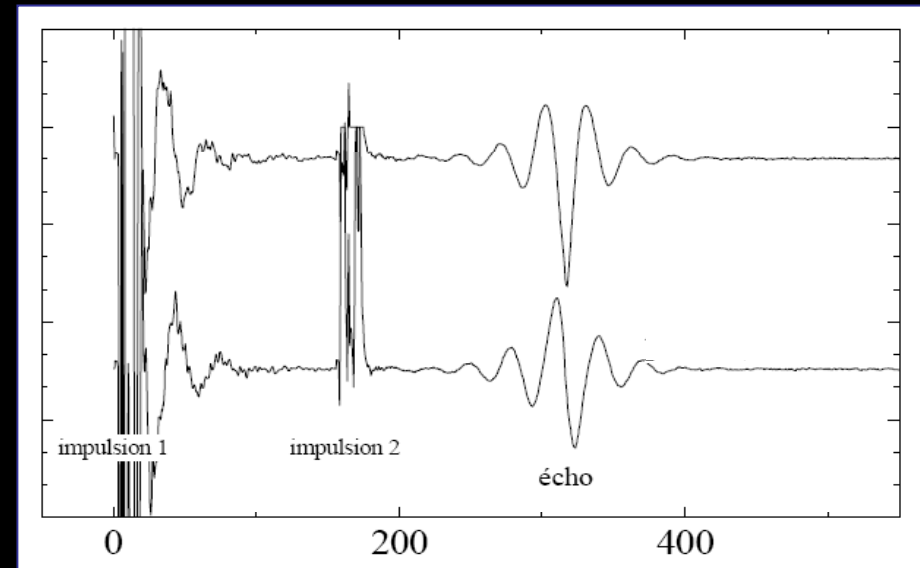
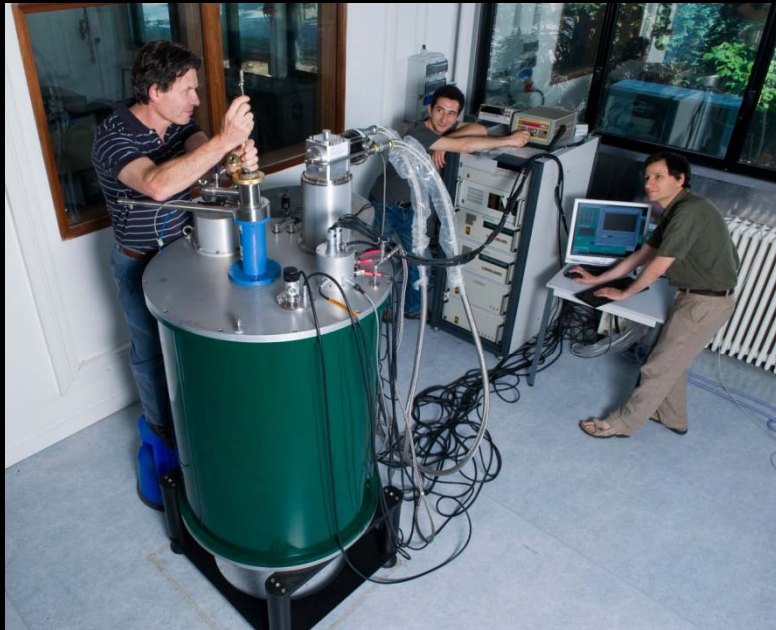


La Résonance Magnétique Nucléaire dans les systèmes corrélés



J. Bobroff

Laboratoire de Physique des Solides, Orsay

Les Nobels autour de la RMN



Zeeman,
Nobel Physique 1902



Rabi,
Nobel Physique 1944



Bloch & Purcell,
Nobel Physique 1952



Ernst,
Nobel Chimie 1991



Wuthrich,
Nobel Chimie 2002



Lauterbur & Mansfield,
Nobel Medecine 2003

Le premier signal de RMN dans un liquide et un solide



Nuclear Induction

F. BLOCH, W. W. HANSEN, AND MARTIN PACKARD
Stanford University, Stanford University, California
January 29, 1946

THE nuclear magnetic moments of a substance in a constant magnetic field would be expected to give rise to a small paramagnetic polarization, provided thermal equilibrium be established, or at least approached. By superposing on the constant field (z direction) an oscillating magnetic field in the x direction, the polarization, originally parallel to the constant field, will be forced to precess about that field with a latitude which decreases as the frequency of the oscillating field approaches the Larmor frequency. For frequencies near this magnetic resonance frequency one can, therefore, expect an oscillating induced voltage in a pick-up coil with axis parallel to the y direction. Simple calculation shows that with reasonable apparatus dimensions the signal power from the pick-up coil will be substantially larger than the thermal noise power in a practicable frequency band.

We have established this new effect using water at room temperature and observing the signal induced in a coil by the rotation of the proton moments. In some of the experiments paramagnetic catalysts were used to accelerate the establishment of thermal equilibrium.

By use of conventional radio techniques the induced voltage was observed to produce the expected pattern on an oscillograph screen. Measurements at two frequencies ν showed the effect to occur at values H of the z field such that the ratio H/ν had the same value. Within our experimental error this ratio agreed with the g value for protons, as determined by Kellogg, Rabi, Ramsey, and Zacharias.¹

We have thought of various investigations in which this effect can be used fruitfully. A detailed account will be published in the near future.

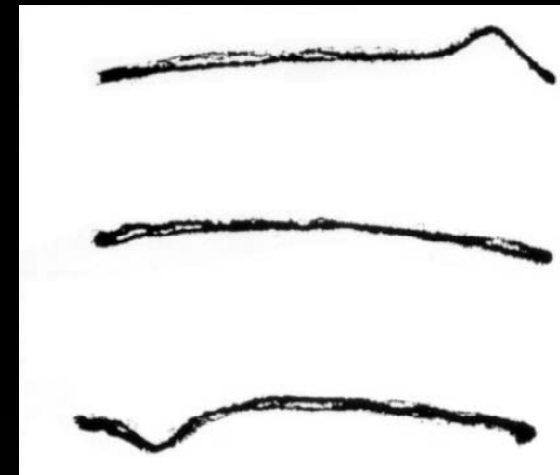
¹ J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **56**, 738 (1939).



Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid

E. M. PURCELL, H. C. TORREY, AND R. V. POUND*
Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts
December 24, 1945

IN the well-known magnetic resonance method for the determination of nuclear magnetic moments by molecular beams,¹ transitions are induced between energy levels which correspond to different orientations of the nuclear spin in a strong, constant, applied magnetic field. We have observed the absorption of radiofrequency energy, due to such transitions, in a *solid* material (paraffin) containing protons. In this case there are two levels, the



L'IRM



La RMN pour la chimie



14 Tesla

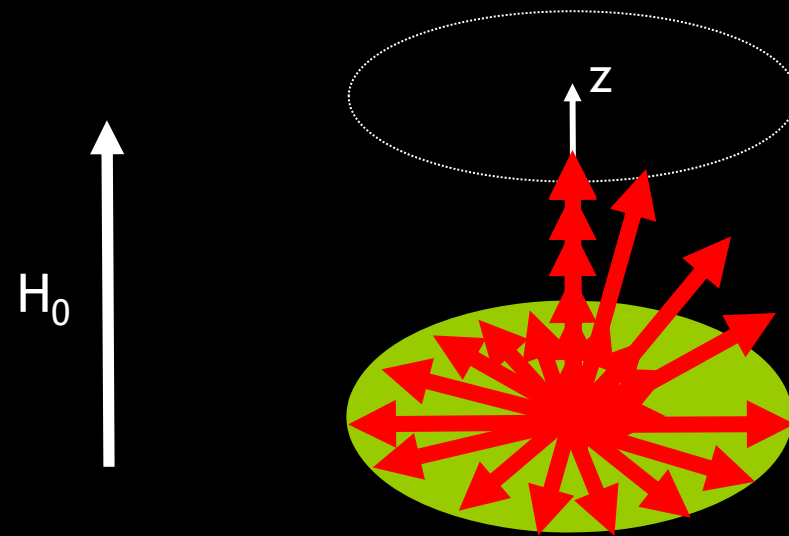


23 Tesla

The image features a black background with a central white text element. The text is surrounded by a complex, abstract pattern of overlapping, curved lines in various colors, including red, blue, yellow, and purple. These lines form a roughly oval shape that frames the text. The lines are thin and have a slightly irregular, hand-drawn appearance.

Principes de base

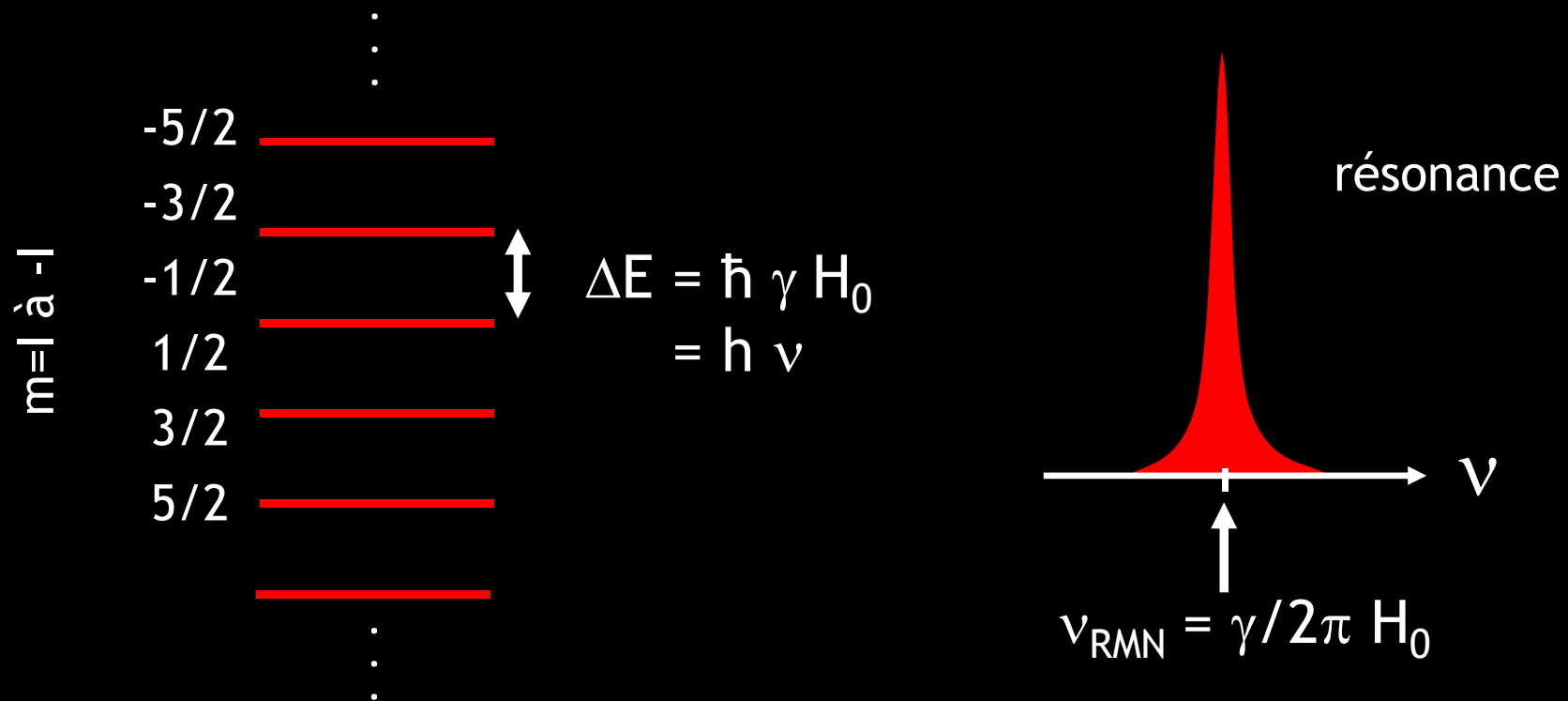
en RMN, on manipule le spin nucléaire (quand il y en a un)



Le principe de base de la RMN

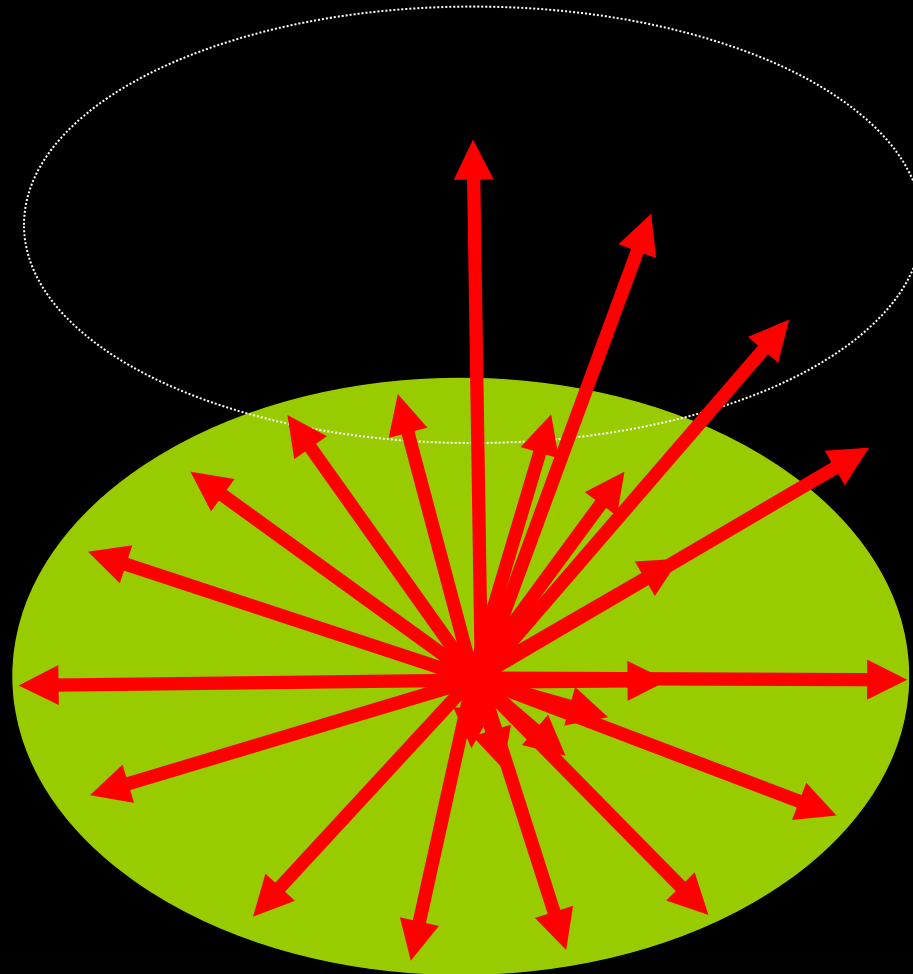
Faire résonner un spin nucléaire I
dans un champ magnétique H_0

Effet Zeeman $H_{hf} = -\vec{M}_{noyau} \cdot \vec{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 I_z$

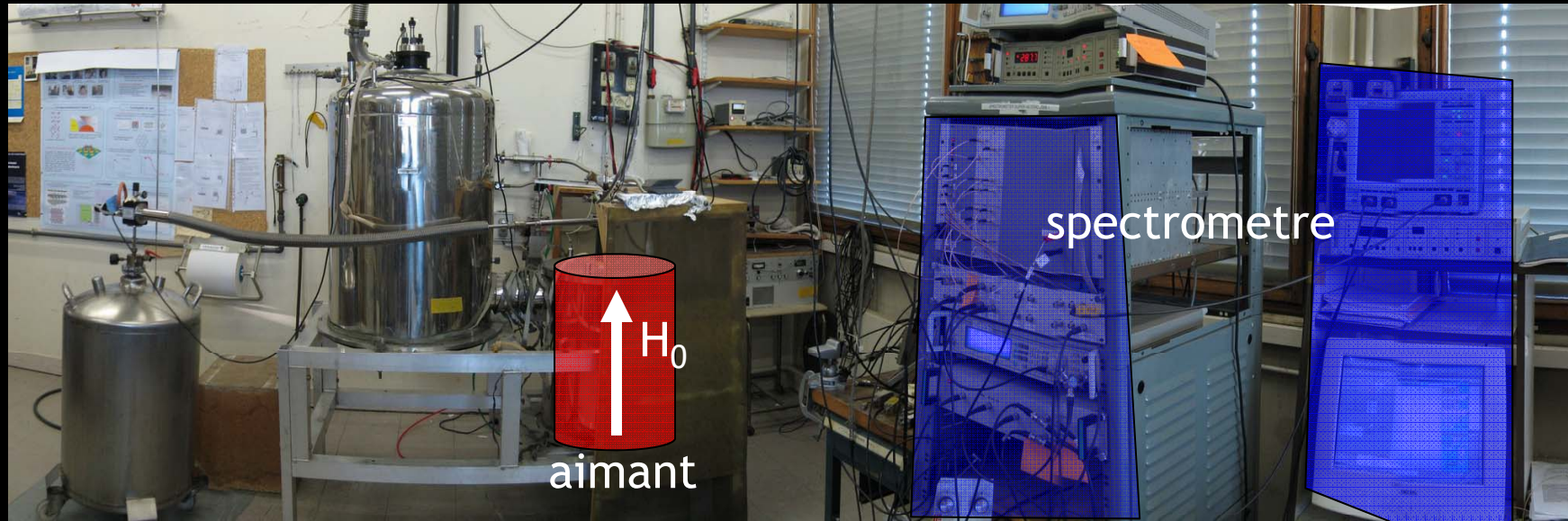


Comment mesure-t-on la RMN ?

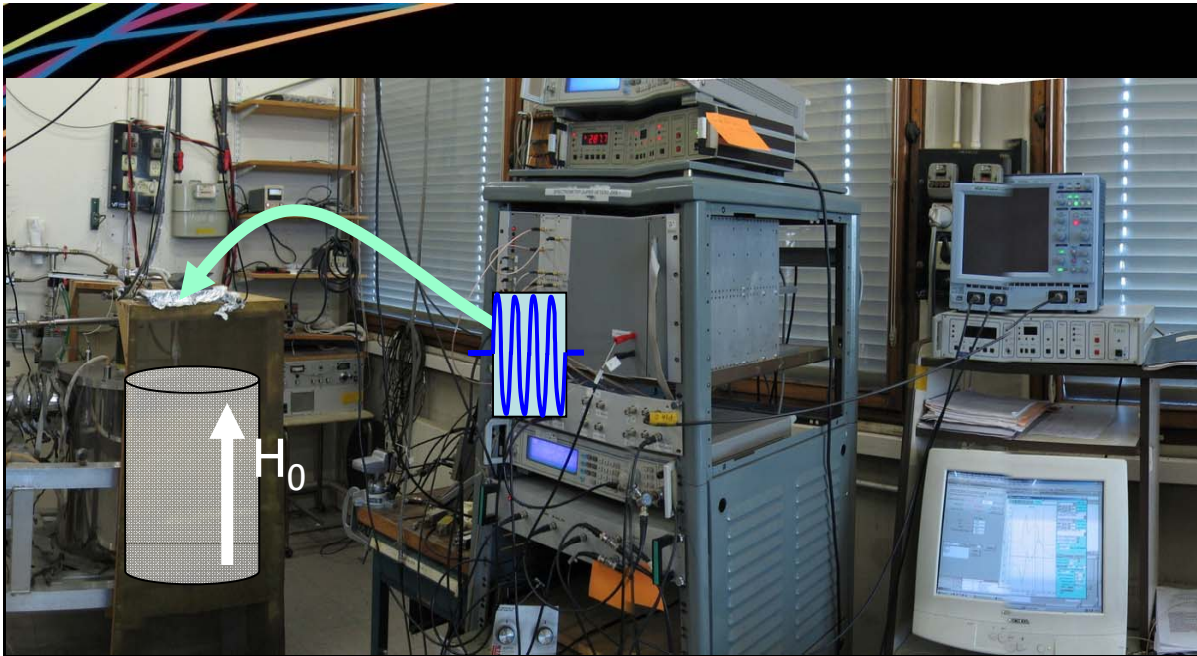
H_0



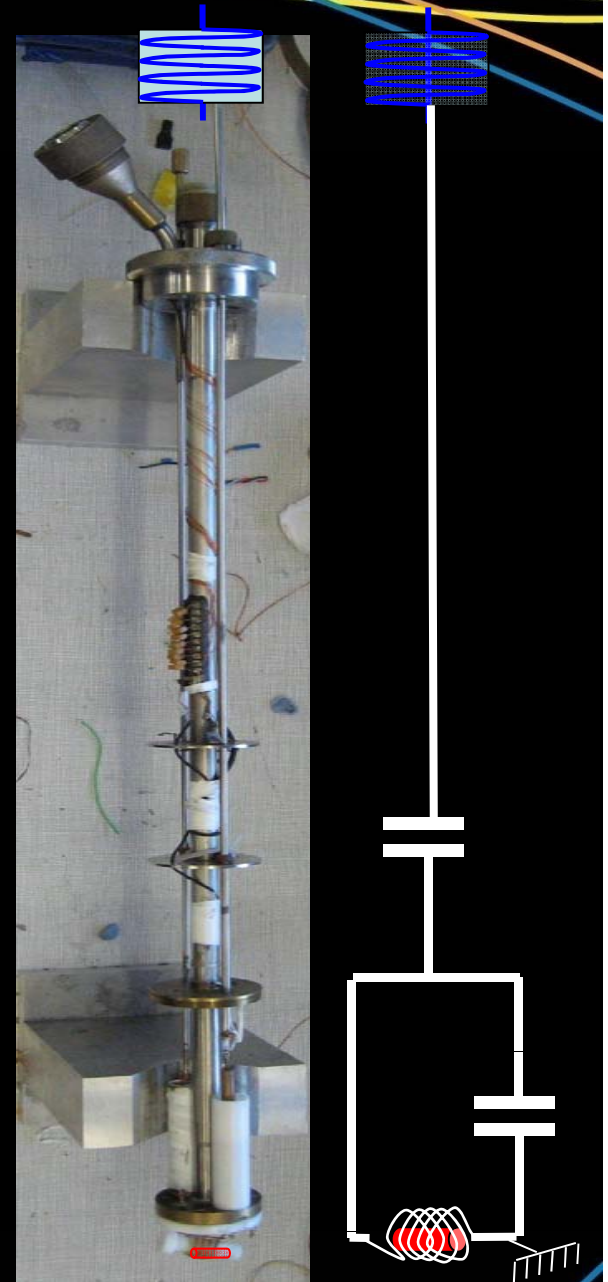
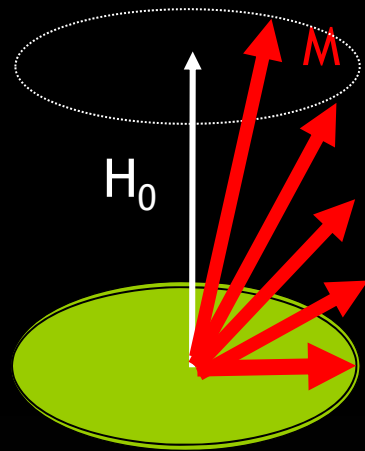
Un labo RMN

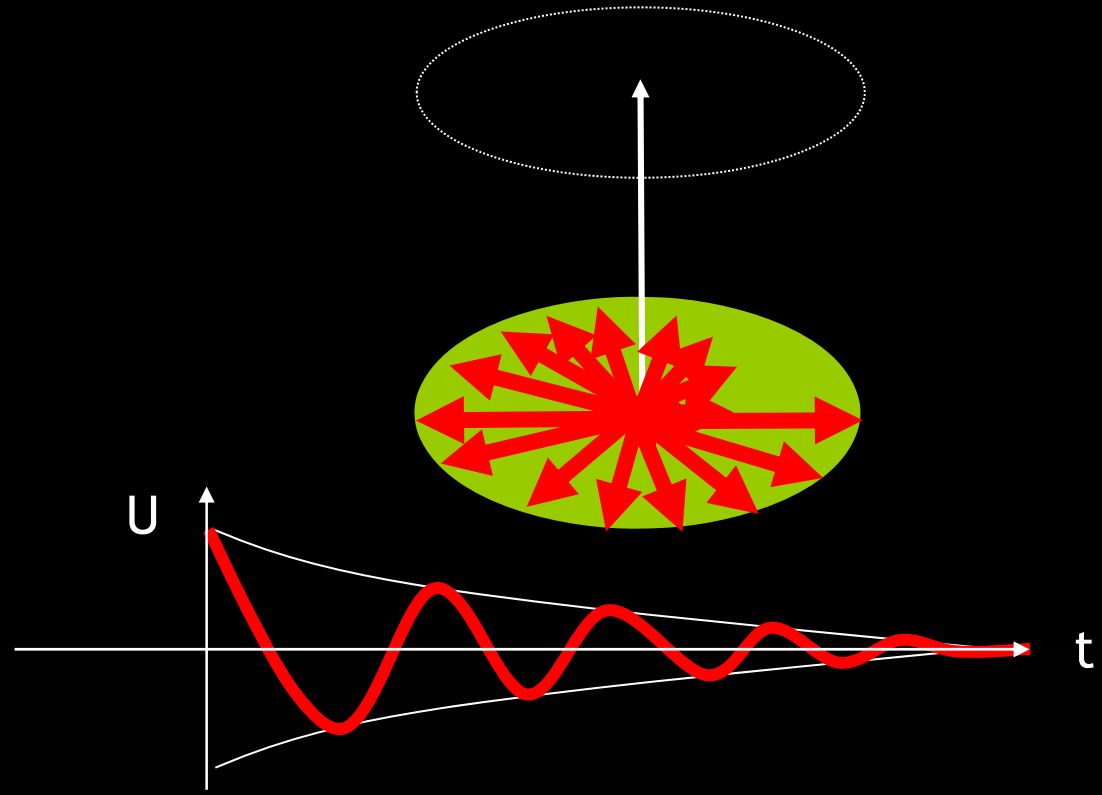


- Champ magnétique : très homogène (10^{-5} à 10^{-8}), et si possible élevé (typique : 7 à 20 Tesla)
- spectromètre :
- dans les radiofréquences (typique : 10 à 500 MHz)

