbar = array(experimental_errorbar)
128 x_points = array(x_points)

130 # p0 = array([6.330, 100.98, 160.00, 6.29, 3.51, -6.35, 1.85]) # Que Pyz
    p0 = array([-20.322, 98.19, 140.10, 3.52, 4.16, -2.16, -1.80]) # Toutes les datas
132
    affinement = leastsq(residuals, p0, args=(experimental_points, mesure_data),
        full_output=0)
134 print "p = array([%.3f, %.2f, %.2f, %.2f, %.2f, %.2f, %.2f])" % (tuple(affinement
    [0]))
    p0=affinement[0]
136
    # Construction de la liste des résultats
138 calculated_points = extractPolar(mesure_data, p0)
    # ajoute la valeur calculée dans le dictionnaire de mesures
140 for index, elt in enumerate(mesure_data):
        elt['calc'] = calculated_points[index]
142

144 # Génère le tableaux avec tous les résultats:
    last = {'Qh':0, 'Qk': 0, 'Ql':0}
146 txt = ''
    txt += 'Qh \t Qk \t Ql \t Pi \t Pf \t Observation \t Sigma \t Calcul \t Eccart\n'
148
for elt in mesure_data:
150     current = {'Qh':elt['Qh'], 'Qk': elt['Qh'], 'Ql': elt['Ql']}
        if current['Qh'] != last['Qh'] and current['Qk'] != last['Qk']:
152         txt += '\n'

154     txt += "%.2f %.2f %.2f %s %s %.3f %.3f %.3f %.3f\n" % (elt['Qh'], elt['Qk'],
        elt['Ql'], elt['Pi'], elt['Pf'], elt['Obs'], elt['sigma'], elt['calc'],
        abs(elt['Obs']-elt['calc']))
        last = current
156

158 txt_file = open('Results.txt','w')
    txt_file.write(txt)
160 txt_file.close()

```

## II.5 Résultats de l'affinement pour l'intégralité de nos mesures

**TAB. II.19:** Terme  $P_{yz}$  pour plusieurs familles de raies.

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Eccart
0.27	0.00	-16.33	Y	Z	0.078	0.008	0.055	0.023
0.27	0.00	-13.33	Y	Z	0.060	0.005	0.054	0.006
0.27	0.00	-10.33	Y	Z	0.063	0.004	0.051	0.012
0.27	0.00	-7.33	Y	Z	0.058	0.003	0.045	0.013
0.27	0.00	-4.33	Y	Z	0.041	0.004	0.032	0.009
0.27	0.00	-1.33	Y	Z	-0.011	0.005	-0.024	0.013
0.27	0.00	1.67	Y	Z	-0.085	0.003	-0.112	0.026
0.27	0.00	4.67	Y	Z	-0.074	0.003	-0.088	0.014
0.27	0.00	7.67	Y	Z	-0.069	0.004	-0.079	0.011
0.27	0.00	10.67	Y	Z	-0.074	0.004	-0.075	0.001
0.27	0.00	13.67	Y	Z	-0.071	0.007	-0.073	0.002
0.73	0.00	-15.67	Y	Z	0.081	0.008	0.029	0.052
0.73	0.00	-12.67	Y	Z	0.058	0.005	0.020	0.038
0.73	0.00	-9.67	Y	Z	0.034	0.004	0.008	0.026
0.73	0.00	-6.67	Y	Z	0.011	0.004	-0.015	0.026
0.73	0.00	-3.67	Y	Z	-0.042	0.006	-0.060	0.018
0.73	0.00	-0.67	Y	Z	-0.135	0.002	-0.141	0.006
0.73	0.00	2.33	Y	Z	-0.171	0.006	-0.164	0.007
0.73	0.00	5.33	Y	Z	-0.135	0.005	-0.137	0.003
0.73	0.00	8.33	Y	Z	-0.116	0.007	-0.118	0.002
0.73	0.00	11.33	Y	Z	-0.111	0.012	-0.106	0.005
0.73	0.00	14.33	Y	Z	-0.103	0.019	-0.098	0.005
