

## **Magnétisme nucléaire**

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

Le cours de cette année a été consacré à la Haute Résolution dans les Solides. Il s'agit là d'un ensemble de méthodes nouvelles qui ont vu le jour depuis une dizaine d'années.

Le chef d'école indiscutable dans le développement des idées et des techniques dans ce domaine a été John WAUGH, mais il convient de citer également les travaux de pionnier de MANSFIELD et les contributions de HAEBERLEN, PINES, MEHRING, VAUGHAN, etc. Les méthodes de cette école consistent à communiquer aux spins un mouvement rapide cohérent à l'aide de champs de radiofréquence appropriés. Une voie différente avait été ouverte par ANDREW, qui il y a près de vingt ans a cherché à obtenir un rétrécissement appréciable des raies de résonance en faisant tourner non pas les spins mais l'échantillon. On a exposé l'essentiel de ces méthodes.

### *1. POSITION DU PROBLÈME*

La résonance magnétique dans les solides est dominée par l'existence d'une forte interaction dipolaire entre les spins nucléaires qui élargit considérablement les raies. Cette largeur masque les propriétés des spectres de RMN les plus importants pour les chimistes, à savoir les déplacements chimiques et les interactions indirectes entre les spins. Toutes ces données sont, on le sait, accessibles dans les échantillons liquides où le mouvement relatif rapide des noyaux atomiques réduit à zéro en première approximation les effets de l'interaction dipolaire et dégage toute la complexité du spectre RMN.

Le problème consiste donc à réduire à néant ou du moins à un minimum, l'effet des interactions dipolaires dans les solides.

On pourrait songer en premier lieu à utiliser des échantillons où les noyaux ayant des spins non nuls  $S$  appartiennent à des isotopes rares. Les interactions dipolaires sont alors réduites par la grande distance séparant les spins nucléaires. On peut songer par exemple à  $\text{CaO}$  où les raies de résonance des isotopes rares  $^{43}\text{Ca}$  et  $^{17}\text{O}$ , d'abondances isotopiques  $1,3 \times 10^{-3}$  et  $3,7 \times 10^{-4}$ , sont très peu affectées par l'interaction dipolaire. On se heurte alors à deux difficultés : d'une part la rareté des spins observés entraîne la faiblesse du signal de RMN qui peut devenir inobservable, d'autre part elle impose un choix extrêmement restrictif des échantillons à étudier.

Ce choix cependant s'élargit considérablement si l'on n'impose la rareté qu'à une seule des espèces nucléaires à spin non nul contenues dans l'échantillon. L'exemple le plus courant est celui de  $^{13}\text{C}$  dans les substances organiques riches en protons. Il se trouve que la présence de ces protons ou plus généralement d'une espèce nucléaire abondante  $I$  de grand moment magnétique est plus utile que nuisible. D'une part par des méthodes que nous décrirons, la présence des spins facilite considérablement la détection de la RMN des spins rares, d'autre part l'élargissement dipolaire *hétéro-nucléaire* de la raie de RMN de  $S$  par les spins  $I$  peut être réduit de façon appréciable. Les deux tiers du cours environ ont été consacrés à l'examen de ces deux problèmes.

L'autre situation est celle de l'élargissement *homonucléaire* où il existe dans l'échantillon une seule espèce de spins  $I$  de densité normale. Il n'est plus nécessaire dans ce cas d'augmenter artificiellement leur signal mais le problème de la suppression de l'élargissement dipolaire homonucléaire se présente différemment. L'étude de ces deux cas a été précédée par un réexamen du formalisme régissant la dynamique des spins nucléaires en interaction. Ce formalisme a permis en particulier de redériver les équations de Provotorov et d'introduire la fonction mémoire de Mori, utile pour la description des formes de raie de RMN.

## II. FORMALISME DE LIOUVILLE, FONCTION MÉMOIRE, LARGEUR DE RAIE, ÉQUATIONS DE PROVOTOROV

On a décrit d'abord le formalisme de Liouville utilisé par la plupart des théoriciens de la haute résolution dans les solides. Dans ce formalisme les opérateurs de la mécanique quantique sont traités comme des kets dans un superspace de Hilbert où leur évolution est régie par des superopérateurs.

L'équation d'évolution

$$(1) \quad \frac{dQ}{dt} = i[\mathfrak{H}, Q]$$

se transcrit dans le formalisme de Liouville :

$$(2) \quad \frac{d | Q \rangle}{dt} = i \hat{\mathfrak{H}} | Q \rangle$$

où  $\hat{\mathfrak{H}}$  est un superopérateur défini par (1) et (2). On définit le produit scalaire  $\langle Q | Q \rangle$  par

$$(3) \quad \langle Q | Q \rangle = \text{Tr} \{ Q^+ Q \}$$

Soit alors un système de  $p$  opérateurs de base  $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_p$  orthogonaux et commutant entre eux, c'est-à-dire tels que :

$$(4) \quad \langle Q_i | Q_j \rangle = 0 = [Q_i^+, Q_j] \quad \text{pour } i \neq j$$

