

## Magnétisme nucléaire

M. Anatole ABRAGAM, membre de l'Institut  
(Académie des Sciences), professeur

Le cours de cette année a été essentiellement consacré à la polarisation dynamique nucléaire par « effet solide ». Cette méthode qui a été proposée par ABRAGAM en 1958 et dont la validité a été démontrée à cette date par une expérience cruciale d'ABRAGAM et PROCTOR est à l'heure actuelle la seule méthode permettant d'obtenir dans les solides des polarisations nucléaires approchant 100 % pour des noyaux à densité normale.

### *Introduction - Le critère de Kittel*

Il existe un critère dû à Kittel qui permet de prévoir à partir de considérations physiques simples si telle ou telle perturbation d'un système contenant des spins nucléaires et des spins électroniques est de nature à conduire à une polarisation nucléaire accrue. Le principe en est le suivant : Comme le veut la loi de Boltzmann, le rapport des populations  $P$  et  $P'$  de deux états quantiques d'un système  $S$  séparés par un intervalle énergétique  $\Delta$  est donné par  $P/P' = \exp - (\Delta/kT)$  où  $T$  est la température du thermostat (réseau) auquel se trouve couplé le système  $S$ . Ce rapport s'établit parce que, lors d'une transition du système  $S$  entre ses deux états, son gain (perte) d'énergie est compensé par une perte (gain) égale du réseau. En effet, ce qui *compte* pour le rapport  $P/P'$  ce n'est pas l'énergie  $\Delta$  gagnée par le système mais l'énergie  $\Delta'$  cédée par le réseau. Si aucune autre source n'intervient dans l'échange d'énergie système  $S$ —réseau,  $\Delta$  et  $\Delta'$  sont égaux et la loi de Boltzmann s'ensuit. Si au contraire une telle source est capable de maintenir  $\Delta$  et  $\Delta'$  différents en fournissant l'appoint  $\delta = \Delta - \Delta'$ , le rapport  $P/P'$  sera  $\exp - (\Delta'/kT) = \exp - (\Delta - \delta)/kT$  différent de la valeur d'équilibre thermique. Kittel avait appliqué ce principe à l'effet Overhauser dans les métaux où la relaxation nucléaire se fait par des flip-flop électron-noyau dûs au couplage scolaire de leurs spins. L'énergie  $\hbar (\omega_e - \omega_n)$  (où  $\omega_e$  et  $\omega_n$  sont les fréquences de Larmor respectives des deux spins) qui intervient

dans le flip-flop est fournie par le réseau. Un flip de relaxation nucléaire se compose d'un tel flip-flop où le réseau fournit  $\hbar(\omega_e - \omega_n)$ , suivi d'un flip retour du seul électron, flip dû à la relaxation électronique au cours duquel le réseau récupère l'énergie  $\hbar\omega_e$ . Le bilan de l'énergie fournie par le réseau au cours du processus global :  $\hbar(\omega_e - \omega_n) - \hbar\omega_e = -\hbar\omega_n$  conduit bien à la loi de Boltzmann :

$$P/P' = \exp(\hbar\omega_n/kT)$$

Saturons maintenant comme le propose Overhauser la résonance électronique par un champ d'hyperfréquence. Saturer une résonance signifie qu'un flip électronique a une probabilité beaucoup plus grande de se produire sous l'action de l'hyperfréquence que par relaxation. Ceci veut dire que dans le flip retour de l'électron ce n'est pas le réseau mais l'hyperfréquence qui récupère l'énergie  $\hbar\omega_e$  de ce flip et que donc pour un flip nucléaire *sans* flip électronique, le bilan de l'énergie fournie par le réseau est  $\Delta' = \hbar(\omega_e - \omega_n)$  et non  $\Delta = -\hbar\omega_n$ . Le rapport des populations nucléaires

$$P/P' = \exp - \hbar(\omega_e - \omega_n)/kT \approx \exp(-\hbar\omega_e/kT)$$

est alors le même que si le noyau avait un moment magnétique égal en valeur absolue et opposé en signe à celui de l'électron d'où un accroissement énorme de polarisation. Ce raisonnement donne un sens physique immédiat au résultat qu'Overhauser avait tiré en 1953 d'une suite de calculs compliqués, comme un lapin d'un chapeau.

Il peut être généralisé au cas, étudié par ABRAGAM à propos des solutions des centres paramagnétiques dans les liquides, où l'interaction entre spins électronique et nucléaire est dipolaire au lieu d'être scalaire et permet à côté de flip-flop d'énergie  $\hbar(\omega_e - \omega_n)$ , des flip-flop d'énergie  $\hbar(\omega_e + \omega_n)$ . On montre par exemple aisément que, dans le cas des temps de corrélation

très courts, on trouve  $P/P' = \exp + \frac{\hbar}{2}(\omega_e + \omega_n)$ , un effet de signe opposé

et de grandeur moitié de celui obtenu par l'interaction scalaire.

### *Théorie élémentaire de l'effet solide*

Le principe de l'effet solide est bien connu. Si l'on applique à un échantillon solide contenant en plus des spins nucléaires à polariser des impuretés paramagnétiques électroniques fixes, l'application d'une hyperfréquence ( $\omega_e \pm \omega_n$ ) suffisamment intense dote les noyaux d'une polarisation  $\rho_n$  voisine

de  $\pm P_e$  où  $P_e$  est la polarisation électronique. On a rappelé comment ce résultat s'obtient soit à partir des équations d'évolution des populations électroniques et nucléaires, soit à partir du critère de Kittel.

Ces considérations élémentaires conduisent à trois conditions pour que la polarisation nucléaire puisse approcher en valeur absolue la polarisation électronique.

a)  $WT_n \gg 1$ ,  $W$  étant la probabilité de flip-flop (flip-flip) simultané électron-noyau induit par l'hyperfréquence et  $T_n$  le temps de relaxation nucléaire.

b)  $\Delta\omega_e \gg \omega_n$  où  $\Delta\omega_e$  est la largeur de la raie électronique. Cette condition équivaut à exiger que les flip-flop et les flip-flip induits par l'hyperfréquence appliquée, qui conduisent à des polarisations nucléaires opposées, ne se neutralisent pas. Une théorie plus élaborée montrera plus tard que la condition b) est excessive.

c)  $c \gg T_e/T_n$  où  $c$  est la concentration relative des impuretés paramagnétiques et  $T_e$  leur temps de relaxation. On verra qu'à basse température et en champ élevé cette condition est toujours réalisée avec l'exception possible de solides moléculaires tels que  $H_2$  ou  $CH_4$  ayant des mécanismes de relaxation nucléaires propres.