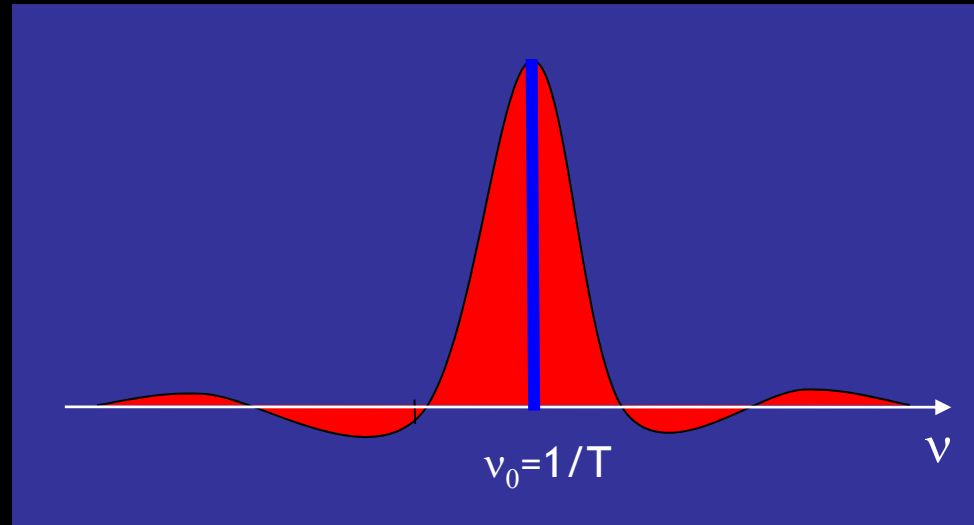
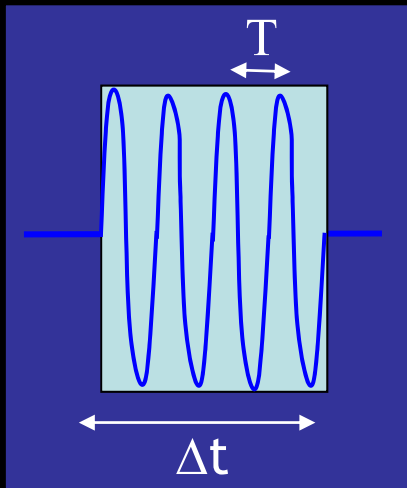
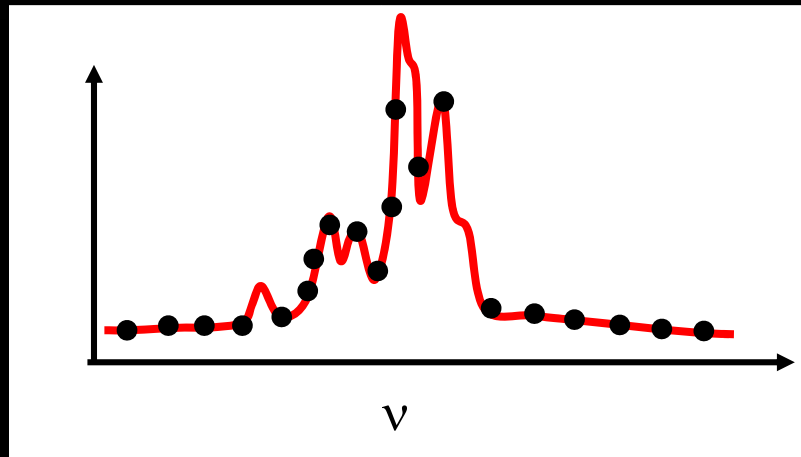


Impulsion radiofréquence de qq μsec et kW





L'interêt des impulsions

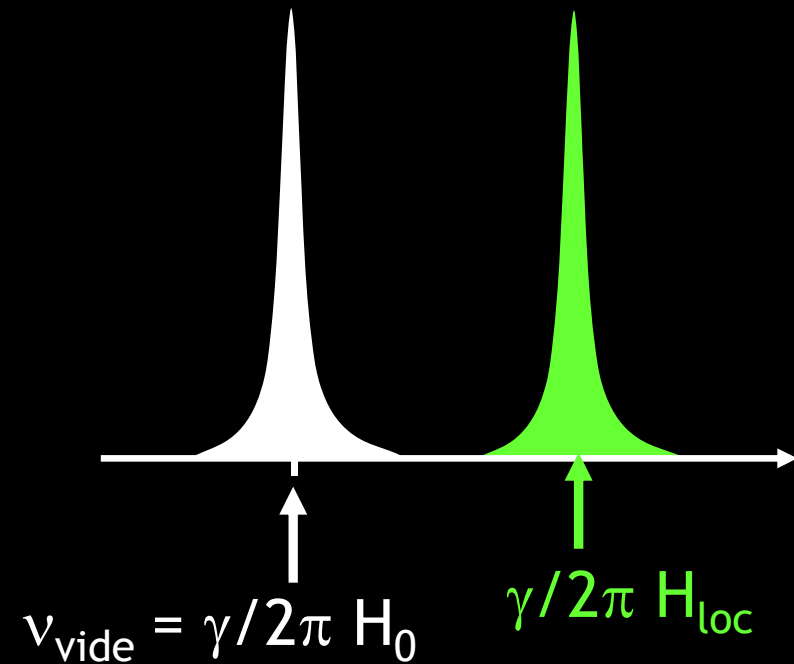


une impulsion permet d'irradier plusieurs fréquences à la fois.
La transformée de Fourier donne la réponse à ces fréquences.

A quoi sert la RMN ?

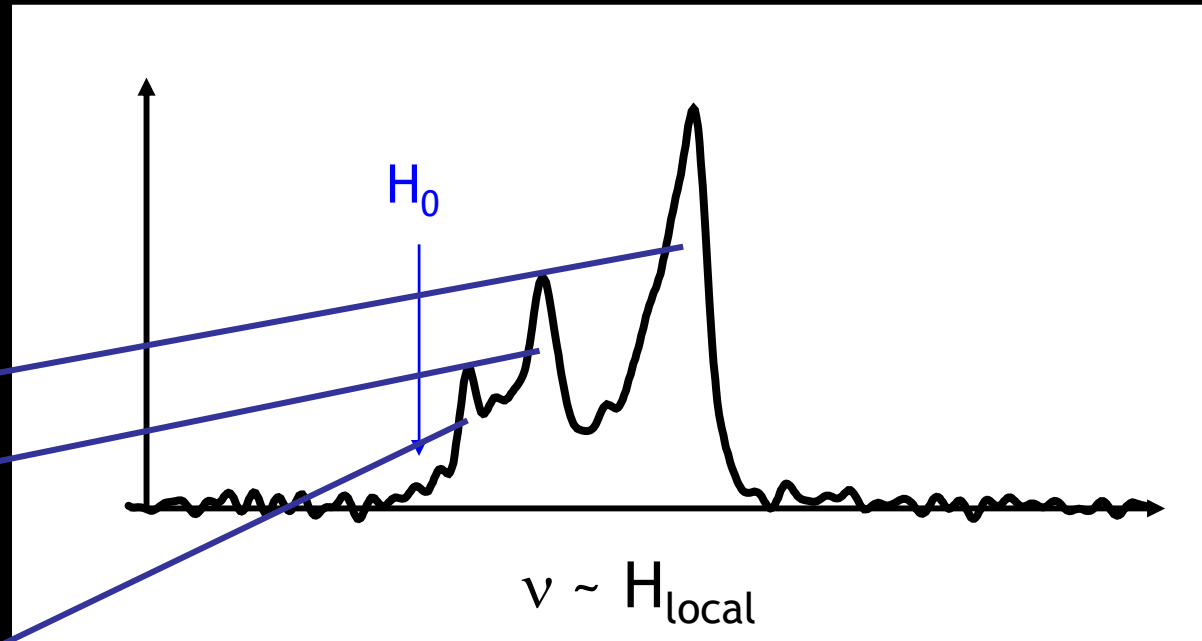
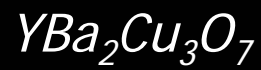
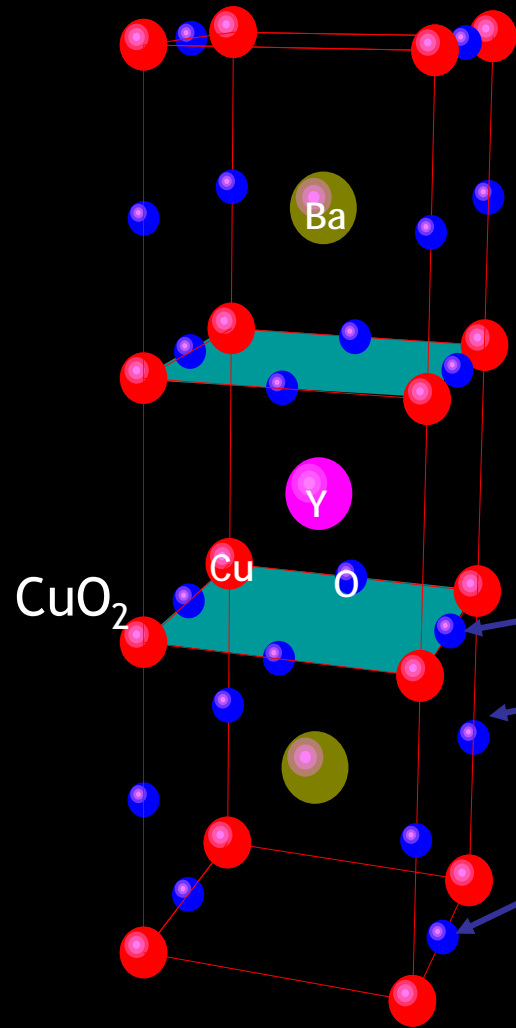
Dans le vide : $\nu = \gamma/2\pi H_0$

Dans la matière : $\nu = \gamma/2\pi H_{\text{local}}$



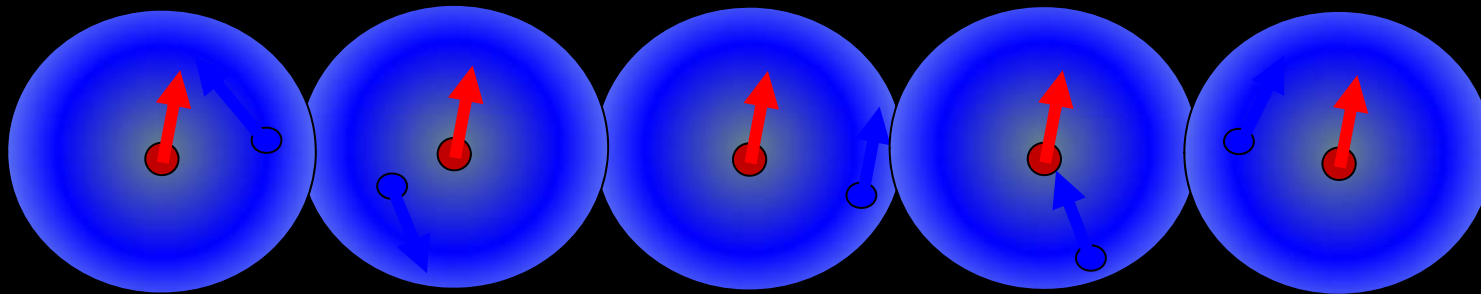
La différence entre H_{local} et H_0 renseigne sur l'environnement immédiat du noyau.

Un exemple : RMN de l'oxygène dans un cuprate



La force de la RMN dans les solides

Le couplage entre le spin nucléaire I et son environnement est faible et à très courte portée



Couplage faible donc effet petit mais détectable :
intérêt par rapport à la RPE (la résonance paramagnétique de l'électron)
souvent non mesurable car effets de relaxation et champ local trop forts.

Couplage à très courte portée donc information locale.
Seul l'environnement immédiat du noyau (son atome) va l'affecter. Et la RMN donne un histogramme de ces environnements, pas une moyenne.

Et en plus, on peut distinguer les types de noyau via γ

Que peut-on mesurer ?

mesurer l'électron :

- Les orbitales
- La susceptibilité des électrons en différents points
- Les inhomogénéités

mesurer la dynamique de l'électron:

- les corrélations
- les symétries et gaps dans un supra
- les transitions magnétiques

mesurer les champs locaux :

- ordres magnétiques
- ordres de charge
- vortex
- liquides de spin



Les électrons vus par la RMN

1. statique

Le Hamiltonien pour électrons et noyaux dans un champ H_0

$$\pi = \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} A_0 \quad .$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0 + V_{\text{cryst}}$$

electron kinetic energy

electron potential energy in the field of the nucleus and of other electrons

electron potential energy due to charges outside the atom

$$+ \frac{e\hbar}{2m^2c^2} S \cdot \left[E \times \left(p + \frac{e}{c} A_0 \right) \right] + \gamma_e \hbar H_0 \cdot S$$

electron spin-orbit coupling

electron spin Zeeman energy

$$+ \frac{e}{2mc} (p \cdot A_0 + A_0 \cdot p) + \frac{e^2}{2mc^2} A_0^2$$

coupling of electron orbital motion to H_0

$$+ \frac{e}{2mc} (\pi \cdot A_n + A_n \cdot \pi) + \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(I \cdot r)(S \cdot r)}{r^2} - I \cdot S \right]$$

coupling of nuclear moment to electron orbital motion

coupling of nuclear moment with electron spin moment for non s -states

$$+ \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 I \cdot S \delta(r) + \mathcal{H}_Q - \gamma_n \hbar H_0 \cdot I .$$

coupling of nuclear moment with electron spin moment for s -states

coupling of nuclear quadrupole moment to field gradient due to electron and external charges

nuclear Zeeman energy

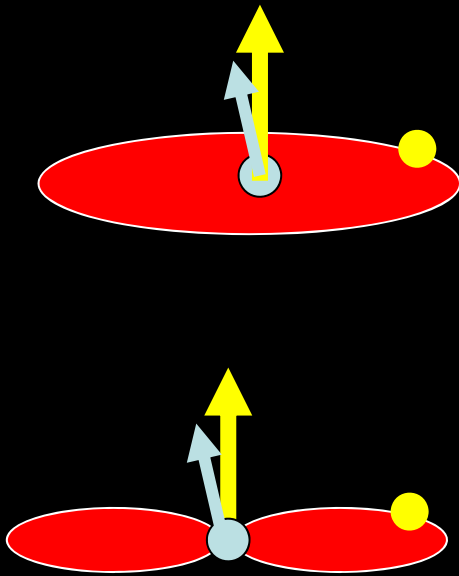
Interaction noyau-électrons

$$H_{hf} = -\hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{\vec{I} \cdot \vec{l}}{r^3} + \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{s}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] - \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r})$$

H_0

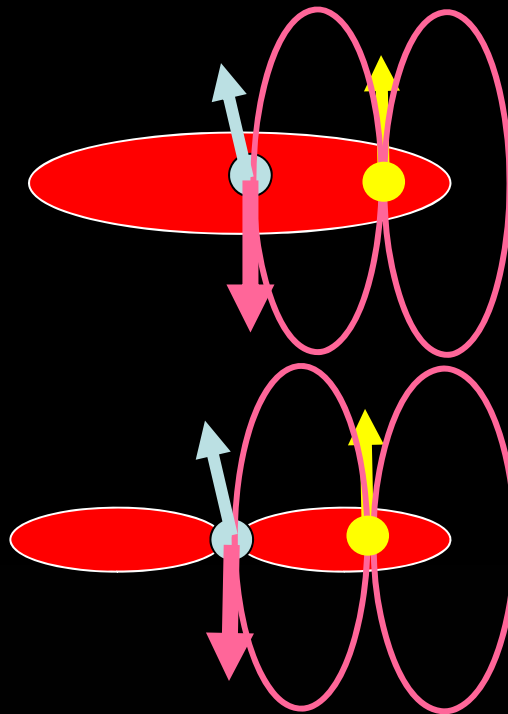
Effet orbital

faible - anisotrope



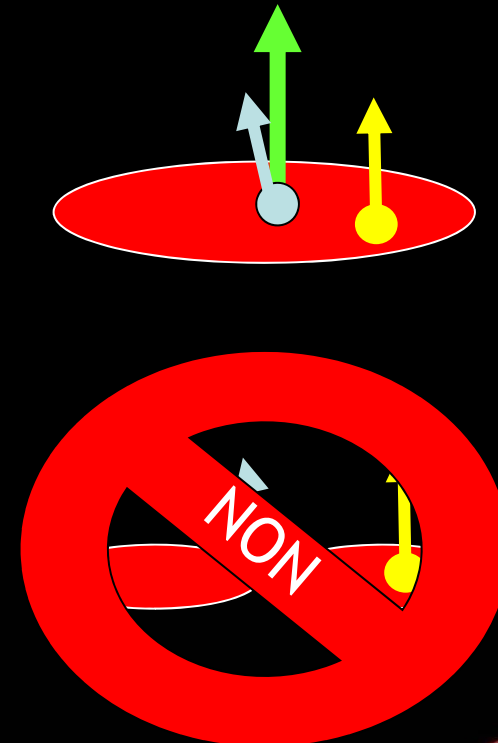
Effet dipolaire
d'un spin s non apparié

faible - anisotrope



Effet de contact d'un spin s
non apparié sur une orbitale s

Très fort - isotrope



Interaction noyau-électrons

$$H_{hf} = -\hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{\vec{I} \cdot \vec{l}}{r^3} + \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{s}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] - \hbar^2 \gamma_e \gamma_n \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r})$$

Effet orbital

Effet dipolaire
d'un spin s non apparié

Effet de contact d'un spin s
non apparié sur une orbitale s

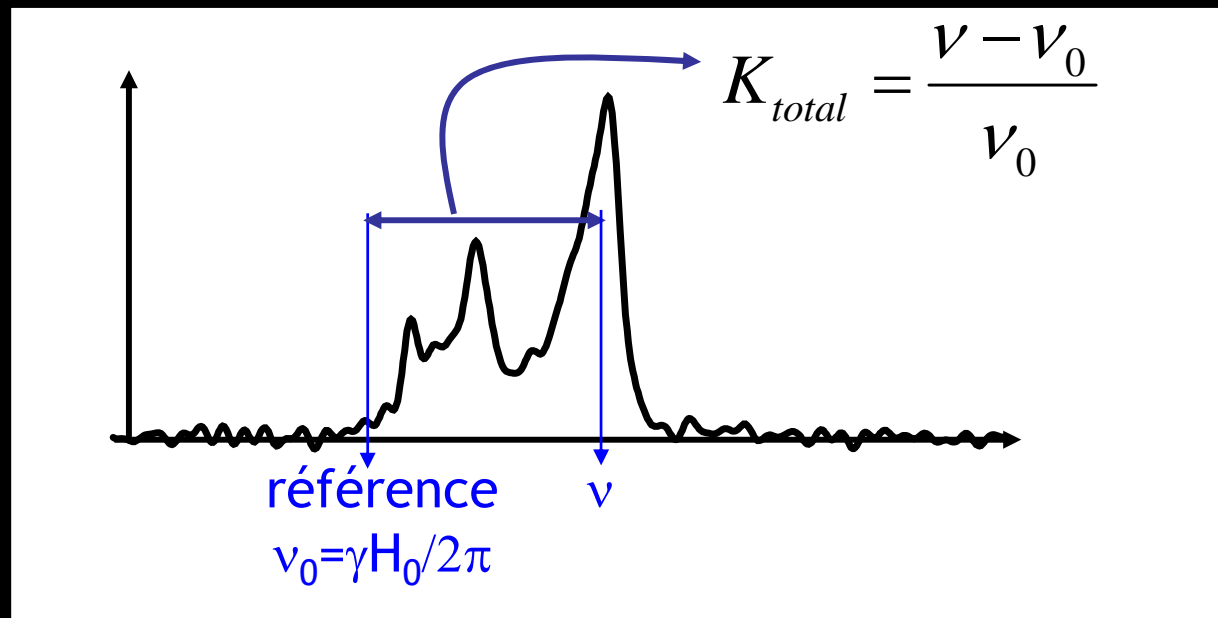
$$\nu^i = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 + \frac{\gamma}{2\pi} H_{hf}^{orb} + \frac{\gamma}{2\pi} H_{hf}^{dip} + \frac{\gamma}{2\pi} H_{hf}^{contact}$$

$$\nu^{i=x,y,z} = \frac{\gamma}{2\pi} (1 + K_{orb}^i + K_{dip}^i + K_{contact} + K_{polarisation\ de\ coeur})$$

facteur gyromagnétique qui
dépend du noyau

shift orbital
ou chimique

shift de spin



$$\nu^{i=x,y,z} = \frac{\gamma}{2\pi} (1 + K_{orb}^i + K_{dip}^i + K_{contact} + K_{polarisation\ de\ coeur})$$

facteur gyromagnétique qui dépend du noyau

shift orbital ou chimique

shift de spin

Shift orbital

$$H = -\hbar^2 \gamma_e - \gamma_{\text{noyau}} \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{L}}{r^3}$$

Dû au moment orbital

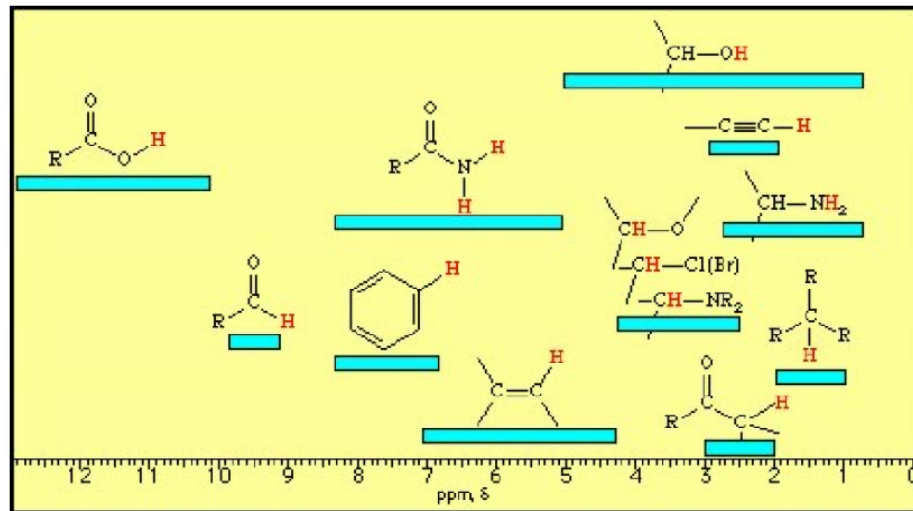
- des électrons des couches pleines
- des électrons de valence non appariés

En général :

- indépendant de la température
- tenseur qui dépend de l'orientation
- donne des informations sur la nature des orbitales
- proportionnel à la susceptibilité orbitale

Shift orbital

utilisation en chimie pour caractériser les orbitales



Shift orbital

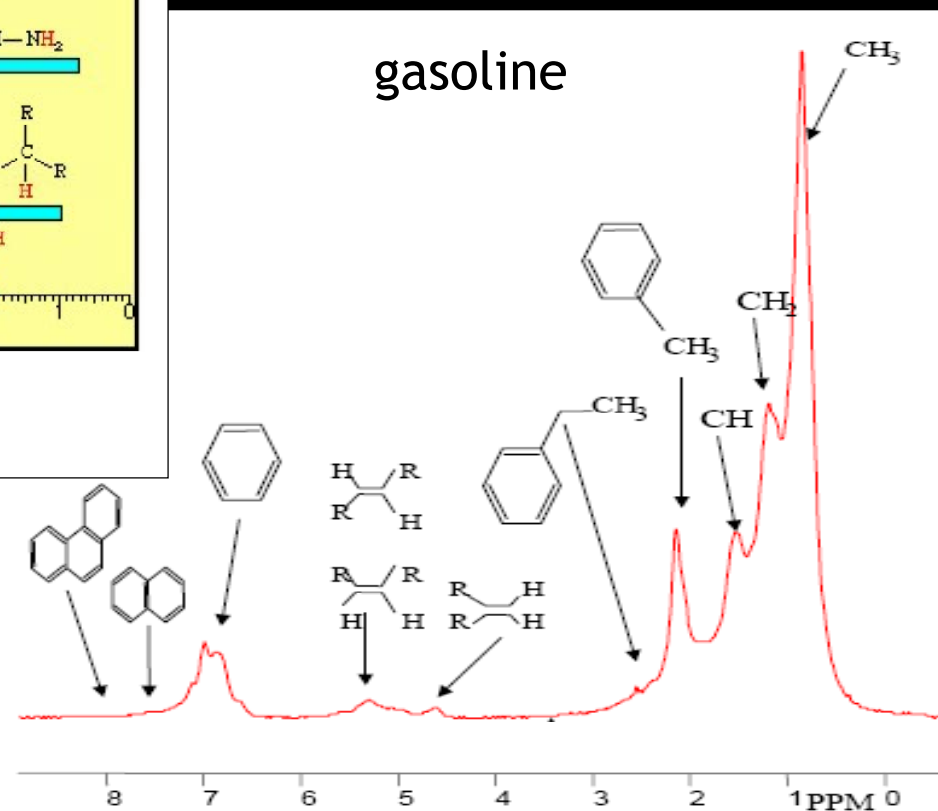
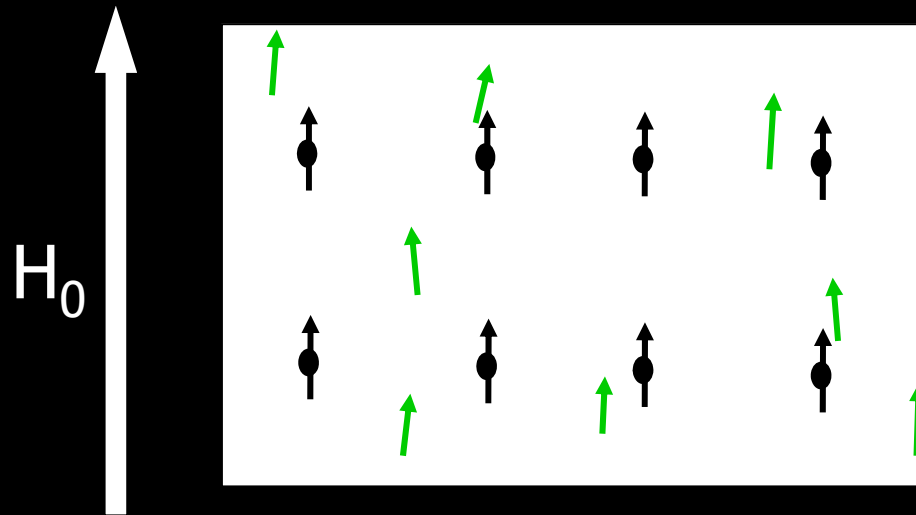


Figure 3: H-Types Observed in a Gasoline 1H NMR Spectrum

Shift de spin



Le champ H_0 aimante le spin s des électrons proportionnellement à leur susceptibilité de spin χ

Cette aimantation crée un champ local sur le noyau prop à χH_0 :

$$H_{loc} = H_0 + a\chi H_0$$

Le Shift de spin mesure la susceptibilité uniforme des électrons près du noyau

$$K_{spin} = A_{hf} \frac{1}{\hbar^2 \gamma_n \gamma_e} \chi_{electron}$$

Couplage hyperfin entre
électron et noyau

Shift de spin

Pourquoi mesurer K_{spin} et pas directement χ_{spin} des électrons par mesure d'aimantation standard (SQUID) ?

