Magnétisme nucléaire

M. Anatole ABRAGAM, professeur

Le cours de cette année a été consacré principalement à une étude détaillée de la résonance magnétique des électrons de conduction dans les métaux. Ce problème avait été traité de façon complète mais compliquée il y a une quinzaine d'années par Dyson en liaison avec les expériences classiques de Kip et Feher. Durant les dix dernières années de nouveaux résultats expérimentaux ont été obtenus dans ce domaine grâce à la technique dite de transmission utilisée pour la première fois par Carver et perfectionnée par Shultz. Outre la résonance électronique classique à la fréquence de Larmor, Shultz et ses collaborateurs ont pu observer des résonances d'ondes de spin situées de part et d'autre de la résonance principale. L'ensemble de ces progrès rendait souhaitable une description de ces phénomènes de résonance à la fois plus simple et plus générale que celle de Dyson. La description donnée dans le cours a suivi de près des calculs non publiés de de Gennes basés sur l'utilisation (suggérée par le Professeur il y a quelques années) de l'équation de diffusion pour l'aimantation électronique.

Afin de mieux dégager les principes, on a adopté pour les électrons de conduction le modèle extrêmement simplifié des électrons libres mais dans le cadre de ce modèle, par un souci de cohérence interne, les calculs ont été menés jusqu'au bout.

I. — *Généralités sur le modèle*

Quelques propriétés classiques du modèle des électrons libres ont été rappelées tout d'abord. La méthode d'approximation de Sommerfeld a été appliquée au calcul de certaines propriétés thermodynamiques simples du gaz de Fermi fortement dégénéré constitué par les électrons de conduction : la densité des états, l'énergie de Fermi, la chaleur spécifique proportionnelle à la température et la susceptibilité statique ou susceptibilité de Pauli indépendante de la température. On a calculé également la susceptibilité de spin non locale d'un gaz d'électrons libres par une méthode de perturbation du second ordre établissant la formule classique :

$$(1) \qquad \chi(q) = \frac{\chi_o}{2} \left\{ 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F\, q} Log \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}$$

Dans (1) $\chi(q)$ est la réponse magnétique à un champ appliqué sinusoïdal $h_q exp(i\mathbf{q},\mathbf{r})$, χ_o la susceptibilité statique et k_F la longueur du vecteur d'onde de Fermi.

La transformée de Fourier de (1)

$$(2) \qquad \chi(r) = 6\pi\chi_o N \,.\, \frac{sin(k_F r) - (k_F r)\, cos\,(k_F r)}{(k_F r)^4}$$

permet le calcul des interactions indirectes entre deux moments magnétiques localisés, électroniques ou nucléaires, couplés par l'intermédiaire du milieu polarisable des électrons de conduction.

On a traité ensuite la quantification des orbites et des niveaux d'énergie électroniques par un champ magnétique uniforme, démontrée il y a plus de quarante ans par Landau. Les fonctions d'onde des électrons dans ce champ diffèrent profondément des ondes planes des électrons libres d'où l'impossibilité de traiter par une méthode de perturbation certains effets orbitaux d'un champ magnétique uniforme même très faible, tels que les oscillations de la susceptibilité orbitale connues sous le nom d'effet de Haas-Van Alphen. On a montré que la susceptibilité orbitale des électrons de conduction comporte outre la composante oscillante Van Alphen (dont l'étude n'a pas été abordée) une partie constante, la susceptibilité diamagnétique proprement dite : χ_d dont on a montré qu'elle était égale à — $(\chi_o/3)$.

II. — *La résonance des électrons de conduction dans les métaux*

A) *L'effet de peau normal et anormal*

Le problème de la résonance des électrons de conduction dans les métaux est dominé par l'effet de peau, c'est-à-dire par l'atténuation rapide du champ électromagnétique oscillant qui se propage dans le métal. La longueur d'amortissement δ appelée épaisseur de peau est, sous certaines conditions, donnée par la formule

$$(3) \qquad \delta = C/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$$

où δ est la conductivité électrique. Lorsque (3) est valable on dit que l'épaisseur de peau est normale. A titre d'exemple, dans le sodium métallique, pour une fréquence $\nu = \omega/2\pi$ de 3 Gigahertz, et à la température ordinaire, δ est de l'ordre de deux microns. En même temps qu'elle est atténuée l'onde subit un déphasage égal à un radian sur une longueur δ. Ces résultats classiques sont obtenus à partir des équations de Maxwell où l'on postule entre le champ électromagnétique **E** et la densité de courant **j**, la validité d'une relation locale $\mathbf{j} = \sigma\, \mathbf{E}$. A basse température lorsque le libre parcours moyen Λ des électrons de conduction devient plus grand que l'épaisseur de peau normale il est clair que la relation entre **j** et **E** ne peut plus être locale. Cette relation non locale entre **j** et **E** peut être obtenue à partir d'une équation de transport et prend une forme particulièrement simple dans le cas, dit extrêmement anormal où Λ/δ tend vers l'infini.