2.73	0.00	-7.67	Y	Z	-0.059	0.011	-0.055	0.004
2.73	0.00	-4.67	Y	Z	-0.090	0.008	-0.074	0.017
2.73	0.00	-1.67	Y	Z	-0.106	0.006	-0.093	0.014
2.73	0.00	1.33	Y	Z	-0.144	0.006	-0.108	0.036
2.73	0.00	4.33	Y	Z	-0.141	0.006	-0.116	0.025
2.73	0.00	7.33	Y	Z	-0.124	0.009	-0.119	0.005
2.27	0.00	-8.33	Y	Z	-0.121	0.010	-0.084	0.037
2.27	0.00	-5.33	Y	Z	-0.131	0.008	-0.111	0.019
2.27	0.00	-2.33	Y	Z	-0.148	0.010	-0.139	0.009
2.27	0.00	0.67	Y	Z	-0.181	0.006	-0.159	0.022
2.27	0.00	3.67	Y	Z	-0.174	0.010	-0.168	0.007
2.27	0.00	6.67	Y	Z	-0.178	0.008	-0.165	0.013
2.27	0.00	9.67	Y	Z	-0.130	0.011	-0.158	0.028
1.27	0.00	-12.33	Y	Z	0.080	0.010	0.088	0.008
1.27	0.00	-9.33	Y	Z	0.060	0.009	0.092	0.032
1.27	0.00	-6.33	Y	Z	0.075	0.008	0.095	0.020

Suite du tableau page suivante ...

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Eccart
1.27	0.00	-3.33	Y	Z	0.052	0.010	0.093	0.042
1.27	0.00	-0.33	Y	Z	0.076	0.006	0.075	0.001
1.27	0.00	2.67	Y	Z	0.104	0.010	0.040	0.065
1.27	0.00	5.67	Y	Z	0.066	0.018	0.008	0.058
1.73	0.00	-5.67	Y	Z	0.173	0.020	0.095	0.078
1.73	0.00	-2.67	Y	Z	0.112	0.011	0.088	0.024
1.73	0.00	0.33	Y	Z	0.030	0.007	0.069	0.039
1.73	0.00	3.33	Y	Z	0.002	0.017	0.042	0.040
1.73	0.00	6.33	Y	Z	-0.019	0.012	0.018	0.037
1.73	0.00	9.33	Y	Z	-0.013	0.015	-0.001	0.012
1.73	0.00	12.33	Y	Z	-0.021	0.017	-0.014	0.008

**TAB. II.20:** Matrices complètes pour différentes familles de raies.

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Eccart
0.27	0.00	-1.33	X	X	-0.929	0.004	-0.919	0.010
0.27	0.00	-1.33	Y	Y	-0.924	0.004	-0.918	0.006
0.27	0.00	-1.33	Y	Z	-0.005	0.006	-0.024	0.019
0.27	0.00	-1.33	Z	X	0.009	0.003	0.007	0.002
0.27	0.00	-1.33	Z	Z	0.927	0.003	0.918	0.009
0.27	0.00	1.67	X	X	-0.923	0.003	-0.919	0.004
0.27	0.00	1.67	X	Y	-0.001	0.008	0.000	0.001
0.27	0.00	1.67	X	Z	-0.008	0.008	0.000	0.008
0.27	0.00	1.67	Y	X	0.017	0.008	0.004	0.013
0.27	0.00	1.67	Y	Y	-0.915	0.003	-0.912	0.003
0.27	0.00	1.67	Y	Z	-0.081	0.006	-0.112	0.031
0.27	0.00	1.67	Z	X	-0.006	0.003	0.004	0.010
0.27	0.00	1.67	Z	Y	-0.091	0.008	-0.112	0.021
0.27	0.00	1.67	Z	Z	0.913	0.003	0.912	0.001
0.27	0.00	4.67	X	X	-0.918	0.004	-0.919	0.001
0.27	0.00	4.67	X	Y	-0.002	0.009	0.000	0.002
0.27	0.00	4.67	X	Z	0.003	0.009	0.000	0.003
0.27	0.00	4.67	Y	X	-0.008	0.008	0.000	0.008
0.27	0.00	4.67	Y	Y	-0.912	0.003	-0.915	0.003
0.27	0.00	4.67	Y	Z	-0.068	0.006	-0.088	0.020
0.27	0.00	4.67	Z	X	0.003	0.004	0.000	0.003
0.27	0.00	4.67	Z	Y	-0.077	0.008	-0.088	0.011
0.27	0.00	4.67	Z	Z	0.913	0.004	0.915	0.002
0.27	0.00	7.67	X	X	-0.913	0.004	-0.919	0.006
0.27	0.00	7.67	X	Y	0.002	0.010	0.000	0.002
0.27	0.00	7.67	X	Z	-0.014	0.010	0.000	0.014

Suite du tableau page suivante ...