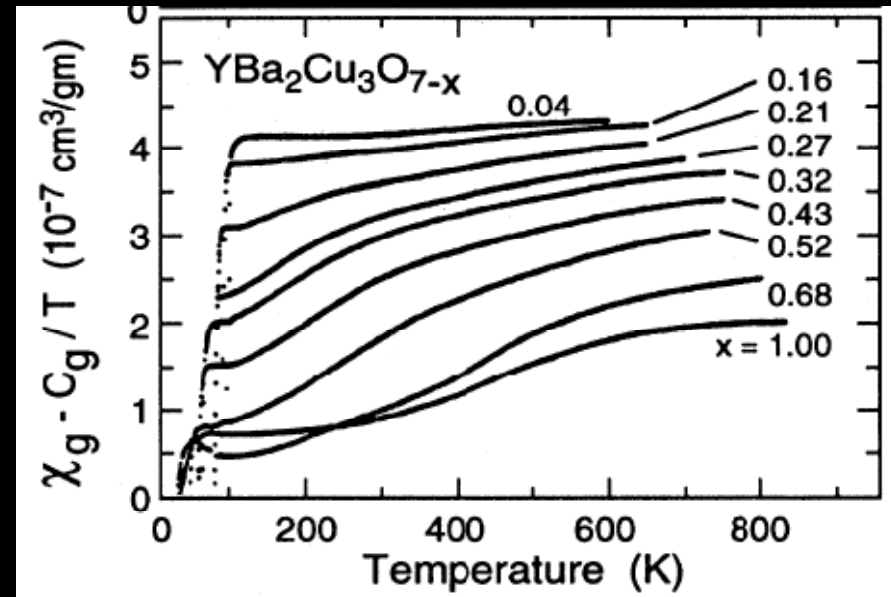
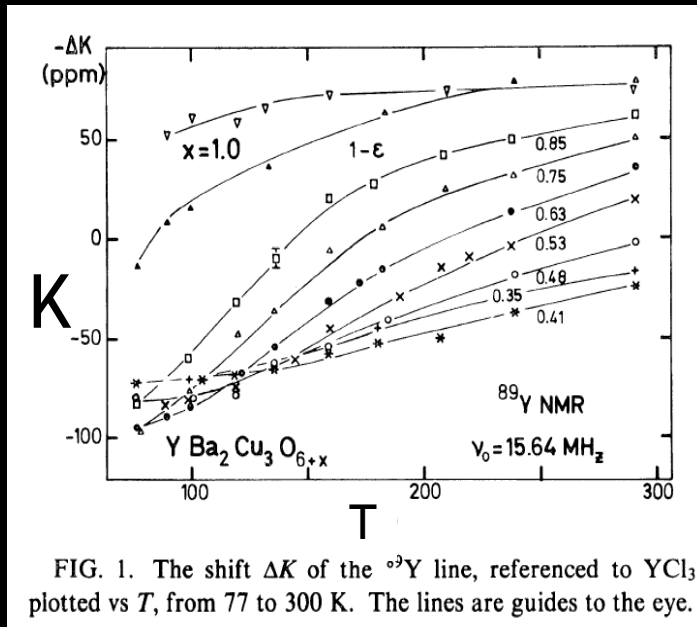
- intrinsèque, non affecté par les impuretés
- permet de distinguer différents χ_{spin} à différents sites cristallographiques
- pas une somme mais un histogramme : permet de mesurer des variations locales de χ_{spin}

Prix à payer :

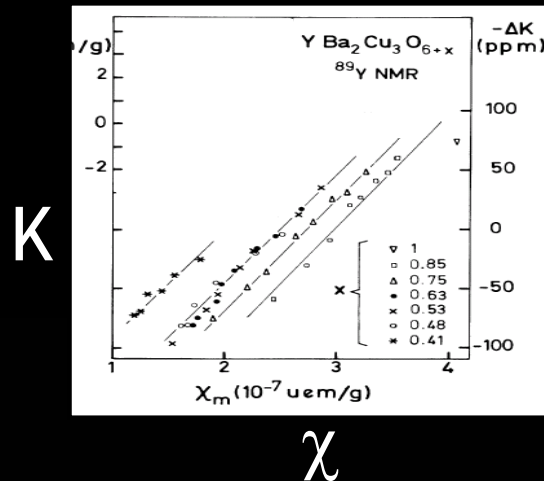
- en général, pas de valeur absolue
- pas aussi facile et rapide qu'un SQUID

K_{spin} mesure χ

Cuprate supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$



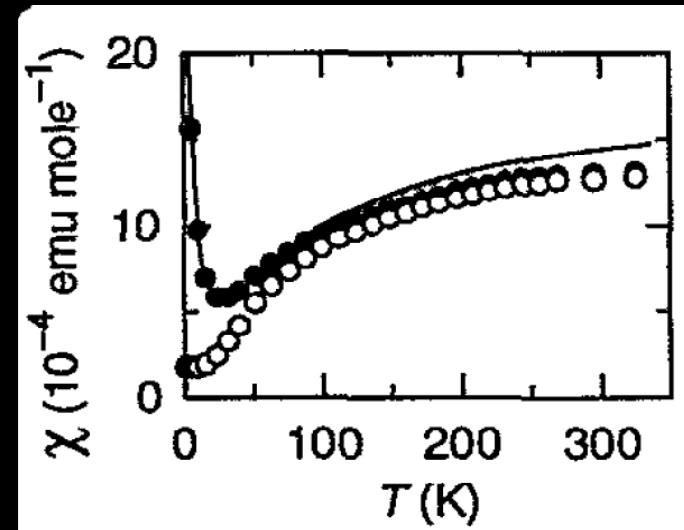
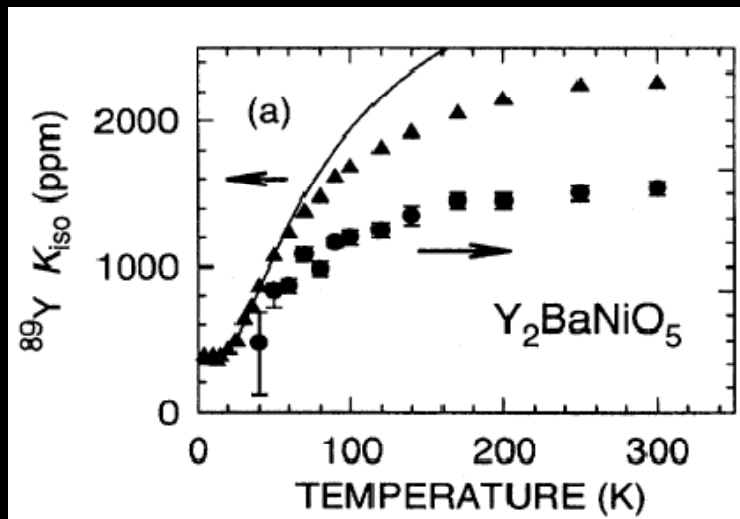
Alloul et al., PRL (1989)



χ

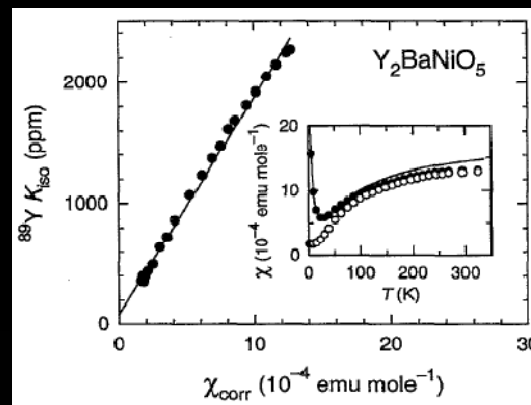
K_{spin} mesure χ

une chaîne de spin 1 YBa_2NiO_5



Shimizu et al., PRB (1995)

K



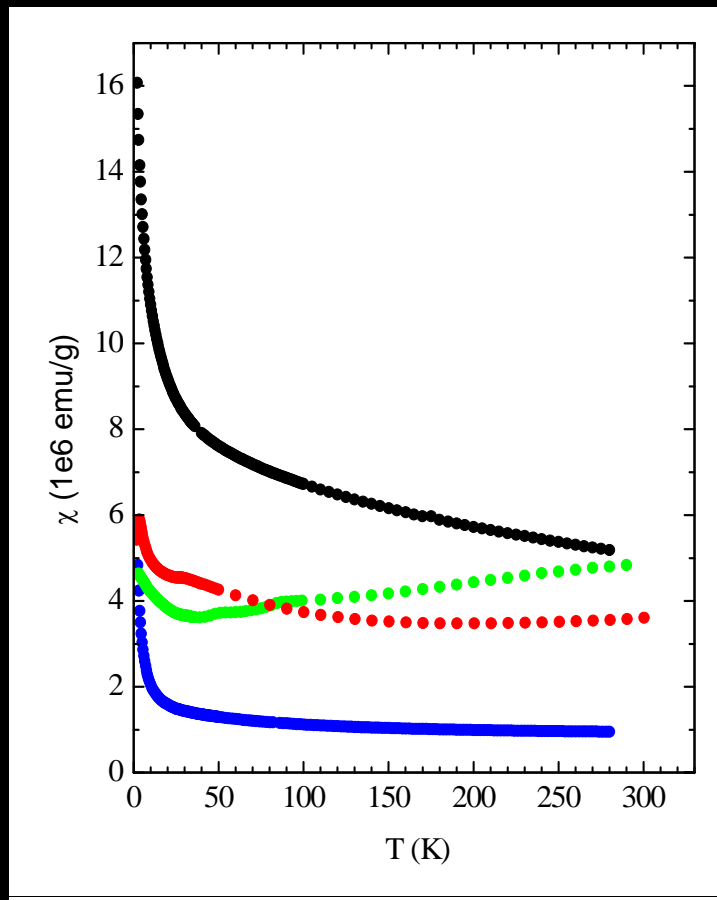
χ

K_{spin} mesure χ intrinsèque

si K_{spin} différent de χ_{macro} , c'est en général K_{spin} qu'il faut croire

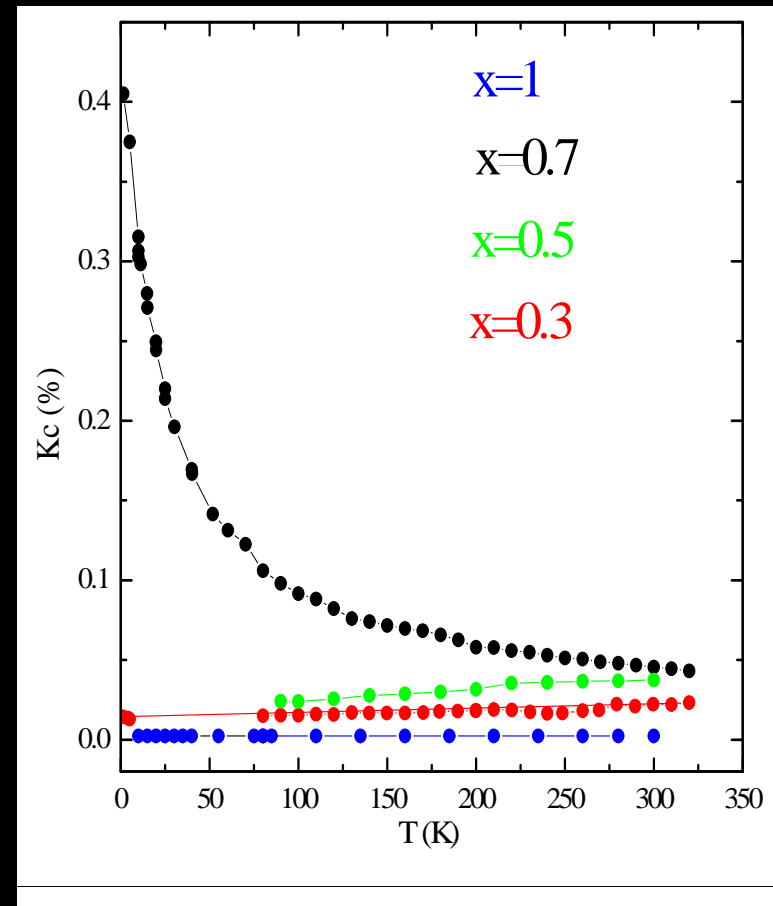
cobaltate Na_xCoO_2

χ



SQUID

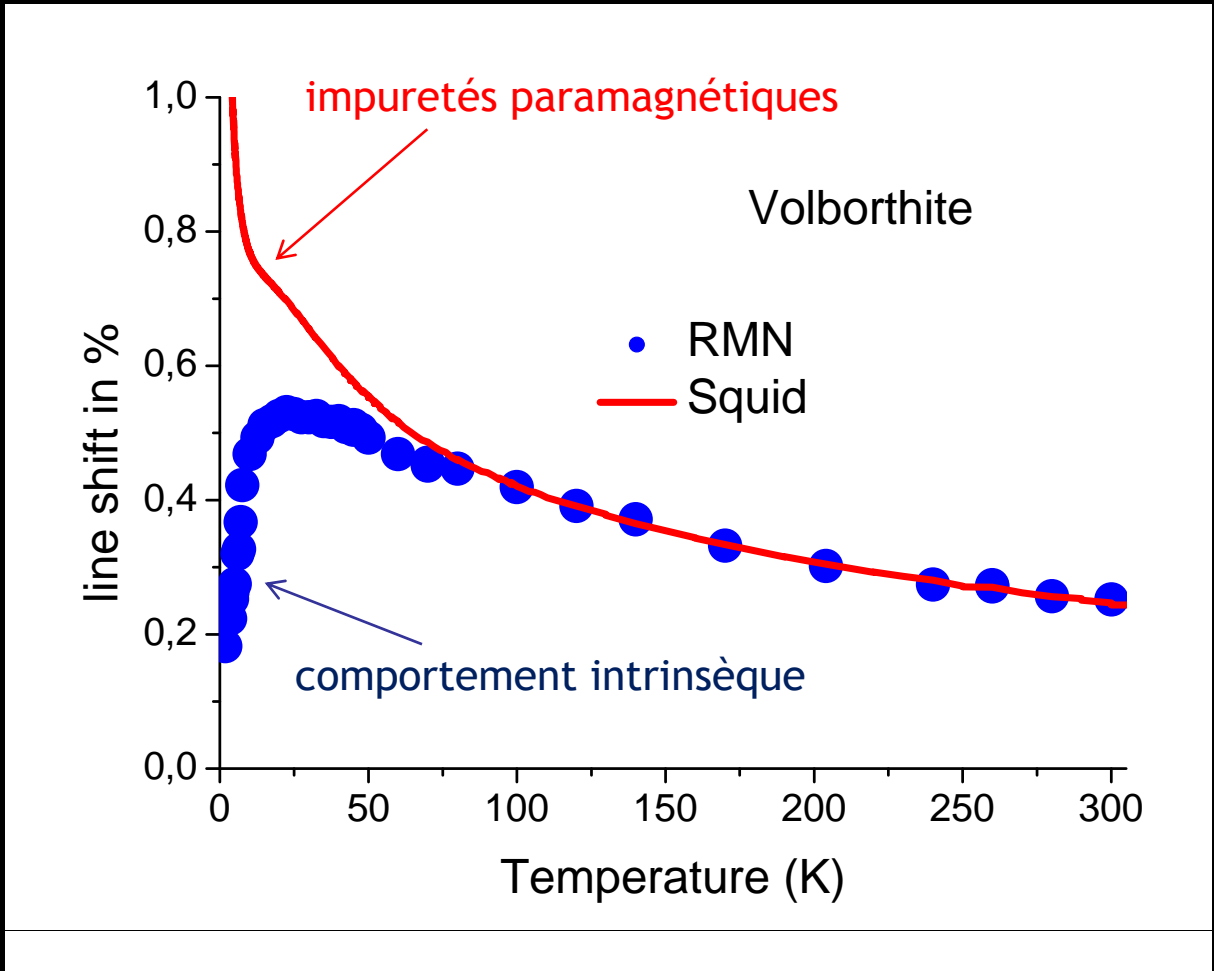
K



RMN du Na

K_{spin} mesure χ intrinsèque

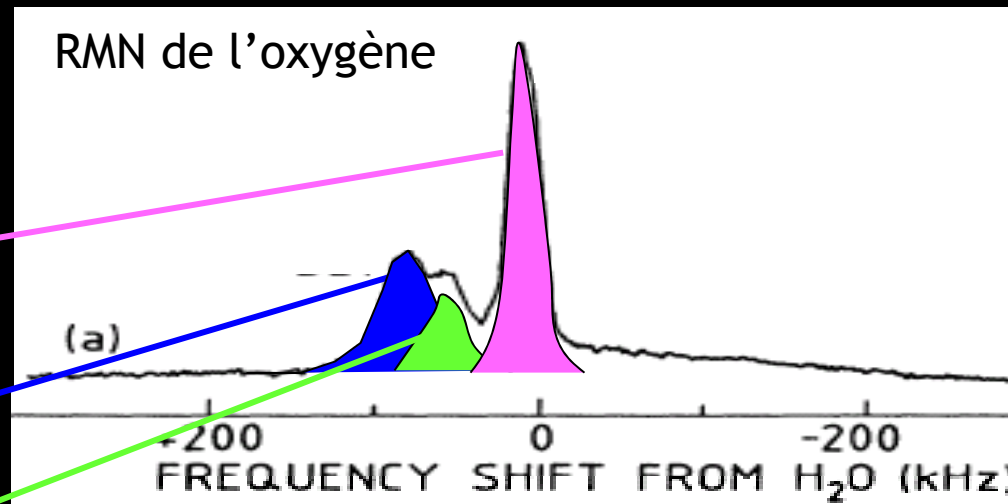
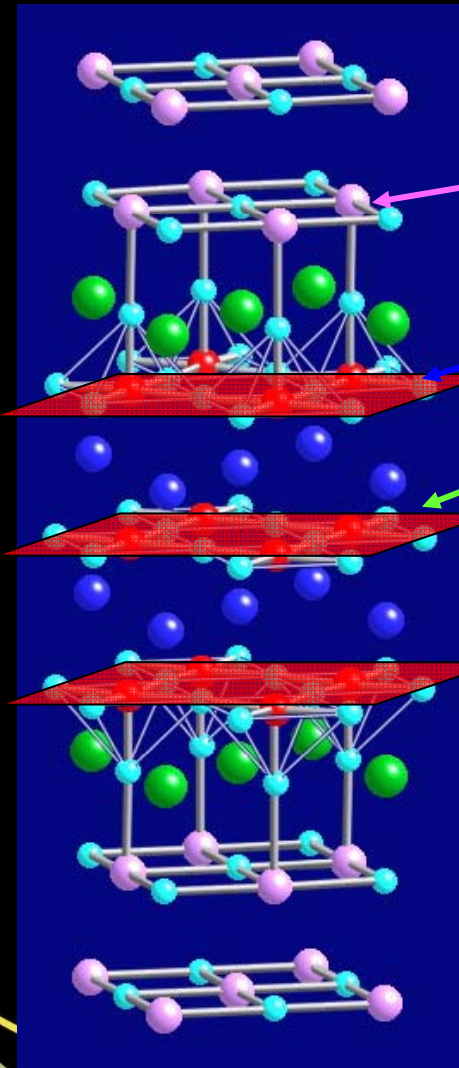
système géométriquement frustré (Volborthite)



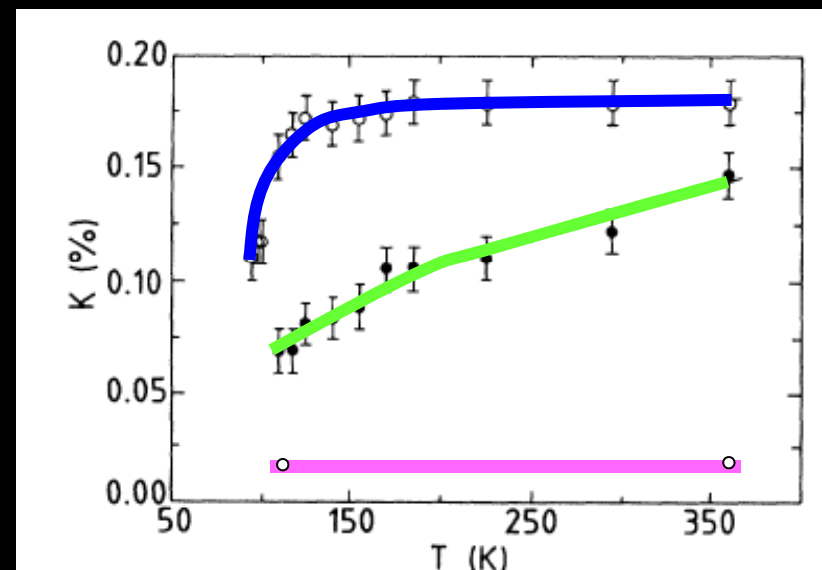
Mendels et al., PRL (2000)

