

Magnétisme nucléaire

M. Anatole ABRAGAM, professeur

Le cours de cette année a porté sur l'effet Jahn-Teller en résonance paramagnétique.

Cet effet, prédit il y a plus de trente ans par ceux qui lui ont donné son nom, a été l'objet de travaux théoriques innombrables qui, jusqu'à une époque fort récente, ne fournissaient pour l'ensemble des phénomènes observés que des interprétations incomplètes ou même contradictoires. Depuis 1965, grâce aux travaux théoriques de F. Ham et aux résultats expérimentaux de Coffman, Höchli, Williams, etc. l'étude de l'effet Jahn-Teller est entrée dans une phase nouvelle où l'on peut dire que tous les faits observés ont reçu une explication au moins qualitative et parfois quantitative.

Introduction

Pour montrer comment cet effet s'introduit en résonance paramagnétique, il est commode de partir de la méthode des cristaux dilués couramment utilisée pour obtenir des raies de résonance fines.

Etant donné un cristal contenant un réseau régulier d'ions diamagnétiques tels que, par exemple, Z_n^{2+} , une petite fraction de ces ions est remplacée par des ions paramagnétiques tels que Cu^{2+} ou Mn^{2+} dont on se propose d'étudier la résonance. Les résultats de cette étude s'interprètent en général au moyen de deux hypothèses de base :

a) L'influence de l'environnement sur l'ion considéré peut être décrite au moyen d'un champ cristallin *statique*.

b) Si l'ion paramagnétique a la même charge que l'ion diamagnétique qu'il remplace, la symétrie sinon l'intensité du champ cristallin qu'il « voit » est inchangée.

Il existe des cas où ces hypothèses ne sont pas valables. Si l'état électronique fondamental de l'ion paramagnétique considéré est dégénéré (la dégénérescence de Kramers étant exceptée) le théorème général de Jahn et Teller (1937) prédit qu'un tel état est instable vis-à-vis de faibles déplacements

des atomes avoisinants qui abaissent la symétrie locale « vue » par l'ion. Il en résulte que soit l'hypothèse a), soit l'hypothèse b) peut être violée.

a) L'environnement de l'impureté paramagnétique conserve la même symétrie que celle qui existait pour l'ion diamagnétique qu'elle remplace, mais la description de cet environnement par un champ cristallin statique est incorrecte. C'est ce qu'on appelle l'effet Jahn-Teller dynamique.

b) L'approximation d'un champ cristallin statique est valable, mais sa symétrie est plus basse que celle du cristal original. C'est ce qu'on appelle l'effet Jahn-Teller statique.

Champ cristallin, symétrie et théorie des groupes

On a rappelé les hypothèses de base et les méthodes de calcul des niveaux d'énergie d'un ion paramagnétique placé dans un champ cristallin statique. Ce problème avait déjà été abordé dans le cours de 1963 à propos de paramagnétisme des terres rares, mais avec des hypothèses différentes. En effet, le phénomène Jahn-Teller est surtout important dans le groupe du fer où, contrairement à ce qui se passe pour les terres rares, le champ cristallin (ou du moins sa composante principale, de symétrie cubique) est nettement plus important que le couplage spin-orbite. On a montré toute l'aide que la théorie des représentations des groupes de symétrie pouvait apporter à la détermination de l'ordre de dégénérescence des niveaux cristallins et des types de déformations cristallines qui pouvaient lever ces dégénérescences.

L'approximation de Born-Oppenheimer et le théorème de Jahn-Teller

Pour étudier en détail le comportement dynamique d'un ion paramagnétique X dans son environnement, on simplifie artificiellement le problème, en le limitant à l'étude d'une quasi molécule ou complexe tel que XY_n où Y est un des n atomes premiers voisins de X et en négligeant en première approximation le rôle des voisins plus éloignés. La justification de cette procédure est double : tout d'abord une théorie plus rigoureuse du couplage de l'ion paramagnétique au reste du cristal n'existe pas à l'heure actuelle ; d'autre part, les propriétés les plus importantes du système ne dépendent que de la symétrie du problème qui est conservée dans l'approximation du complexe quasi moléculaire XY_n . Dans ces conditions, les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde du complexe sont obtenues par la méthode d'approximation bien connue de Born-Oppenheimer (1927).