Le mécanisme de polarisation dynamique dépendant de façon cruciale de la relaxation nucléaire et de la relaxation électronique, le cours s'est poursuivi par un rappel de la théorie de leurs mécanismes.

### *Théorie élémentaire de la relaxation nucléaire dans les solides isolants*

Cette théorie due à Bloembergen, perfectionnée par Khutsischvili et Blumberg, est basée essentiellement sur les idées suivantes :

a) Les noyaux proches des impuretés paramagnétiques « voient » un champ magnétique fluctuant produit par l'impureté. Le temps de corrélation de cette fluctuation est le temps de relaxation  $T_e$  de l'impureté.

b) L'amplitude de ce champ fluctuant  $H_e$  décroît lorsque la polarisation électronique augmente. On a :

$$\langle H_e^2 \rangle \propto \langle [S_z(t) - \langle S_z \rangle]^2 \rangle \propto 1 - P_e^2$$

où  $P_e$  est la polarisation électronique.

c) La probabilité de relaxation d'un noyau décroît comme  $r^{-6}$  où  $r$  est la distance de l'impureté la plus proche et devient prohibitivement faible lorsque  $r$  augmente. La relaxation des noyaux éloignés de l'impureté se fait alors par diffusion de spin, par flip-flop nucléaires successifs à partir des

noyaux proches de l'impureté. Si  $D$  est le coefficient de diffusion de spin, le temps  $T$  pour que « l'information » de relaxation parvienne à un noyau éloigné est  $T \approx r^2/D$ . Ce temps doit être comparé au temps de relaxation directe  $T' \approx C/r^6$  et lui devient égal pour des spins situés à une distance de l'impureté, de l'ordre de  $b_1 \approx (C/D)^{1/4}$ .

d) Les noyaux les plus proches de l'impureté ne participent pas à la diffusion de spin car leur fréquence de Larmor est trop déplacée par la partie statique du champ électronique de l'impureté pour qu'un flip-flop puisse se faire avec un noyau « normal » avec conservation de l'énergie. Seuls les noyaux extérieurs à une sphère de rayon  $b_2$  tel que  $H_e(b_2) \leq \Delta H_n$  où  $\Delta H_n$  est la largeur de raie nucléaire, participent à la diffusion et sont comme on dit « on speaking terms » avec l'ensemble des noyaux.

e) Un raisonnement simple montre alors que le temps de relaxation nucléaire moyen est essentiellement de l'ordre de :

$$(1) \quad 1/T_n = (4\pi/3) (NC/b^3)$$

où  $N$  est le nombre d'impuretés par cc et  $b$  la plus grande des longueurs  $b_1$ , et  $b_2$ . Aux basses températures et en champ élevé  $b_2$  est toujours plus grand que  $b_1$  et  $(1/T_n)$  est donné approximativement par :

$$(2) \quad \frac{1}{T_n} \cong \xi \frac{2\pi}{5} \left( \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right) c \left( \frac{\Delta H_n}{H_o} \right)^2 \frac{1}{T_e} (1 - P_e^2)$$

où  $\xi \leq 1$  et où  $c$  est la concentration relative des impuretés par rapport aux noyaux. On constate sur (2) que la condition  $\frac{T_e}{T_n} \ll c$  est toujours vérifiée.

La probabilité de flip nucléaire forcé dû à la polarisation dynamique s'obtient en remplaçant dans le second membre de (2)  $1/T_e$  par  $W_o$ , la probabilité qu'aurait l'hyperfréquence d'induire une transition permise si cette hyperfréquence était la fréquence de Larmor électronique  $\omega_e$  (et non  $(\omega_e \pm \omega_n)$ ) et en supprimant le facteur  $(1 - P_e^2)$

$$(3) \quad W_{\pm} \cong \xi W_o \frac{2\pi}{5} \left( \frac{\gamma_s}{\gamma_I} \right) c \left( \frac{\Delta H_n}{H_o} \right)^2$$

#### *Rappel de la théorie de la relaxation électronique*

Sans revenir sur le traitement détaillé de la relaxation électronique d'un ion de Kramers, donné en 1969, on en a rappelé le principe et plus parti-

culièrement un effet qui peut jouer un rôle en polarisation dynamique, le « phonon-bottleneck ». Un calcul extrêmement simplifié conduit pour le temps de relaxation électronique à une formule de la forme :

$$(4) \quad 1/T_e = \eta \left(\frac{\omega}{v}\right)^5 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \frac{\hbar}{\rho}$$

où  $v$  est la vitesse du son dans le cristal,  $\rho$  sa densité et  $\eta$  un coefficient sans dimension qui dépend de la structure électronique de l'ion de Kramers considéré, généralement compris entre 1 et 100. Par exemple pour  $v = 3.10^5$ ,  $\omega = 3.10^{11}$ ,  $\rho = 2$ , (4) donne  $1/T_e = 500 \eta$  ce qui met  $T_e$  pour ces fréquences dans le domaine de la fraction de milliseconde, un résultat plausible. Le coefficient de phonon-bottleneck  $\sigma$  est le rapport entre le flux d'énergie des spins vers le réseau sous forme de phonons de fréquence  $\omega$  et le flux d'évacuation de ces phonons. Il est donné par :

$$(5) \quad \sigma \simeq (N_s/T_e) / (N_{ph}/\tau)$$

où  $N_s$  est le nombre de spins électroniques par cc  $N_{ph}$  le nombre de modes de phonons « on speaking terms » avec les spins ;  $N_{ph}$  est :

$$N_{ph} \simeq 9N_n \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^3 \left(\frac{\Delta\omega_e}{\omega}\right)$$

où  $N_n$  est le nombre de spins nucléaires par cc,  $\Delta\omega_e$  la largeur de raie électronique,  $\Omega$  la fréquence de Debye, enfin  $\tau$  le temps de vie de ces phonons. On voit que  $\sigma$  varie comme le cube de la fréquence.