K_{spin} mesure χ sur différents sites

Bi2212

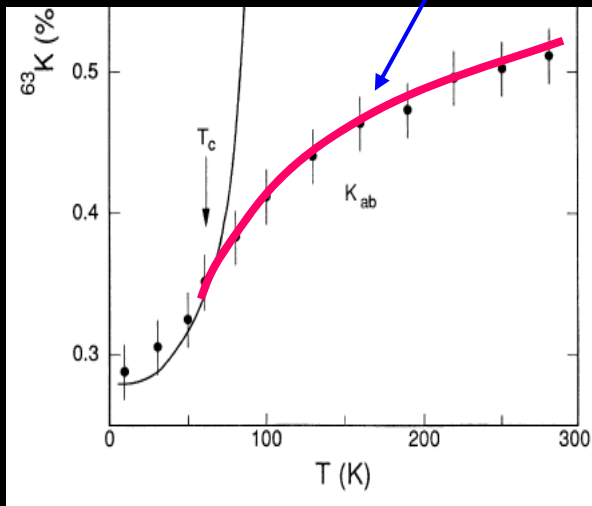
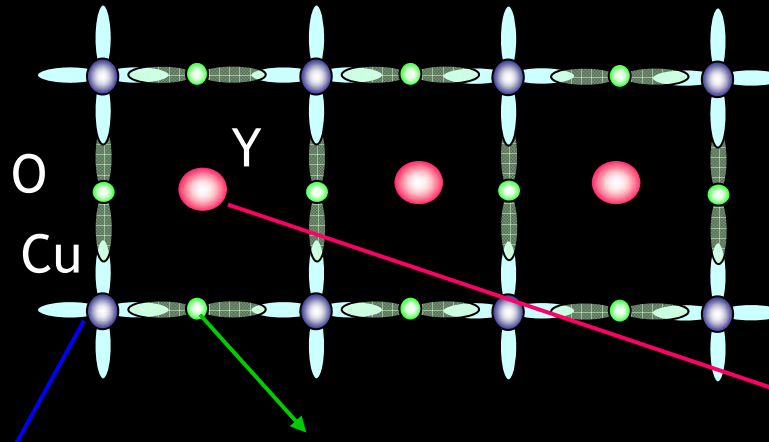


Trokiner et al., PRB (1991)

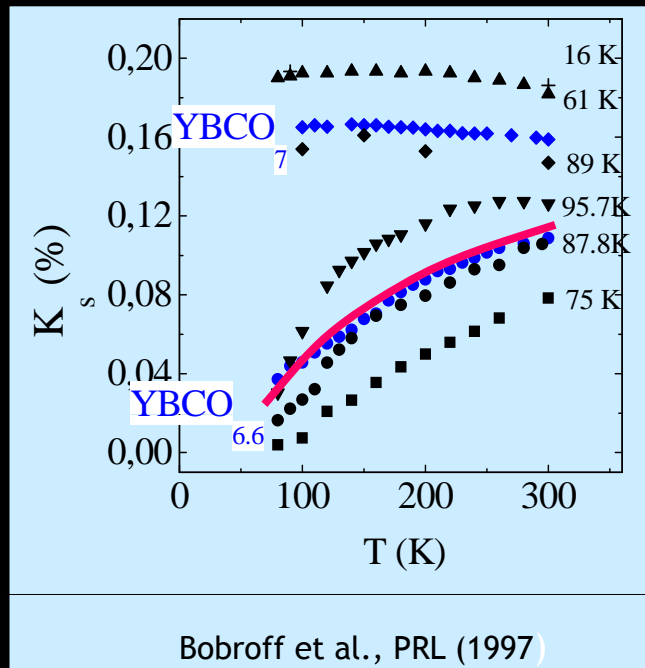


→ différentes susceptibilités donc différentes dopages selon le plan

K_{spin} mesure χ sur différents sites



Takigawa et al., PRB (1991)



Bobroff et al., PRL (1997)

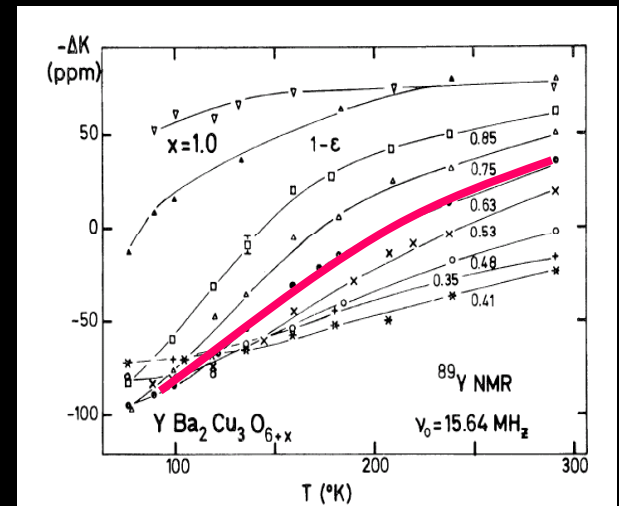


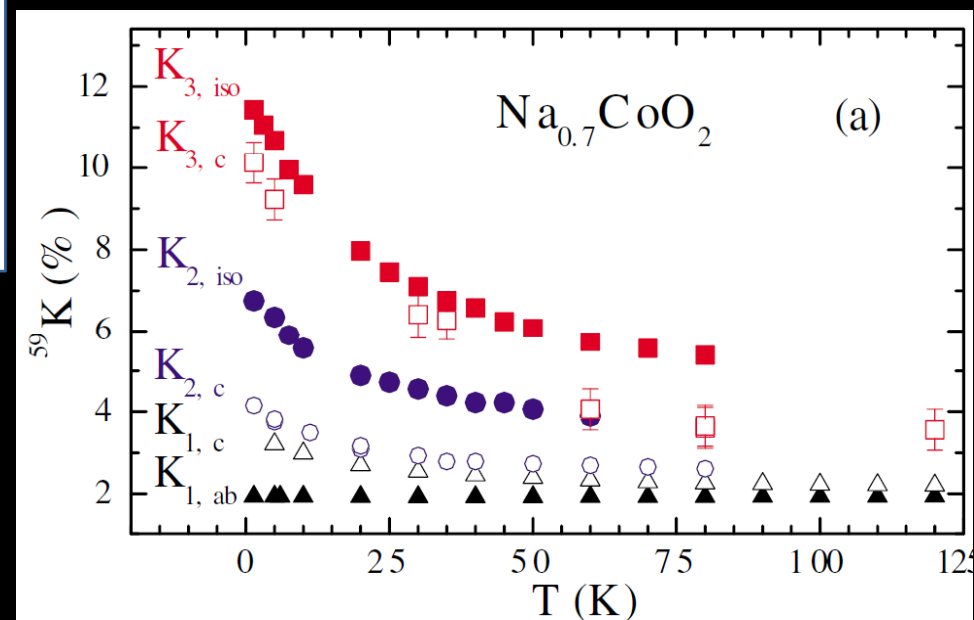
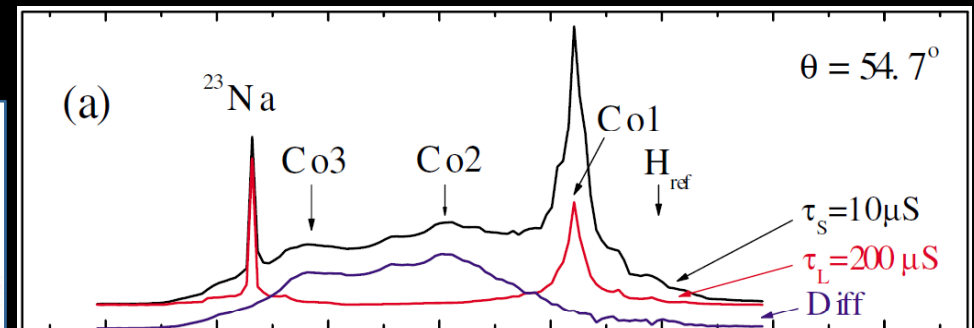
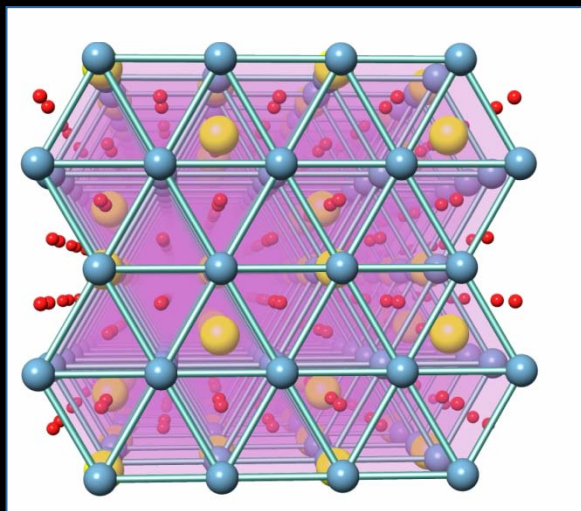
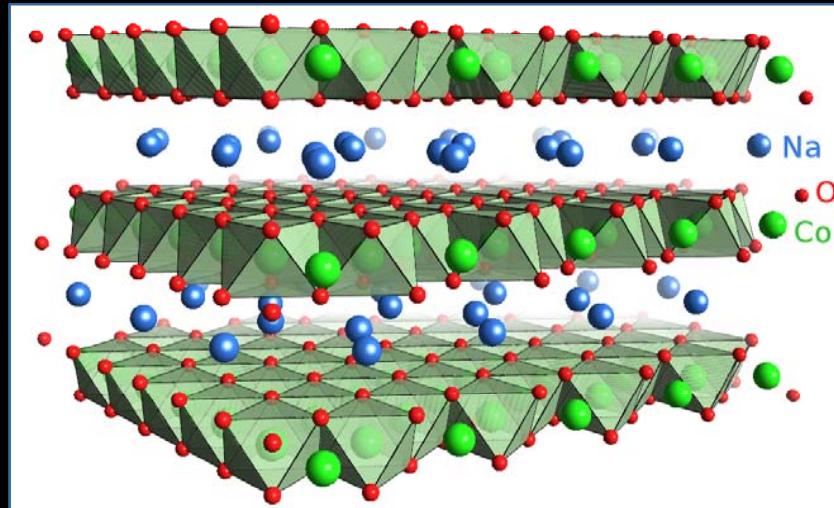
FIG. 1. The shift ΔK of the ^{89}Y line, referenced to YCl_3 plotted vs T , from 77 to 300 K. The lines are guides to the eye.

Alloul et al., PRL (1989)

→ une seule bande dans les plans CuO_2

K_{spin} mesure χ sur différents sites

cobaltates $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$



Mukhamedchine et al., PRL (2006)

3 Co différents portant des charges différentes

K_{spin} mesure χ sur différents sites

cobaltates Na_xCoO_2

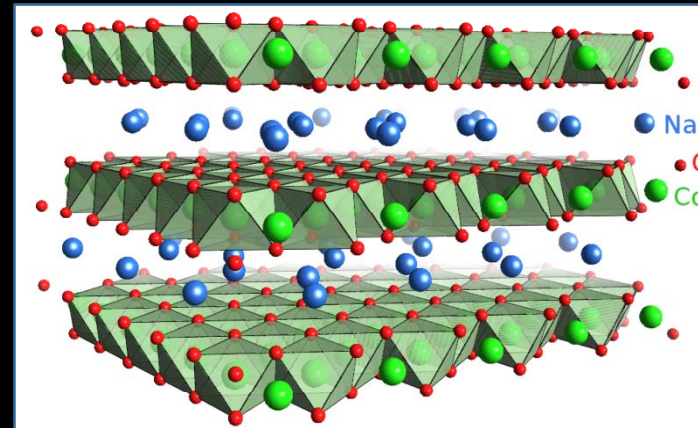


diagramme supposé

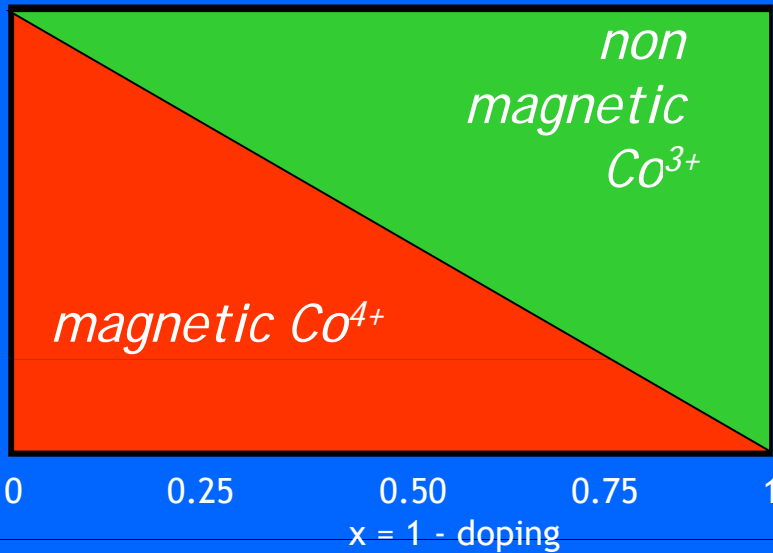
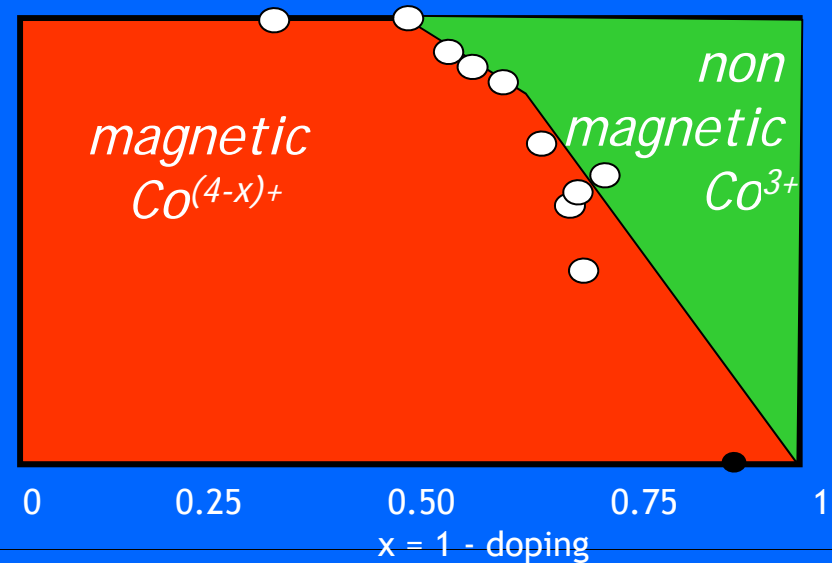
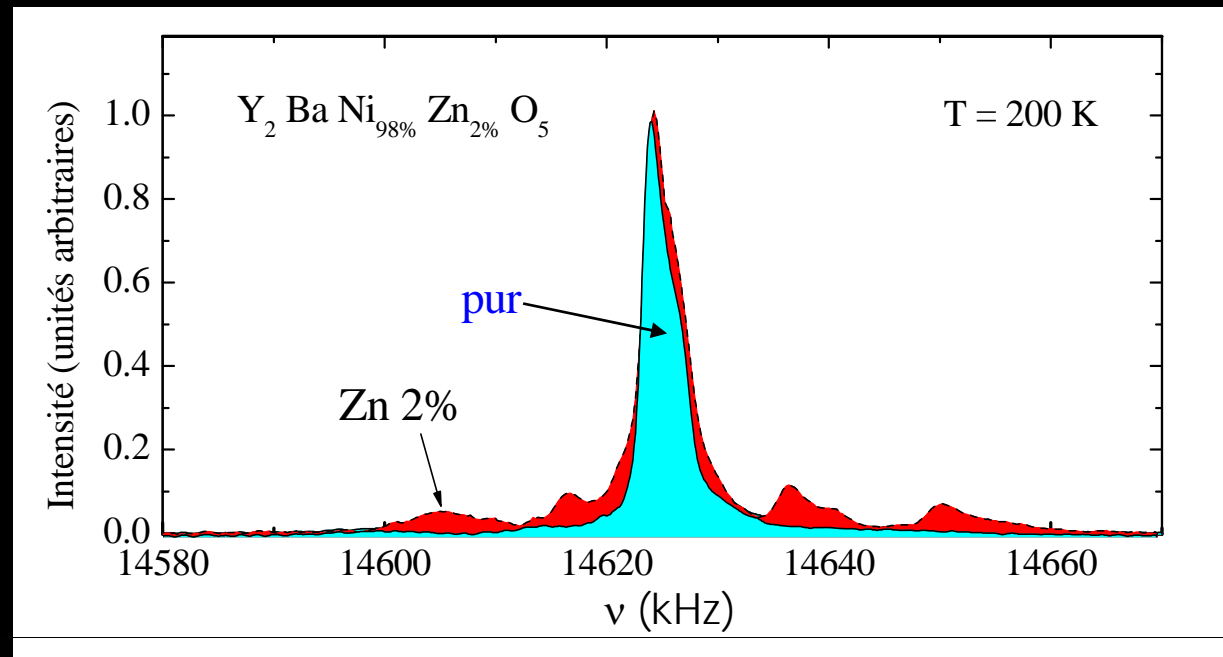
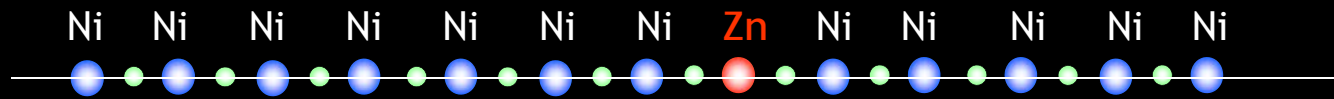


diagramme par RMN



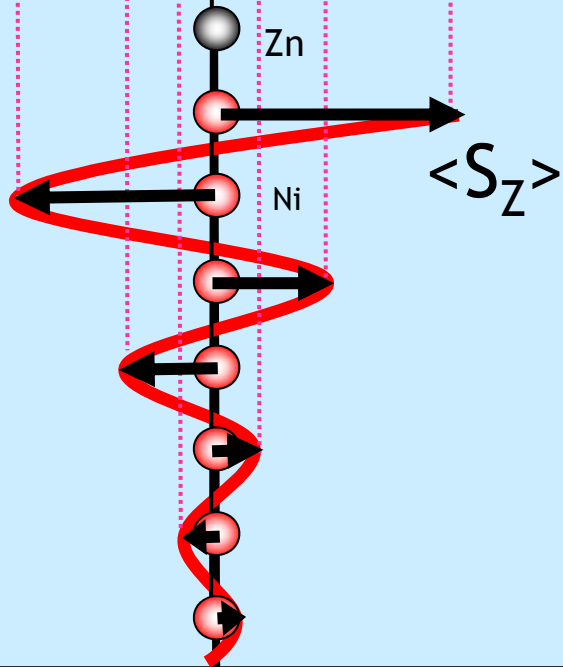
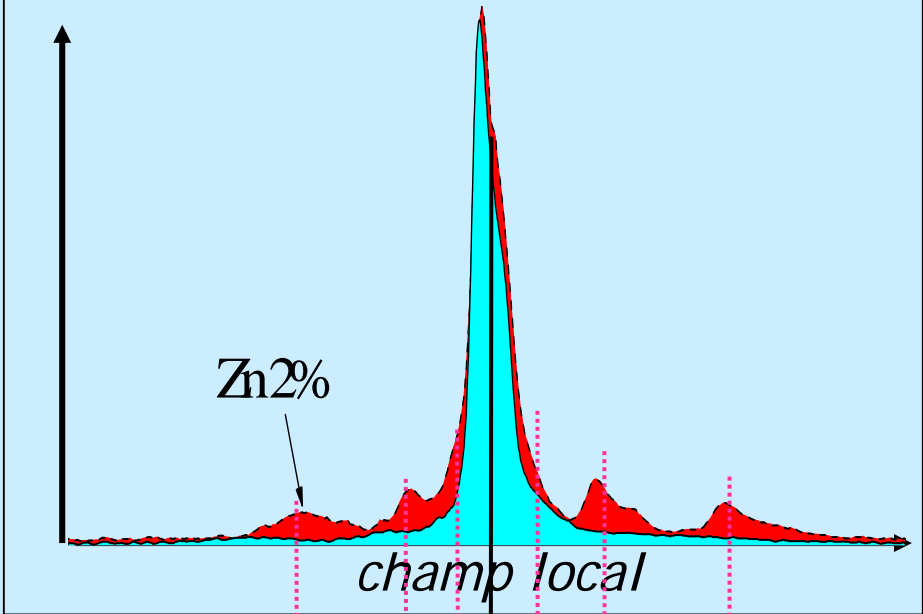
K_{spin} mesure un histogramme des χ et non une somme:
accès aux variations locales de χ

Effets d'impuretés :
chaîne YBa_2NiO_5 de spin 1 avec des impuretés Zn en site Ni



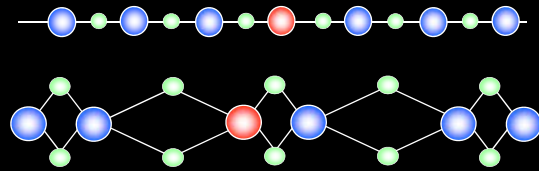
Tedoldi *et al.*, PRL 99; Das *et al.* PRB 04

Nb of nuclei

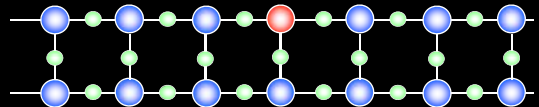


Les impuretés pour révéler les corrélations électroniques

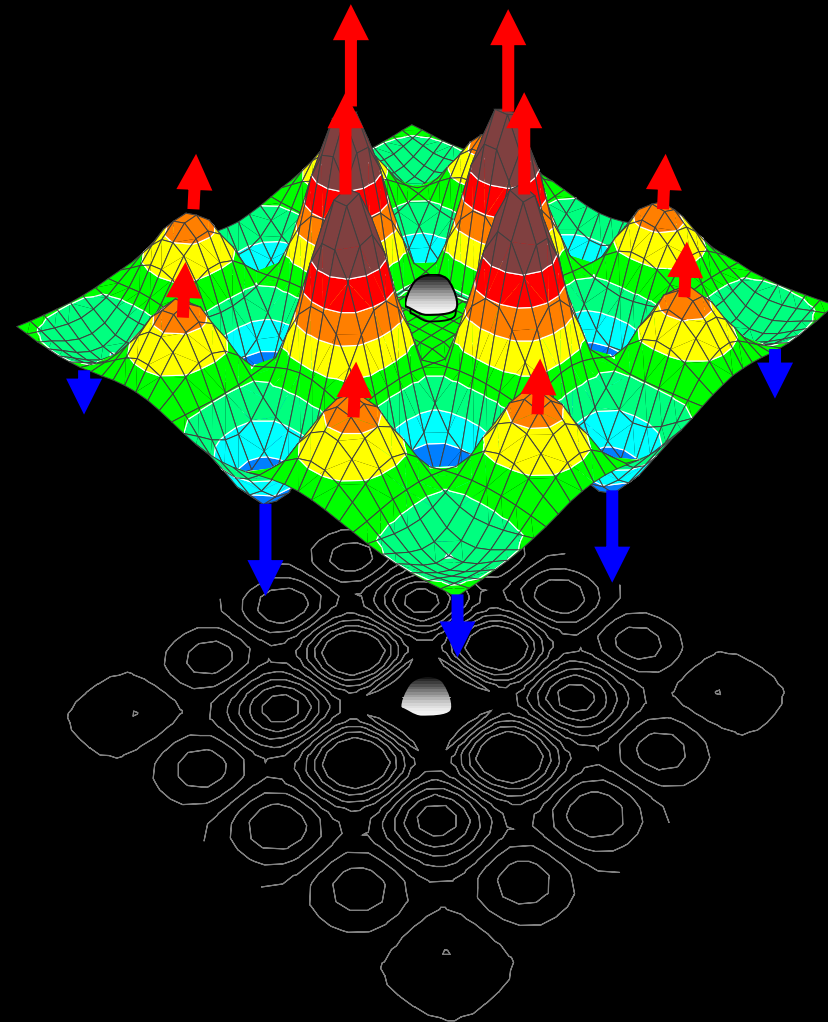
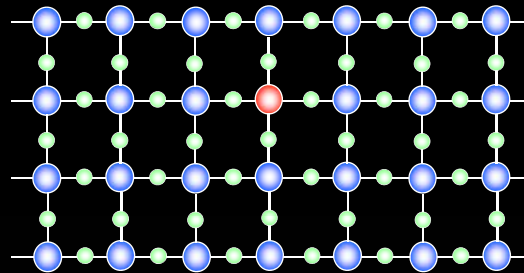
Chaînes de spin