Appelons \mathbf{Q} les coordonnées nucléaires et \mathbf{q} les coordonnées électroniques. Les fonctions d'onde du système sont déterminées comme suit : les positions des noyaux étant fixées (« clouées ») avec des valeurs \mathbf{Q}' des coordonnées

nucléaires, les fonctions d'onde électroniques $\varphi_{\mathbf{Q}'}(q)$ et les énergies électroniques $U(\mathbf{Q}')$ sont déterminées pour toutes les valeurs de \mathbf{Q}' . Ceci fait, on ne s'occupe plus du mouvement des électrons et l'on détermine le mouvement des noyaux et leurs fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{Q}')$ en prenant comme énergie d'interaction internucléaire l'énergie $U(\mathbf{Q}')$ précédemment déterminée. On montre que la fonction d'onde totale de la molécule pour les électrons et les noyaux est de la forme :

$$(1) \quad \Phi(\mathbf{Q}, q) = \varphi_{\mathbf{Q}}(q) \Psi(\mathbf{Q})$$

Pour que cette approximation, basée essentiellement sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux, soit valable, il est nécessaire que la différence d'énergie $U_i(\mathbf{Q}) - U_j(\mathbf{Q})$ entre deux niveaux électroniques soit grande par rapport à l'énergie cinétique $T_N(\mathbf{Q})$ des noyaux. C'est donc précisément dans les cas de dégénérescence ou quasi-dégénérescence des niveaux électroniques, c'est-à-dire dans le cadre du théorème de Jahn-Teller, que la méthode de Born-Oppenheimer est en défaut.

Mathématiquement, le problème se présente de la façon suivante : soient $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_N$ les coordonnées nucléaires normales dans le complexe XY_n , c'est-à-dire celles qui se transforment suivant des représentations irréductibles Γ_i du groupe de symétrie O du complexe. Supposons alors que pour les valeurs $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{Q}_2 = \dots = \mathbf{Q}_N = O$ qui correspondent à un complexe non déformé, présentant la même symétrie que celle du cristal diamagnétique original, le niveau électronique ait une dégénérescence d'ordre p sous-tendu par les états électroniques $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |p\rangle$ correspondant à une représentation du groupe O . Une déformation du complexe caractérisée par des valeurs \mathbf{Q}_j , *supposées petites, des coordonnées normales conduit à une variation de l'énergie du système de la forme :*

$$(2) \quad \delta V = \sum_j V_j(q) \mathbf{Q}_j$$

où les expressions $V_j(q)$ sont des opérateurs électroniques qui se transforment suivant les mêmes représentations irréductibles que les \mathbf{Q}_j . Le problème qui se pose alors est de savoir si la perturbation (2) est de nature à lever la dégénérescence électronique du niveau sous-tendu par les fonctions électroniques $|1\rangle, \dots, |p\rangle$. On sait qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est que le produit $\Gamma \times \Gamma$ contienne au moins une représentation Γ_i non unidimensionnelle, sous-tendue par les coordonnées normales \mathbf{Q} . La démonstration du théorème de Jahn-Teller consiste dans la vérification systématique qu'il en est bien ainsi pour tous les groupes ponctuels dans un cristal.

Effet statique et effet dynamique

Si le couplage (2), dit couplage Jahn-Teller, est grand par rapport à l'énergie de vibration des noyaux on peut, en première approximation, négliger leur énergie cinétique. On ne peut cependant négliger leur énergie potentielle :

$$(3) \quad U'(\mathbf{Q}) = \sum A_{rs} \mathbf{Q}_r \mathbf{Q}_s$$

qu'il convient d'ajouter à (2) pour rechercher les nouvelles positions d'équilibre du complexe.

L'expression

$$(4) \quad V(\mathbf{Q}) = \sum_j V_j(q) \mathbf{Q}_j + \sum A_{rs} \mathbf{Q}_r \mathbf{Q}_s$$

est alors un opérateur *électronique* à l'intérieur de la multiplicité dégénérée des états électroniques.