### *Les équations d'évolution de la polarisation*

L'équation d'évolution de la polarisation nucléaire peut s'écrire

$$(6) \quad \frac{dp}{dt} = -W(p - P) - \frac{p}{T_n}$$

où  $W$  est la probabilité d'un flip-flop nucléaire forcé,  $p$  et  $P$  les polarisations nucléaire et électronique. Il existe deux autres équations couplées à (6) et décrivant l'évolution de la polarisation électronique  $P$  et du nombre  $x$  de phonons par mode à la fréquence  $\omega$ . La solution en régime permanent de ces équations dont l'évolution est beaucoup plus rapide que celle de  $p$  est donnée pour  $P$  par

$$(7) \quad P - p \simeq (c/W\sigma T_e) \left(\frac{P_0 - P}{P}\right)$$

où  $P_0$  est la polarisation d'équilibre des électrons correspondant à la température du bain d'hélium.

Il y a essentiellement deux cas extrêmes à considérer :

a)  $(W\sigma T_e/c) \ll 1$

Cette condition équivaut à dire qu'une puissance hyperfréquence réduite par rapport à celle effectivement appliquée, dans un rapport égal à celui des intensités de la raie électronique permise et d'une raie interdite, serait incapable de saturer la raie permise, même avec un temps de relaxation électronique  $T_e^* = \sigma T_e$ , allongé dans le rapport  $\sigma$  par le phonon-bottleneck. C'est donc le cas des puissances hyperfréquences modérées.

On peut alors dans (6) remplacer  $P$  par  $P_0$  et l'effet du phonon-bottleneck sur l'évolution de la polarisation nucléaire est négligeable. Celle-ci atteint une valeur limite (qui est  $P_0$  si  $WT_n \ll 1$ ) avec la constante de temps  $(W + 1/T_n)^{-1}$  prévue par la théorie élémentaire.

b)  $(W\sigma T_e/c) \gg 1$

C'est le cas des puissances fortes. L'équation (6) compte tenu de (7) devient :

$$(8) \quad \frac{dy}{dt} = -\mathcal{V}y/(1-y)$$

où l'on a posé  $\mathcal{V} = (\sigma T_e/c)^{-1}$   $y = 1 - (p/P_0)$

et négligé le terme  $-p/T_n$  dans (6).

On vérifie sur (8) que le phonon de bottleneck n'empêche pas la polarisation nucléaire d'atteindre la valeur limite  $P_0$  mais avec une constante de temps  $\mathcal{V}^{-1}$  où  $\mathcal{V}^{-1}$ , compte tenu de la définition de  $\sigma$  est de l'ordre de :

$$(9) \quad v^{-1} \approx \frac{\tau}{9} \left( \frac{\omega^2 \Delta \omega_e}{\Omega^3} \right)^{-1}$$

où  $\tau$  est le temps de vie des phonons. On voit que la polarisation s'accélère quand la fréquence électronique augmente.

*L'effet solide considéré comme un refroidissement des spins nucléaires*

La théorie esquissée ci-dessus décrit de façon acceptable une situation où la concentration des impuretés paramagnétiques est suffisamment faible

pour que le mécanisme de relaxation nucléaire et partant celui de la polarisation dynamique soit bien celui décrit plus haut. Lorsque la concentration des impuretés paramagnétiques augmente, un autre mécanisme apparaît, lié au couplage des spins électroniques entre eux, mécanisme qui peut être décrit de plusieurs manières.

Nous avons attribué au champ fluctuant électronique « vu » par un noyau, un temps de corrélation  $T_e$ . On peut aussi considérer qu'il a un autre temps de corrélation potentiellement plus court, le temps  $T_2$  dû au flip-flop de deux spins électroniques. Un flip nucléaire serait ainsi schématisé comme un processus à trois spins, un flip nucléaire d'énergie  $\hbar\omega_n$  et un flip-flop électronique entre deux spins électroniques situés dans des champs locaux suffisamment différents pour pouvoir compenser l'énergie  $\hbar\omega_n$  demandée par le flip nucléaire.

Il est commode d'utiliser un langage thermodynamique. On définit un certain nombre de réservoirs thermodynamiques pouvant posséder des températures différentes, respectivement, le réseau, le Zeeman électronique, le spin-spin électronique séculaire, le Zeeman nucléaire et, pour mémoire, le spin-spin séculaire nucléaire. Dans ce schéma, le réservoir Zeeman nucléaire est couplé au réservoir spin-spin séculaire électronique par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire électron-noyau. Le spin-spin électronique étant par ailleurs couplé au réseau, il en résulte un mécanisme de relaxation pour le Zeeman nucléaire. En pratique, d'une part la capacité calorifique du spin-spin électronique est beaucoup plus faible que celle du Zeeman nucléaire, d'autre part, le spin-spin électronique est beaucoup plus fortement couplé au Zeeman nucléaire qu'au réseau. Dans ces conditions ces deux réservoirs se comportent comme un réservoir unique dont la température est celle du Zeeman nucléaire et dont le temps de relaxation vers le réseau est

$$(10) \quad T_1 \approx T_e(SS) \times C(\mathcal{Z}_n)/C(SS)$$

Dans (10)  $T_e(SS)$  est le temps de relaxation du spin-spin électronique, du même ordre que le  $T_e$  Zeeman électronique,  $C(\mathcal{Z}_n)$  et  $C(SS) \ll C(\mathcal{Z}_n)$  sont les capacités calorifiques respectives du spin-spin électronique et du Zeeman nucléaire.

La polarisation dynamique nucléaire trouve naturellement sa place dans ce modèle. Les théories de température de spin de Redfield et Provotorov conduisent à associer à la saturation dans les ailes d'une raie de résonance nucléaire ou électronique, un abaissement considérable de la température du réservoir spin-spin, par un facteur de l'ordre de  $|\omega_e/\Delta|$  où  $\Delta = (\omega_e - \omega)$  est l'écart par rapport à la fréquence de Larmor de la fréquence saturatrice.

