

Magnétisme nucléaire

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

Le cours de cette année a été consacré à l'étude des propriétés magnétiques de l'hélium trois (^3He) solide.

Introduction

^3He solide est pour le Magnétisme Nucléaire un objet d'études idéal et ceci à plus d'un égard. Sur le plan expérimental d'abord : les noyaux de ^3He ont un spin $1/2$ et un grand moment magnétique. D'autre part, contrairement à la quasi totalité des solides à basse température et pour des raisons sur lesquelles on reviendra, ^3He présente une raie de résonance très étroite. Ces deux circonstances conduisent à un signal de RMN important permettant des études quantitatives fines. Sur le plan théorique ^3He solide fournit aux concepts de base du Magnétisme Nucléaire : rétrécissement par échange, relaxation spin-réseau, mélange thermique, diffusion de spin, etc., un vaste champ d'application. Le caractère essentiellement quantique des mouvements des atomes dans ^3He solide permet de préciser et d'affiner les concepts usuels du Magnétisme Nucléaire, temps de corrélation, temps de saut, temps de mélange, coefficient de diffusion, etc., en les reliant à des grandeurs calculées à partir des premiers principes, telles que les premiers moments successifs d'une densité spectrale. Enfin, considéré cette fois comme un moyen et non une fin et combiné à un certain nombre de mesures statiques, thermodynamiques, magnétiques, aux rayons X, et peut-être bientôt optiques, le Magnétisme Nucléaire de ^3He solide fournit un test sévère et détaillé des conceptions actuelles sur la nature des cristaux quantiques et des systèmes de spins en interaction.

Les propriétés d' ^3He solide sont dominées par l'amplitude considérable du mouvement de point zéro des atomes, résultant à la fois de la légèreté de ces atomes et de la faiblesse des forces de Van der Waals qui les lient,

conséquence elle-même de la polarisabilité très faible des atomes d'hélium. Cette amplitude du point zéro, δ , qui dépend de la pression (rappelons que ^3He n'est pas observable sous forme solide, quelle que soit la température au-dessous de 29 atmosphères) est de l'ordre du tiers (!) de la distance a entre plus proches voisins. On peut relier approximativement cette amplitude de point zéro à la fréquence de Debye Ω_D en écrivant que l'énergie de Debye $\hbar\Omega_D$ est du même ordre que l'énergie cinétique ($\hbar^2/2M\delta^2$) d'un atome.

De la valeur appréciable du rapport (δ/a) il résulte que la fonction d'onde d'un atome situé sur un site donné a une valeur non nulle aux sites voisins. Trois phénomènes essentiels s'ensuivent : l'échange de deux atomes voisins, le saut d'un atome dans une lacune voisine avec la possibilité de décrire une séquence de tels sauts comme un mouvement de la lacune, enfin, au cas où le solide est un mélange de ^3He et ^4He , l'échange de deux atomes différents. Ces trois « mouvements » affectent profondément le magnétisme nucléaire de ^3He solide et ils ont été passés en revue successivement.

I. - L'ÉCHANGE

L'échange de deux atomes voisins de ^3He est observable parce qu'ils ont des spins, la situation d'un atome avec spin $+ 1/2$ dans un site A et d'un autre atome avec spin $- 1/2$ dans un site voisin B étant physiquement différente de celle où c'est l'atome du site A qui a un spin $- 1/2$ et celui du site B un spin $+ 1/2$. Par contraste l'échange de deux atomes voisins de ^4He qui ont spin zéro, est inobservable et n'a pas de sens physique. Mathématiquement, comme l'a montré Dirac il y a bientôt cinquante ans, l'échange peut se représenter par un Hamiltonien de spin que l'on écrit : $- 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{I}_2$.

1) Estimation du coefficient J

Un modèle grossier mais commode est celui d'un potentiel formé de deux puits où l'on place les deux atomes de ^3He . Ces atomes étant des Fermions ont une fonction d'onde spatiale symétrique dans l'état singulet de spin et antisymétrique dans l'état triplet. La différence des énergies calculée pour

ces deux états $\frac{E_+ - E_-}{\hbar}$ est égale à $2 J$.

Des arguments très généraux montrent que l'état symétrique d'espace, dont la fonction d'onde ne présente pas de nœuds, a l'énergie la plus basse, que J est donc négatif et que l'état fondamental de ^3He solide devrait être

antiferromagnétique. Il est commode de calculer d'abord la fréquence ω_v qui est en gros la fréquence des sauts de lacune et qui correspond non à l'échange de 2 atomes mais au transfert d'un atome unique d'un puits à l'autre.

L'énergie correspondante $\hbar\omega_v$ est en ordre de grandeur le produit S ($\hbar^2/2m\delta^2$) de l'énergie cinétique ($\hbar^2/2m\delta^2$) $\sim \hbar\Omega_D$ d'un atome par un facteur $S \approx \exp(-3a^2/4\delta^2) \ll 1$, qui représente le recouvrement (overlap) des fonctions d'onde individuelles de 2 atomes voisins et qui peut être considéré comme la transparence de la barrière de potentiel qui s'élève entre les deux puits.

On conçoit que l'énergie d'échange $\hbar|J|$ qui correspond au passage en sens inverse de 2 atomes à travers cette barrière de potentiel soit, elle, d'un ordre supérieur en S : $\hbar|J| \approx \hbar\omega_v S \approx (\hbar^2/2m\delta^2) S^2 \ll \hbar\omega_v$.

La dépendance très forte de S et donc de J par rapport à l'amplitude de point zéro δ , explique les effets de la pression. Une augmentation de la pression réduit bien la distance interatomique a , ce qui pourrait faire croire à une augmentation de J , mais en confinant davantage les atomes elle augmente leur énergie cinétique $E_{cin} \approx (\hbar^2/2m\delta^2)$ dans des proportions telles que (a^2/δ^2) *croît* avec la pression. L'effet net sur S est de *diminuer* $|J|$ lorsque la pression croît. Les variations sont considérables : lorsque le volume molaire passe de 24 cm³ à 17 cm³ ($|J|/2\pi$) varie approximativement de 3 ordres de grandeur de 10 Mhz à 10 KHz.