On peut trouver ses p fonctions propres et ses p valeurs propres qui dépendent des variables nucléaires \mathbf{Q} et déterminer les valeurs de \mathbf{Q} qui minimisent la plus basse de ces valeurs propres. Soit $\mathbf{Q}^{(l)}$ un ensemble de telles valeurs. Le complexe XY_n où les noyaux occupent des positions de coordonnées $\mathbf{Q}^{(l)}$ a une symétrie plus basse que le complexe originel où les coordonnées \mathbf{Q} ont toutes la valeur zéro. A cette nouvelle forme du complexe correspond une énergie électronique $E(\mathbf{Q}^{(l)})$ plus basse que $E(O)$ et une fonction d'onde électronique $\varphi_{\mathbf{Q}^{(l)}}(q)$. C'est l'effet Jahn-Teller statique tel qu'il a été conçu pendant de nombreuses années. C'est ainsi que, par exemple, en symétrie cubique un octaèdre peut subir une élongation parallèle à l'un de ses trois axes quaternaires, ce qui conduit à prévoir un spectre paramagnétique de symétrie tétragonale autour de l'axe de l'élongation ou plutôt trois tels spectres distribués statistiquement le long des trois axes de l'octaèdre. De telles distributions sont du reste effectivement observées. On peut à ce stade réintroduire l'énergie cinétique des noyaux et décrire leur mouvement comme des oscillations de faible amplitude autour de la position $\mathbf{Q}^{(l)}$ par l'intermédiaire d'une fonction nucléaire $\Psi(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^{(l)})$. On peut même raffiner en tenant compte de l'influence de ces oscillations sur la fonction d'onde électronique que nous écrivons $\varphi_{\mathbf{Q}^{(l)}}(q)$, l'indice (l) rappelant que les oscillations se font autour du point d'équilibre $\mathbf{Q}^{(l)}$. La fonction d'onde globale a la forme

$$(5) \quad \Phi^{(l)}(\mathbf{Q}, q) = \Psi^{(l)}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^{(l)}) \varphi_{\mathbf{Q}^{(l)}}^{(l)}(q)$$

Cependant il faut insister sur ce que cette présentation de l'effet Jahn-Teller statique a d'illogique et même de contradictoire. En effet, nous avons suggéré qu'une perturbation telle que (2) pouvait lever la dégénérescence du complexe

XY_n en déformant ce complexe pour lui donner une symétrie plus basse que la symétrie initiale du groupe O . Or, cette perturbation a elle-même la symétrie du groupe O et ne saurait donc supprimer une dégénérescence due à cette symétrie. Cette contradiction apparente peut être levée par le raisonnement suivant. La configuration nucléaire $\mathbf{Q}^{(1)}$ n'est pas la seule configuration stable du système. En réalité, il y en a d'autres $\mathbf{Q}^{(2)}$, $\mathbf{Q}^{(3)}$, etc. qui se déduisent de $\mathbf{Q}^{(1)}$ par une transformation du groupe O , et à côté de la fonction d'onde (5), le système possède d'autres fonctions d'onde telles que

$$(6) \quad \Phi^{(2)}(\mathbf{Q}, q) = \Psi^{(2)}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}^{(1)}) \varphi_{\mathbf{Q}^{(2)}}^{(2)}(q)$$

qui correspondent à la même énergie pour le complexe. Ces fonctions ne sont pas toutefois nécessairement les vraies fonctions propres du système car elle ne sont pas strictement orthogonales et comme elles sont dégénérées, il suffit d'une interaction très faible pour les coupler entre elles. Les « bonnes » fonctions d'onde du système sont alors en première approximation des combinaisons linéaires de symétrie convenable des fonctions $\Phi^{(1)}$.