Un raisonnement qualitatif montre et un calcul détaillé confirme que dans ce cas l'épaisseur de peau anormale δa est reliée à l'épaisseur normale δ [donnée par (3)] par une relation de la forme :

$$(4) \qquad \delta a \approx (\Lambda\delta^2)^{1/3} = \delta(\Lambda/\delta)^{1/3} \gg \delta$$

Il est commode de résumer l'effet de peau normal ou anormal par la relation qui existe entre les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à la surface du métal. Si, en vue des applications à la résonance électronique, nous supposons ces champs polarisés circulairement, cette relation peut s'écrire :

$$(5) \qquad e(o)/h(o) = K \qquad avec \qquad K = (\triangle/\lambda\!\!\!^{-})e^{i\Psi}$$

d'où l'on déduit par les équations de Maxwell

$$(6) \qquad \int_o^\infty h(z)dz = \triangle e^{i\Psi} h(o)$$

Pour l'effet de peau normal on peut montrer que :

$$\triangle_n = \delta/\sqrt{2} \qquad \Psi_n = -\pi/4$$

Pour l'effet de peau extrêmement anormal

$$(7) \qquad \triangle_a = \left(\frac{4}{3\sqrt{3}}\right)\left(\frac{2\delta^2\Lambda}{3\pi}\right)^{1/3} \qquad \Psi_a = -\pi/6$$

Dans les cas intermédiaires $\triangle$ et Ψ ont des valeurs que l'on peut calculer numériquement.

B) *Le rôle de la diffusion*

Un raisonnement plausible mais fallacieux qui avait fait quelques ravages avant le travail de Dyson, conduit à prévoir pour la raie de résonance électronique une très grande largeur de l'ordre de $(1/\tau)$ où $\tau = \delta/v$ est le temps nécessaire à l'électron pour traverser l'épaisseur de peau. En effet, d'après ce raisonnement un électron soumis au champ alternatif résonant de fréquence $\omega \approx \omega_0$ dans l'épaisseur de peau, cesse de « voir » ce champ au bout d'un temps de l'ordre de τ et la résonance ainsi interrompue acquiert d'après la relation d'incertitude une largeur de raie de l'ordre de $(1/\tau)$. En réalité, lorsque l'électron est sorti de l'épaisseur de peau, s'il ne « voit » plus le champ variable h, il « voit » toujours le champ uniforme H_0 autour duquel son aimantation continue à précesser à la fréquence de $\omega_0 = \gamma H_0 \approx \omega$, en cohérence de phase avec le champ alternatif. Lorsque par suite de la diffusion l'électron revient dans l'épaisseur de peau, il est « repris » par le champ de radiofréquence presque comme s'ils ne s'étaient jamais quittés. Si le temps de relaxation spin-réseau $T_1 = T_2$ des électrons de conduction est $\gg \tau$, la largeur de raie véritable sera de l'ordre de $(1/T_1)$.

L'existence de l'effet de peau et de la diffusion n'affecte donc pas l'ordre de grandeur de la largeur de la raie mais modifie cependant profondément son intensité et sa forme.

Dyson avait construit la solution du problème c'est-à-dire la réponse résonante de l'aimantation électronique au champ de radiofréquence appliqué, sous forme intégrale, morceau par morceau en suivant les évolutions aléatoires de l'électron entre l'épaisseur de peau et le reste du métal.

L'approche différente, utilisée dans le cours, consiste à écrire un système d'équations différentielles pour les composantes de l'aimantation électronique et celles du champ électromagnétique.

Ce sont, d'une part, les équations de Bloch complétées par un terme $D\nabla^2\mathbf{M}$ qui rend compte de la diffusion des électrons porteurs de l'aimantation de spin $\mathbf{M}$, d'autre part, les équations de Maxwell où, par l'intermédiaire de l'induction $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$, figure l'aimantation électronique. Les conditions aux limites $(\delta\mathbf{M}/\delta n) = 0$ à la surface de l'échantillon expriment que les électrons ne s'en échappent pas. La solution de ces équations différentielles se révèle identique à celle obtenue par Dyson avec les mêmes conditions aux limites, mais s'obtient d'une façon plus simple, plus intuitive physiquement et plus facilement généralisable.

Dans le cas de l'effet de peau normal toutes les équations sont locales et la solution s'écrit facilement. Elle est grandement simplifiée par la remarque que des deux longueurs caractéristiques du problème, à savoir l'épaisseur de peau δ et la longueur de diffusion de spin $L = (DT_1)^{1/2}$, la seconde est plus grande que la première par plusieurs ordres de grandeur. Il en résulte pour la propagation du champ et de l'aimantation à travers l'échantillon deux modes propres aux propriétés très différentes. Le premier est le mode « rapide » ou mode « champ », amorti sur une distance très courte de l'ordre de δ et où le rapport champ/aimantation est de l'ordre de (L/δ), c'est-à-dire très grand, d'où les deux noms donnés à ce mode.