2) Le couplage Zeeman-échange

Dans une expérience de résonance magnétique le réservoir d'énergie que l'on observe est celui du système Zeeman des spins nucléaires. Les interactions dipolaires couplent le Zeeman Z au réservoir d'échange E et l'échange aux lacunes L , elles-mêmes couplées aux phonons Ph , à leur tour couplés au bain d'hélium B du cryostat suivant la chaîne : $Z \rightarrow E \rightarrow L \rightarrow Ph \rightarrow B$. (On verra cependant plus loin qu'aux températures les plus élevées un couplage direct Zeeman-lacune peut court-circuiter le couplage Zeeman-échange.)

Le temps de relaxation observé est celui qui correspond au chaînon le plus faible, c'est-à-dire à la constante de temps la plus longue de cette chaîne. C'est le temps de mélange Zeeman-échange T_{ZE} que l'on calcule par la méthode maintenant classique de Provotorov telle qu'elle est exposée par exemple dans la monographie de Goldman. La vitesse de mélange $1/T_{ZE}$ est proportionnelle comme il est bien connu aux valeurs prises, à la fréquence de Larmor ou au double de la fréquence de Larmor, par les densités spectrales des interactions dipolaires modulées par l'interaction

d'échange. En étudiant la variation de $(1/T_{ZE})$ en fonction de la fréquence de Larmor de ces densités spatiales, $J_m(\omega)$, il est possible d'obtenir des renseignements détaillés sur le spectre de l'échange. Des expériences effectuées dans des champs magnétiques inférieurs au Tesla avaient montré que ces fonctions de corrélation étaient avec une bonne approximation exponentielles dans la phase cubique et gaussiennes pour la phase hexagonale, résultat sans explication théorique plausible, mais des expériences plus récentes faites à des champs plus élevés ont montré que ces résultats ne pouvaient pas être extrapolés aux grandes fréquences de Larmor.

3) *Le rétrécissement par l'échange*

Il est bien connu qu'en présence d'une interaction d'échange scalaire importante entre des spins, l'élargissement de leur raie de résonance par des interactions dipolaires $\mathcal{D}$ est réduit dans le rapport $|\mathcal{D}/J|$ (avec $|\mathcal{D}| \ll |J|$). On peut s'en convaincre intuitivement en remarquant que l'élargissement dû à un champ dipolaire local, produit à l'emplacement d'un spin par des voisins, est considérablement réduit par la réorientation rapide de ces spins due à l'échange. Dans un langage différent, on peut constater que l'échange qui commute avec l'aimantation nucléaire transversale, apporte une contribution au 4^e moment de la raie de résonance mais non au second. Il en résulte un 4^e moment d'ordre $\mathcal{D}^2 J^2 \gg \mathcal{D}^4$, ordre de grandeur de ce moment en l'absence d'échange. Cet excès de 4^e moment rejette dans les ailes une partie importante de la raie d'absorption et de ce fait réduit la partie centrale, tout en donnant à la raie une forme Lorentzienne qui permet de définir sans ambiguïté un temps de relaxation transversal T_2 . Le calcul de T_2 est très voisin dans son principe de celui de T_{ZE} . La principale différence est due à ce que la vitesse de relaxation transversale $1/T_2$ comporte une contribution $1/T'_2$ dite adiabatique, proportionnelle à $J(0)$, valeur d'une densité spectrale à la fréquence zéro, qui vient s'ajouter à des termes proportionnels à $J(\omega_0)$ et $J(2\omega_0)$, les seuls à intervenir dans $(1/T_{ZE})$. La fréquence de coupure ω_c de ces densités spectrales est d'ordre $|J|/\hbar$. Pour une fréquence de Larmor $\omega_0 \gg |J|/\hbar$ le terme $J(0)$ devient dominant et l'on a $T_2 \simeq T'_2$, $T_2 \ll T_{ZE}$. Au contraire dans des champs faibles pour $\omega_0 \ll |J|/\hbar$ on a $T_2 \approx T_{ZE}$. Pour un échantillon polycristallin on peut montrer plus

précisément : $T_{ZE} = T_2 = \frac{3}{10} T'_2$. On voit que pour un tel échantillon

la largeur de la raie de résonance croît par un facteur 10/3 lorsque l'on passe des champs élevés ($\omega_c \gg |J|/\hbar$) aux champs bas ($\omega_0 \ll |J|/\hbar$). Cet effet prédit depuis longtemps pour la résonance électronique a effectivement été observé dans ^3He (Landesman).

Des nombreuses études systématiques de T_2 et T_{ZE} on tire des valeurs de J pour le couplage d'échange entre premiers voisins en accord qualitatif avec les estimations citées en 1). On remarquera pour finir que T_{ZE} et T_2 sont indépendants de la température de l'échantillon puisqu'ils sont déterminés par le couplage entre l'échange et l'aimantation nucléaire longitudinale ou transversale et que la température n'intervient pas dans ce couplage.

4) Diffusion de spin

On sait que pour un liquide placé dans un champ inhomogène l'amplitude d'un écho de spin qui se produit au temps 2τ est une fonction décroissante

de τ donnée par $E(2\tau) = \exp - \left(\frac{2}{3} \gamma^2 G^2 \tau^3\right)$ où G est le gradient du

champ inhomogène et D le coefficient de diffusion. Cette décroissance est due au fait que dans la formation de l'écho l'angle de précession d'un spin nucléaire dans l'intervalle $0 - \tau$ n'est plus exactement compensée par sa précession dans l'intervalle $\tau - 2\tau$, le spin considéré ayant entre temps, par suite de la diffusion, changé de position dans le champ inhomogène et donc de fréquence de Larmor. La diffusion de spin due à l'échange n'est pas un phénomène fondamentalement différent : un atome ayant, disons un spin $+1/2$, poursuit une marche au hasard par une suite de sauts où il échange sa position avec un atome voisin de spin opposé (un échange de position avec un atome de même spin n'a pas de sens physique). Il est intuitivement évident que le coefficient de diffusion de spin D est d'ordre $(Ja^2/\hbar)$. Une estimation de D est obtenue en développant le mouvement de diffusion de l'aimantation locale des spins, dû à l'échange, en ondes élémentaires $I_q(t)$ et en évaluant les fonctions de corrélation : $\Gamma_q(t) = \langle I_q^+ I_q^{-q}(t) \rangle$, dont les dérivées successives à l'origine peuvent être calculées exactement et qui, pour de grandes valeurs de t se comportent comme $\exp - (Dq^2t)$. Moyennant certaines hypothèses sur le comportement asymptotique des transformées de Fourier des $\Gamma_q(t)$ on obtient pour D la relation $D \approx 4 (J/h)a^2$. Pour $(J/h) \approx 10$ Mhz, $a \approx 3.5$ Å on trouve $D \approx 5.10^{-8}$ cm² sec⁻¹. Mesurant D par échos de spin on trouve par cette formule des valeurs de J en bon accord avec celles tirées en mesures de T_{ZE} et T_2 .