On comprend mieux alors la nature véritable de l'effet Jahn-Teller. Il ne lève pas la dégénérescence d'un état du complexe, il en change la nature : au lieu d'états Born-Oppenheimer tels que (1), les états propres sont des combinaisons linéaires de tels états que l'on appelle états vibroniques. Il y a une délocalisation des noyaux du complexe, d'un type dont l'inversion de la molécule d'ammoniaque donne l'exemple le plus connu. Il en résulte que la symétrie du spectre observé en présence d'effet Jahn-Teller doit être *la même* qu'en son absence et seules les valeurs numériques des paramètres qui décrivent ce spectre sont modifiées. C'est bien ce que l'on observe dans de nombreux cas et F. Ham a insisté sur le fait que c'était bien là la forme dans laquelle l'effet Jahn-Teller doit se manifester généralement alors que l'on avait précédemment conclu à une absence inexplicée de cet effet. Si l'on adopte ce point de vue, c'est au contraire l'effet Jahn-Teller statique parfois observé et caractérisé par un abaissement de la symétrie de départ qui demande à être expliqué.

L'effet Jahn-Teller en symétrie cubique

Le reste du cours a consisté dans l'application des idées précédentes au cas de la symétrie cubique dans le groupe du fer. On sait que, dans ce cas, les niveaux fondamentaux dégénérés des ions paramagnétiques sont le doublet Γ_3 et les triplets Γ_4 et Γ_5 . D'autre part, les déformations *paires* (les seules efficaces au premier ordre) d'un octaèdre XY_6 ont la symétrie Γ_3 ou Γ_5 . Des formules de décomposition :

$$(7) \quad \begin{aligned} \Gamma_3 \times \Gamma_3 &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \times \Gamma_4 &= \Gamma_5 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_3 + \Gamma_5 \end{aligned}$$

nous concluons que la dégénérescence d'un doublet ne peut être levée que par une déformation du type Γ_3 alors que celle d'un triplet peut l'être indifféremment par les déformations Γ_3 ou Γ_5 ou une combinaison des deux.

Dans le cas du doublet, l'étude du spectre en symétrie cubique et en l'absence de déformation conduit à prévoir pour le facteur gyromagnétique comme pour la structure hyperfine une partie anisotrope dont la variation en fonction de l'orientation doit être d'ordre 4 par rapport aux cosinus directeurs de ce champ. La théorie prédit 2 fréquences de résonance qui coïncident lorsque le champ est orienté le long d'une diagonale principale du cube.

L'effet dynamique Jahn-Teller a pour conséquence de réduire cette partie anisotrope par un facteur q inférieur à l'unité dont le calcul constitue un des objectifs principaux de la théorie. L'observation de tels spectres est récente (Coffman, Höchli, 1966 à 1968) et fournit une très belle confirmation des idées de F. Ham.

Sur le plan de la théorie, qui est complexe, deux cas sont accessibles au calcul :

a) Si l'énergie Jahn-Teller (2) est faible par rapport à l'énergie de vibration $\hbar\omega$ du complexe, les résultats suivants sont obtenus par une méthode de perturbation : le coefficient q est légèrement inférieur à l'unité et le premier état excité qui est un singulet se trouve à une distance de l'ordre de $\hbar\omega$ du doublet vibronique fondamental.

b) Si l'inégalité précédente est inversée, q est inférieur à 1/2 et la distance singulet doublet, représentée dans la littérature par le symbole 3Γ est très inférieure à $\hbar\omega$. Dans ce cas, il est préférable d'attaquer le problème à partir de l'approximation statique. On obtient alors 3 fonctions de base pour le complexe : $\Phi^{(x)}$, $\Phi^{(y)}$, $\Phi^{(z)}$, données par des formules analogues à (5) et correspondant à des distorsions du complexe le long de ses trois axes quaternaires.

Le doublet fondamental et le singulet sont des fonctions vibroniques, combinaisons linéaires des Φ , dont les coefficients sont déterminés par des considérations de symétrie.

Comme l'a montré Ham, pour qu'on observe un effet Jahn-Teller statique, c'est-à-dire pour que les états propres du système deviennent $\Phi^{(x)}$, $\Phi^{(y)}$, $\Phi^{(z)}$ et non leur combinaisons linéaires, singulet et doublet, il faut que des tensions internes (strains) déforment le cristal, rendant inégales les trois énergies $E^{(x)}$, $E^{(y)}$, $E^{(z)}$ de façon que l'on ait :

$$(8) \quad \Delta E^{(xy)} = | E^{(x)} - E^{(y)} | \gg 3\Gamma.$$

On lève ainsi la contradiction entre la symétrie de la perturbation Jahn-Teller et la suppression de la dégénérescence électronique, contradiction inhérente dans la théorie naïve de l'effet statique esquissée plus haut.