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Eccart
0.27	0.00	7.67	Y	X	-0.004	0.010	-0.001	0.003
0.27	0.00	7.67	Y	Y	-0.906	0.004	-0.915	0.009
0.27	0.00	7.67	Y	Z	-0.062	0.007	-0.079	0.017
0.27	0.00	7.67	Z	X	-0.005	0.005	-0.001	0.004
0.27	0.00	7.67	Z	Y	-0.066	0.010	-0.079	0.013
0.27	0.00	7.67	Z	Z	0.919	0.004	0.915	0.004
0.27	0.00	10.67	X	X	-0.919	0.005	-0.919	0.000
0.27	0.00	10.67	X	Y	-0.016	0.010	0.000	0.016
0.27	0.00	10.67	X	Z	-0.009	0.010	0.000	0.009
0.27	0.00	10.67	Y	X	-0.009	0.010	-0.001	0.008
0.27	0.00	10.67	Y	Y	-0.911	0.005	-0.916	0.005
0.27	0.00	10.67	Y	Z	-0.062	0.008	-0.075	0.013
0.27	0.00	10.67	Z	X	0.001	0.006	-0.001	0.002
0.27	0.00	10.67	Z	Y	-0.081	0.010	-0.075	0.006
0.27	0.00	10.67	Z	Z	0.916	0.006	0.916	0.000
0.73	0.00	-0.67	X	X	-0.910	0.005	-0.919	0.009
0.73	0.00	-0.67	Y	Y	-0.899	0.005	-0.908	0.009
0.73	0.00	-0.67	Y	Z	-0.129	0.003	-0.141	0.012
0.73	0.00	-0.67	Z	X	-0.004	0.006	0.005	0.009
0.73	0.00	-0.67	Z	Z	0.916	0.005	0.908	0.008
0.73	0.00	2.33	X	X	-0.915	0.004	-0.919	0.004
0.73	0.00	2.33	X	Y	-0.013	0.009	0.000	0.013
0.73	0.00	2.33	X	Z	0.021	0.009	0.000	0.021
0.73	0.00	2.33	Y	X	-0.007	0.009	-0.000	0.007
0.73	0.00	2.33	Y	Y	-0.896	0.004	-0.904	0.008
0.73	0.00	2.33	Y	Z	-0.170	0.007	-0.164	0.006
0.73	0.00	2.33	Z	X	0.002	0.005	-0.000	0.002
0.73	0.00	2.33	Z	Y	-0.166	0.011	-0.164	0.002
0.73	0.00	2.33	Z	Z	0.904	0.004	0.904	0.000
0.73	0.00	5.33	X	X	-0.901	0.005	-0.919	0.018
0.73	0.00	5.33	X	Y	-0.016	0.012	0.000	0.016
0.73	0.00	5.33	X	Z	-0.007	0.012	0.000	0.007
0.73	0.00	5.33	Y	X	0.025	0.012	-0.003	0.028
0.73	0.00	5.33	Y	Y	-0.898	0.005	-0.908	0.010
0.73	0.00	5.33	Y	Z	-0.136	0.009	-0.137	0.001
0.73	0.00	5.33	Z	X	-0.001	0.006	-0.003	0.002
0.73	0.00	5.33	Z	Y	-0.131	0.012	-0.137	0.006
0.73	0.00	5.33	Z	Z	0.913	0.007	0.908	0.005
0.73	0.00	8.33	X	X	-0.922	0.008	-0.919	0.003
0.73	0.00	8.33	X	Y	-0.029	0.017	0.000	0.029
0.73	0.00	8.33	X	Z	0.016	0.017	0.000	0.016
0.73	0.00	8.33	Y	X	0.004	0.017	-0.004	0.008

Suite du tableau page suivante ...