5) Autres mesures de J

a. Chaleur spécifique

L'existence d'une énergie d'échange apporte à la chaleur spécifique une contribution supplémentaire qui, pour une interaction d'échange limitée aux

premiers voisins, s'écrit $C_E = (3/8) (J/k_B T)^2 N_z$ où z est le nombre de premiers voisins. Il est possible de mesurer C_E par résonance magnétique en se plaçant dans un domaine de températures où le goulet d'étranglement pour la relaxation nucléaire n'est pas l'étape $Z \rightarrow E$ mais $E \rightarrow L$. L'ensemble $Z + E$ considéré comme un réservoir unique est alors relaxé par le couplage $E \rightarrow L$, et le temps de relaxation T_1 observé est alors proportionnel à $[1 + (C_Z/C_E)] = 1 + (2/3) (\hbar\omega_0/J)^2$ où C_Z est la contribution de l'énergie Zeeman à la chaleur spécifique. L'étude de T_1 en fonction du champ appliqué ω_0 fournit des valeurs de J en accord avec les valeurs obtenues par les autres méthodes décrites plus haut.

b. *Susceptibilité magnétique*

En présence d'échange la susceptibilité paramagnétique de la loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$ acquiert un terme correctif dû à la superposition au champ extérieur d'un champ local d'échange « vu » par chaque spin et produit par ses voisins. Ce terme correctif s'écrit $\frac{C}{T} \cdot \frac{\theta}{T}$ où, pour un échange limité aux premiers voisins, la température de Weiss est donnée par $\theta = (z\hbar J/2k_B)$. Les valeurs ainsi obtenues pour J sont, là encore, en accord qualitatif avec les mesures précédentes mais apportent l'information supplémentaire que J est bien de signe antiferromagnétique comme le prévoit la théorie.

c. *Autres mesures*

La thermodynamique prédit qu'aux basses températures la pression de ^3He est en gros proportionnelle à J^2/T en accord qualitatif avec l'expérience en l'absence de champ appliqué. Par contre, la façon dont la courbe $p(T)$ dépend du champ appliqué est incompatible avec l'hypothèse d'un échange limité aux premiers voisins. Il est possible de rétablir l'accord avec l'expérience en introduisant des couplages de grandeur et de signe approprié entre seconds voisins mais alors l'accord avec les mesures de susceptibilité aux très basses températures est détruit. Il y a là un problème qui n'est pas encore résolu.

II. - LES LACUNES

1) *Energie de formation*

On a exposé le raisonnement thermodynamique simple montrant que l'énergie de formation Φ d'une lacune est donnée par $\Phi = - \langle V \rangle + P v$

où P est la pression, v le volume atomique et $\langle V \rangle$ l'énergie potentielle par atome. Φ peut encore s'écrire

$$(1) \quad \Phi = \langle T \rangle + Pv - E_0$$

où $\langle T \rangle$ est l'énergie cinétique et E_0 l'énergie de cohésion par atome. En général $|E_0| \ll \langle T \rangle$ et $Pv \ll \langle T \rangle$ d'où il résulte que Φ est de l'ordre de $\langle T \rangle$ c'est-à-dire de l'énergie de Debye et que (Φ/k_B) est de l'ordre d'une vingtaine de kelvin. Les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs ainsi calculées par un facteur 2 à 3. Le désaccord s'explique, en partie du moins, par le fait suivant : dans le raisonnement thermodynamique qui conduit à (1) on traite la création d'une lacune comme un simple transport d'un atome de l'intérieur du solide vers la surface, qui n'affecte pas les atomes voisins de la lacune. En réalité ceux-ci ayant plus de place pour se mouvoir en présence de la lacune peuvent abaisser leur énergie cinétique, ce qui diminue le coût énergétique Φ de création d'une lacune. La proportion x de lacunes dans un cristal de ^3He à une température T est $x = \exp - (\Phi/k_B T)$. On peut se convaincre que cette loi de variation de x en fonction de la température est valable non seulement à pression constante mais aussi à volume constant, du moins aussi longtemps que $x \ll 1$, et que la variation du volume due à la dilatation thermique est négligeable vis-à-vis de celle due à la création de lacunes : dans une expérience à volume constant le pas du réseau est donc proportionnel à $(1+x)^{-1/3}$ et des mesures aux rayons X permettent de mesurer x et d'en déduire Φ .

2) Mouvement et ondes de lacunes

Dans un cristal ordinaire, lorsque le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhénius $D = D_0 \exp (-\Delta/k_B T)$, l'énergie d'activation Δ est la somme de 2 termes : $\Delta = \Phi + \Psi$ où Φ est l'énergie de création d'une lacune et Ψ la hauteur de la barrière de potentiel par dessus laquelle un atome voisin de la lacune doit sauter pour passer dans celle-ci. Dans le cas de ^3He on pense que la situation est différente : le saut d'un atome s'effectue non pas par dessus la barrière, mais à *travers* celle-ci par effet tunnel. S'il en est ainsi l'énergie d'activation Δ est égale à l'énergie de formation Φ d'une lacune, et $\Psi = 0$.

La fréquence ω_v du mouvement des lacunes a été calculée dans I en prélude à une évaluation de l'énergie d'échange J , et trouvée égale en ordre de grandeur à

$$(2) \quad \hbar\omega_v \approx (\hbar^2/2m\delta^2) S \approx (\hbar^2/2m\delta^2) \exp - (3\delta^2/4a^2)$$

On a ainsi : $\hbar\omega_v \approx |J|/S \gg |J|$

Ce calcul est grossier et ne tient pas compte en particulier du fait que lors du saut d'un atome dans une lacune les fonctions d'onde des atomes voisins sont modifiées elles aussi, ce qui a pour effet de ralentir le mouvement en diminuant la fréquence ω_v par un facteur qu'on estime de l'ordre de 20. La valeur, ainsi corrigée est de l'ordre de 10^{10} sec^{-1} .