Le second est le mode « lent » ou mode « aimantation » amorti sur la longueur L et où le rapport champ/aimantation est de l'ordre de $(L/\delta)^{-1}$. Il en résulte que, dans le calcul de l'aimantation qui est le phénomène cherché, le champ magnétique n'intervient que par sa valeur intégrale :

$\int_0^\infty h(z)dz = \triangle e^{i\Psi} h(o)$, ce qui permet d'étendre la solution au cas de l'épaisseur de peau anormale où les équations de Maxwell sont non locales.

Dans le cas d'une plaque d'épaisseur d, grande par rapport à la longueur de diffusion L, la susceptibilité de surface, c'est-à-dire le rapport $\chi = m(o)/h(o)$ entre l'aimantation résonante produite à la surface de l'échantillon et l'amplitude $h(o)$ du champ magnétique appliqué sur cette surface, est donnée par :

$$\chi = -\frac{i\triangle\alpha}{L}(1 + ix)^{-1/2} e^{-i\Psi} \tag{8}$$

Dans cette formule : $\alpha = \chi_0 \omega_0 T_1$, où χ_0 est la susceptibilité électronique statique, $x = (\omega - \omega_0) T_1$, $\triangle$ et Ψ ont été définis dans la formule (5).

On note sur (8) le facteur $(\triangle/L)$ qui représente en gros la réduction considérable de la réponse par rapport à ce qu'elle serait pour un échantillon non conducteur. La puissance absorbée par l'échantillon lors de la résonance est donnée par

$$P = -|h(o)|^2 \frac{c\alpha\triangle^2}{L\chi} Re \left\{(1 + ix)^{-1/2} e^{2i\Psi}\right\} \tag{9}$$

Le fait que (q) puisse être positif ou négatif ne doit naturellement pas être interprété comme une émission d'énergie par les spins électroniques. En réalité ce que l'on calcule c'est la puissance $\mathscr{P}$ absorbée par les courants qui circulent dans l'échantillon et qui est toujours positive. Cette puissance $\mathscr{P}$ se compose d'une partie non résonante P_0, indépendante de la différence $\omega - \omega_0$, et d'une partie résonante P donnée par (q). L'existence de la résonance de spin modifie l'impédance de surface de l'échantillon et par conséquent la puissance totale $\mathscr{P}$ qui y pénètre. Cette puissance peut être plus grande ou plus petite que la puissance P_0 absorbée en l'absence de résonance d'une quantité P qui est celle donnée par (q). On peut également calculer la puissance P_1 absorbée par les spins électroniques, quantité qui a un sens physique plus immédiat mais qui n'est pas directement observable. On trouve :

$$P_1 = \frac{\alpha c\triangle^2}{\chi L} Re \{(1 + ix)^{-1/2}\} \tag{10}$$

qui est naturellement toujours positive.

Des formules analogues à (*8*), (*9*) et (*10*) peuvent être établies avec des hypothèses moins restrictives sur les valeurs relatives de d et L. En particulier pour d $\ll$ L on trouve au lieu de (*8*) une formule légèrement différente :

$$(11) \qquad \chi = \frac{m(o)}{h(o)} = -\frac{i\triangle}{d}\,\alpha\,(1 + ix)^{-1}\,e^{-i\Psi}$$

On notera le facteur ($\triangle/d$) que l'on s'attend à voir remplacer le facteur ($\triangle/L$) de (*8*) mais également une dépendance différente de la fréquence : $\{(1 + ix)^{-1}$ au lieu de $(1 + ix)^{-1/2}$.

Il convient de préciser que les formules (*8*) à (*11*) ont été obtenues dans l'hypothèse d'une saturation négligeable de la résonance magnétique où la composante longitudinale de l'aimantation garde pratiquement sa valeur d'équilibre $\chi_o\, H_o$. Le calcul de la saturation, important pour l'effet Overhauser, peut se faire par les mêmes méthodes que celui de l'aimantation transversale. Le résultat du calcul, physiquement plausible, est que pour $\triangle \ll d \ll L$ la saturation est uniforme dans l'échantillon et égale à celle que l'on obtiendrait dans un isolant avec un champ appliqué $h'_1(o) = h_1(o)\,(\triangle/d)$. Le facteur de réduction ($\triangle/d$) est le prix à payer (il se traduit par un facteur $(\triangle/d)^2$ pour la puissance) pour saturer l'échantillon en profondeur. On notera que le raisonnement simpliste qui conduirait à négliger la diffusion des spins électroniques et « l'information » magnétique qu'ils transportent à l'intérieur de l'échantillon par l'intermédiaire du mode « lent » aboutirait à la conclusion erronée que la saturation est atténuée exponentiellement à l'échelle de l'épaisseur de peau.