On définit l'opérateur  $P$ , projection sur la multiplicité sous-tendue par les  $| Q_i \rangle$

$$(5) \quad P = \sum_i | Q_i \rangle \langle Q_i | / \langle Q_i | Q_i \rangle$$

Les kets  $| Q_i \rangle$  ne forment pas en général un système complet et l'opérateur densité  $| \varrho \rangle$  qui décrit l'évolution du système peut s'écrire

$$| Q \rangle = Z^{-1} \{ 1 + \sum_i \beta_i | Q_i \rangle + | O \rangle \}$$

où  $| O \rangle$  est la partie résiduelle de  $| \varrho \rangle$ , orthogonale à la multiplicité des  $| Q_i \rangle$ . Nous cherchons à intégrer l'équation du mouvement.

$$(6) \quad \frac{d | \varrho \rangle}{dt} = -i \hat{\mathfrak{H}} | \varrho \rangle$$

avec l'hypothèse qu'à l'instant initial  $| \varrho(0) \rangle$  appartient à la multiplicité des  $| Q_i \rangle$  c'est-à-dire que  $(I - P) | \varrho(0) \rangle = 0$ .

Définissons les valeurs moyennes

$$(7) \quad \langle Q_k(t) \rangle = \langle Q_k | \varrho(t) \rangle = \text{Tr} \{ Q_k^+ \varrho(t) \}$$

On montre qu'avec ces définitions et l'hypothèse restrictive

$$(I - P) | \varrho(0) \rangle = 0$$

les valeurs moyennes  $\langle Q_i(t) \rangle$  obéissent aux équations d'évolution :

$$(8) \quad \frac{d \langle Q_i \rangle}{dt} = - \sum_j \int_0^t K_{ij}(t, t') \langle Q_j(t') \rangle dt'$$

avec :

$$(9) \quad K_{ij}(t, t') = \langle Q_i | \hat{\mathfrak{H}}(t) S(t, t') (1 - P) \hat{\mathfrak{H}}(t') | Q_j \rangle / \langle Q_j | Q_j \rangle$$

$$(10) \quad S(t, t') = T \exp \left[ -i \int_{t'}^t (1 - P) \hat{\mathfrak{H}}(\tau) d\tau \right]$$

le symbole T dans (10) exprimant un produit ordonné d'opérateurs au sens de Feynmann. Lorsque l'Hamiltonien  $\hat{\mathfrak{H}}$  ne dépend pas du temps, (10) se simplifie :

$$(10') \quad S(t, t') = S(t - t') = S(\tau) = \exp \{ -i (1 - P) \hat{\mathfrak{H}} \tau \}$$

Les fonctions  $K_{ij}(t, t')$  données par (9) s'appellent les fonctions mémoire.

Les équations (8) ont un certain nombre d'applications importantes que nous allons décrire.

### LARGEUR DES RAIES DE RÉSONANCE

Nous considérons le cas où il y a un seul opérateur Q, la composante  $I_x$  du moment cinétique total. Dans le référentiel tournant, à l'instant initial suivant un pulse de  $90^\circ$  la matrice densité est proportionnelle à  $I_x$  et les conditions de validité de (8) sont réalisées.

On a :

$$(11) \quad \frac{d \langle I_x \rangle}{dt} = - \int_0^t K(t - t') \langle I_x(t') \rangle dt'$$

où d'après (9), (10) et (10')

$$(12) \quad K(\tau) = \langle I_x | \hat{\mathfrak{H}} \exp \{ -i \tau (1 - P) \hat{\mathfrak{H}} \} (1 - P) \hat{\mathfrak{H}} | I_x \rangle / \langle I_x | I_x \rangle$$

$\hat{\mathfrak{H}}$  est l'hamiltonien du système dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor.

Les formules (11) et (12) permettent de relier les dérivées successives à l'origine de  $\langle I_x(\tau) \rangle$  c'est-à-dire d'après le théorème de Fourier les moments successifs de la raie de RMN, aux dérivées de  $K(\tau)$ . En développant  $K(\tau)$  en puissance de  $\tau$  sous la forme

$$K(\tau) = K(0) \sum_n \frac{(-\tau^2)^n N_{2n}}{(2n)!}$$

il vient :

$$\begin{aligned} K(0) &= \langle I_x | \hat{\mathfrak{H}}^2 | I_x \rangle / \langle I_x | I_x \rangle \\ &= -\text{Tr} \{ [I_x, \hat{\mathfrak{H}}]^2 \} / \text{Tr} \{ I_x^2 \} \equiv M_2 \end{aligned}$$

où  $M_2$  est le second moment de la raie de résonance. On trouve de même

$$(13) \quad \begin{aligned} N_2 &= M_2(\mu - 1) & N_4 &= M_2^2 \{ \nu - 2\mu + 1 \} \quad \text{où} \\ \mu &= M_4 / (M_2)^2 & \nu &= M_6 / (M_2)^3 \end{aligned}$$

Il est courant en théorie de la largeur de raie de postuler une forme analytique plausible pour  $I_x(t)$  avec des paramètres ajustables, déterminés par la condition que les dérivées successives  $I_x^{(n)}(0)$  sont égales aux moments successifs  $M_n$ . Mori a remarqué qu'on obtenait une approximation valable dans un domaine plus large en postulant une forme analytique non pour  $I_x(t)$  mais pour la fonction mémoire  $K(\tau)$  reliée à  $I_x(\tau)$  par (11).