Compte tenu de l'effet tunnel il est clair qu'une lacune localisée n'est pas un état propre du système. De même que dans un système de spins en interaction ferromagnétique, les états propres au voisinage de l'état fondamental sont des ondes de spin et non des déviations de spin localisées, de même, dans ^3He solide (comme du reste dans ^4He) les états propres sont des ondes de lacune, comme on peut le prouver formellement en introduisant un formalisme de spins fictifs $S = 1$. Une composante S_z^i a la valeur 0 si le site i est inoccupé, et la valeur ± 1 suivant que le spin de l'atome qui l'occupe est $\pm 1/2$. Le spectre des ondes de lacunes dans ^3He doit former une bande centrée sur l'énergie de formation Φ et d'une largeur Δ de l'ordre de $z\hbar\omega_v$.

Pour que le concept d'ondes de lacune ait un sens il faut que leur temps de vie, limité par les collisions avec les phonons, soit supérieur à l'inverse de la largeur de bande ($\hbar/\Delta$). Malheureusement, aux températures assez basses pour que cette condition soit réalisée, les lacunes sont très peu nombreuses et l'identification d'ondes de lacunes n'a pas pu être faite jusqu'ici.

3) Diffusion et relaxation Zeeman par les lacunes

Les méthodes utilisées pour décrire diffusion et relaxation par l'échange se transposent aisément au cas des lacunes en remplaçant l'Hamiltonien d'échange par l'Hamiltonien de tunnelling, les spins réels I_j par les spins fictifs S_j et la fréquence d'échange ($J/\hbar$) par la fréquence de tunnelling ω_v ; nous nous contenterons de souligner les différences entre les effets dûs à l'échange et aux lacunes.

La principale est la dépendance de la diffusion et de la relaxation vis-à-vis de la température, absente pour l'échange, très prononcée pour les lacunes à cause de la loi : $x = \exp - (\Phi/kT)$. Dans le cas de l'échange dont le spectre d'énergie est exponentiel ou gaussien le temps de corrélation $\tau_e \approx (1/\omega_e) \approx (\hbar/|J|)$ est indépendant de la température. Le mouvement des lacunes a comme densité spectrale une lorentzienne tronquée dont le

temps de corrélation $\tau_c \sim (1/\omega_r)$ est lui aussi indépendant de la température ; mais cependant, comme pour chaque lacune, il y a un nombre $(1/x) = \exp (\Phi/k_B T)$ d'atomes, le mouvement d'un atome dû à la présence des lacunes a un temps de corrélation $\tau_r \approx \tau_c \exp (\Phi/k_B T)$ qui lui, varie très rapidement avec la température.

Il en résulte un comportement bien connu en résonance magnétique : $1/T_2$ et D croissent de façon monotone avec la température et $(1/T_1)$ passe par un maximum pour $\omega_0 \tau_r \approx 1$. Tous ces comportements ont effectivement été observés dans le domaine des températures élevées quand $\tau_r \ll \tau_c$.

4) Relaxation de l'échange par les lacunes

Comme on l'a dit plus haut, le temps de relaxation effectif de l'aimantation longitudinale est le plus court des deux temps T_{ZE} et T_{ZL} , c'est-à-dire T_{ZL} à haute température et T_{ZE} à basse température.

Aux très basses températures on peut avoir $T_{ZE} < T_{EL}$ et alors c'est T_{EL} qui constitue le goulet d'étranglement et détermine la relaxation. Dans tous les cas T_{EL} est plus court que T_{ZL} . La raison en est simple : le déplacement d'une lacune d'un site au site voisin est pour l'énergie d'échange une collision forte, c'est-à-dire que le temps T_{EL} est de l'ordre du temps de corrélation $\tau_r = (\tau_c/x)$ pour le mouvement d'un atome, causé par le mouvement des lacunes. Un calcul simple, basé sur l'hypothèse que ce temps τ_r , qui sépare 2 sauts atomiques, est beaucoup plus long que le temps requis pour que l'échange retrouve son équilibre interne entre deux tels sauts, permet d'évaluer le coefficient d'ordre unité et de caractère géométrique qui relie $(1/T_{EL})$ à $(1/\tau_r)$. Il est $7/4$ pour la phase cubique et $7/6$ pour la phase hexagonale.

III. - LES MÉLANGES ISOTOPIQUES He^3 - He^4

Les deux situations intéressantes pour le magnétisme nucléaire sont les cas extrêmes de 4He , impurété dans 3He , et de 3He impurété dans 4He .

L'introduction d'une faible proportion de $He^4 \approx$ quelques ppm, produit un raccourcissement marquant du temps de relaxation longitudinal T_1 aux basses températures tout en exerçant une influence négligeable sur la relaxation transversale.

L'explication est la suivante : comme dans le cas des lacunes, un atome d'impurété de 4He localisé dans un site i , ne constitue pas un état propre du

cristal, mieux décrit par une onde de masse, superposition cohérente d'états localisés distincts. La fréquence caractéristique qui remplace ω_v est ici la fréquence d'échange $|J_{43}/\hbar|$ entre un atome de ^3He et de ^4He avec $|J_{43}/\hbar| \leq |J_{33}/\hbar| \ll \omega_v$. Aux basses températures où, pour le cristal de ^3He pur, le goulet d'étranglement est le couplage échange-lacunes, les impuretés isotopiques, dont le nombre est indépendant de la température, peuvent court-circuiter les lacunes dans la mise en équilibre thermique de l'énergie d'échange $^3\text{He} - ^3\text{He}$ avec le réseau.

Les considérations développées dans III sur le comportement et le rôle des lacunes, et aussi celles sur le couplage avec les phonons qui sera examiné plus loin, peuvent se transposer au cas des impuretés isotopiques de ^4He avec toutefois les modifications suivantes :

- a) Concentration indépendante de la température.
- b) Fréquence caractéristique beaucoup plus basse : $|J_{34}/\hbar| \ll \omega_v$.
- c) Existence d'interactions à longue portée de nature quasi-élastique entre les impuretés, qui ont pour effet de freiner le mouvement de celles-ci.