C) *La méthode de transmission*

Le signal de résonance des électrons de conduction est fondamentalement un signal faible. Il est en effet pénalisé par rapport au signal d'une résonance paramagnétique ordinaire par le produit de deux facteurs très petits : le rapport (T/T_F) de la température de l'échantillon à la température de Fermi du métal et le rapport $\triangle/d$ (ou $\triangle/L$) de l'épaisseur de peau aux dimensions de l'échantillon (ou à la longueur de diffusion de spin). La parade est naturellement une sensibilité accrue (et parfaitement réalisable) des spectromètres électroniques, mais la rançon de cette sensibilité accrue est la multiplication des signaux parasites provenant d'impuretés magnétiques diverses dont le signal n'est pas pénalisé comme celui des électrons de conduction par les deux effets énoncés ci-dessus. L'identification d'un signal d'électrons de conduction est rendue malaisée et il existe dans la littérature de trop nombreux exemples de résonances faussement attribuées aux électrons de conduction. C'est pour prévenir ces erreurs d'identification plus que pour un accroissement de sensibilité qu'a été imaginée la technique de transmission. Dans cette méthode la cavité d'hyperfréquence est partagée en deux parties A et B par une feuille métallique constituée par l'échantillon dont l'épaisseur est très supérieure à l'épaisseur de peau. Le champ émetteur h_1 est produit en A, la détection se fait en B où est recueilli le champ transmis h_2. En dehors de la résonance le rapport $(h_2/h_1)_0 \sim exp\,(-\,d/\triangle)$ est négligeable et aucun signal n'est observé. A la résonance le mode lent transporte à travers l'échantillon un signal dont l'ordre de grandeur est donné par

$$(12) \qquad (h_2/h_1) \sim \alpha\,(\triangle/d)\, exp\,(-\,d/L)$$

qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à $(h_2/h_1)_0$

D) *Raffinements divers du modèle des électrons libres :* La susceptibilité de Landau, l'effet du champ H_0 sur la diffusion des électrons, les ondes de spin

Le modèle des électrons libres qui néglige complètement les interactions entre électrons conduit à des valeurs incorrectes de la susceptibilité statique de spin. Dans une méthode due à Landau on tient compte de ces interactions de façon phénoménologique. On suppose que lorsque la distribution statistique des électrons s'écarte de celle du zéro absolu (par un nombre δn_p pour un électron d'impulsion p) l'énergie des électrons peut s'écrire :

$$(13) \qquad E = \sum_p \overset{o}{\varepsilon}_p\, \delta n_p + \frac{1}{2} \sum_{p,p'} f(p,p')\, \delta n_p\, \delta n_p{}'$$

Le premier terme de (13) exprime l'énergie d'électrons indépendants, le second traduit les interactions. Pour tenir compte de la dégénérescence de spin chaque δn_p est un ensemble de deux nombres $\delta n_p{+}$ et $\delta n_p{-}$ correspondant aux deux orientations du spin de l'électron, qu'il est commode d'écrire sous forme d'une matrice 2x2 :

$$(14) \qquad \delta n_p = \frac{1}{2}\,\{a_p.\, I + \mathbf{m}_p.\, \boldsymbol{\sigma}\}$$

Dans (14) I est la matrice unité et $\boldsymbol{\sigma}$ un vecteur dont les trois composantes sont les trois matrices de Pauli. (13) peut alors se récrire :

$$E = \sum_p \varepsilon_p\, \delta n_p \qquad \text{où :}$$

$$(15) \qquad \varepsilon_p = \overset{o}{\varepsilon}_p + \sum_{\substack{p' \\ \sigma'}} Trace\, f\,(p, p', \sigma, \sigma')$$

où la fonction d'interaction $f\,(p,\, p',\, \sigma,\, \sigma')$ a, par des arguments d'invariance par rotation nécessairement la forme :

$$(16) \qquad f\,(p, p', \sigma, \sigma') = f_s\,(p, p')\, I + f_a\,(p, p')\, \boldsymbol{\sigma}.\, \boldsymbol{\sigma}'$$

Ces arguments d'invariance permettent d'écrire les fonctions f_a et f_s sous forme d'un développement en polynômes de Legendre :

$$(17) \qquad f_{a,s}(p, p') = \sum_l B^{(l)}_{a,s} (2l + 1) \overset{(l)}{P} \{cos (\hat{p}.\hat{p}')\} / \varrho_o$$

où ϱ_o est la densité des états à la surface de Fermi et $B^{(l)}_{a.s}$ sont des coefficients numériques sans dimension caractéristiques du métal.

Un calcul simple montre alors que la susceptibilité statique χ^S_L (L pour Landau) est reliée à la susceptibilité χ^S_o, calculée en l'absence d'interactions, par la formule :

$$(18) \qquad \chi^S_L = \chi^S_o / (1 + B^o_S)$$

La comparaison avec l'expérience montre que dans le lithium et le sodium $B^o_S < o$ et donc $\chi^S_L > \chi^S_o$. On a décrit dans le cours la méthode initiée par Schumacher et Slichter qui permet (avec quelques précautions théoriques et expérimentales) d'extraire la susceptibilité statique de la mesure à bas champ d'un signal de résonance des électrons de conduction.