Enfin, on montre qu'une relaxation rapide conduit à l'observation d'un spectre isotrope, la partie anisotrope étant effacée par le phénomène bien connu de « rétrécissement par le mouvement ».

Le cas du triplet a fait l'objet d'une étude moins détaillée. On a analysé le rôle du couplage spin-orbite (absent dans le doublet non-magnétique Γ_3) et montré que lorsqu'il était très supérieur à l'intensité du couplage Jahn-Teller le rôle de ce dernier pouvait être considérablement atténué.

Dans le cas contraire, l'effet dynamique du couplage Jahn-Teller se manifeste comme l'a montré F. Ham par une réduction appréciable du facteur gyromagnétique orbital, réduction souvent attribuée dans le passé à des liaisons covalentes de l'ion paramagnétique aux atomes voisins.

Sur le plan purement mathématique, le problème du triplet se résout simplement et complètement pour une déformation Γ_3 , mais il n'existe pas de solution simple pour une vibration Γ_5 .

En conclusion, on peut dire que l'effet Jahn-Teller confusément appréhendé pendant un bon nombre d'années à la fois sur le plan théorique et le plan expérimental, a trouvé une description cohérente sur ces deux plans au cours des dernières années.

TRAVAUX DE LABORATOIRE

M. Anatole ABRAGAM est directeur de la Physique au Commissariat à l'Energie Atomique. Il dirige plus particulièrement l'activité scientifique d'un laboratoire d'études de la Résonance magnétique qui comprend une quinzaine d'agents du C.E.A., cinq physiciens français et quatre physiciens étrangers qui préparent des thèses en collaborant aux travaux de recherche. Les activités de ce laboratoire qui ont fourni l'objet de plusieurs exposés, en particulier lors de séminaires tenus le vendredi matin après le cours, peuvent être classés pour 1969 de la façon suivante :

a) *Polarisation dynamique des noyaux*

Les recherches dans ce domaine ont été poursuivies avec l'étude de matériaux pour cibles polarisées plus riches en protons. Une importante polarisation (50 %) a été obtenue dans du glycol contenant des ions de chrome. Ce matériau de préparation aisée, devrait pouvoir être rapidement utilisé pour des expériences de physique nucléaire (Glättli, Ezratty).

Par ailleurs, les études de polarisation dynamique sont maintenant menées en utilisant des températures plus basses (He^3 liquide à la température de

0,5°K environ) ; on espère avec ce montage obtenir des polarisations importantes dans divers types d'échantillons (Masaïke, Glättli).

b) *Etude sur l'hélium trois solide*

L'étude des propriétés de l'hélium 3 solide contenant des impuretés d'hélium 4 a été poursuivi ; on a pu estimer la modification apportée aux intégrales d'échange par la présence d'une impureté d'hélium 4 (Bernier, Landesman).

c) *Etude du coefficient de diffusion dans les liquides*

Un montage destiné à des mesures systématiques de coefficients de diffusion a été réalisé. Ce montage permettra d'étudier les coefficients de diffusion au voisinage d'un point critique de démixion, ainsi que les propriétés d'un liquide turbulent (Landesman, Deville).

d) *Etude de corps supraconducteurs*

On a poursuivi les études par résonance nucléaire sur les corps supraconducteurs de deuxième espèce (Delrieu).

e) *Etude de l'antiferromagnétisme nucléaire*

Dans ce domaine les premiers résultats positifs ont été obtenus cette année. Les noyaux de fluor de la fluorine ont été polarisés à plus de 60 % en abaissant la température dans un cryostat à hélium 3. On a mesuré la susceptibilité transverse du système nucléaire. Son comportement en fonction de la polarisation initiale et sa valeur sont en accord avec les prévisions théoriques admettant un système ordonné dans un arrangement antiferromagnétique (Goldman, Vu Hoang Chau, Chapellier).