Les propriétés de ^3He , impureté dans ^4He , ont été moins étudiées pour des raisons évidentes de signal sur bruit, les résultats expérimentaux sont moins précis, et les interprétations théoriques plus contestées.

C'est ainsi qu'un modèle où les atomes d'impuretés de ^3He sont considérés comme des « impuritons » ou paquets d'ondes de masse, se propageant librement, permet d'obtenir les résultats suivants :

- a) Proportionnalité de $1/T_2$ à la concentration x des impuretés, compatible avec les résultats expérimentaux.
- b) Rapport D/T_2 indépendant de la concentration et ayant une valeur numérique en accord qualitatif avec l'expérience.
- c) Mais une valeur de $1/T_2$ qui impose pour l'échange J_{34} une valeur inférieure de trois ordres de grandeur à J_{33} , résultat difficilement acceptable.

Cette dernière difficulté peut être levée par une théorie plus sophistiquée : l'efficacité de l'échange J_{34} est réduite par un facteur (J_{34}/K) , où $K \sim (a/r)^3$ est l'interaction à longue portée entre impuretés. Physiquement l'idée est la suivante : en présence d'interactions à longue portée les différents sites que peut occuper une impureté à un instant donné ne sont plus équivalents, d'où un ralentissement marqué du tunneling de l'impureté entre ces sites.

IV. - LE COUPLAGE AVEC LES PHONONS

Lorsqu'un atome de ^3He sur un site fait place soit à un atome de ^4He soit à une lacune il en résulte un changement d'énergie cinétique du crystal $(1/2) \Delta M \dot{u}_l^2$ où $\Delta M = (1/4) M (\text{He}^3)$ ou $- M (\text{He}^3)$, et u_l est l'amplitude de vibration atomique au site 1. En remplaçant u_l par son expression habituelle en fonction des opérateurs de création et d'absorption de phonons, on obtient une expression de la forme

$$(3) \quad \Delta_l = S (4N)^{-1} \hbar \sum_{qq'} (\omega_q \omega_{q'})^{1/2} (\mathbf{e}_q \cdot \mathbf{e}_{q'}) \{ a_q a_{q'}^\dagger e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_l} + \text{h.c.} \}$$

où $\mathbf{q}$ est le vecteur d'onde du phonon, ω_q sa fréquence et $\mathbf{e}_q$ son vecteur de polarisation. S est un coefficient d'ordre unité mais dont la valeur devra être ajustée empiriquement pour tenir compte du fait qu'à côté du changement d'énergie cinétique, le remplacement d'un atome de ^3He par ^4He , ou par une lacune, produit un changement, difficile à estimer, d'énergie potentielle.

L'Hamiltonien de couplage impuretés (ou lacunes) phonons peut alors s'écrire :

$$(4) \quad \mathcal{H} = \sum_l \Delta_l [1 - (S_l^z)^2]$$

où la valeur $S_l^z = 0$ correspond à la présence d'une impureté (lacune) au site l .

Le coefficient S dans (3) peut être relié à la conductibilité thermique dans ^3He contenant une proportion connue x de ^4He . Cette dernière est en effet reliée au temps τ de diffusion Rayleigh des phonons de grande longueur d'onde par la formule

$$(5) \quad (1/\tau) = (3\pi x/2) S^2 (\omega_q^4 / \Omega_D^3)$$

A titre d'exemple, $S^2 = 8/3$ pour les impuretés de ^4He pour un volume molaire de $20,2 \text{ cm}^3$. A partir de (4) on peut alors calculer le temps de mélange des impuretés (lacunes) avec les phonons. Il s'agit d'un processus Raman qui dépend en général de la température en T^7 à moins que l'élément de matrice correspondant ne s'annule pour $q = 0$, auquel cas on a une dépendance en T^9 ce qui se trouve être le cas ici. On trouve ainsi pour le temps de mélange T_m des impuretés (lacunes) avec les phonons

$$(6) \quad (1/T_m) = \xi S^2 \Omega_D (T/\theta)^9$$

avec

$$\xi = \frac{96\pi^9}{5} \left(\frac{6\pi^2 Na^3}{V} \right)^{1/2}$$

Enfin, le temps de vie τ_q d'une onde de masse (de lacunes) de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ est donné par

$$(7) \quad (1/\tau_q) = \eta(q) S^2 \Omega_D (T/\theta)^7$$

où $\eta(q)$ varie au maximum d'un facteur 2 dans la zone de Brillouin et au centre de cette zone est donné par :

$$\eta(0) = 72\pi^{7/7}$$

Pour qu'une onde de masse (de lacunes) puisse être observée il faut que

$$(1/\tau_q) \ll \left| \frac{J_{34}}{\hbar} \right|, \omega_v$$

TRAVAUX DE LABORATOIRE

Le laboratoire de magnétisme nucléaire, que M. Anatole ABRAGAM dirige au Commissariat à l'Energie Atomique constitue un groupe du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique. Il est constitué de seize chercheurs, dont un boursier de thèse, un visiteur étranger et un ingénieur chimiste. Il dispose du concours de huit techniciens.

Les travaux du laboratoire au cours de l'année 1974-1975 sont résumés ci-dessous.

a) *Ordre magnétique nucléaire dans le fluorure de calcium*

Les études effectuées cette année ont porté sur quelques propriétés des structures antiferromagnétique et ferromagnétique, produites par désaimantation adiabatique à température négative dans le référentiel tournant des spins de fluor préalablement polarisés.

— On a tenté de déterminer la taille des domaines ferromagnétiques en observant la vitesse d'évolution du signal de résonance du fluor lorsqu'on soumet les spins de ^{43}Ca à une irradiation modulée en fréquence. Cette

irradiation provoque une saturation de l'ordre dipolaire local des spins de fluor, et l'évolution de l'aimantation de ces derniers devrait alors être entièrement déterminée par la diffusion de spin entre domaines. Les résultats expérimentaux, du reste peu reproductibles, suggèrent que l'épaisseur des domaines est au plus de quelques centaines d'Ångström, soit au moins dix fois plus faible que les estimations théoriques qualitatives. S'il en était ainsi, il serait possible que la taille des domaines soit déterminée par les impuretés paramagnétiques présentes dans l'échantillon.