Le phénomène de résonance magnétique des électrons de conduction décrit plus haut correspond à ce que l'on appelle l'excitation du mode uniforme où tous les spins précessent en phase. Le mode uniforme est le seul que puisse exciter un champ uniforme dont la longueur d'onde est grande par rapport aux dimensions de l'échantillon. Le cas métallique où le champ excitateur est pratiquement localisé dans l'épaisseur de peau constitue une exception intéressante qui permet d'exciter dans l'aimantation de spin du métal des modes propres non uniformes dits ondes de spin. L'existence de ces modes propres est conditionnée par les interactions de Landau qui s'exercent entre les spins. La théorie de ces ondes, due à Platzmann et Wolff, a été exposée dans le cours. Sans entrer dans le détail des calculs qui sont assez complexes disons que leur principe consiste à établir pour la distribution statistique δn_p exprimée sous sa forme matricielle (14), une équation de transport, à en écrire la transformée de Fourier puis à en rechercher les modes propres. Le calcul montre que l'aimantation relative à ces modes obéit à une équation très semblable à celle du mode uniforme mais avec un coefficient de diffusion complexe D*. Le coefficient D* se réduit à D si la condition $\omega_c \tau_e \ll 1$ est réalisée, ω_c étant la fréquence cyclotron des électrons, et τ_e leur temps de collision orbital. Si $\omega_c \tau_e$ n'est pas petit devant l'unité mais si les interactions de Landau sont suffisamment petites pour que l'on ait :

$$(19) \qquad \omega_c \tau_e \mid B^o_S - B^1_S \mid \ll 1$$

(où B_S^o et B_S^1 sont les deux premiers coefficients du développement (17)) on a encore une équation de diffusion mais avec un coefficient de diffusion anisotrope :

$$(20) \qquad D^* = D \{cos^2\triangle + \frac{sin^2\triangle}{1 + \omega_c^2 \tau_c^2}$$

où $\triangle$ est l'angle du champ appliqué H_o avec la normale à l'échantillon.

Enfin si l'inégalité (19) est inversée, on peut montrer que D* est presque imaginaire pur et donné avec une bonne approximation par la relation :

$$(21) \qquad iD^* \simeq \frac{v^2}{3\omega_o}(1 + B_S^1)(B_S^o - B_S^1) \left\{ \frac{sin^2\triangle}{\left(\dfrac{B_S^o - B_S^1}{1 + B_S^o}\right)^2 - k^2 (1 + B_S^1)^2} + \frac{cos^2\triangle}{\left(\dfrac{B_S^o - B_S^1}{1 + B_S^o}\right)^2} \right\}$$

v est la vitesse de l'électron au niveau de Fermi et $k = (m/m^*)$ le rapport de la masse de l'électron à sa masse effective dans le métal considéré. Toutes les formules établies dans le cadre de l'équation de diffusion restent formellement valables mais la longueur de diffusion $L^* = (D^*T_1)^{1/2}$ devient complexe, les fonctions hyperboliques qui décrivaient la variation de l'aimantation au travers de l'échantillon deviennent des fonctions trigonométriques et le signal transmis par l'échantillon présente des maxima pour certaines valeurs de la fréquence voisines de la fréquence de Larmor données par la formule approchée :

$$(22) \qquad \omega - \omega_S \simeq \frac{n^2\pi^2}{d^2}(iD^*)$$

La position et la forme des résonances des ondes de spin observées par Shultz et Dunifer sont en excellent accord avec la théorie de Platzmann et Wolff et constituent une des plus belles vérifications quantitatives de la théorie phénoménologique de Landau.

E) *Le calcul du facteur g des électrons de conduction*

La fin du cours a été consacrée à une esquisse de ce problème qui, il faut bien le dire, n'a pas trouvé à ce jour de solution satisfaisante. La difficulté est celle que l'on a déjà évoquée à propos des niveaux de Landau, l'impossibilité de traiter par une méthode de perturbation l'effet d'un champ magnétique sur les orbites électroniques non localisées des électrons de conduction (au rebours des moments magnétiques localisés liés à des atomes ou à des ions). Pour obtenir des résultats que l'on puisse confronter avec l'expérience il faut remplacer les ondes planes des électrons de conduction par les fonctions de Bloch d'un réseau cristallin de la forme habituelle