$Q_h$	$Q_k$	$Q_l$	$P_i$	$P_f$	Observation	Sigma	Calcul	Eccart
0.73	0.00	8.33	Y	Y	-0.902	0.009	-0.911	0.009
0.73	0.00	8.33	Y	Z	-0.105	0.014	-0.118	0.013
0.73	0.00	8.33	Z	X	0.012	0.010	-0.004	0.016
0.73	0.00	8.33	Z	Y	-0.111	0.017	-0.118	0.007
0.73	0.00	8.33	Z	Z	0.909	0.009	0.911	0.002
0.73	0.00	11.33	X	X	-0.915	0.014	-0.919	0.004
0.73	0.00	11.33	X	Y	-0.043	0.026	0.000	0.043
0.73	0.00	11.33	X	Z	0.028	0.025	0.000	0.028
0.73	0.00	11.33	Y	X	-0.014	0.026	-0.005	0.009
0.73	0.00	11.33	Y	Y	-0.907	0.014	-0.913	0.006
0.73	0.00	11.33	Y	Z	-0.121	0.020	-0.106	0.015
0.73	0.00	11.33	Z	X	-0.037	0.014	-0.005	0.032
0.73	0.00	11.33	Z	Y	-0.076	0.026	-0.106	0.030
0.73	0.00	11.33	Z	Z	0.889	0.016	0.913	0.024



## Résumé

C E manuscrit présente l'utilisation de l'analyse de polarisation sphérique dans le cadre de la diffusion inélastique des neutrons polarisés. Cette méthode d'analyse permet d'accéder à des fonctions de corrélation de paire dynamiques non-triviales mettant en jeu des degrés de liberté structuraux et des degrés de liberté magnétiques. Pour appliquer cette méthode d'analyse en inélastique, nous avons utilisé une version optimisée du dispositif CRYOPAD (Cryogenic Polarisation Analysis Device) dont nous présentons une méthode de calibration améliorée.

Pour illustrer l'intérêt de ce type d'analyse, nous avons étudié deux systèmes modèles présentant un magnétisme de basse dimension : un système de spins planaires  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  et un système présentant des chaînes et des échelles de spins  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . L'analyse de polarisation sphérique élastique et inélastique sur le composé  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  nous a permis de déterminer sa structure magnétique à basse température et de comprendre la nature de ses excitations magnétiques. Dans  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , nous avons mis en évidence une anisotropie entre les fonctions de corrélation de paire dynamiques pour les composantes magnétiques dans et hors du plan, à la fois pour les systèmes de chaînes et d'échelles. De plus, l'étude du spectre inélastique du système de chaînes sous champ magnétique nous a permis de mieux comprendre la chiralité dynamique associée aux deux types de précession "clockwise" et "anti-clockwise" d'un système triplet sous champ magnétique.

## Abstract

T HIS PhD report introduces the spherical polarization analysis used in the case of the inelastic scattering of polarized neutrons. With this kind of analysis, we are able to access some non-trivial dynamical correlation functions. Those correlation functions are related to nuclear and magnetic degrees of freedom. To study these correlations in the case of inelastic scattering, we used an optimized version of the experimental set-up called CRYOPAD (Cryogenic Polarisation Analysis Device) for which we'll introduce a new calibration process.

To illustrate the importance of such analysis, we'll use it on two low-dimensional systems : the first one is  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  with a planar spin system and the second one is  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  showing both chain and ladder spin systems. The spherical polarization analysis of both elastic and inelastic signal on the compound  $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$  has allowed us to determine its low temperature magnetic structure and the nature of its magnetic excitations. With the compound  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  we demonstrated the evidence of a big anisotropy between the out-of-plane and the in-plane magnetic dynamical correlation functions for both the chain and ladder subsystems. Finally, studying the inelastic signal of the chains under a magnetic field, we tried to better understand the 'dynamical chirality' associated with clockwise and anti-clockwise precessions of a magnetic triplet.

## Mots-clef

- |                         |                                      |
|-------------------------|--------------------------------------|
| ◆ Polarimétrie          | ◆ Magnétisme de basse dimension      |
| ◆ Diffusion inélastique | ◆ Interférences nucléaire-magnétique |
| ◆ CRYOPAD               | ◆ Fonctions de corrélation hybrides  |
| ◆ Échelles de spins     | ◆ Chiralité                          |