— On a effectué une mesure absolue de la susceptibilité transversale dans les états ferro et antiferromagnétiques. Celle-ci est environ 15 à 20 % plus élevée que ne le prévoit la théorie du champ de Weiss. Il n'est pas possible de dire si ceci est une propriété intrinsèque ou l'effet de la perturbation des impuretés paramagnétiques.

— On a mesuré, dans les conditions d'apparition de la structure antiferromagnétique, la variation du premier moment du signal de résonance du ^{43}Ca en fonction de l'énergie dipolaire des fluors. Ce premier moment dépend de la susceptibilité longitudinale locale des spins de fluor au champ dipolaire du calcium 43. Conformément à la théorie, on a observé que ce moment passe par un maximum à la transition antiferro-paramagnétique.

(Jacquinot, Goldman, Abragam)

b) *Polarisation dynamique de l'hydrure de lithium*

On a entrepris l'étude de la polarisation dynamique de l'hydrure de lithium dans le but de produire des structures antiferromagnétiques. Grâce à la valeur très élevée du moment pseudomagnétique du proton, c'est une des substances dans lesquelles on a le plus de chance de pouvoir observer l'existence de l'antiferromagnétisme nucléaire par diffraction des neutrons.

On met actuellement au point la production de centres paramagnétiques dans l'échantillon par irradiation électronique à la température de l'azote liquide.

Des expériences préliminaires très encourageantes ont permis d'obtenir des polarisations de 50 % et de 35 % pour ^1H et ^7Li , respectivement.

(Roinel, Bouffard)

c) *Etude de l'engorgement des phonons dans le fluorure de calcium*

On a étudié par une méthode originale l'engorgement des phonons (« phonon-bottleneck ») accompagnant la relaxation spin-réseau d'une raie hyperfine

de l'ion Tm^{2+} dans le fluorure de calcium. Cette étude est basée sur deux phénomènes distincts. En premier lieu, lorsque la polarisation électronique à l'équilibre thermique est proche de l'unité, il est possible, par une irradiation d'hyperfréquence appropriée, de provoquer un transfert de populations entre les deux raies hyperfines de l'ion Tm^{2+} , c'est-à-dire de modifier la concentration des impuretés résonnant à chacune des deux fréquences de ces raies. Deuxièmement, on peut suivre l'évolution de la polarisation électronique par l'intermédiaire du déplacement de la fréquence de résonance du fluor qu'elle provoque, dans un échantillon non sphérique. On a pu ainsi vérifier que le temps de relaxation électronique apparent est une fonction linéaire de la concentration électronique, et déterminer à la fois le vrai temps de relaxation électronique et le coefficient de phonon-bottleneck.

(Abragam, Bouffard, Roinel)

d) *Pseudomagnétisme nucléaire*

L'appareillage mis au point l'année précédente, pour la mesure de la précession du spin des neutrons à la traversée de cibles nucléaires polarisées, a été utilisé pour plusieurs études.

On a d'abord effectué des mesures systématiques du moment pseudomagnétique nucléaire μ^* des noyaux suivants :

^{23}Na , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{195}Pt et ^{197}Au , ainsi que de sa valeur moyenne dans les mélanges isotopiques naturels de Tl et Ag .

D'autre part, comme la précession pseudomagnétique des neutrons est proportionnelle au produit $\mu^* P$, où P est la polarisation nucléaire, on peut mesurer cette dernière, et utiliser cette mesure pour l'étude de problèmes de physique du solide. Ainsi on a mesuré le rapport des champs internes vus par les noyaux de ^{59}Co dans les deux phases cristallines cubique et hexagonale du métal, toutes deux ferromagnétiques. On a par ailleurs mis en évidence deux mécanismes de relaxation spin-réseau nucléaire nouveaux dans l'éthyl-sulfate d'holmium : la relaxation des noyaux ^{165}Ho par effet direct, et la relaxation des protons par mélange thermique entre l'interaction Zeeman des protons et le réservoir thermique des interactions spin-spin entre noyaux d'holmium.

(Abragam, Glättli)

e) *Etude du méthane solide*

La séparation entre le niveau moléculaire fondamental et le premier état excité du méthane solide a été remesurée par la méthode de conversion résonnante mise au point il y a quelques années au laboratoire. On a construit un nouvel appareillage de mesure des temps de relaxation à fréquence variable,

caractérisé par une automatisation poussée, tant pour la réalisation des séquences de mesure que pour l'exploitation des résultats. Les mesures faites il y a trois ans ont été reprises avec plus de précision, sur des échantillons de méthane solide moins fortement irradié qu'auparavant. On a observé une raie unique de conversion résonnante, dont l'énergie est de 1,7 K et la largeur de 0,3 K. Contrairement aux résultats antérieurs, on n'a pas observé de structure de cette raie, structure qui s'interprétait par l'existence d'une composante trigonale du champ cristallin.

(Glättli, Mujica)

f) Relaxation nucléaire de l'hélium trois solide

On a mesuré, en fonction du champ et de la température, l'anisotropie des temps de relaxation T_1 et T_2 dans des monocristaux de ^3He solide, dans les phases hexagonale compacte et cubique centrée. Cette relaxation est due à la modulation des interactions dipolaires, soit par l'échange, soit par le mouvement des lacunes.

On a observé une diminution de cette anisotropie lorsqu'on élève la température. Ceci est en accord avec la théorie qui prévoit la disparition de l'anisotropie lorsque le temps de corrélation des couplages dipolaires devient court.

On a, d'autre part, observé une variation avec la fréquence de l'anisotropie de T_1 . On a pu rendre compte de façon qualitative de ces résultats en gardant constante la forme de la densité spectrale du couplage dipolaire (exponentielle dans la phase cubique et gaussienne dans la phase hexagonale), mais en ajustant pour chaque orientation son amplitude et sa largeur aux valeurs théoriques de son aire et de son second moment.

(Deville)

g) Recherche d'une nouvelle phase cristalline de l'hélium trois solide

Lors de l'étude de la mobilité ionique dans la phase hexagonale de ^3He solide, on a observé une transition inattendue, dans une gamme de pressions allant de 135 à 150 Atm, et une gamme de température de 2 à 3 °K. Afin de préciser la nature de cette transition, et déterminer si elle est associée à un changement de phase cristalline, on a entrepris une étude systématique de la pression en fonction de la température, que l'on se propose de faire suivre par des mesures de diffraction de rayons X.