Dès lors, puisque le Zeeman nucléaire est en équilibre de température avec le spin-spin électronique, le refroidissement de ce dernier par saturation dans les ailes de la résonance électronique doit conduire à un refroidissement du Zeeman nucléaire.

On a rappelé la théorie sous-jacente à ce modèle : calcul de la température spin-spin atteinte par saturation de la résonance électronique dans les ailes, calcul de la force du couplage entre le spin-spin séculaire électronique et le Zeeman nucléaire.

On a ensuite passé en revue un nombre considérable d'expériences cruciales dues à Atsarkin et al., Wenkebach et al., Cox et Bouffard, Borghini, etc., démontrant l'exactitude de ce modèle. La démonstration la plus frappante s'effectue lorsque plusieurs espèces de spins nucléaires sont présentés dans l'échantillon. L'expérience montre que leurs polarisations correspondent à la même température de spin non seulement en état de régime, mais même en cours de polarisation. Les énergies Zeeman, de deux espèces nucléaires A et B étant couplées l'une à l'autre par l'intermédiaire du spin-spin électronique, la saturation de l'une d'entre elles A doit être suivie par une décroissance du signal de B et d'un retour du signal de A à une valeur inférieure à la valeur de départ. Tous ces phénomènes ont été observés et leurs constantes de temps qui correspondent au couplage  $\mathcal{E}_n - \mathcal{H}_{ss}$ , calculées et mesurées. L'accord avec l'expérience est satisfaisant. On remarquera que, dans le mécanisme ci-dessus, la condition  $\Delta\omega_e \ll \omega_n$  pour une polarisation nucléaire importante n'est nullement nécessaire et se trouve en fait fréquemment violée.

#### *La mesure de polarisation nucléaire*

On a montré que l'aire de la courbe de résonance nucléaire est proportionnelle à la polarisation nucléaire. La démonstration de ce résultat, qui pour les faibles polarisations est une conséquence directe des relations de Kramers-Kronig, n'est pas triviale pour de fortes polarisations. La mesure classique de la polarisation se réduit donc à la calibration de l'aire par comparaison avec celle obtenue avec le même instrument de mesure pour une polarisation  $p_0$  connue, en général la polarisation d'équilibre thermique à une température connue. L'inconvénient de cette méthode est la comparaison entre deux signaux qui peuvent différer par presque trois ordres de grandeur. Si la valeur  $s$  du plus petit des deux (dit signal naturel) conduit à un signal sur bruit acceptable, le plus grand  $S$  (dit signal augmenté) risque, par son intensité même, de conduire à des non-linéarités dans la détection, sources d'erreurs. Il est donc souhaitable de pouvoir déduire la valeur de la polarisation du signal augmenté seul, sans avoir à se référer au signal naturel.

On a décrit un certain nombre de telles méthodes que nous énumérons ci-dessous en nous limitant à celles dont la faisabilité expérimentale a été démontrée :

a) Noyaux ayant un spin  $I > 1/2$ . Lorsqu'un tel noyau se trouve dans un environnement non cubique son spectre de résonance nucléaire se compose de plusieurs raies. S'il existe une température de spin unique pour les populations des niveaux correspondant à ces raies elle peut être déduite des rapports de leurs intensités, d'où la polarisation nucléaire. On a pu ainsi déterminer la polarisation absolue de  $\text{La}^{139}$  dans le double nitrate, en même temps du reste que le signe de l'interaction quadrupolaire.

b) Échantillons de grande dimension. On peut mesurer directement leur aimantation nucléaire statique, par exemple par le déplacement que le champ magnétique, dû à cette aimantation, produit sur la résonance d'une petite sonde auxiliaire contenant une autre espèce nucléaire, placée au voisinage de l'échantillon. Si l'échantillon a une forme géométrique simple, un calcul à partir des premiers principes est possible, reliant la polarisation nucléaire de l'échantillon au déplacement de fréquence de la sonde. Sinon un étalonnage à partir d'un échantillon paramagnétique dilué de même géométrie ayant une aimantation (électronique) connue est possible.

c) Pour une polarisation nucléaire importante la valeur moyenne du champ local (champ de Lorentz), qui n'est plus nulle, peut avoir une valeur appréciable. Il en résulte un déplacement observable de la raie de résonance, soit de l'espèce de spin dont on veut mesurer la polarisation, soit d'une autre espèce. En réalité ce déplacement s'accompagne d'une déformation de la raie et ce qui a une interprétation simple, et peut être relié théoriquement à la polarisation nucléaire, n'est pas le déplacement de la raie (qui n'est plus défini de façon univoque), mais le changement du premier moment de la raie de résonance.

d) Lorsque la polarisation nucléaire croît, les fluctuations spatiales du champ local, responsables de la largeur de raie de résonance, diminuent, et la raie se rétrécit. Là c'est la variation du *second* moment de la raie qui a une interprétation théorique rigoureuse, particulièrement simple pour un réseau cubique et un échantillon sphérique. Le second moment est alors réduit par rapport à sa valeur limite pour une polarisation nulle, par le facteur  $(1 - p^2_n)$ .

e) Lorsqu'il existe plusieurs espèces de spin nucléaires et s'il existe une température de spin unique (comme c'est le cas dans le dernier mécanisme de polarisation décrit) des rapports relatifs de ces polarisations on peut déduire leurs valeurs absolues si la température de spin est suffisamment basse pour que la courbure des fonctions de Brillouin qui correspondent à ces polarisations soit observable.

f) La transmission de neutrons thermiques polarisés (qu'il est facile de polariser à 100 %) par une cible de protons polarisés, est une fonction de la polarisation de ces derniers, qui dépend de la nature de la cible (structure chimique, cristalline, etc.). Cette dépendance peut être obtenue pour chaque type de cible par un étalonnage préliminaire.

g) Par contre, la *précession* des spins des neutrons dans une cible polarisée est reliée de façon *absolue* à la polarisation des noyaux dans cette cible en postulant au sein de la cible un champ pseudomagnétique  $H^*$  donné par :

$$H^* = 4\pi N\mu^*p_n$$

où  $\mu^*$  est le moment pseudomagnétique de l'espèce nucléaire considérée (relié à sa longueur de diffusion des neutrons lents). Les principes et méthodes du pseudomagnétisme nucléaire, sous-jacents à ce résultat, ont été exposés dans le séminaire.