Echelles de spin

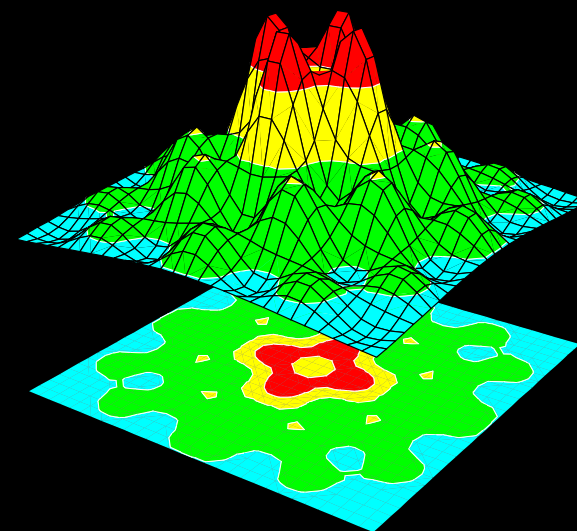
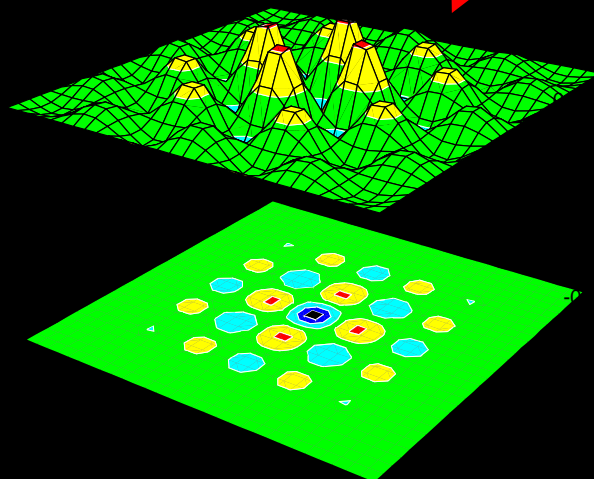
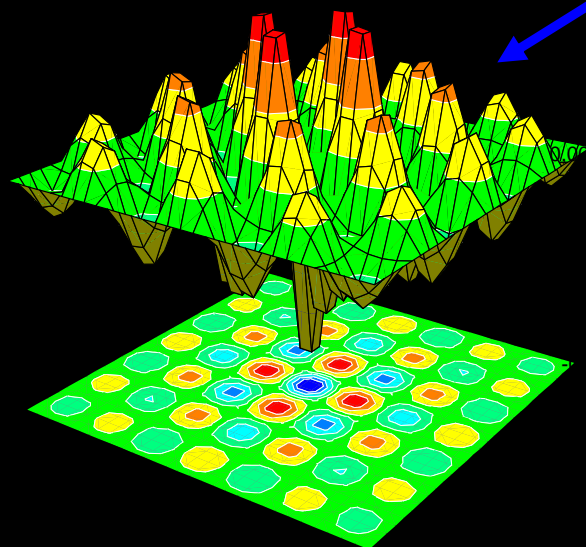
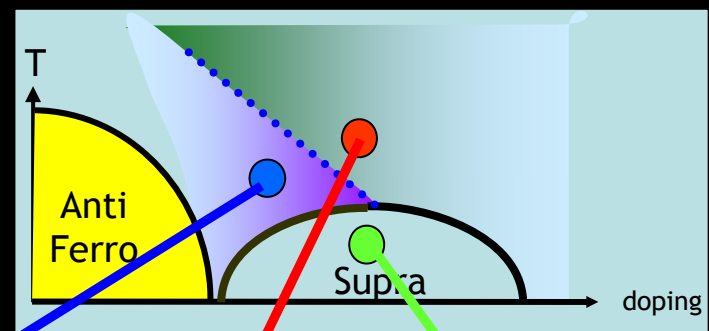
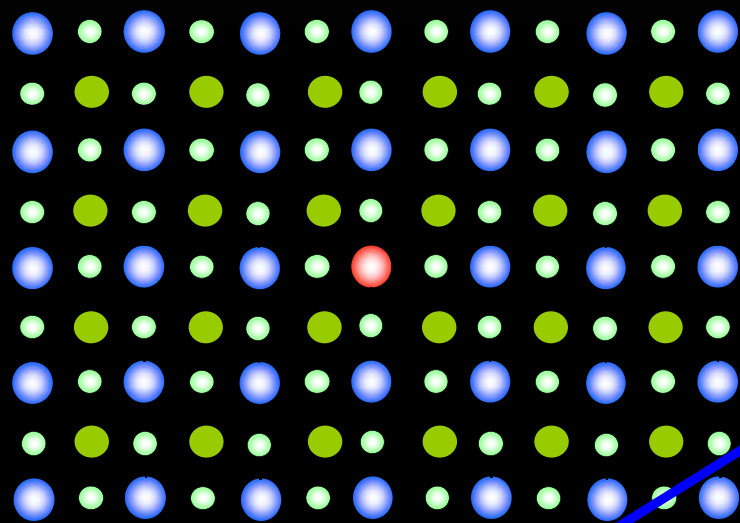


Cuprates supraconducteurs à haute T_c



*Alloul, Bobroff, Gabay, Hirschfeld,
Rev. Mod. Phys. 2009*

Cuprates supraconducteurs à haute T_c

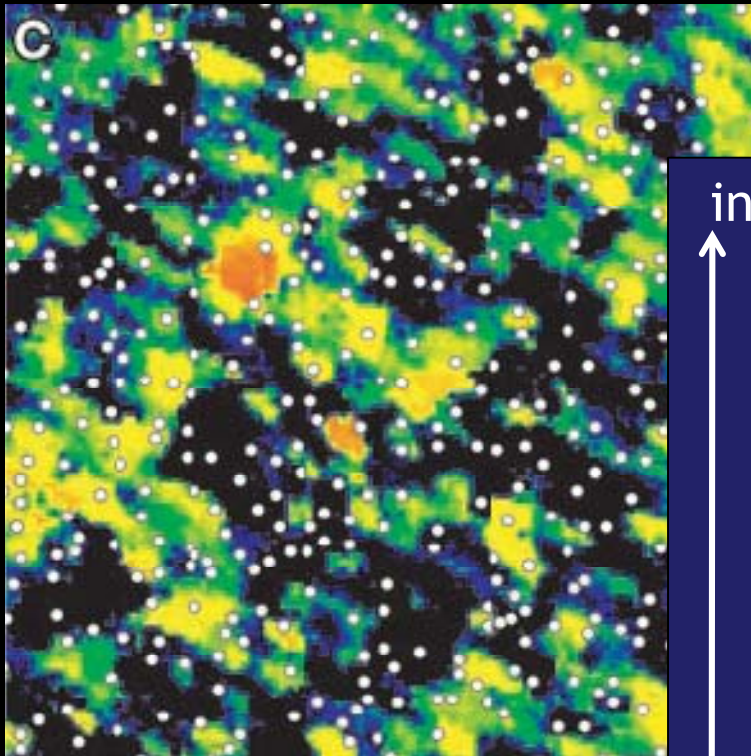


Bobroff et al., PRL 1997, PRL 1999
Ouazi et al., PRB 2004, PRL 2006

K_{spin} mesure un histogramme des χ et non leur somme

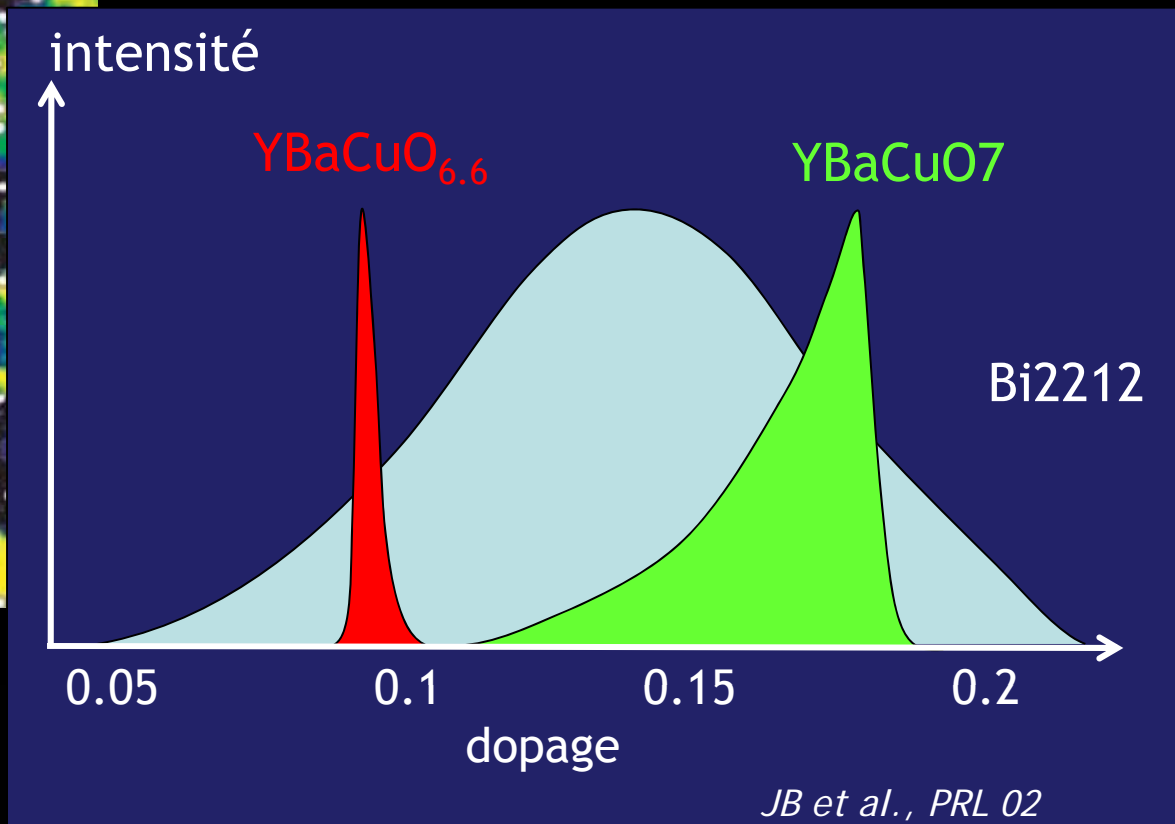
Mesures d'inhomogénéités

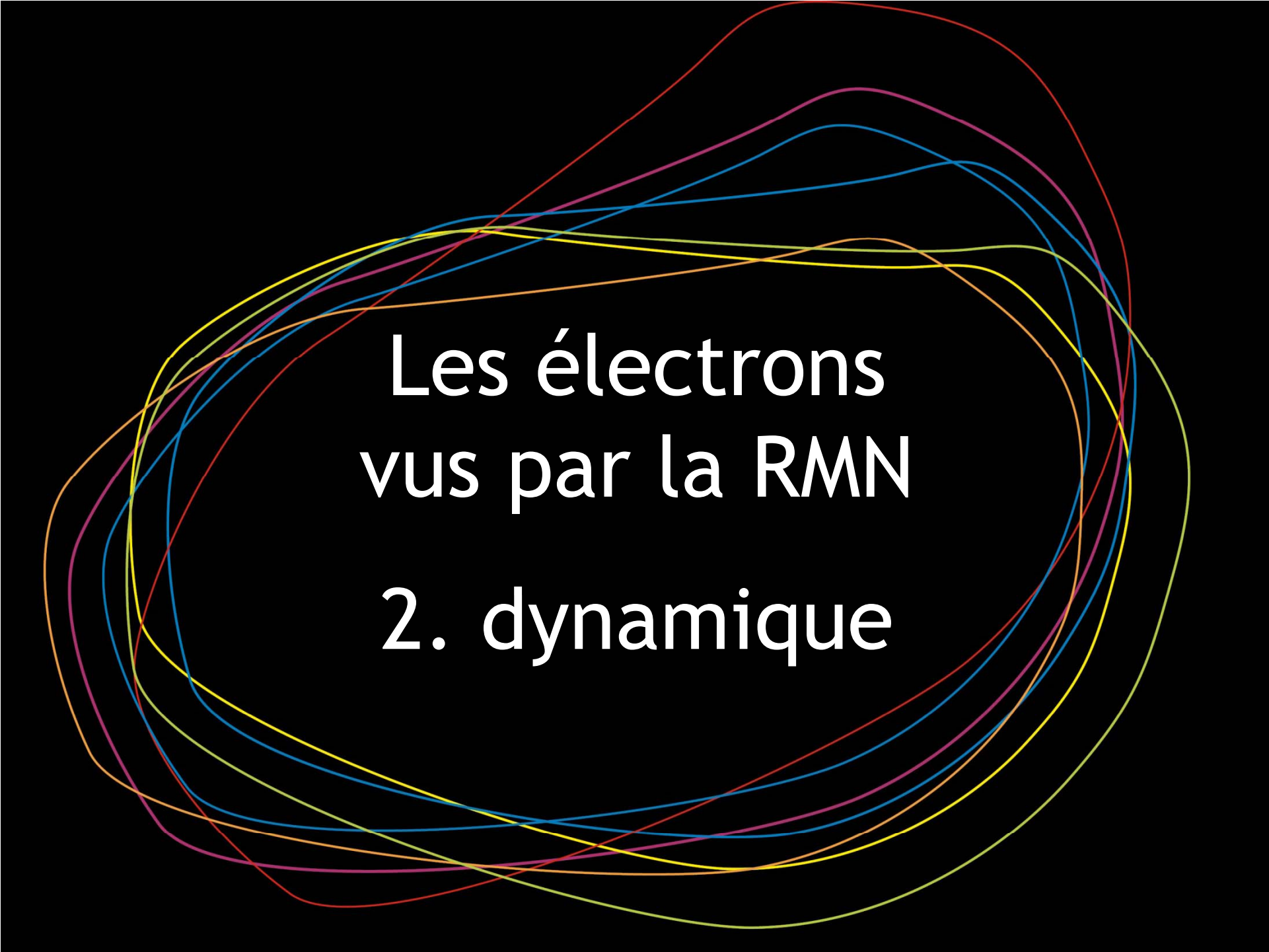
STM



Cren et al., PRL 2000
Pan et al., Nature 2001
McElroy et al. Science 2005

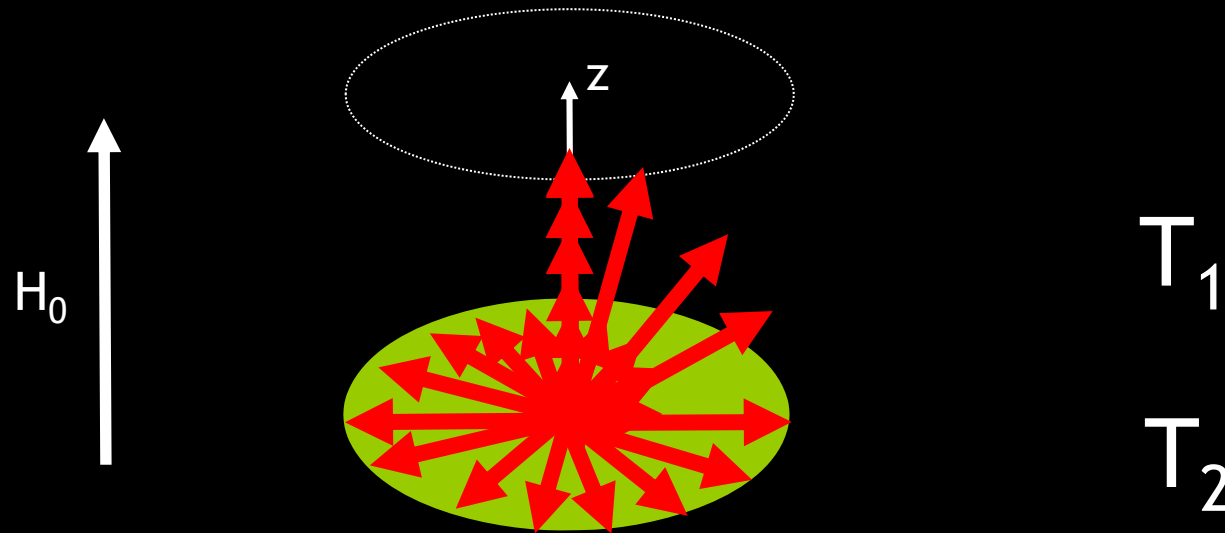
RMN





Les électrons
vus par la RMN
2. dynamique

La dynamique en RMN via les temps de relaxation



relaxation transverse : T_2
énergie conservée

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_{x,y}$$

relaxation longitudinale : T_1
échange d'énergie avec
le réseau

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_{equilibrium} - M_z}{T_1} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z$$

Le temps de relaxation longitudinal T1

du aux fluctuations locales de champ magnétique à ω_{RMN}

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_L^+(t) B_L^-(0) \rangle \exp(-i\omega_{RMN} t) dt$$

Quelques cas typiques

T_1 dans un isolant avec des spins localisés

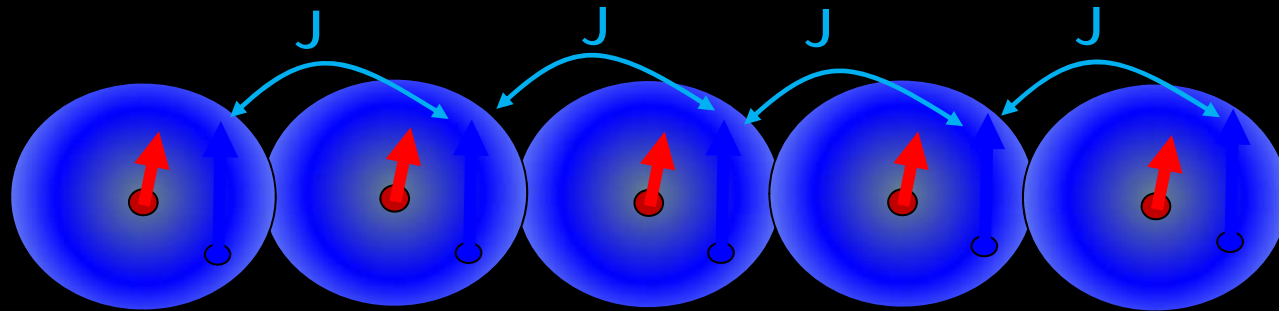
T_1 dans un métal

T_1 dans un système à gap de spin

T_1 dans un supraconducteur

Le temps de relaxation longitudinal T1

Relaxation due à une assemblée de spins localisés ↑ couplés par J



Un spin ↑ voit le champ créé par ses voisins :

$$B_{eff} = \frac{J}{g\mu_B} \sum_{voisins} s_j = \frac{J}{g\mu_B} zS$$

Ce champ fluctue à

$$\nu_f = \gamma_e B_{eff} = \frac{J}{h} zS$$

Le noyau RMN voit ce champ fluctuant via le couplage hyperfin B_{hf} d'où la relaxation :

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{(\gamma B_{hf})^2}{\nu_f} = \frac{h(\gamma B_{hf})^2}{JzS}$$

T_1 : forme générale pour les électrons

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_L^+(t) B_L^-(0) \rangle \exp(-i\omega_n t) dt$$

Les électrons de spin s créent un champ

hyperfin sur le noyau :
$$B(t) = \sum_{\text{noyaux couples } r_i} A_{hf}(r_i) \vec{I} \cdot \vec{s}(r_i, t)$$

d'où, après transformée de Fourier :

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \sum_q |A_{hf}(q)|^2 \langle s^+(q, t) s^-(q, 0) \rangle \exp(-i\omega_n t) dt$$

Théorème de fluctuation dissipation :


$$\frac{1}{2\hbar} (1 - \exp \frac{-\hbar\omega_n}{k_B T}) \int_{-\infty}^{\infty} \langle S^+(q, t) S^-(q, 0) \rangle \exp(-i\omega_n t) dt = \chi_t''(q, \omega_n)$$

$$\hbar\omega_n \ll k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1 T} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{k_B}{(g\mu_B)^2} \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi_t''(q, \omega_n)}{\omega_n}$$

T_1 : forme générale pour les électrons

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{k_B}{(g\mu_B)^2} \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi_t''(q, \omega_n)}{\omega_n}$$

$$A(\vec{q}) = \sum_{r_i} A(\vec{r}_i) e(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$


~10 à 100 MHz
~ μeV
très très faible !

T_1 dans un métal : loi de Korringa

Estimation grossière :

une fraction $k_B T / E_F$ des électrons au niveau de Fermi peut subir un spin-flip, donc créer un champ fluctuant sur le noyau via

$$H_{contact} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar \delta(r_1) (\vec{I} \cdot \vec{S})$$

Temps de corrélation de ce champ : $\tau_C \sim \hbar / E_F$

Un spin nucléaire I voyant ce champ fluctuant va avoir une probabilité de spin-flip de l'ordre de $\langle H_{contact}^2 \rangle \tau_C$

nombre d'électrons concernés

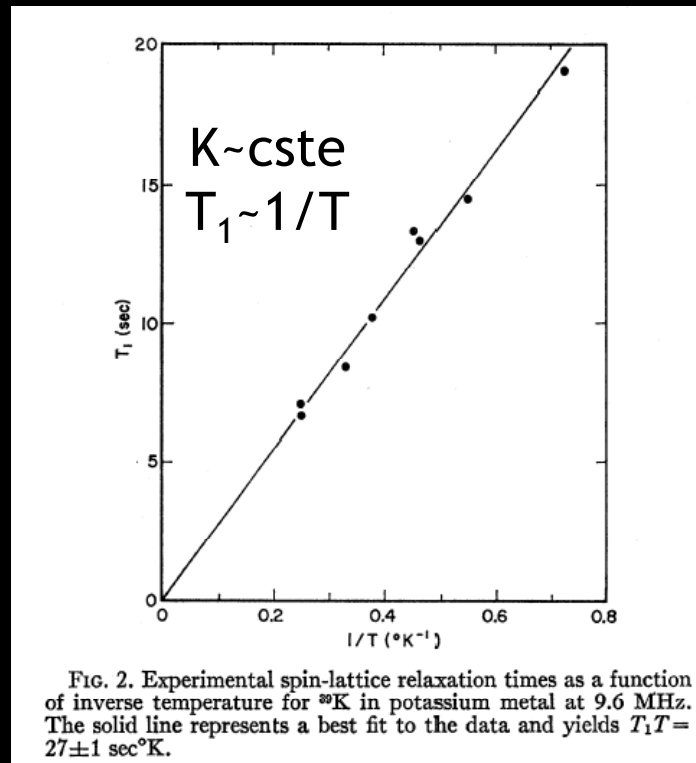
$$\frac{1}{T_1} = \overline{H_{contact}^2} \frac{\hbar}{E_F} \frac{k_B T}{E_F} = \underbrace{\left[\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar |\Psi(0)|^2 \right]^2}_{\sim K_{spin}^2} \frac{\hbar}{E_F} \frac{k_B T}{E_F}$$

$$\frac{1}{T_1 T K^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \quad \text{Loi de Korringa}$$

T_1 dans un métal : loi de Korringa

Loi de Korringa :

$$\frac{1}{T_1 T K^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2$$



Potassium

T_1 dans un métal : loi de Korringa

Table 5.1. Experimental and theoretical T_1 's (all times in ms)

	T_1 (Experimental)	T_1	T_1 (Pines)
Li	150 ± 5	88	232
Na	15.9 ± 0.3	10.3	18.1
Rb ⁸⁵	2.75 ± 0.2	2.1	2.94
Cu	3.0 ± 0.6	2.3	4.0
Al	6.3 ± 0.1	5.1	6.5

expérience

modèle
d'électrons libres

Fermi Liquid avec interactions
electron-electron

T_1 dans un métal : loi de Korringa

$$\frac{1}{T_1TK^2} = \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 = R$$

Souvent, on mesure

$$\frac{1}{T_1TK^2} \neq R$$

Cette déviation renseigne sur les corrélations entre électrons car

$$\frac{1}{T_1TK^2} \sim \frac{\sum_q \chi''(q, \omega_{RMN})}{[\chi(q=0)]^2}$$

Si corrélations ferromagnétiques à $q=0$:

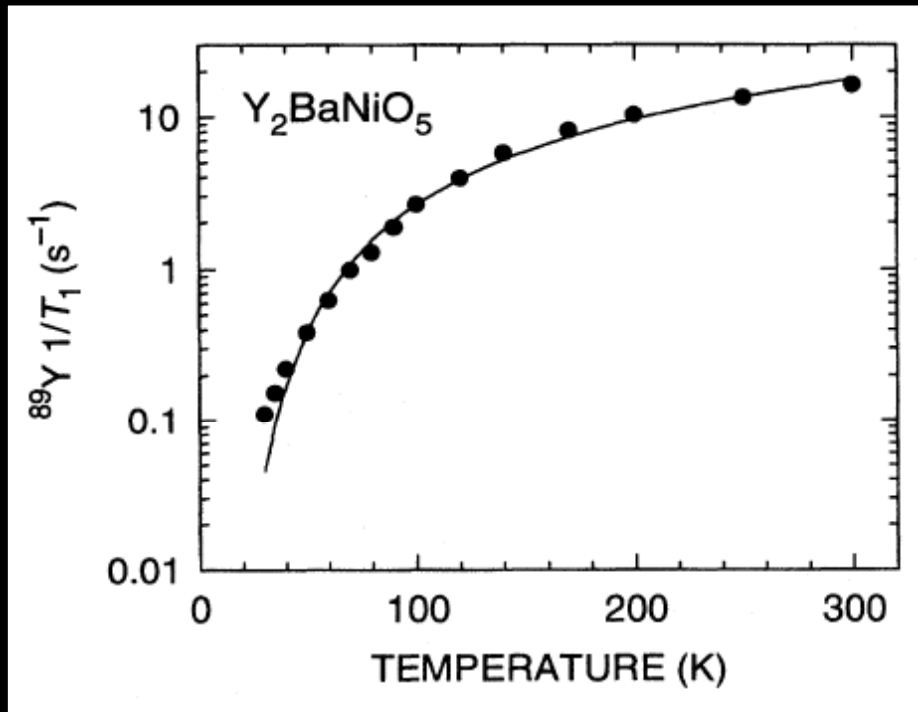
$$\frac{1}{T_1TK^2} < R$$

Si corrélations non ferromagnétiques à $q \ll 0$:

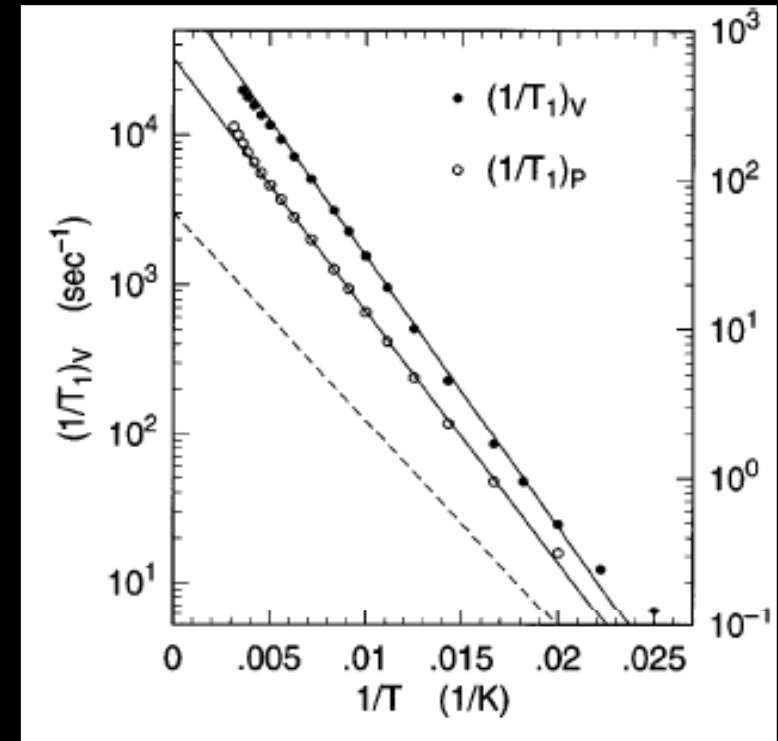
$$\frac{1}{T_1TK^2} > R$$

T_1 dans un système avec un gap de spin

Dans une chaîne de spin 1 couplée antiferromagnétiquement



Takigawa et al., PRL (1996)



Shimizu et al., PRB (1995)

gap de Haldane

T_1 dans un supraconducteur

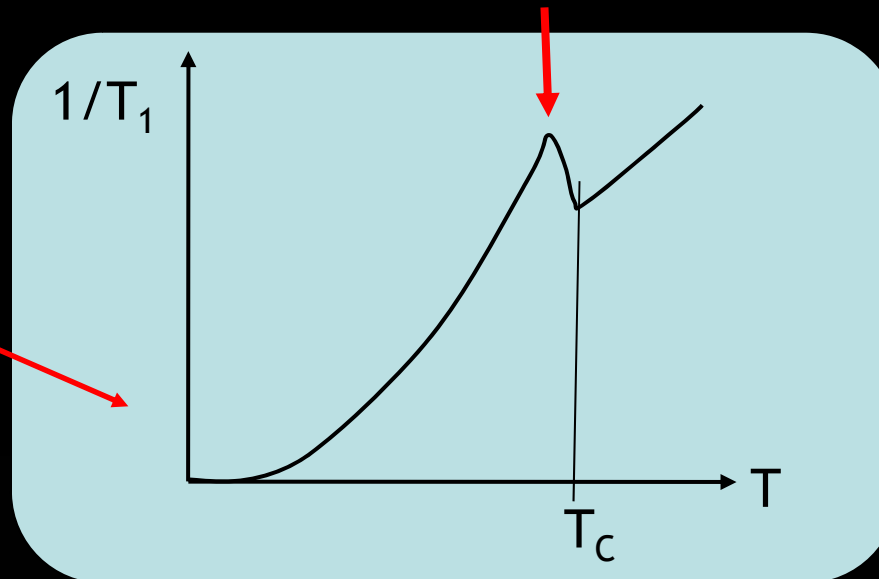
Dans un supraconducteur conventionnel BCS, $1/T_1$ implique une intégrale sur la densité d'état dans une plage $k_B T$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{supra}} / \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{normal}} = \frac{R_S}{R_N}$$
$$= \frac{2}{k_B T} \int_{\Delta}^{\infty} dE_i f(E_i) [1 - f(E_i)] \left[1 + \frac{\Delta^2}{E_i E_f} \right] \left[\frac{E_i}{\sqrt{E_i^2 - \Delta^2}} \right] \left[\frac{E_f}{\sqrt{E_f^2 - \Delta^2}} \right]$$

pic de Hebel-Slichter

comportement exponentiel

$$\frac{1}{T_1} = A e^{-\frac{\Delta}{T}}$$



T_1 dans un supraconducteur

Dans un supraconducteur BCS conventionnel

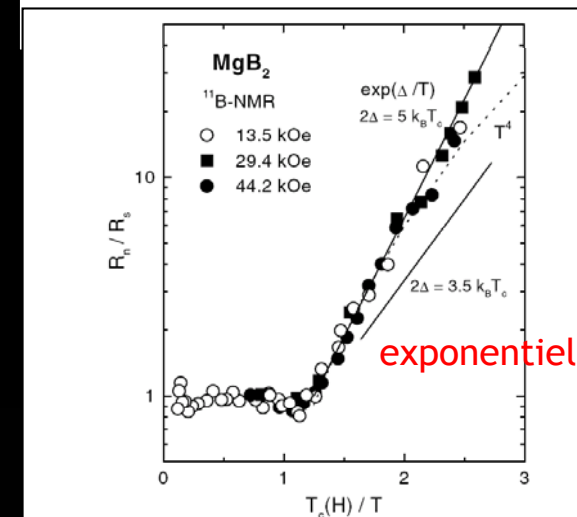
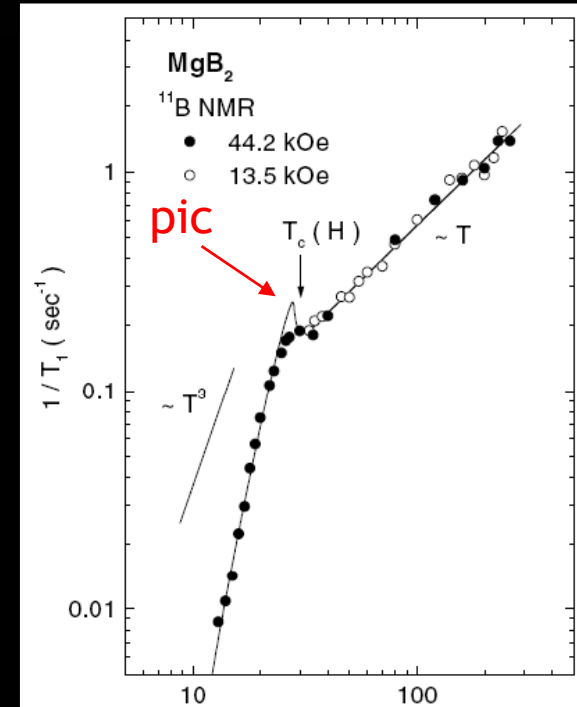
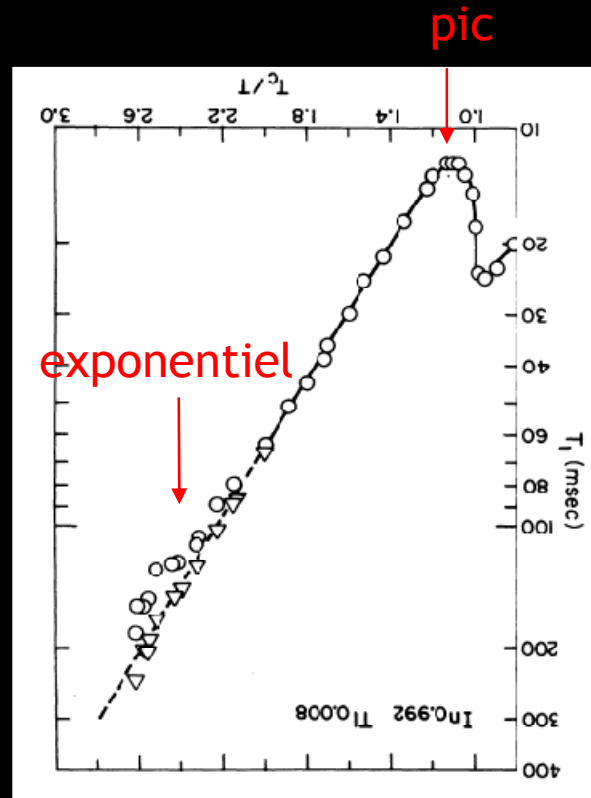
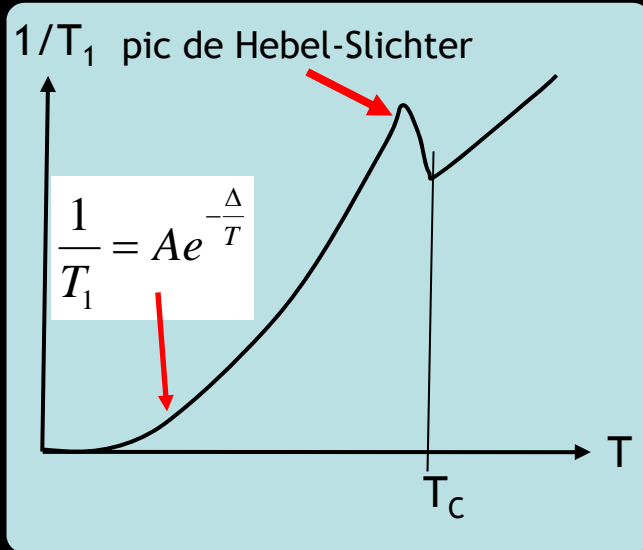
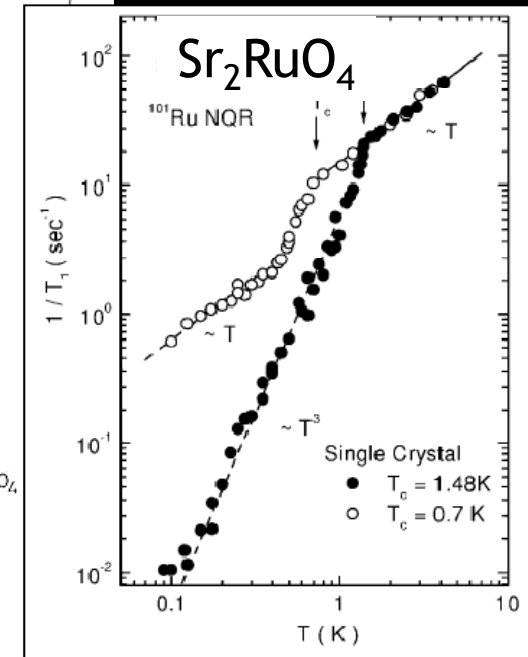
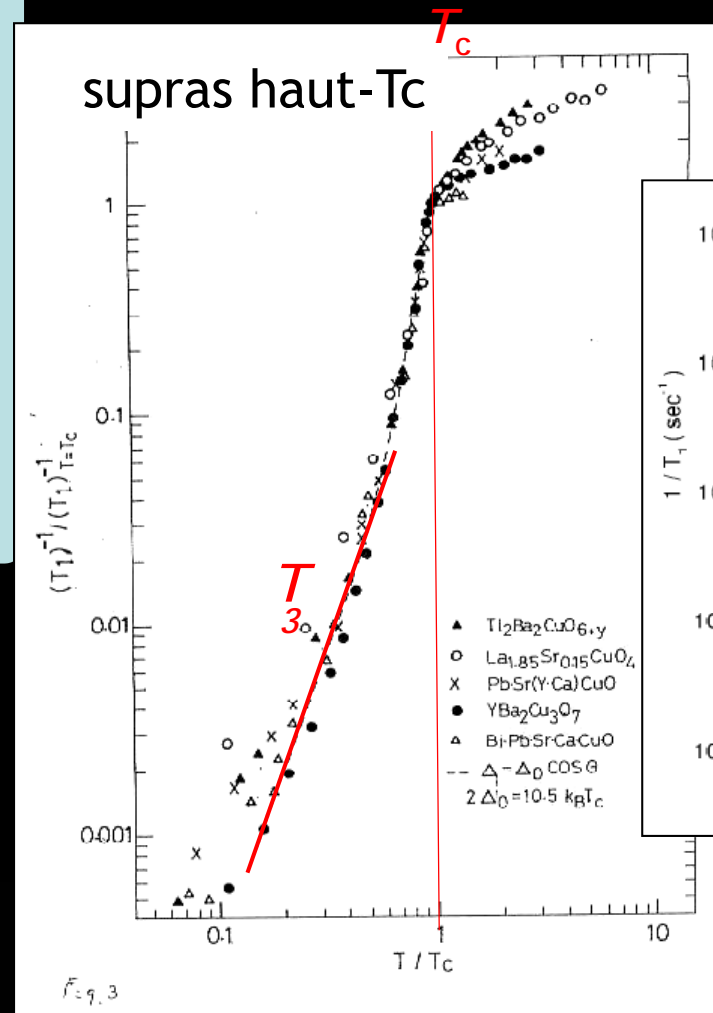
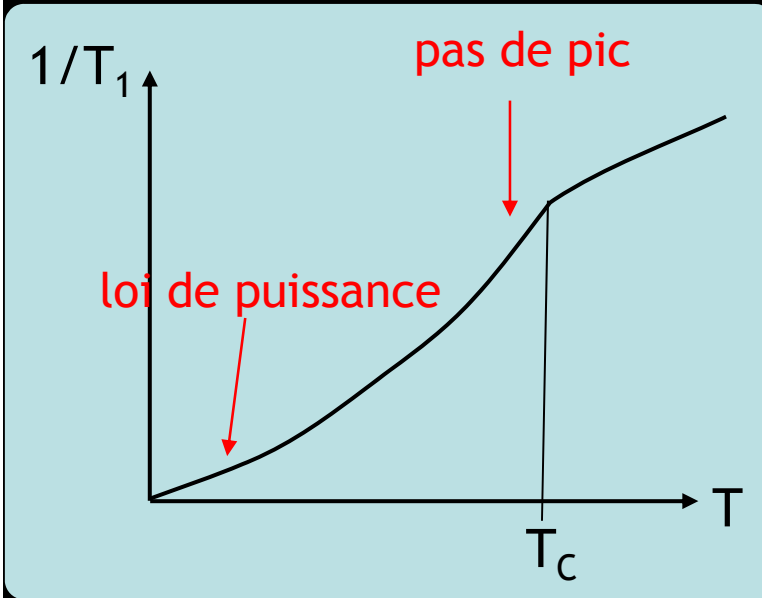


FIG. 4. Arrhenius plot of R_n/R_s vs $T_c(H)/T$. A linear line shows an exponential dependence.

T_1 dans un supraconducteur

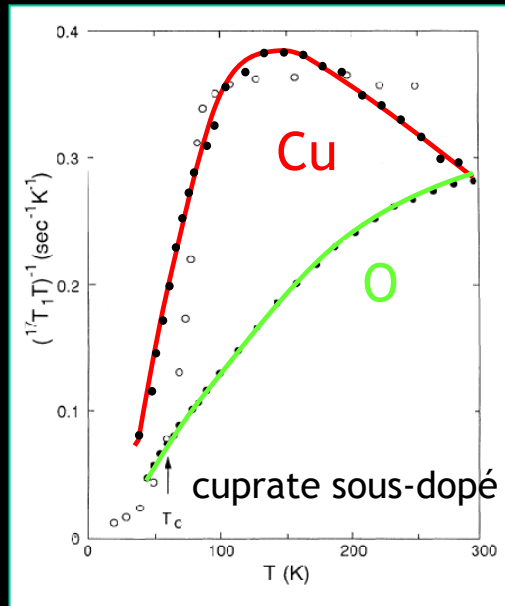
Dans un supraconducteur non conventionnel : pas de pic Hebel-Slichter et comportement non nécessairement exponentiel



Ishida al., PRL (2000)

Ohnogi al., JPSJ (1992)
 Kitaoka et al., App. Mag. Res. (1992)

T₁ dans l'état pseudogap des cuprates



Takigawa et al., PRB (1991)

$$\frac{1}{T_1 T} \sim \sum_q |A(q)|^2 \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n}$$

$$A(\vec{q}) = \sum_{r_i} A(\vec{r}_i) e(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

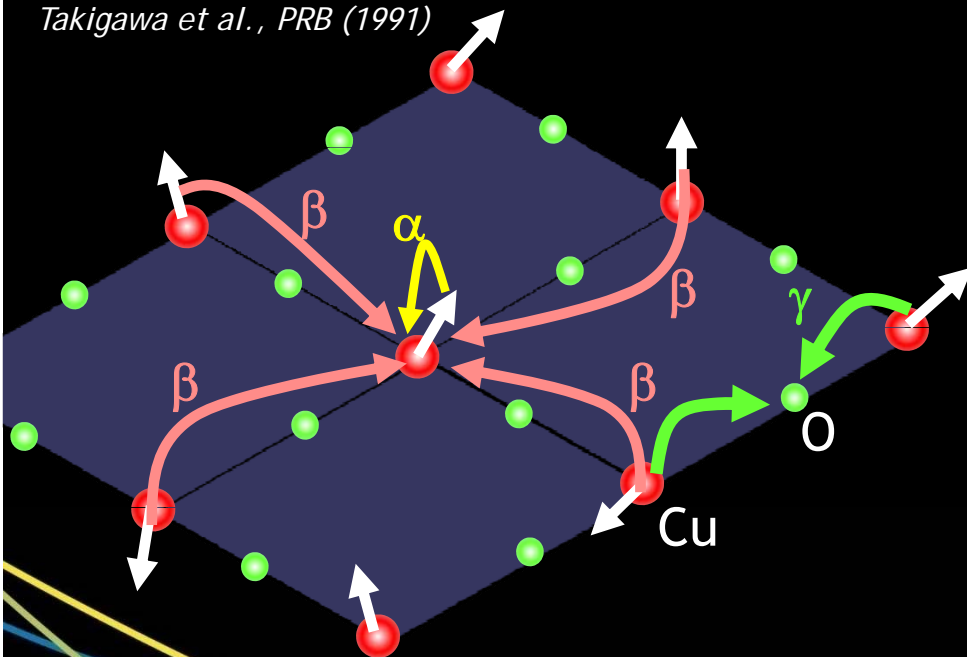
A(q) peut avoir un effet de facteur de forme et favoriser certains q : outil pour mesurer différentes corrélations

RMN de l'oxygène favorise q=0 donc les fluctuations ferromagnétiques entre Cu

$$|A(\vec{q})|^2 \sim 2\gamma \left[1 + \frac{1}{2} (\cos(q_x a) + \cos(q_y b)) \right]$$

RMN du cuivre favorise q=π,π donc les fluctuations antiferromagnétiques

$$|A(\vec{q})|^2 \sim [\alpha + 2\beta (\cos(q_x a) + \cos(q_y b))]^2$$



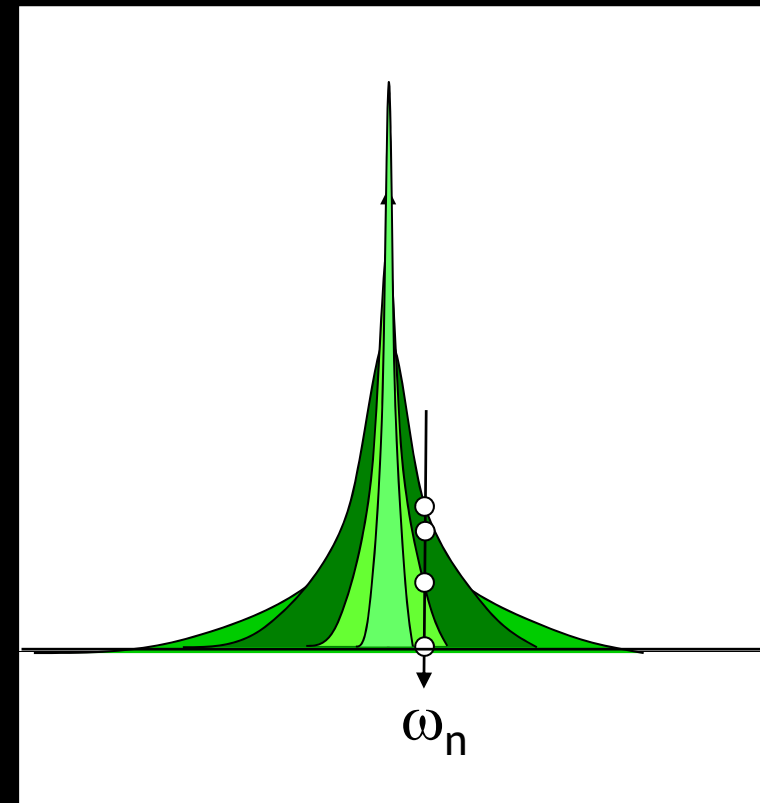
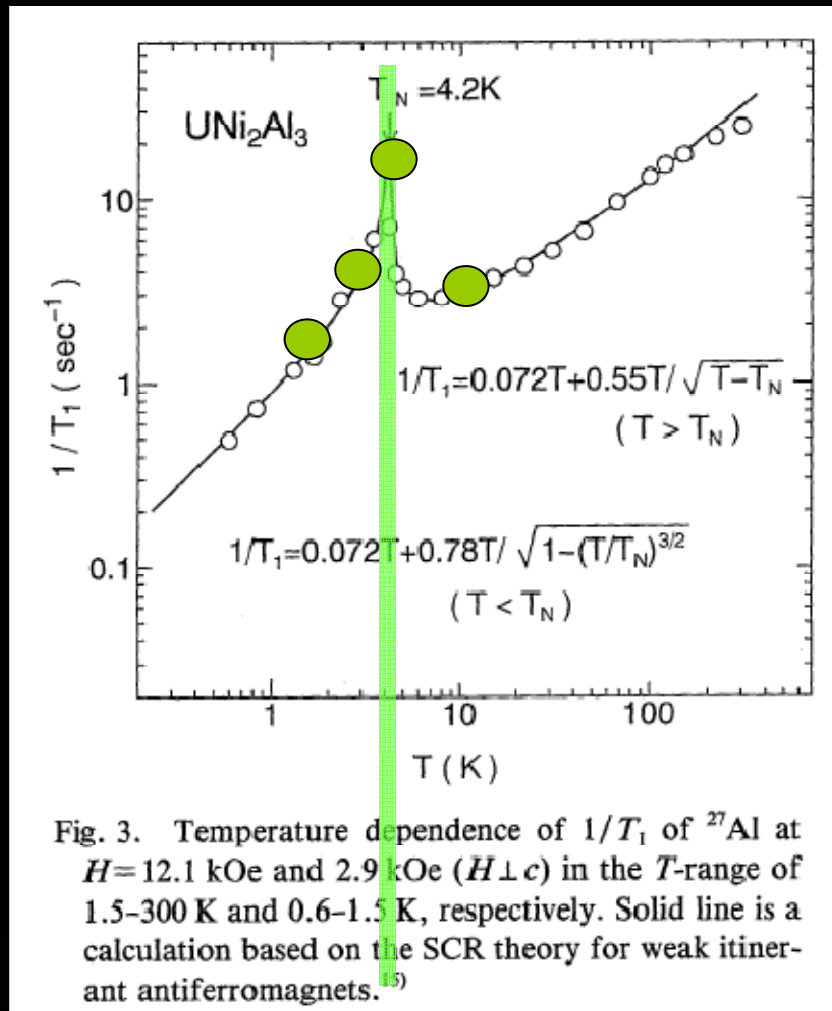


Des champs locaux vus par la RMN

ordres magnétiques, de charge,
vortex, liquides de spin...