On a mis au point une jauge de pression miniature, constituée d'un condensateur dont on mesure la capacité (de l'ordre de 20 à 30 pF) à 10^{-4} pF près, ce qui correspond à une résolution de pression de 5×10^{-4} Atm. Dans

une étude préliminaire, cette jauge a été utilisée à la mesure des isochores dans la phase cubique, qui a confirmé les résultats de travaux antérieurs (Straty et Adams).

(Marty)

h) Etude des ions piégés à la surface de 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. On a décrit les années précédentes la résonance électrique de ces centres et montré qu'elle permet de déterminer la masse des centres. Des expériences effectuées avec une nouvelle cellule ont confirmé ces résultats, tant par l'observation de la résonance fondamentale que par celle du premier harmonique.

On a d'autre part mesuré la largeur des raies de résonance, que l'on peut calculer en tenant compte de l'anharmonicité du puits de potentiel et de la mobilité des ions. L'accord est bon au-dessus de 0,7 à 0,8 °K, et discutable en dessous.

Dans ces expériences les centres chargés sont créés en permanence par une source de tritium, et dirigés vers la surface ou bloqués au moyen d'un jeu d'électrodes. Afin d'éliminer les défauts de cette procédure, on a entrepris la construction de diodes Al-Al₂O₃-Au qui permettent d'injecter des électrons dans le liquide et ainsi de ne créer que des ions négatifs de façon contrôlée. La mise au point de la fabrication de ces diodes vient juste d'aboutir.

(Poitrenaud)

i) Diffusion quasi-élastique de la lumière par les lacunes dans l'hélium solide

Jusqu'à présent, les lacunes dans l'hélium solide n'ont été observées qu'indirectement, soit par leur effet sur la dynamique des spins de ³He, étudiée par résonance magnétique nucléaire, soit par des mesures aux rayons X.

On a entrepris, en collaboration avec des chercheurs du Groupe de Diffusion de la lumière (Adam, Delsanti) d'étudier la diffusion de la lumière par les lacunes. L'analyse spectrale et temporelle de cette diffusion doit fournir des informations sur la dynamique du mouvement des lacunes, en particulier par effet tunnel. L'étude en est au stade de l'élaboration du dispositif expérimental : laser à Ar⁺, cryostat pour la croissance et le maintien

d'un monocristal d'hélium dans le faisceau, photomultiplicateur d'électrons, analyseur digital d'autocorrélation, et tous les montages optiques et mécaniques associés.

(Williams)

j) *Relaxation de ^3He solide dans les volumes restreints*

On a poursuivi l'étude de la relaxation spin-réseau de ^3He solide confiné dans des volumes restreints (Vycor, Aerosil « O », poudre de fluorure de lithium). Les observations entre 0,32 et 4,2 °K et dans des champs compris entre 5 et 25 kOe, indiquent que la relaxation anormalement rapide de ^3He dans ces conditions est déterminée par celle des atomes absorbés à la surface. Les temps de relaxation que l'on déduit, pour les atomes de surface, sont en bon accord avec les résultats publiés pour les films non saturés.

L'absence d'un tel raccourcissement de T_1 dans le Xénon solidifié dans les mêmes conditions montre que la relaxation de surface de ^3He est associée à leur mobilité de surface par effet tunnel.

(Sullivan)

k) *Ordre orientationnel dans l'hydrogène solide*

Sous l'effet des interactions quadrupole — quadrupole entre molécules ortho — l'hydrogène solide acquiert un ordre orientationnel en dessous d'une température de transition qui dépend de la concentration de l'espèce ortho. Cet ordre se manifeste par une structure de la raie de résonance magnétique des protons. L'analyse théorique de cette structure a permis d'établir que le paramètre d'ordre est réduit par le mouvement de point zéro. Cet effet est analogue à la déviation de spin à température nulle observée dans les systèmes antiferromagnétiques.

S'il n'existait d'interactions qu'entre molécules en position de premiers voisins, il y aurait une concentration critique d'espèce ortho en dessous de laquelle n'existerait plus d'ordre. L'existence d'un ordre à faible concentration ortho est due aux interactions entre seconds voisins ainsi qu'aux interactions pseudo-quadrupolaires telles que les interactions de Van der Waals anisotropes. Le diagramme de phase à faible concentration d'ortho est encore mal connu, et on a entrepris la construction d'un appareillage permettant d'en faire l'étude.

(Sullivan)

l) *Etude de l'hélium trois à basse température*

Cette expérience est menée en collaboration avec la Faculté des Sciences d'Orsay. Elle se propose l'étude de l'hélium trois, tant liquide que solide, aux températures avoisinant le mK.

On a construit un cryostat à dilution et effet Pomerantchuk. Dans une étude préliminaire, on a développé et mis au point un thermomètre à platine, basé sur la mesure de la susceptibilité ou du temps de relaxation nucléaires par résonance magnétique. On a ensuite reproduit les principales expériences ayant permis de caractériser l'existence de phases superfluides dans l'hélium trois liquide : variation de la pression en fonction de la température le long de la courbe de coexistence solide-liquide, permettant de détecter les transitions aux phases superfluides A et B ; observation des résonances magnétiques nucléaires transversale et longitudinale dans la phase A.

Les prochaines expériences qui sont projetées concernent, d'une part, l'étude de la résonance antiferromagnétique de ^3He solide ordonné, et d'autre part, la production de monodomains superfluides, dans le liquide, par l'application d'un champ magnétique et d'un champ électrique perpendiculaires.

(Delrieu, Bernier)

m) Etude de solides diélectriques en contact avec l'hélium trois liquide

Cette expérience se propose d'étudier la possibilité de refroidir de l'hélium liquide à des températures inférieures au mK par le processus suivant : dans un solide diélectrique contenant des impuretés paramagnétiques, tel que le nitrate double de lanthane et de magnésium dopé au cérium, on polarise en champ élevé les noyaux par effet solide. On effectue ensuite une désaimantation adiabatique, ce qui refroidit les spins, aussi bien nucléaires qu'électroniques, et établit un contact thermique entre le réservoir spin-spin électronique et l'hélium liquide où baigne l'échantillon. La très faible entropie du système de spins nucléaires devrait permettre un refroidissement bien plus important que par une désaimantation habituelle.