$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = U_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$, où $U_{nk}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau. Malheureusement les éléments de matrice du potentiel vecteur magnétique entre des fonctions de Bloch présentent des singularités gênantes. Comme l'ont montré Kohn et Lüttinger le problème du magnétisme orbital des électrons de Bloch peut être résolu dans le cas où le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ n'occupe qu'une partie restreinte de la zône de Brillouin au voisinage du point $k = 0$ ou au voisinage des points $\mathbf{k} = \mathbf{k}_o$ où l'énergie présente des minima. En utilisant des fonctions de base légèrement différentes des fonctions de Bloch de la forme :

$$\chi_{nk} = U_{no}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \text{ ou bien } \chi_{nk} = U_{nko}(r)e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_o).\mathbf{r}} \tag{23}$$

Kohn et Lüttinger ont pu par une méthode de perturbation du second ordre établir l'existence d'un Hamiltonien de spin d'une forme analogue à celle des moments magnétiques localisés. Cette description des propriétés magnétiques des électrons de conduction, qui a rendu de grands services pour l'étude des semi-conducteurs pour laquelle elle a été imaginée, est inutilisable pour les métaux où une grande partie de la zone de Brillouin est occupée. Des tentatives dues à Kohn, L. Roth, Blount, Yafet, etc., ont tout au plus permis de construire des algorithmes à partir desquels l'aimantation pourrait être calculée sous forme d'une série dont chaque terme sauf le premier est difficile à calculer et dont la convergence n'est pas certaine.

Travaux de laboratoire

M. Anatole Abragam dirige, au Commissariat à l'Energie Atomique, l'activité du Groupe de Résonance magnétique du Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique. Ce groupe comporte actuellement dix-sept chercheurs dont quatre boursiers de thèse et trois collaborateurs étrangers. Il dispose du support technique de huit techniciens et bénéficie des services généraux du Centre d'Etudes nucléaires de Saclay.

Les travaux du laboratoire au cours de l'année 1970-1971 sont résumés ci-dessous.

a) *Polarisation dynamique des noyaux*

Le groupe de polarisation dynamique a terminé la réalisation d'une cible de protons polarisés de grande dimension destinée à des expériences à haute énergie auprès de l'accélérateur de Serpoukhov (U.R.S.S.). Cette cible formée de glycol contenant des ions de chrome, en est actuellement au stage des essais auprès de l'accélérateur Saturne, à Saclay.

L'étude d'une cible de protons polarisés dans le nitrate double de lanthane et de magnésium a été entreprise à la demande de chercheurs de l'Institut

Laüe-Langevin de Grenoble et de l'Université de Caen. Elle est destinée à des expériences auprès du Réacteur à Haut Flux de l'Institut Laüe-Langevin.

Une collaboration a été établie avec des chercheurs de l'Académie des Sciences Bulgares pour l'étude chimique des valences des ions de chrome dissous dans le glycol afin d'améliorer les conditions techniques de fonctionnement des cibles polarisées de glycol (Glättli, Roubeau, Ezratty).

b) *Etude du méthane solide à basse température*

Les fonctions propres orbitales de la molécule de méthane soumise à une rotation par effet tunnel correspondent à des valeurs différentes du spin total des quatres protons de la molécule. Des mesures de résonance magnétique des protons permettent d'étudier en fonction de la température la vitesse de conversion du méthane entre ses différents états propres ainsi que le temps de relaxation spin-réseau des protons, qui lui est lié (Glättli, Sentz).

c) *Etude de l'hélium trois solide*

La transposition par effet tunnel de deux atomes ^{3}He — ^{4}He proches voisins dans une solution solide des deux isotopes assure un couplage de l'interaction d'échange ^{3}He —^{3}He avec les phonons du cristal. L'intensité de ce couplage peut être reliée au temps de vie de diffusion Rayleigh des phonons, lui-même déduit des mesures de conductibilité thermique. Il est ainsi possible 1) de rendre compte quantitativement du temps de relaxation spin-réseau à basse température de ^{3}He dans la solution solide et de sa variation avec la température, 2) de chiffrer la fréquence de transposition ^{3}He — ^{4}He (Bernier, Landesman).

d) *Expériences d'échos de spin dans un liquide en écoulement*

Des expériences ont été faites avec des échantillons liquides en mouvement. La décroissance de la hauteur des échos dans une séquence Carr-Purcell est fonction du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Pour des nombres de Reynolds plus élevés que ceux qui ont été atteints dans le dispositif utilisé on pourrait étudier par cette méthode les lois de corrélation de vitesses dans un écoulement turbulent (Deville, Landesman).

e) *Etude de la diffusion dans les mélanges liquides binaires*

On a poursuivi le développement d'un montage expérimental d'étude par échos de spin de la diffusion dans un mélange binaire au voisinage du point critique de démixion. Des progrès ont été réalisés quant à la stabilisation et au contrôle de la température et à la pureté des constituants du mélange binaire (Deville, Landesman).

f) *Résonance électronique à basse fréquence*

On a étudié la résonance de l'ion Pr $^{3+}$ dans le nitrate double de lanthane et de magnésium à la fréquence de 300 MHz. Ces ions présentent un doublet d'énergie non dégénéré en champ nul et possèdent un $g\perp$ nul, ce qui ne permet d'observer de résonances qu'en présence de contraintes.