*Polarisation dans le référentiel tournant de noyaux de faible moment magnétique et de faible concentration isotopique*

Ce type de noyau se polarise mal pour deux raisons : d'une part, pour une température de spin donnée, leur polarisation est relativement faible ; d'autre part, leur diffusion de spin se fait mal, tant à cause de la faiblesse de leur moment nucléaire qu'à cause de leur rareté isotopique. Lorsque ces noyaux I sont présents dans l'échantillon en même temps que des noyaux de densité et de moment magnétique normaux, S, il est possible de transférer aux noyaux I une polarisation comparable à celle des noyaux S par une irradiation de radiofréquence convenable. L'exemple est la fluorine  $Ca F_2$  où  $F^{19}$  est le noyau S et  $Ca^{43}$  (abondance isotopique 0,13 %) est le noyau I. Les fluors après polarisation dynamique de l'ordre de 90 % sont désaimantés dans le référentiel tournant où leur interaction dipolaire atteint une température  $\theta(F^{19})$  de l'ordre de 0,3  $\mu K$ . Une irradiation à la fréquence :  $\omega = \omega_e(Ca^{43}) + \Delta$ , où  $\Delta$  est de l'ordre de quelques kilohertz, donne à  $Ca^{43}$  une température Zeeman dans le laboratoire de l'ordre de :

$$\theta(Ca^{43}) \cong \theta(F^{19}) \times \frac{\omega}{\Delta}$$

de l'ordre d'une fraction de millidegré et donc une polarisation de l'ordre de 90 % donnée par :

$$p(Ca^{43}) \cong B_{7/2} \left\{ \frac{\hbar \Delta}{k_B \theta(F^{19})} \right\}$$

où  $B_{7/2}$  est la fonction de Brillouin pour le spin  $I = 7/2$  de  $Ca^{43}$ . Des

polarisations de l'ordre de 90 % ont été effectivement obtenues pour  $\text{Ca}^{43}$  et leurs applications à l'étude des états ordonnés des spins de  $\text{F}^{19}$  dans  $\text{Ca F}_2$  ont été décrites.

#### TRAVAUX DE LABORATOIRE

Le laboratoire de résonance magnétique, que M. Anatole ABRAGAM dirige au Commissariat à l'Energie Atomique, constitue un groupe au sein du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique. Il est constitué de seize chercheurs, dont deux boursiers de thèse, deux visiteurs étrangers et un ingénieur chimiste. Il dispose du support technique de huit techniciens.

Les travaux du laboratoire au cours de l'année 1973-1974 sont résumés ci-dessous.

##### a) *Ordre magnétique nucléaire*

Les études effectuées cette année sur le fluorure de calcium ont abouti à la production et la mise en évidence du ferromagnétisme nucléaire. Cette phase ordonnée est obtenue par désaimantation adiabatique dans le référentiel tournant à température négative d'un échantillon sphérique dont l'axe [111] est parallèle au champ appliqué. La théorie prévoit dans ces conditions l'apparition d'une structure ferromagnétique à domaines constitués de fines tranches perpendiculaires à la direction du champ extérieur, dont les aimantations sont alternativement parallèles et antiparallèles à ce champ. Cette structure a reçu le nom de « ferrosandwich ».

La mise en évidence de cette structure ordonnée a été obtenue par l'observation de la résonance magnétique du calcium 43. Cet isotope présent à faible concentration (0,13 %) ne perturbe en rien l'ordre établi au sein des spins de fluor, et ne sert que de témoin de cet ordre. On observe qu'après désaimantation du fluor le spectre de résonance du calcium est constitué de deux raies, dont les intensités relatives dépendent du champ effectif au niveau des fluors. Ces résultats s'interprètent sans ambiguïté par l'existence de domaines d'aimantations opposées, dont les volumes relatifs dépendent du champ effectif auquel sont soumis les spins de fluor. Les valeurs de champs dipolaires au niveau du calcium, ainsi que leur variation avec le champ vu par les fluors ou avec l'énergie du système sont en accord qualitatif avec les prévisions théoriques.

On a également mis au point l'utilisation de la résonance du calcium comme thermomètre du système de fluors, pour la mesure de températures inférieures au microdegré.

Enfin, une série de tentatives expérimentales pour déterminer la taille des domaines du ferrosandwich n'a pas encore abouti.

(Jacquinot, Wenckebach, Goldman, Abragam)

### b) *Etude du fluorure de lithium polarisé*

L'étude du fluorure de lithium avait abouti l'an dernier à la mise en évidence dans ce composé de l'antiferromagnétisme nucléaire. Le résultat préliminaire qui avait conduit à cette mise en évidence était l'apparition à faible entropie d'un plateau dans les valeurs des susceptibilités perpendiculaires de  ${}^7\text{Li}$  et  ${}^{19}\text{F}$ , après désaimantation à température négative dans le référentiel tournant d'une plaquette de LiF dont l'axe [100] était parallèle au champ extérieur.

Les études de cette année, préalables à la poursuite de l'investigation de l'ordre magnétique, ont porté sur l'analyse et l'exploitation des déplacements des raies de résonance sous l'influence des champs dipolaires résultant de la polarisation des diverses espèces de spins dans des échantillons non sphériques. Ce déplacement est caractérisé quantitativement par la variation du premier moment des raies de résonance.

En étudiant la variation, linéaire, des premiers moments de  ${}^{19}\text{F}$  et  ${}^7\text{Li}$  en fonction de la polarisation de ces noyaux, on a pu vérifier la théorie et mettre au point une méthode d'étalonnage absolu de ces polarisations.

En étudiant la variation du premier moment d'une raie nucléaire lorsqu'on sature la résonance électronique des impuretés paramagnétiques de l'échantillon (ici des centres F) on a prouvé la possibilité de mesurer par cette technique la concentration et le temps de relaxation spin-réseau de ces impuretés.