MISSIONS ET CONFÉRENCES

XV^e Colloque Ampère, Grenoble, septembre 1968.

Congrès d'Orléans (organisé par le professeur Leprince-Ringuet), octobre 1968.

Cherwell-Simon Memorial Lecture, Oxford, octobre 1968.

Conférence inaugurale de la Société européenne de Physique, Florence (Italie), avril 1969.

PUBLICATIONS

A. ABRAGAM (en collaboration avec H. GLÄTTLI, M. ODEHNAL, J. EZRATTY, A. MALINOVSKI), *Polarisation dynamique des protons dans le glycol éthylique* (*Physics Letters*, à paraître).

A. ABRAGAM (en collaboration avec M. GOLDMAN, Vu HOANG CHAU), *Production et observation d'un état antiferromagnétique nucléaire* (*C. R. Acad. des Sciences*, à paraître).

A. ABRAGAM, *Phonon Bottleneck* (*Comments on Solid State Physics*, avril-mai 1969).

PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

A. MALINOVSKI, H. GLÄTTLI, *A 25 kilogauss double resonance spectrometer for dynamic nuclear polarization* (*Rev. Scientific Instruments*, à paraître).

M. BERNIER, A. LANDESMAN, *Increase of exchange interaction near ^4He impurities in solid ^3He* (*Solid State Communications*, 7, p. 529, 1969).

VU HOANG CHAU, M. CHAPPELLIER, M. GOLDMAN, *Résonance paramagnétique électronique dans des systèmes de spins fortement polarisés* (*Journal de Physique*, à paraître).

M. GOLDMAN, *Antiferromagnétisme nucléaire* (*C. R. XV^e Colloque Ampère*, North Holland, 1969).

M. GOLDMAN, *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids* (ouvrage publié par Oxford University Press, à paraître).

M. ODEHNAL, V. I. LOUTCHIKOV, J. EZRATTY, *Relaxation et polarisation des cristaux de $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12}$, $24 \text{H}_2\text{O}$ dopé au Nd^{3+}* (*Journal de Physique*, 29, p. 941, 1968).

J. M. WINTER, *Multiple quanta transitions* (*Revista del Nuovo Cimento*, à paraître).

J. M. WINTER, *Electron spin resonance in metals* (*Comments on Solid State Physics*, 1, p. 131, 1968).

SÉMINAIRES

Les principaux exposés du séminaire tenu à 11 heures, le *vendredi*, ont été :

R. PARSONS (University of British Columbia, Vancouver - Canada) : *Etude par les infra-rouges d'états liés dans le silicium.*

P. MONOD (Faculté des Sciences d'Orsay) : *Résonance électronique par transmission dans le cuivre : effet d'impuretés.*

M. MINIER (Faculté des Sciences de Grenoble) : *Mesure des gradients de champ électrique autour de différentes impuretés dans l'aluminium.*

J. H. VAN DER WAALS (Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden, Pays Bas) : *Optical pumping in organic molecules.*

D. LEPINE (Ecole Polytechnique) : *Résonance paramagnétique électronique d'états localisés et délocalisés dans le silicium.*

M. GOLDMANN (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Manifestations expérimentales de l'engorgement des phonons (« Phonon-Bottleneck »).*

J. LABBE (Faculté des Sciences d'Orsay) : *Propriétés fortement anormales des composés intermétalliques supraconducteurs du type Nb_3Sn .*

P. PINCUS (Faculté des Sciences d'Orsay) : *Relaxation nucléaire dans les liquides nématiques.*

J. M. BAKER (Clarendon Laboratory - Oxford, Grande-Bretagne) : *ENDOR witchcraft with rare earths in calcium fluoride.*

F. WILLIAMS (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Relaxation dans un doublet en présence d'effet Jahn-Teller.*

P. RIGNY (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Etude magnétique de la configuration $5 f^1$.*

M. SAUZADE (Faculté des Sciences d'Orsay) : *Spectrométrie nucléaire de haute résolution à champ élevé.*