Les transitions observées peuvent être aussi bien électriques que magnétiques. Leur forme très particulière a été analysée théoriquement et trouvée conforme à l'expérience. Elles ont permis de déterminer la distribution des contraintes aléatoires de cristallisation.

Une étude de la relaxation spin-réseau en fonction de la température a été effectuée dans le but de mettre en évidence un mécanisme de relaxation Raman variant avec la température selon une loi en T^5. Les résultats sont négatifs, montrant que, dans le composé utilisé, ce mécanisme est peu important.

Ces études se sont accompagnées de progrès expérimentaux ayant conduit à une notable amélioration du rapport signal sur bruit de la détection (Poitrenaud, Williams).

g) *Etude du fluorure de cadmium semi-conducteur*

On a continué l'étude du fluorure de cadmium rendu semi-conducteur par réduction sous atmosphère de cadmium d'échantillons dopés avec des ions Y^{3+}. L'étude de la relaxation spin-réseau nucléaire a été faite en fonction de la température et du champ sur des échantillons de différentes teneurs en ions Y^{3+}. Le modèle du mouvement des électrons par excitation thermique et effet tunnel (« Hopping ») ne permet de rendre compte jusqu'à présent que de l'ordre de grandeur des valeurs de temps de relaxation observés (Roinel).

h) *Résonance nucléaire dans les supraconducteurs*

On a poursuivi l'étude par résonance magnétique des supraconducteurs de seconde espèce près du champ critique H_{c2}. De nouvelles techniques expérimentales ont été mises au point pour préparer des échantillons d'alliages Pb-Tl adaptés à l'étude du mouvement du réseau de vortex sous l'influence d'un champ électrique.

Au point de vue théorique, une extension des équations de Gorkov a permis d'améliorer l'interprétation de la forme des courbes d'absorption nucléaires, qui sont reliées à la distribution du champ magnétique dans le réseau de vortex (Delrieu).

i) *Etude de l'hélium solide irradié par électrons*

On a réalisé un appareil qui permet de fabriquer des monocristaux d'hélium 4 solide de différents volumes molaires, dans lesquels sont noyées deux électrodes d'or. Les électrons secondaires émis par l'une des électrodes sous l'effet d'un bombardement aux rayons X créent dans le solide des ions He^+ solvatés et des bulles piégeant chacune un électron. La mobilité de ces ions est mesurée par une méthode de temps de vol. Des résultats préliminaires ont été obtenus sur les mobilités et leurs énergies d'activation (Marty, Williams).

j) *Antiferromagnétisme nucléaire*

Les études de l'antiferromagnétisme nucléaire dans CaF_2 se sont poursuivies. Les valeurs expérimentales des champs de transition métamagnétique-antiferromagnétique sont en accord qualitatif avec les prévisions théoriques. On a observé une diminution de la susceptibilité parallèle en champ effectif nul lorsqu'on diminue l'entropie du système au-dessous d'une certaine valeur. Ce comportement, joint à la constance de la susceptibilité perpendiculaire, est caractéristique d'un état antiferromagnétique. Le perfectionnement de la technique de polarisation dynamique du fluorure de calcium dopé avec des ions Tm^{2+} permet actuellement d'obtenir en routine des polarisations de ^{19}F de l'ordre de 90 %. Ces polarisations ont été étalonnées à quelques pour cent près au moyen de la variation du second moment de la raie d'absorption.

Les efforts actuels portent sur la détermination de l'influence du taux d'impuretés de Tm^{2+} sur la valeur de la susceptibilité perpendiculaire et sur l'obtention de temps de relaxation spin-réseau plus longs par abaissement de la température du cristal (Chapellier, Jacquinot).

Des études préliminaires de polarisation dynamique de LiF sont en cours dans le but d'étudier l'antiferromagnétisme nucléaire dans ce composé (Bouffard, Cox).

Une expérience de diffraction de neutrons polarisés sur des noyaux de fluor polarisés est en cours, dans le but de déterminer sous quelles conditions on pourrait observer l'antiferromagnétisme nucléaire dans CaF_2 par diffraction de neutrons (Long, Mériel, Bachella).

Sur le plan théorique, on a développé une méthode d'approximation dite de la « trace réduite » permettant de prévoir simplement les propriétés des antiferromagnétiques dipolaires. On a également développé des méthodes approximatives de calcul de la relaxation spin-réseau et de la relaxation spin-spin dans l'état antiferromagnétique (Goldman).

MISSIONS ET CONFÉRENCES

Septembre 1970 : Conférence internationale de Magnétisme à Grenoble. Présentation d'un exposé sur l'antiferromagnétisme nucléaire.

Octobre 1970 : 4 conférences à l'Université de Harvard dans le cadre des Moriss Loeb Lectures, et 3 conférences à l'Université de Yale dans le cadre des Leigh Page Memorial Prize Lectures.