(Roinel, Bouffard)

### c) *Pseudomagnétisme nucléaire*

Cette étude, effectuée en collaboration avec le groupe de Diffraction des Neutrons (MERIEL, BACHELLA, PINOT) et le Groupe des Basses Températures (ROUBEAU) du Service a connu cette année des développements pratiques importants. Nous rappelons son principe : la partie dépendant du spin des interactions fortes neutron-noyau a pour conséquence de modifier

la fréquence de précession du spin des neutrons traversant une cible nucléaire polarisée. Par analogie avec la diffusion magnétique, on rend compte de cette modification de fréquence de précession en attribuant à chaque espèce nucléaire un moment pseudomagnétique  $\mu^*$ , dont la mesure se fait par une expérience de jets de type Ramsey.

Le renouvellement de l'appareillage, entrepris l'an dernier, a été mené à bien. Il a consisté, pour l'électronique, à réaliser la stabilisation par asservissement du champ magnétique statique, ainsi que celle des amplitudes et des phases des champs de radiofréquence des bobines de « flipping » des neutrons. Pour la partie cryogénique, on a réalisé un cryostat à dilution de type nouveau capable de refroidir des échantillons métalliques jusqu'à 20 mK tout en maintenant à un niveau très faible la quantité d'hélium 3 située sur le trajet du faisceau de neutrons.

Cet appareillage a été utilisé dans une campagne de mesure des moments pseudomagnétiques de tout un ensemble d'éléments métalliques. Ont été mesurés jusque-là les moments  $\mu^*$  des éléments suivants :  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{45}\text{Sc}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{63}\text{Cu}$ ,  ${}^{65}\text{Cu}$ ,  ${}^{93}\text{Nb}$ ,  ${}^{139}\text{La}$  et  ${}^{181}\text{Ta}$ . Des limites supérieures de  $\mu^*$  ont en outre été établies pour  ${}^{207}\text{Pb}$  et  ${}^{209}\text{Bi}$ .

(Glattli, Malinovsky, Abragam)

#### d) *Etude des réseaux de vortex dans les supraconducteurs de type II*

L'étude expérimentale de l'anisotropie du champ critique  $H_{c2}$  dans les alliages cubiques monocristallins de plomb-thallium permet de vérifier l'explication théorique quantitative de l'orientation et de la déformation du réseau de vortex dans ces supraconducteurs. L'anisotropie de  $H_{c2}$  dépend peu de la nature du métal : Nb, V, Pb Tl, et diminue avec le taux d'impuretés. On a montré que l'orientation du réseau de vortex est liée à l'anisotropie des propriétés électroniques du métal, et non à celle de ses constantes élastiques comme certains auteurs l'avaient proposé.

On a d'autre part mis en évidence dans les alliages Plomb-Thallium le mouvement de translation du réseau de vortex sous l'influence d'un champ électrique. La raie de résonance nucléaire est affinée par le mouvement lorsque la vitesse de défilement des vortex aboutit à une modulation du champ local à une fréquence plus grande que la largeur de raie en régime statique, ce qui permet de déterminer la vitesse de déplacement du réseau de vortex.

(Delrieu, Roger)

e) *Cristaux liquides*

Cette étude, purement théorique, a porté sur les conditions d'observation d'un réseau périodique de déformations, de forme carrée, dans les cristaux liquides cholestériques et smectiques A soumis à un champ électrique ou magnétique ou à des déformations mécaniques. On a montré que le réseau carré est énergiquement le plus favorable, et on a calculé le champ seuil de son apparition en fonction de l'orientation du champ par rapport aux couches du cristal liquide.

(Delrieu)

f) *Etude par résonance magnétique des lacunes dans  $^3\text{He}$  solide pur*

Par la mesure des temps de relaxation longitudinale  $T_1$  on a déterminé l'énergie d'activation et la fréquence du saut des lacunes dans des échantillons monocristallins d'hélium trois solide, préparés à pression constante. Ces mesures ont été faites dans une large gamme de volumes molaires, dans la phase hexagonale compacte aussi bien que dans la phase cubique centrée.

Les mesures effectuées à 25 kG dans la phase cubique centrée ont permis d'obtenir une valeur de la fréquence de saut des lacunes plus précise que celle fournie par des études précédentes de diffraction de rayons X, de chaleurs spécifiques et de résonance magnétique à bas champ.

La fréquence de saut des lacunes augmente brusquement au passage de la phase cubique centrée à la phase hexagonale compacte, ce qui pourrait être dû à une efficacité accrue du mécanisme de saut par activation thermique.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'ondes de lacunes, dont l'incidence sur les temps de relaxation est trop faible pour être observée.

On a d'autre part observé une anisotropie des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  dans la phase hexagonale en bon accord avec les prédictions théoriques, ce qui confirme le caractère monocristallin des échantillons.

(Deville, Sullivan, Landesman)

g) *Relaxation de l'hélium 3 solide dans des volumes restreints*

On a étudié la relaxation spin-réseau de l'hélium 3 solidifié dans des volumes restreints : matériaux poreux tels que le Vicor, présentant des canaux de 40 Å de diamètre, poudre de silice comprimée (grains de 250 Å)

et poudre de fluorure de lithium (grains  $\gtrsim 2\,500 \text{ \AA}$ ). L'énorme raccourcissement du temps de relaxation, par rapport à l'hélium 3 solidifié dans un grand volume, démontrent l'importance pour cette relaxation des « abatomes », ou atomes condensés en un réseau bidimensionnel sur les surfaces.

Les temps de relaxation sont indépendants du champ (entre 5 et 25 kG) mais dépendent fortement de la température. A 25 kG le temps  $T_1$  est minimum à 0,8 K, puis augmente comme  $\exp(1,3/T)$ . Un essai d'irradiation aux neutrons de Li F, de façon à y créer une forte concentration de centres paramagnétiques, n'a conduit qu'à un raccourcissement de  $T_1$  de 10 % sur toute la gamme des températures.

Tandis que des modèles simples permettent de rendre compte de l'indépendance de  $T_1$  par rapport au champ, aucun n'explique sa variation avec la température ni sa brièveté. Ni l'effet tunnel, ni le couplage avec les phonons de surface ne permettent d'expliquer les valeurs observées.