effet d'un ordre magnétique

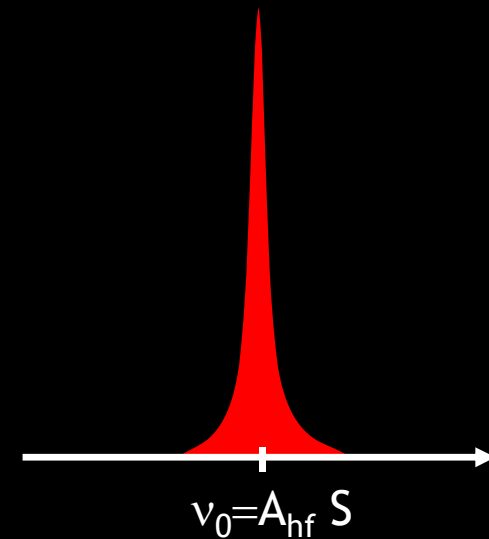
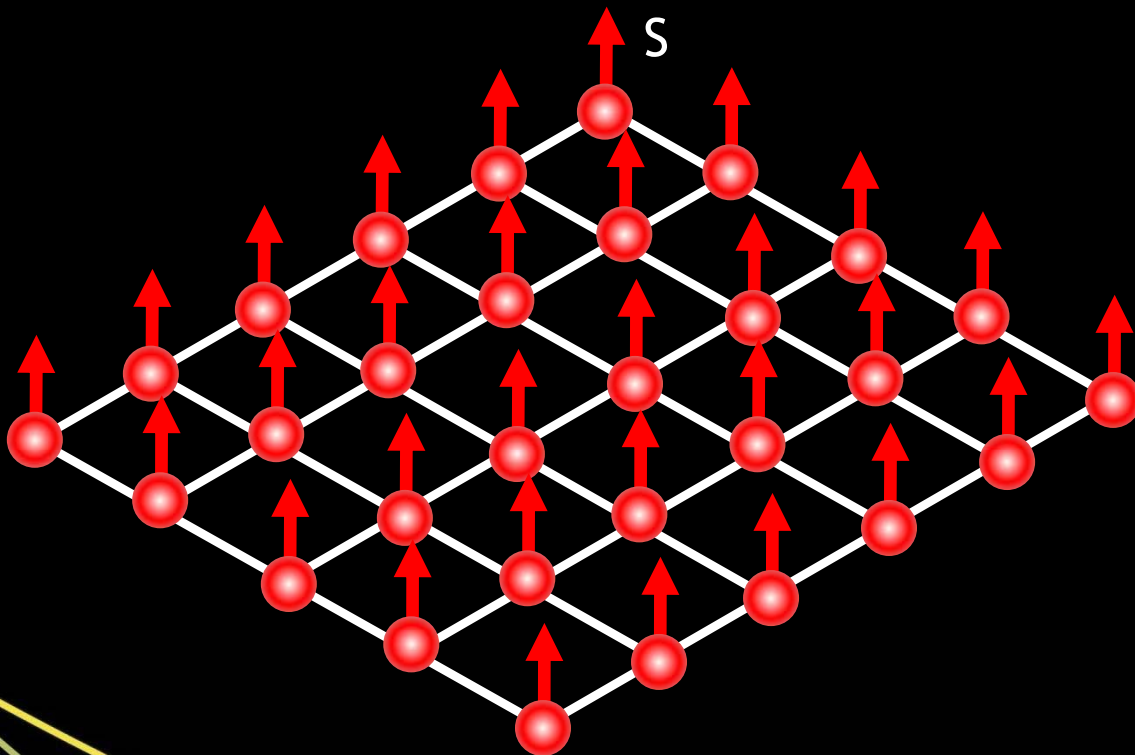
divergence du T_1 à la transition magnétique



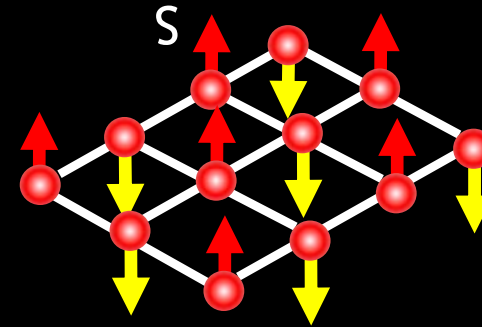
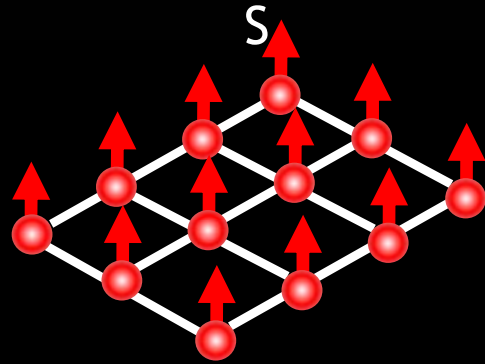
effet d'un ordre magnétique sur le spectre

Apparition de champs locaux très forts : on ne mesure plus la moyenne thermo d'un spin sous H_0 mais le spin gelé lui même via $B \sim A_{hf} S$

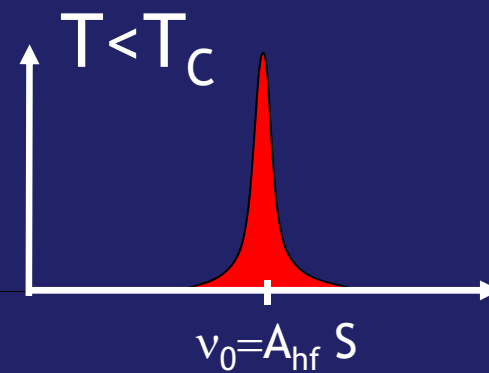
« ZERO FIELD NMR » : si ce champ hyperfin est assez fort, *plus besoin de champ appliqué* pour faire la RMN



effet d'un ordre magnétique sur le spectre

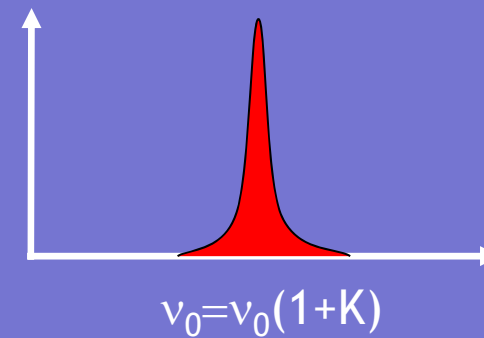


Zero Field $H_0=0$

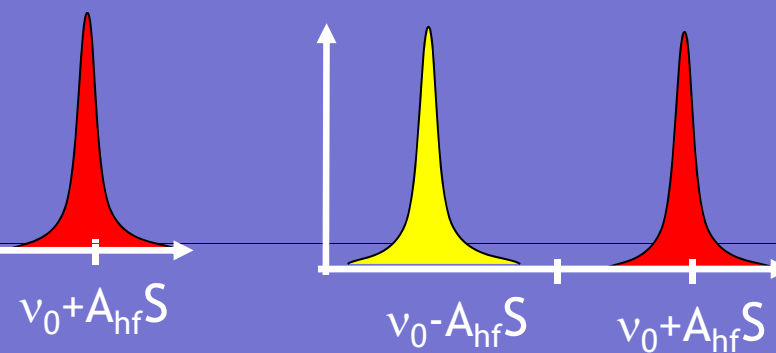


NMR avec un champ H_0

$T > T_C$

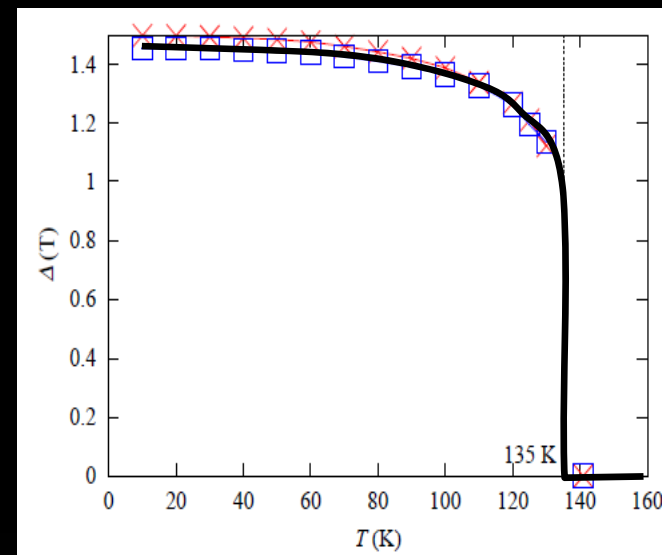
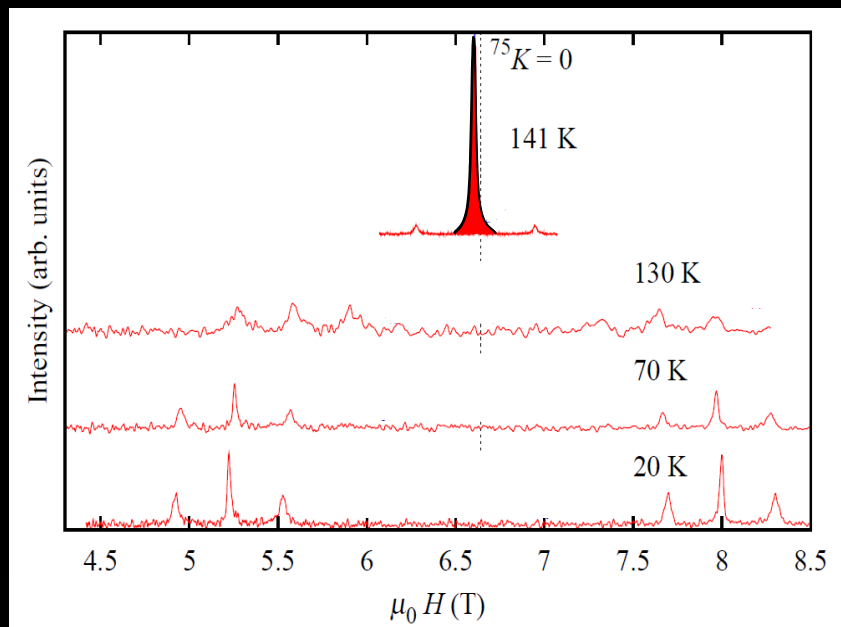
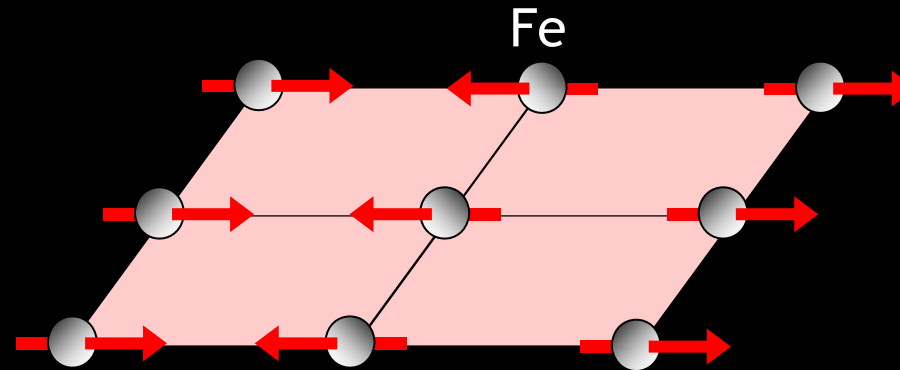
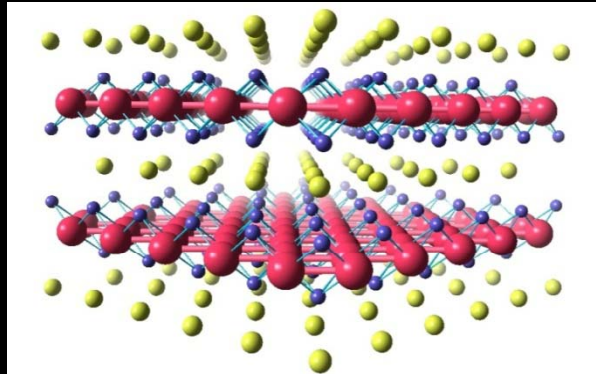


$T < T_C$



Champ local vs température

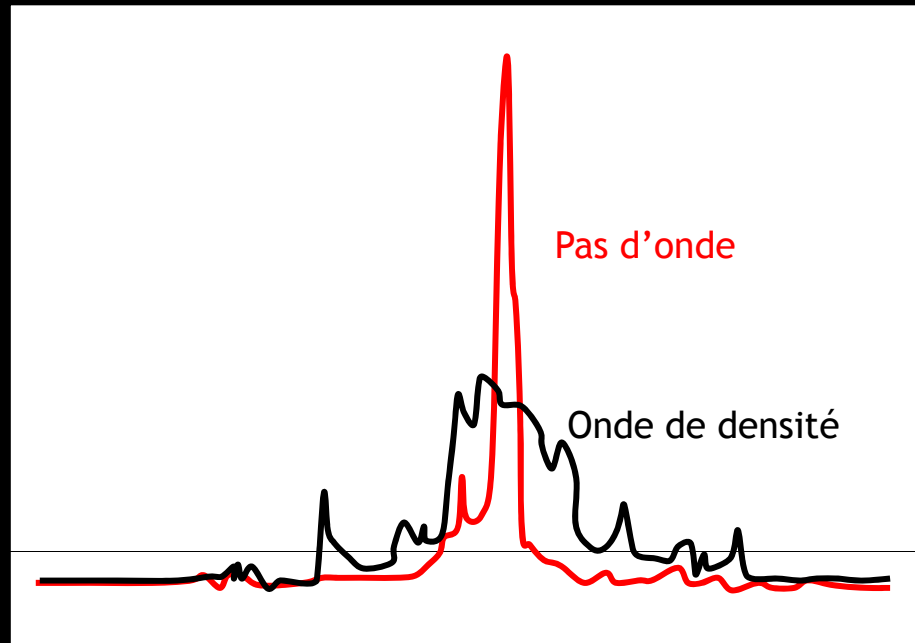
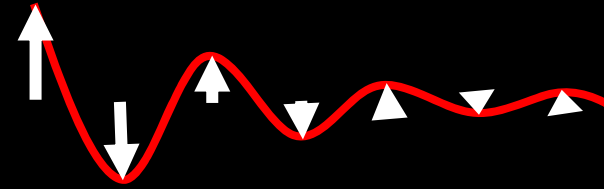
pnictides BaFe_2As_2



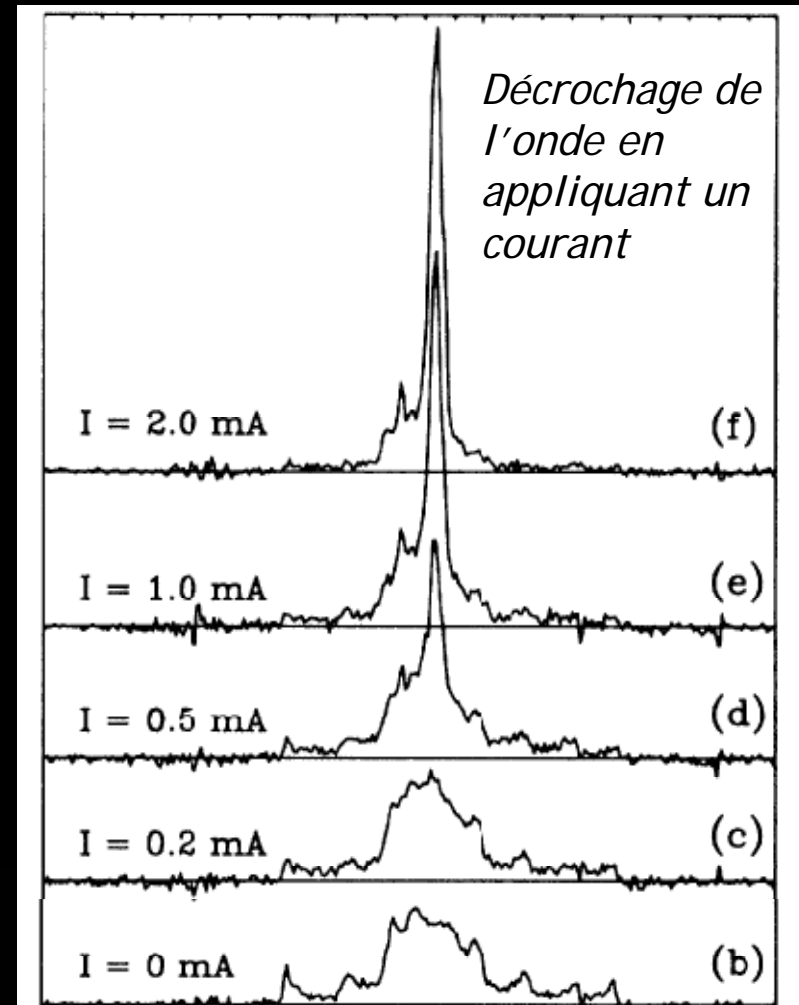
Champ local vs température

Cas incommensurable

Onde de densité de spin dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$



Barthel et al. PRL 93



Distinguer différentes zones d'un matériau ferromagnétique

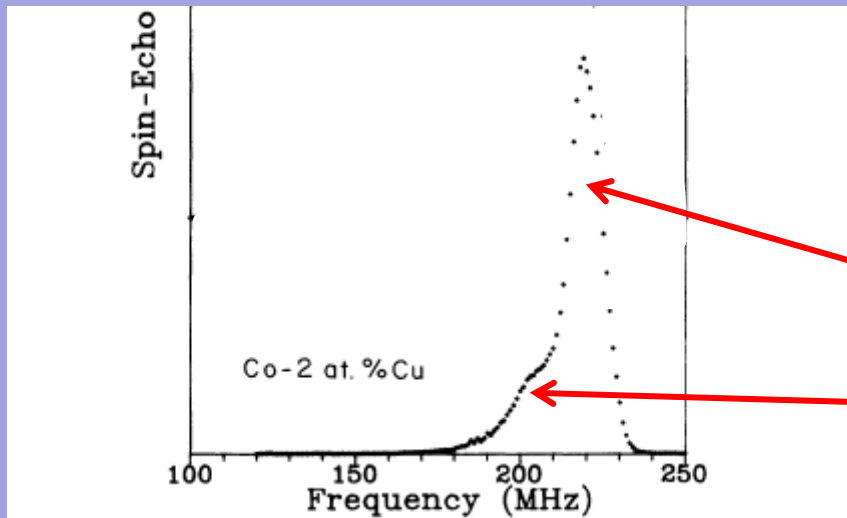


FIG. 1. ^{59}Co NMR spectra of cobalt-copper alloys with 2, 6, and 10 at. % of copper. The main line is attributed to Co with 12 Co nearest neighbors and each successive satellite to the successive substitution of Cu for Co in the vicinity of Co.

Cu/Co multicouches ferromagnétiques

Panissot et al., PRB 1992

Co entouré de Co

Co entouré de Co et Cu

Cr dans le domaine

Cr dans la paroi de domaine

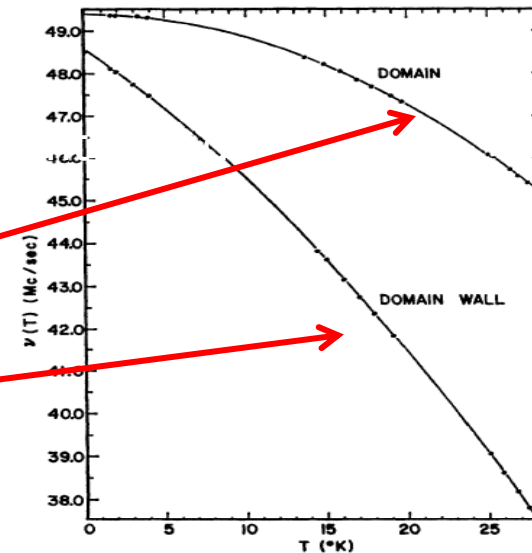


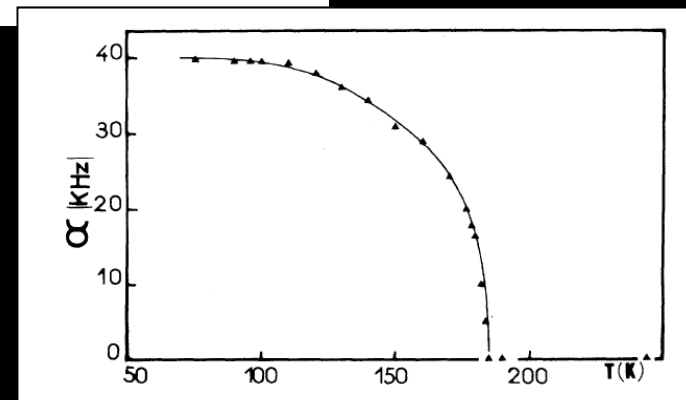
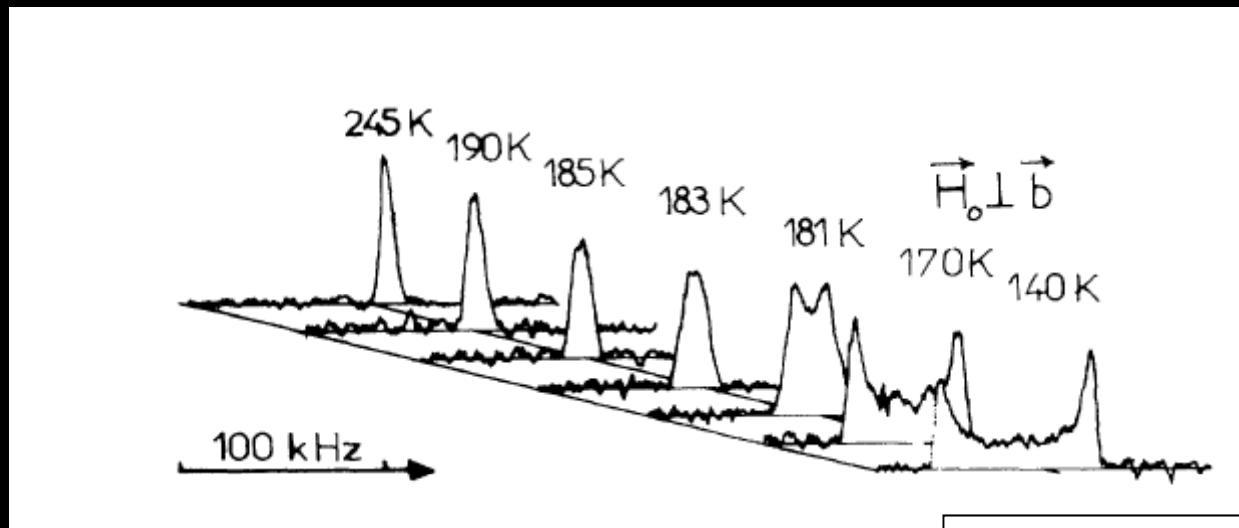
FIG. 1. Plot of the domain and domain-wall ^{53}Cr NMR in ferromagnetic CrI_3 as a function of temperature. For the domain resonance only the central ($\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) transition frequency is shown. The solid lines are smooth fits to the data.