Décembre 1970 : Meeting de l'American Physical Society dans le cadre de la session commémorative du 25e anniversaire de la découverte de la resonance magnétique nucléaire : conférence sur la résonance magnétique nucléaire en physique.

PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

M. BERNIER, *Influence of ^{4}He impurities on nuclear spin relaxation in solid ^{3}He* (*J. Low Temp. Phys.*, 3, p. 29, 1970).

A. LANDESMAN et M. BERNIER, Quantum tunneling of ^{4}He impurities in a b.c.c. crystal of ^{3}He (*Solid State Comm.*, 8, p. 2151, 1970).

M. BERNIER et A. LANDESMAN, *Etude de solutions solides ^{3}He-^{4}He par résonance magnétique nucléaire* (*J. Phys.*, à paraître).

A. LANDESMAN, *Hélium solide : propriétés générales et résonance magnétique dans l'hélium 3* (*J. Phys.*, 32, C 3-55, 1970).

— *Calcul de la température de Curie des noyaux de Praséodyme dans l'alliage Pr Tl_3* (*J. Phys.*, 32, août 1971).

G. DEVILLE et A. LANDESMAN, *Expériences d'échos de spins dans un liquide en écoulement* (*J. Phys.*, 32, p. 67, 1971).

M. ODEHNAL et V. BOUFFARD, *Polarisation dynamique des protons en champ magnétique élevé* (*Phys. Letters*, 32 A, p. 407, 1970).

M. ODEHNAL, P. NEEL, V. BOUFFARD et Q. PASQUETTE, *Spectromètre pour la polarisation dynamique des protons dans un champ de* 50 *kilogauss* (*Rev. Phys. Appl.*, 6, p. 59, 1971).

M. ODEHNAL et V. BOUFFARD, *Relaxation et polarisation dynamique des protons dans un champ de* 50 *kilogauss* (*J. Phys.*, à paraître).

A. MASAÏKE, M. EISENKREMER, H. GLÄTTLI, *A ^{3}He cryostat for dynamic proton polarization* (*Rev. Sci. Instr.*, 41, p. 1090, 1970).

J. POITRENAUD, *Etude de la susceptibilité du composé C_8K à basse température par résonance paramagnétique électronique* (*Rev. Phys. Appl.*, 5, p. 275, 1970).

M. CHAPELLIER, *Nuclear antiferromagnetism in the microdegree range* (*Proc. Conf. LT 12*, Kyoto, 1970).

VU HOANG CHAU, *Contribution à l'étude des états ordonnés dans les systèmes de moments nucléaires* (Thèse, Paris, 1970).

J.-F. JACQUINOT, *Contribution à l'étude de la relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant* (Thèse de 3ᵉ Cycle, Paris, 1970).

M. GOLDMAN, *Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1970) (Monographie).

J. WINTER, *Magnetic Resonance in Metals* (Clarendon Press, Oxford, à paraître) (Monographie).

SÉMINAIRES

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

S. CLOUGH (Université de Nottingham) : *Magnetic resonance studies of the tunnelling rotation of methyl groups.*

C. LONG (Florida State University) : *Theory of magnetic moment jump phase transition with application to uranium phosphide.*

B. SAPOVAL (Ecole Polytechnique) : *Effet des spins nucléaires sur le transport quantique.*

M. BORG (Faculté des Sciences de Grenoble) : *Etude des interactions spin-réseau, — Relaxation électronique, — Distorsion statique au voisinage d'une impureté.*

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

M. ALEXANDRE (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) : *Relaxation nucléaire et mouvements moléculaires dans les complexes organiques solides.*

A. LANDESMAN (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) : *Propriétés des impuretés d'hélium 4 dans l'hélium 3.*

J.-Y. LELOUP (Ecole Polytechnique) : *Résonance magnétique dans les sels de plomb semi-conducteurs.*

B. LAMOTTE (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble) : *Résonance paramagnétique électronique dans les ferroélectriques à liaison hydrogène.*

P. MERIEL (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) : *Production et utilisation des neutrons polarisés.*

M^me^ J. POITRENAUD (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) : *Résonance et relaxation électroniques en champ faible du praséodyme dans le nitrate double de lanthane et de magnésium.*

M^me^ C. HERMANN (Ecole Polytechnique) : *Détection optique de la résonance électronique de l'antimoniure de gallium polarisé par pompage optique.*

A. LANDESMAN (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) : *Alignement des noyaux de praséodyme sous l'influence des interactions indirectes dans* $PrTl_3$ (mise au point).

PRIX

Les prix scientifiques suivants ont été décernés à des travailleurs du laboratoire :

— Prix Ancel de la Société de Physique à A. LANDESMAN ;

— Grand Prix Technique de la Ville de Paris à P. ROUBEAU ;

— Grand Prix Cognacq-Jay décerné par l'Académie des Sciences à MM. A. ABRAGAM, M. CHAPELLIER et M. GOLDMAN.