(Sullivan)

#### *h) Résonance électrique des centres chargés dans l'hélium 4 superfluide*

Des centres chargés, positifs et négatifs, créés par irradiation électronique dans l'hélium 4 superfluide, peuvent être piégés à faible distance de la surface libre du liquide sous l'action combinée d'un potentiel électrique et du potentiel répulsif de surface. La résonance électrique de ces centres piégés, décrite l'an dernier, permet de déterminer leur masse effective et, partant, leur rayon. En ce qui concerne les centres négatifs (électron dans une bulle) la difficulté, signalée l'an dernier, d'interprétation de la faiblesse et de la trop grande largeur des raies de résonance a été levée. On a montré que, par suite d'un raccourcissement brutal du temps de piégeage de ces centres à basse température et dans des champs électriques élevés, le signal de résonance observé était le premier harmonique et non le fondamental comme on le pensait. La réalisation d'une nouvelle cellule expérimentale et l'utilisation de nouvelles conditions opératoires ont permis d'observer à la fois le fondamental et le premier harmonique. Ces résultats ont conduit à réviser les valeurs de masse effective et de rayon des centres négatifs, qui sont à présent en bon accord avec des estimations théoriques récentes.

(Poitrenaud, Williams)

#### *i) Mobilité des ions dans l'hélium solide*

L'étude de la mobilité des centres chargés, créés par excitation au moyen d'électrons, dans l'hélium solide s'est heurtée à un certain nombre de diffi-

cultés. La méthode expérimentale, décrite l'an dernier, consiste à envoyer une impulsion de rayons X sur une électrode d'or au contact du solide, ce qui émet des électrons secondaires qui ionisent le solide, puis à mesurer au cours du temps le courant traversant l'hélium solide sous l'influence d'un champ électrique connu. Le coefficient de diffusion, déduit de la valeur de la mobilité, suit une loi d'Arrhénius. Bien que le facteur préexponentiel  $D_0$  de ce coefficient de diffusion dépende de la température de Debye, ce qui semble impliquer les phonons dans le processus de diffusion, on ne peut rendre compte de la valeur numérique de  $D_0$  qu'en faisant intervenir une fréquence de saut des atomes supérieure à la fréquence de Debye. On ne possède aucune explication de ce fait.

On a d'autre part constaté que, lorsqu'on étudie, à volume constant et en fonction de la température, le coefficient de diffusion des centres positifs dans la phase hexagonale compacte de  $^3\text{He}$  solide, on observe à une certaine température une discontinuité reproductible de ce coefficient. On a entrepris des mesures fines de la pression du solide à volume constant en fonction de la température, afin de déterminer si cette discontinuité de la diffusion est liée à un réarrangement cristallin.

(Marty, Williams)

j) *Propriétés dynamiques d'un système électronique octaédrique en présence d'effet Jahn-Teller*

Ce travail, effectué en collaboration avec des chercheurs du Laboratoire de Spectrométrie physique de la Faculté des Sciences de Grenoble (LE SI DANG, BUISSON), porte sur l'étude du complexe  $\text{Cu}^{2+}(\text{OH}_2)_6$  dans le fluosilicate de zinc. La déformation du complexe, résultant de l'effet Jahn-Teller, et les sauts entre déformations sont étudiés à partir de certaines de leurs conséquences sur le temps de relaxation spin-réseau, l'élargissement des raies de résonance et l'évolution de la forme du spectre de résonance électronique en fonction de la température. Le temps de saut entre déformations et le temps de relaxation spin-réseau varient tous deux selon une loi en  $T^3$ . L'influence des sauts entre déformations sur la forme du spectre de résonance est décrite au moyen d'un modèle stochastique, pour plusieurs orientations du champ magnétique. Les prédictions de cette théorie sont en accord très satisfaisant avec les observations expérimentales.

(Williams)

k) *Aimantation des systèmes paramagnétiques en champ pulsé*

Cette étude est effectuée en collaboration avec le Groupe de Magnétisme statique du Service (ALLAIN, PANGALOS, MIEDAN-GROS). Elle consiste en

la mesure de l'aimantation de systèmes paramagnétiques à basse température au cours d'une impulsion de champ de forme trapézoïdale, d'une amplitude atteignant 300 kOe et d'une durée de l'ordre de 500  $\mu$ s.

On observe successivement, au cours de la montée du champ : a) l'augmentation rapide de l'aimantation jusqu'à une valeur plateau, lorsque le champ appliqué dépasse le champ local résultant des interactions spin-spin ; b) une région d'augmentation de l'aimantation par relaxation spin-réseau sans modification sensible du nombre d'occupation des modes de phonons ; c) une région d'augmentation de l'aimantation accompagnée d'une accumulation de phonons dans l'échantillon (« phonon-bottleneck »). L'observation de l'aimantation au retour du champ permet d'étudier la relaxation des phonons vers leur équilibre thermique par interaction phonon-phonon.

Cette méthode permet d'étudier le couplage spin-phonon et sa variation avec l'énergie en une seule mesure d'aimantation, et ce jusqu'à des énergies de l'ordre de 80-100  $\text{cm}^{-1}$ .

(Williams)

#### MISSIONS ET CONFÉRENCES

18-22 juin 1973. Conférence Gordon sur la Résonance magnétique - Méridien, N.H., U.S.A.

4-6 septembre 1973. Conférence de Radio-spectroscopie - Université de Sussex, G.B.

24-28 septembre 1973. 16<sup>e</sup> Congrès international de Physique Solvay : Astrophysique et Gravitation - Bruxelles.

5-9 mars 1974. Conférence sur les phases condensées de l'hélium - Aussois - Savoie.

#### PUBLICATIONS

A. ABRAGAM (en collaboration avec M. CHAPELIER, J.-F. JACQUINOT et M. GOLDMAN), *Absorption lineshape of highly polarized nuclear spin systems* (*J. Magn. Res.*, 10, p. 322, 1973).