On a entrepris la construction d'un cryostat à dilution devant atteindre la température de 15 mK. La première expérience que l'on entend effectuer dans cet appareillage est l'étude du couplage entre spins nucléaires de La^{139} et spins électroniques du Cérium à basse température. Si ce contact est bon, on pourra utiliser l'intensité du signal de résonance quadripolaire du lanthane comme thermomètre en champ nul de grande sensibilité.

(Chapellier)

MISSIONS ET CONFÉRENCES

9-14 septembre 1974 : 18^e Congrès Ampère à Nottingham (G.-B.) - Discours de clôture.

10-11 octobre 1974 : Conseil scientifique de l'Institut Langevin Von-Laue (Grenoble).

2-8 décembre 1974 : Congrès de Magnétisme à San-Francisco (E.-U.). Conférence invitée sur le Ferromagnétisme nucléaire.

6 décembre 1974 : Université de Berkeley (E.-U.). Conférence sur le Pseudomagnétisme nucléaire.

9 décembre 1974 : Université de Harvard (E.-U.). Conférence sur les états ordonnés de moments nucléaires.

13-14 mars 1975 : Conseil scientifique de l'Institut Langevin Von-Laue (Grenoble).

5-10 mai 1975 : 3 conférences au C.E.R.N. (Genève) sur la température de spin, la polarisation dynamique et l'ordre nucléaire.

PUBLICATIONS

A. ABRAGAM (en collaboration avec M. GOLDMAN, M. CHAPELLIER et VU HOANG CHAU), *Principles of Nuclear Magnetic Ordering* (Phys. Rev., 10 B, p. 226, 1974).

A. ABRAGAM (en collaboration avec P. ROUBEAU, G. L. BACCHELLA, H. GLATTLI, A. MALINOVSKI, P. MERIEL, J. PIESVAUX et M. PINOT), *Systematic Pseudomagnetic Measurements of the Spin-Dependent Scattering Length of Slow Neutrons with Atomic Nuclei* (Phys. Rev. Lett. 33, p. 102, 1974).

A. ABRAGAM, *Nuclear Ferromagnetism* (Proceedings of the 20th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, à paraître).

Publications des travailleurs du laboratoire

N. S. SULLIVAN, G. DEVILLE et A. LANDESMAN, *Vacancy-induced nuclear spin-lattice relaxation in solid ^3He* (Phys. Rev., 11 B, p. 1858, 1975).

N. S. SULLIVAN, J. VAISSIERE et C. MAUC, *A simple reliable current-voltage power supply for superconductive solenoids* (Rev. Sci. Instr., 46, p. 198, 1975).

N. S. SULLIVAN, H. VINEGAR et R. V. POUND, *Orientational order in solid hydrogen at reduced ortho concentration* (Phys. Rev., B, à paraître).

N. S. SULLIVAN, *Anomalous nuclear spin-lattice relaxation of ^3He adsorbed on porous material* (J. Low Temp. Phys., à paraître).

M. BERNIER et G. DEVILLE, *Temperature-independent spin-lattice relaxation in b.c.c. ^3He : influence of ^4He* (J. Low Temp. Phys., 16, p. 349, 1974).

M. E. R. BERNIER, H. M. BOZLER, W. J. GULLY, R. C. RICHARNSON et D. M. LEE, *The relationship between N.M.R. Studies and superfluid density for ^3He A* (Topical Conference on Liquid and Solid Helium, Haïfa, 1974, à paraître).

M. E. R. BERNIER, W. J. GULLY, H. M. BOZLER, R. C. RICHARDSON et D. M. LEE, *Transverse and longitudinal N.M.R. in liquid ^3He A* (Topical Conference on Liquid and Solid Helium, Haïfa, 1974, à paraître).

O. AVENEL, M. BERNIER, D. BLOYET, P. PIEJUS, E. VAROQUAUX et C. VIBET, *N.M.R. Thermometry : experimental checks on metallic sample soumis à la Conférence LT 14* (Otaniemi, 1975).

M. CHAPELLIER, *On a possible application of dynamic polarization to the cooling of ^3He* (Topical Conference on Liquid and Solid Helium, Haïfa, 1974, à paraître).

M. ROGER, R. KAHN et J.-M. DELRIEU, *Vortex lattice orientation and the anisotropy of H_{c2} in type II superconductors* (Phys. Lett., 50 A, p. 291, 1974).

J.-M. DELRIEU, *Effet d'un champ électrique dans l'hélium 3 superfluide* (J. Phys. Lettres, 35, L-189, 1974).

G. DELMAS et D. MARTY, *Jauge de pression miniature pour basses températures* (Rev. Phys. Appliquée, 10, p. 175, 1975).

Y. ROINEL et V. BOUFFARD, *First moments of N.M.R. lines for highly polarized nuclei : A rigorous version of the « Local field »* (J. Magn. Res., à paraître).

C. PANGALOSS, Y. ALLAIN et F. I. B. WILLIAMS, *Polarization of a paramagnet by a fast high-intensity field pulse : Spin and phonon relaxation, phonon spectroscopy* (J. Physique, 35, p. 989, 1974).

H. GLATTLI, *Nuclear pseudomagnetism* (IInd Internal School on Neutron Physics, Alushta (1974), p. 403 (Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, U.R.S.S.).

J. F. JACQUINOT, M. CHAPELLIER et M. GOLDMAN, *Susceptibility measurements in a nuclear antiferromagnetic state* (*Phys. Lett.*, 48 A, p. 303, 1974).

M. GOLDMAN, J. F. JACQUINOT, M. CHAPELLIER et VU HOANG CHAU, *Nonlinear effects in spin temperature* (*J. Magn. Res.*, à paraître).

M. GOLDMAN, *Measurement of dipolar energy in nuclear spin systems* (*J. Magn. Res.*, 17, p. 393, 1975).

— *Magnetism* (1975 Year book, Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology).

A. LANDESMAN, *Moment calculation of vacancy-induced spin diffusion in b.c.c. solid ^3He* (*J. Low. Temp. Phys.*, 17, p. 365, 1974).

— *Les lacunes dans l'hélium solide* (*Ann. Phys.*, 9, p. 69, 1975).