NArath, Phys Rev 1965

Effet d'un ordre de charge

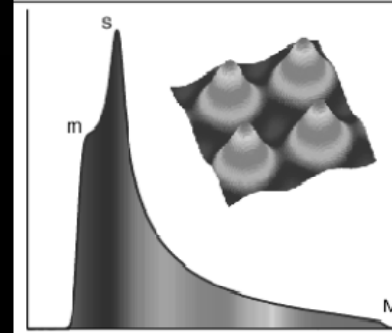
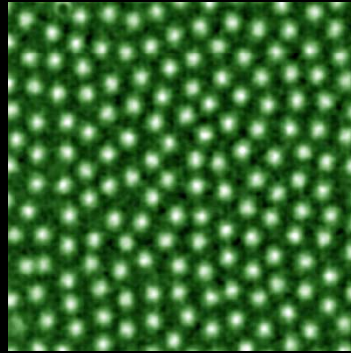
ici, sensibilité à la charge via les gradients de champ électriques (NQR)

onde de densité de charge dans $Rb_{0.30}MoO_3$

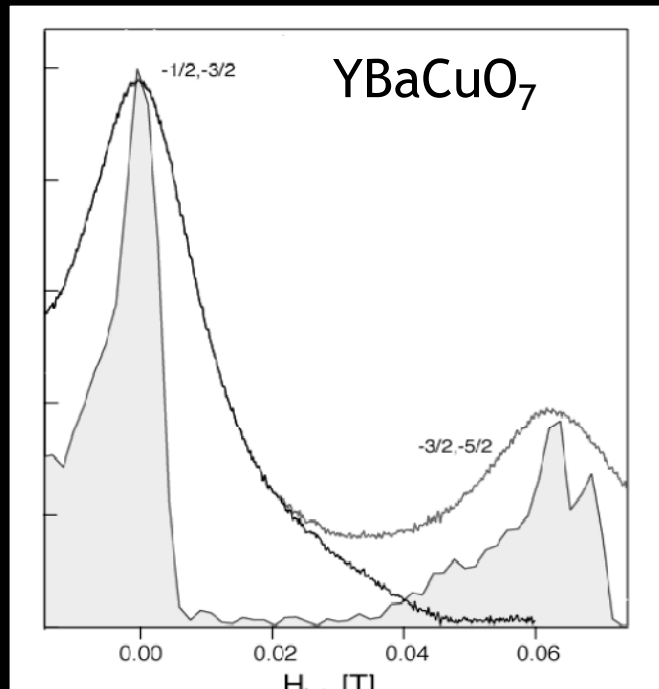


Butaud et al., PRL 1985

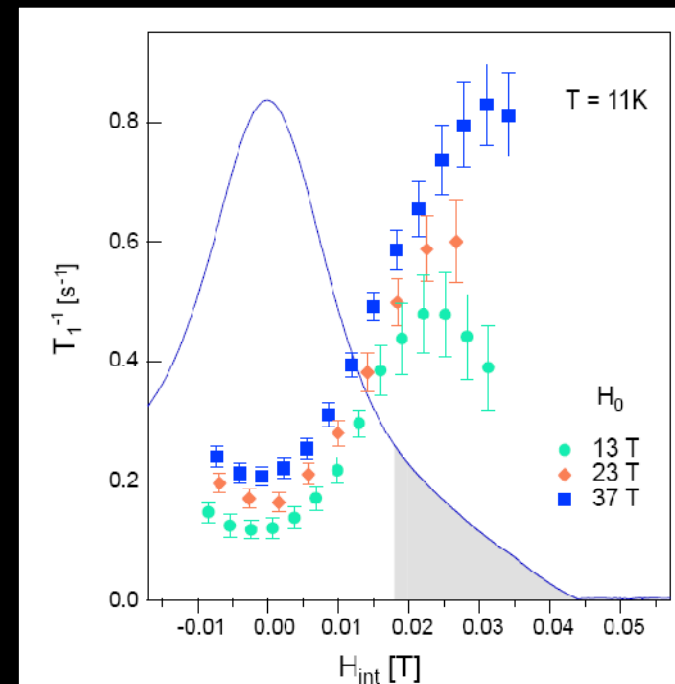
Les vortex dans les supraconducteurs



champ local



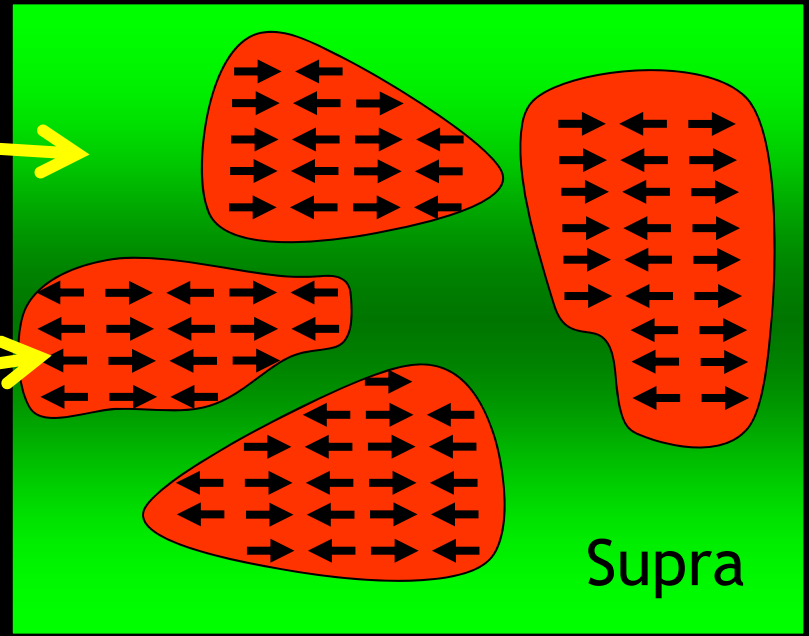
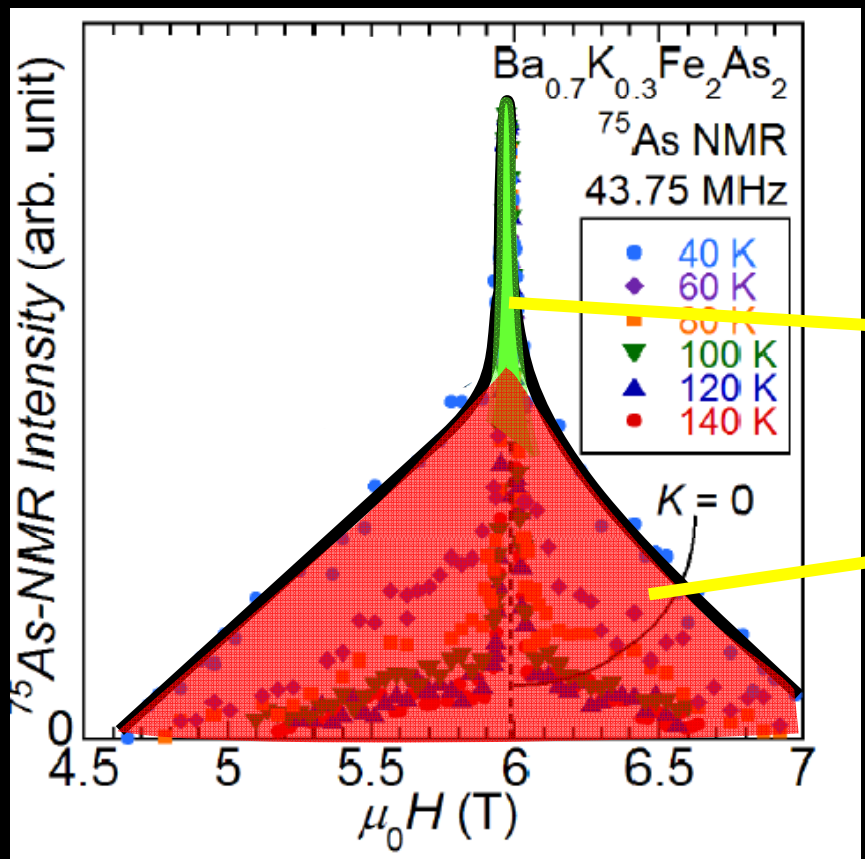
La RMN donne la carte de champs associée aux vortex



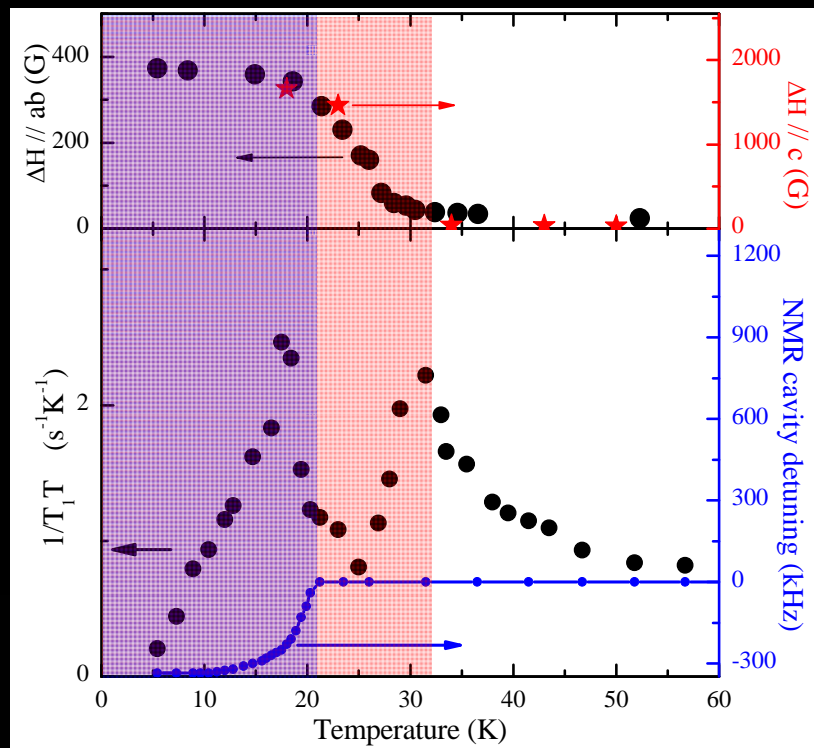
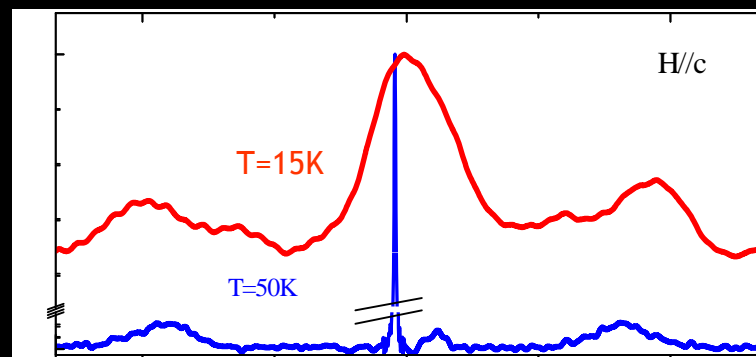
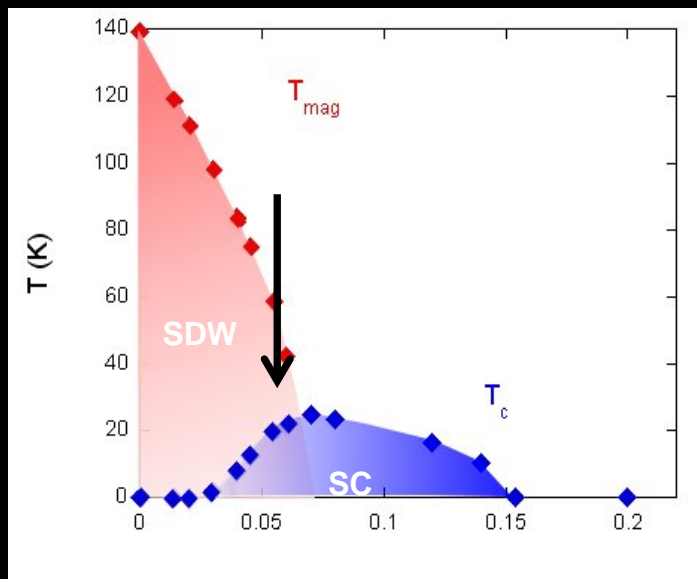
Le T1 varie selon la position par rapport au vortex

Quand tout se mélange

ségrégation entre supra et magnétisme dans la pnictide BaKFeAs



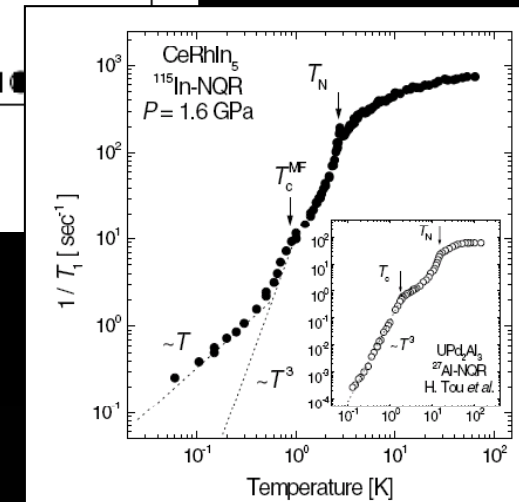
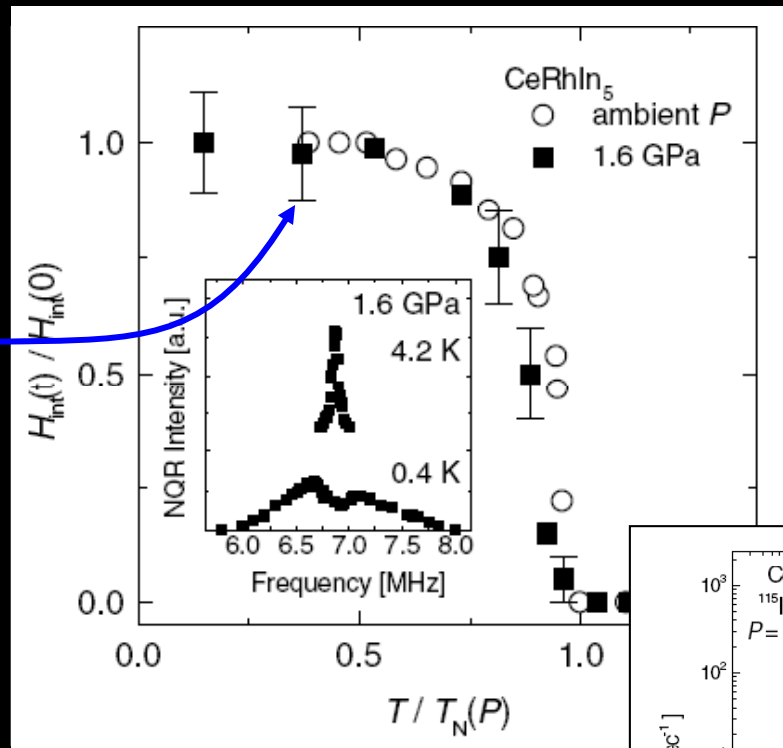
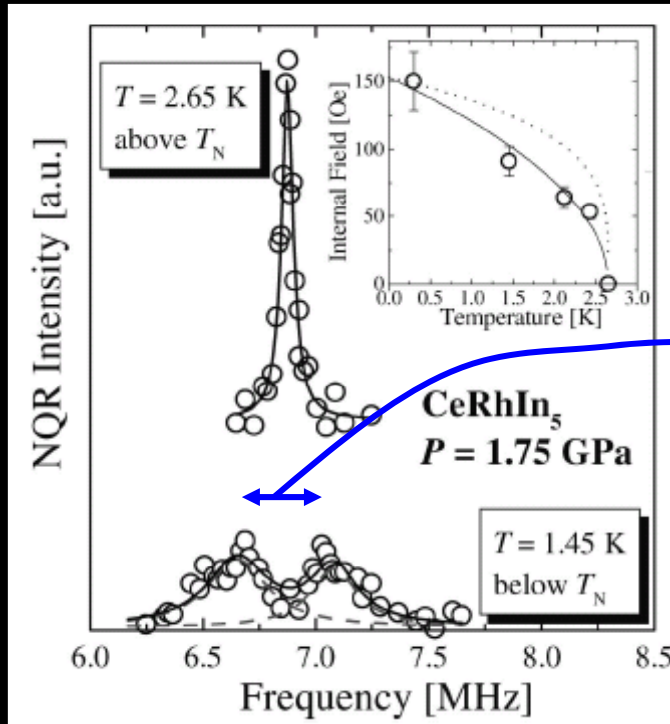
vraie coexistence de supra et magnétisme dans la pnictide BaFeCoAs



Laplace et al., PRB 09
Julien et al., Europhys. Lett 09

Quand tout se mélange

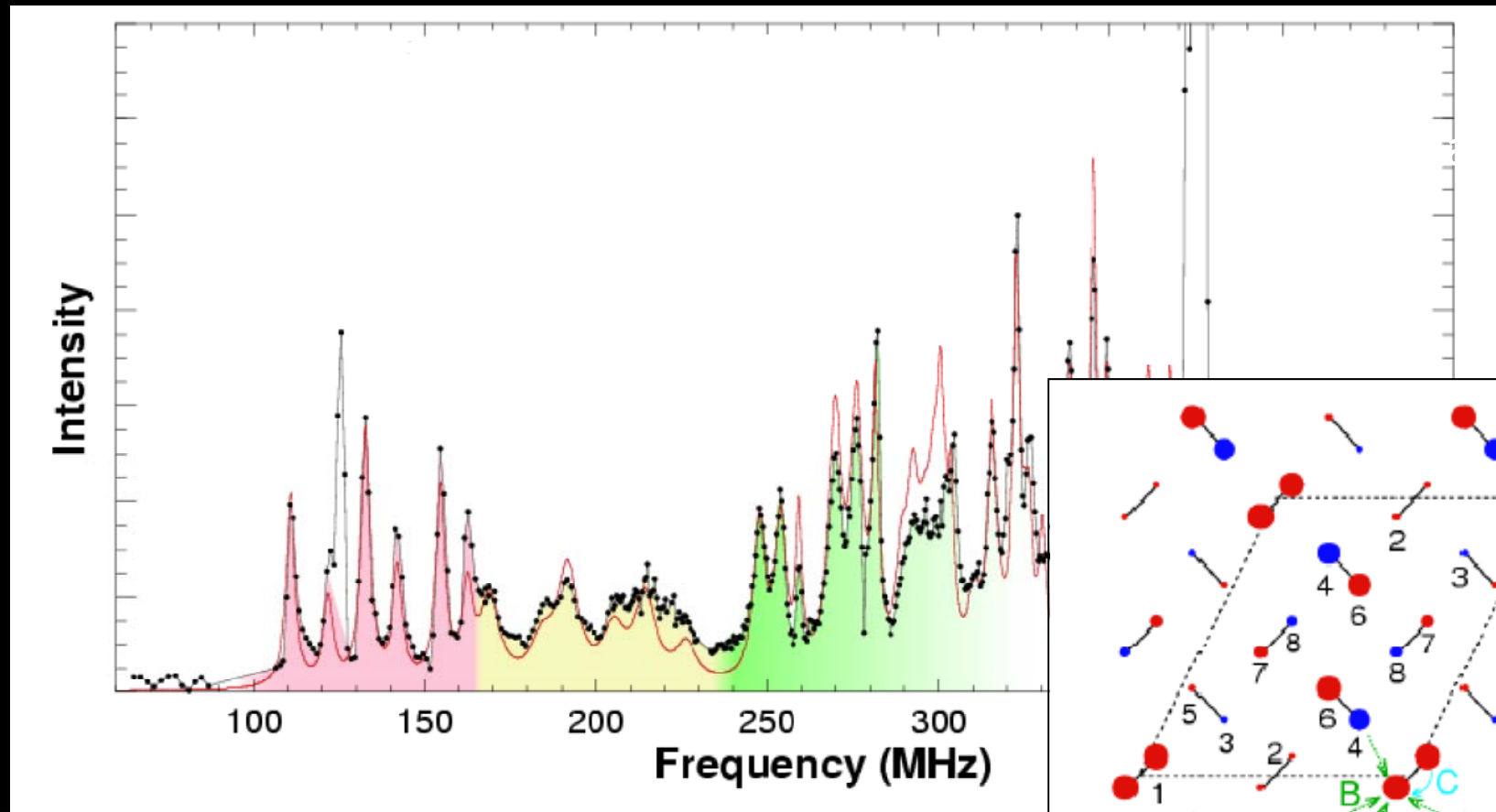
Coexistence de supra et magnétisme dans le fermion lourd CeRhIn_5



Kawazaki et al., PRL (2003)
Mito et al., PRL (2000)

Des configurations de spin dans des systèmes magnétiques de basse dimension

Magnetic Superstructure in the Two-Dimensional Quantum Antiferromagnet $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$



Grenoble High Magnetic Field
Kodama, Science (2002)

The image features a black background with a central white text element. The text is surrounded by a complex, abstract pattern of overlapping, curved lines in various colors, including red, blue, yellow, and purple. These lines form a roughly oval shape that frames the text. The lines are thin and have a slightly irregular, hand-drawn appearance. The overall composition is centered and balanced.

Résumé

Ce qu'on peut mesurer en RMN

Par la position et la forme des spectres :

- le type d'orbitale en jeu (K_{orb})
- la susceptibilité uniforme χ , en différents points de la maille (K_{spin})
- l'apparition d'ordres ou gels magnétiques (type d'ordre, paramètre d'ordre) (distribution de H_{loc})
- toute inhomogénéité pour les électrons

Par la dynamique et le T_1 :

- la susceptibilité dynamique $\chi''(q, \omega)$
- les corrélations et fluctuations de spin
- les gaps et excitations magnétiques
- les symétries et gaps supraconducteurs

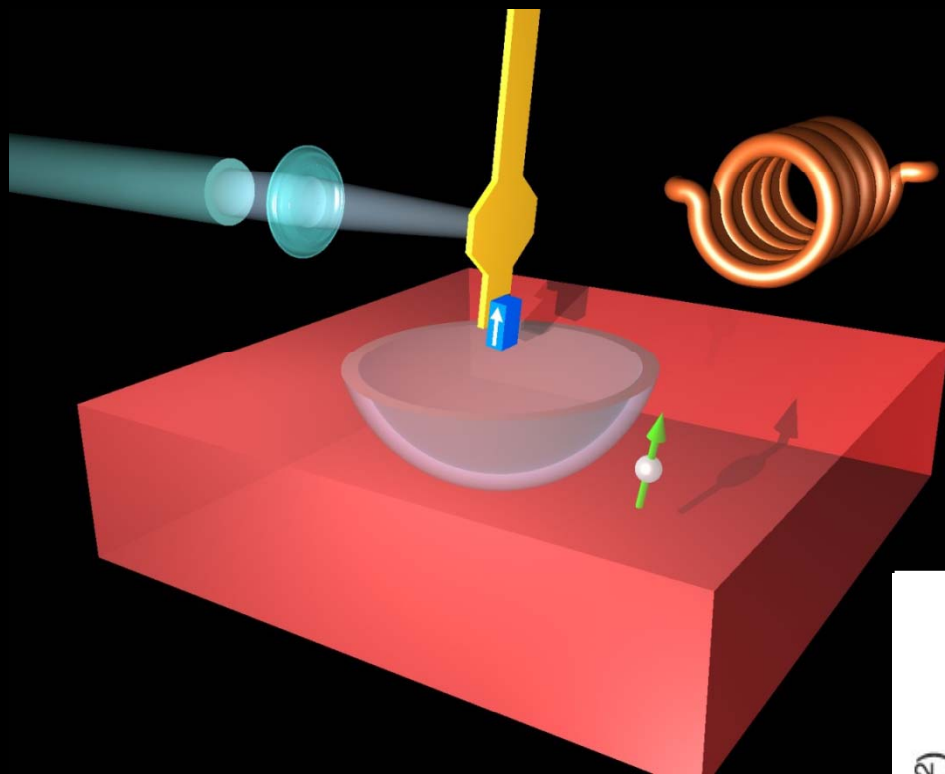
Ce dont je n'ai pas parlé

la RMN permet aussi de mesurer

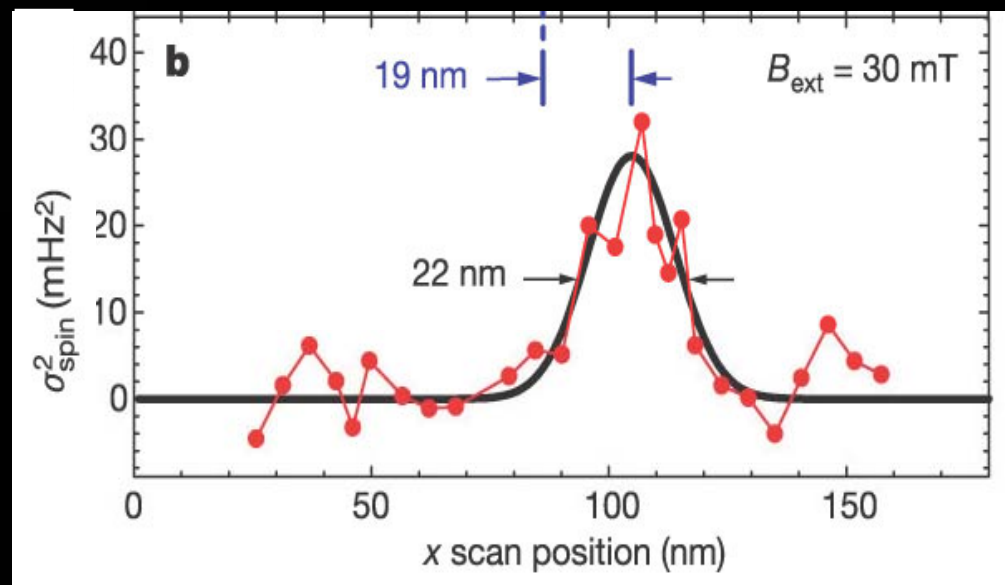
- le gradient de champ électrique (NQR)
- $\chi'(q)$ et les couplages RKKY via T_2
- les processus de diffusion ionique
- les mouvements moléculaires
- les transitions structurales
- les hybridations

etc etc etc...

Magnetic Resonance Force Microscopy



Single spin detection by magnetic resonance force microscopy



Rugar et al., Nature 2004

Références Bibliographiques

RMN de base (mais pas trop les solides) : Understanding NMR Spectroscopy, J. Keeler, Wiley

long mais très profond : Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford

plus synthétique : Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag

RMN dans les métaux : A.Narath: bonne intro Hyperfine Interactions, ed. A. J. Freeman and R. B. Frankel (Academic Press, New York, 1967) Chap. 7

Dans les systèmes corrélés (et aussi bonne intro sur métaux et la RMN) :

R. Walstedt, The NMR probe of high tc materials, Springer Tracts in Modern Physics

Revue spécialisée dans les systèmes corrélés :

Berthier C., Julien M.H., Horvatic M., Berthier Y., J. Phys. I France 6, 2205 (1996)

Defects in correlated metals and superconductors Alloul et al., Rev. Mod. Phys. 81, 45 (2009)

Nuclear magnetic resonance of C60 and fulleride superconductors, Charles H. Pennington and Victor A. Stenger, Rev. Mod. Phys. 68, 855 (1996)

Sur le web :

cours de base : « the basics of NMR » <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>

site de spectroscopie : <http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/home.cda?chId=0>

notre site web : <http://h0.web.u-psud.fr/rmn>