A. ABRAGAM (en collaboration avec J.-F. JACQUINOT, W.-T. WENCKEBACH, M. CHAPPELLIER et M. GOLDMAN), *Ferromagnétisme nucléaire (Comptes rendus, 278, B 93, 1974).*

A. ABRAGAM (en collaboration avec J.-F. JACQUINOT, W.-T. WENCKEBACH et M. GOLDMAN), *Polarisation and NMR - Observation of  $^{43}\text{Ca}$  nuclei in  $\text{Ca F}_2$  (Phys. Rev. Lett., 32, p. 1096, 1974).*

A. ABRAGAM (en collaboration avec M. GOLDMAN, M. CHAPPELLIER et VU HOANG CHAU), *The Principles of Nuclear Magnetic Ordering (Phys. Rev., à paraître).*

A. ABRAGAM (en collaboration avec G.-L. BACCHELLA, H. GLÄTTLI, P. MERIEL, M. PINOT et J. PIESVAUX), *Pseudo Magnetic Moments of  $^1\text{H}$  and  $^{51}\text{V}$  Measured by a New Method (Phys. Rev. Lett., 31, p. 776, 1973).*

A. ABRAGAM (en collaboration avec P. ROUBEAU, G.-L. BACCHELLA, H. GLÄTTLI, A. MALINOVSKI, P. MERIEL, J. PIESVAUX et M. PINOT), *Systematic Pseudomagnetic Measurements of the Spin-dependant Scattering Length of slow Neutrons with Atomic Nuclei (Phys. Rev. Lett., à paraître).*

#### PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

N.-S. SULLIVAN et M. CHAPPELLIER, *Nuclear spin-lattice Relaxation in b.c.c.  $^3\text{He}$  (J. or Phys., C, 4, à paraître).*

M. BERNIER et G. DEVILLE, *Temperature-independent spin-lattice Relaxation in b.c.c.  $^3\text{He}$  : influence of  $^4\text{He}$  (J. Low. Temp. Phys., à paraître).*

N.-S. SULLIVAN, G. DEVILLE et A. LANDESMAN, *Vacancy-induced nuclear spin-lattice relaxation in solid  $^3\text{He}$  (Physics Review, à paraître).*

J.-M. DELRIEU, *Etude par résonance Magnétique nucléaire, et Théorie de la distribution du champ magnétique dans les supraconducteurs (Thèse de Doctorat d'Etat, Paris-Sud Orsay, Série A, 1974).*

— *Comparison between square, triangular, or onedimensional lattice of distortions in smectic A and cholesteric crystals for superposed strain and magnetic field of any direction (J. Chem. Phys., 60, p. 1081, 1974).*

— *Effet d'un champ électrique sur l'hélium 3 superfluide (J. Phys. Lettres, à paraître).*

M. ROGER, *Anisotropie du champ critique  $H_{C2}$  et orientation du réseau de vortex dans les supraconducteurs monocristallins de type II (Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Paris-Sud Orsay, 1974).*

D. MARTY et F. I. B. WILLIAMS, *Mobility of ions in solid helium* (*J. Physique*, 34, p. 989, 1973).

J.-F. JACQUINOT et M. GOLDMAN, *Nuclear spin-lattice relaxation in the rotating frame* (*Phys. Rev.*, 8, B 1944, 1973).

M. GOLDMAN, *Nuclear ordering at very low temperature* [dans : *Pulsed NMR and spin dynamics in solids* édité par J.-W. Hennel, Institut de Physique nucléaire, Cracovie (Pologne), 1973, p. 91].

J.-F. JACQUINOT, M. CHAPPELLIER, *Susceptibility measurements in a nuclear antiferromagnetic state* (*Phys. Letters*, à paraître).

M. GOLDMAN, S. F. J. COX et V. BOUFFARD, *Coupling between nuclear Zeeman and electronic spin-spin interactions in dielectric solids* (*J. Physics C*, à paraître).

M. GOLDMAN, *Magnétisme nucléaire* (*Encyclopaedia Universalis*, 1974).

— *Measurement of Dipolar Energy in Nuclear Spin Systems* (*J. Magn. Res.*, à paraître).

F. I. B. WILLIAMS (en collaboration avec LE SI DANG et R. BUISSON), *Dynamics of an octahedral  $\text{Cu}^{2+}$  JAHN-TELLER System. Consequences on its electron spin resonance* (*J. Physique*, 35, p. 49, 1974).

Y. ROINEL, *Contribution à l'étude du fluorure de Cadmium semi-conducteur par résonance magnétique* (Thèse de Doctorat d'Etat, Paris-Sud Orsay, 1973).

M. CHAPPELLIER, *Sur deux applications de l'Effet solide : Signe d'un couplage quadrupolaire et mesure d'une température de spin ; Antiferromagnétisme nucléaire* (Thèse de Doctorat d'Etat, Paris-Sud Orsay, 1973).

A. LANDESMAN, *Moment calculation of vacancy-induced spin diffusion b.c.c. solid  $^3\text{He}$*  (*J. Low Temp. Phys.*, à paraître).

#### SÉMINAIRES

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

Y. ROINEL (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Couplages de relaxation entre plusieurs espèces de spins dans le fluorure de cadmium semi-conducteur* ;

J. JEENER (Université libre de Bruxelles) : *Diffusion de spin dans les solides, en champ inhomogène* ;

C. LEIBLER (Académie des Sciences de Varsovie) : *Centres magnétiques dans les composés II - VI* ;

C. BERTHIER (Faculté des Sciences de Grenoble) : *Etude des perturbations électroniques autour des impuretés de transition dans l'aluminium par résonance quadripolaire* ;

M. GOLDMAN (Collège de France) : *Prédiction des structures magnétiques nucléaires ordonnées* ;

M. GOLDMAN (Collège de France) : *Propriétés des structures ordonnées* ;

W.-T. WENCKEBACH (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Etude du ferromagnétisme nucléaire* ;

J.-F. JACQUINOT (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Etude expérimentale de l'Antiferromagnétisme nucléaire* ;

M. ROSSO (Ecole Polytechnique) : *Etude des amas de donneurs dans le silicium fortement dopé au phosphore, par résonance électronique en champ élevé* ;

H. GLÄTTLI (Centre d'Etudes nucléaires de Saclay) : *Résultats récents dans l'étude du pseudomagnétisme nucléaire* ;

F. MEZEI (Institut Laur-Langevin à Grenoble) : *Précession de Larmor et concept d'écho de spin dans un faisceau de neutrons*.

#### SOCIÉTÉS SAVANTES

Le Professeur a été élu Membre de l'Académie des Sciences et de l'American Academy of Arts and Sciences.