En appliquant à (11) la transformation de Laplace on trouve une relation entre la forme de la raie de résonance  $f(\omega) = \int_0^\infty I_x(t) \cos(\omega t) dt$  transformée de Fourier de  $I_x(t)$ , d'une part, et les transformées de Fourier  $K'(\omega)$  et  $K''(\omega)$  de la fonction mémoire. Si l'on définit  $K'$  et  $K''$  par :

$$K'(\omega) = \int_0^\infty K(\tau) \cos(\omega \tau) d\tau \quad K''(\omega) = \int_0^\infty K(\tau) \sin(\omega \tau) d\tau$$

on trouve en effet :

$$f(\omega) = I_x(0) [K'(\omega) [K'^2(\omega) + [\omega - K''(\omega)]^2]^{-1}$$

La largeur de raie  $\delta$  s'obtient à partir de (14) par l'équation implicite :

$$(15) \quad \delta = K''(\delta) + [2K'(\delta)K'(\delta) - K'^2(\delta)]^{1/2}$$

On prend souvent comme forme analytique d'essai pour  $K(\tau)$  une gaussienne :  $K(\tau) = M_2 \exp - \{N_2 \tau^2 / 2\}$

d'où :

$$K'(\omega) = [\pi M_2 / 2 (\mu - 1)]^{1/2} \exp - (\omega^2 / 2 N_2)$$

$$(16) \quad K''(\omega) = [\omega / (\mu - 1)] \exp - (\omega^2 / 2 N_2) F \left( \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \omega^2 / 2 N_2 \right)$$

où F est la fonction hypergéométrique confluyente. De (15) et (16) on tire :

$$\delta = [\pi M_2 / 2 (\mu - 1)]^{1/2} \varphi(x)$$

$$(17) \quad \varphi(x) = [2 - \exp(-x^2)]^{1/2} \exp(-x^2/2)$$

$$+ (2x / \sqrt{\pi}) \exp(-x^2/2) F \left( \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, x^2 \right)$$

$$\mu - 1 = \sqrt{\pi} \varphi(x) / 2x$$

En inversant la dernière équation (17) on obtient  $x = \Psi(\mu)$  qui reporté dans la première équation (17) donne :

$$\delta = [\pi M_2 / 2 (\mu - 1)]^{1/2} \varphi[\Psi(\mu)] = [\pi M_2 / 2 (\mu - 1)]^{1/2} h(\mu)$$

La fonction  $h(\mu)$  diffère peu de l'unité. Mieux, si l'on écrit :

$$(18) \quad h(\mu) = g(\mu) [(\mu - 1) / (\mu - 2)]^{1/2}$$

la fonction  $g(\mu)$  est encore plus voisine de l'unité dès que  $\mu > 2$ , d'où :

$$(19) \quad \delta = [\pi M_2 / 2 (\mu - 2)]^{1/2} g(\mu) \cong [\pi M_2 / 2 (\mu - 2)]^{1/2}$$

Si la forme  $f(\omega)$  de la raie de résonance est gaussienne, approximation acceptable pour un réseau rigide et régulier, on sait que  $\delta = 1,18 M_2^{1/2}$  alors que (19) donne :  $\delta = (\pi M_2 / 2)^{1/2} \cong 1,25 M_2^{1/2}$  en bon accord avec le résultat exact. Au contraire lorsque  $\mu$  est grand, ce qui est le cas pour un réseau très dilué ou animé d'un mouvement rapide, on sait que la raie a une forme approximativement Lorentzienne avec une largeur  $\delta$  très inférieure à  $M_2^{1/2}$ .  $\delta \sim (M_2 / \mu)^{1/2}$ . (19) donne :

$$(19') \quad \delta \cong (\pi M_2 / 2 \mu)^{1/2} \cong 1,25 (M_2 / \mu)^{1/2}$$

ce qui peut être comparé au résultat dit de la Lorentzienne tronquée :

$$\delta = (\pi / 2 \sqrt{3}) (M_2 / \mu)^{1/2} \cong 0,9 (M_2 / \mu)^{1/2}$$

L'intérêt de (19) est que cette formule fournit, ou du moins prétend fournir, une approximation acceptable pour la largeur de raie, dans les situations intermédiaires où  $\mu$  n'est pas très grand.

### LES ÉQUATIONS DE PROVOTOROV GÉNÉRALISÉES

Il arrive quelquefois que le temps de corrélation  $\tau_c$  des fonctions mémoire  $K_{ij}(\tau)$  soit très court : pour  $\tau > \tau_c$ ,  $K_{ij}(\tau)$  est très petit. On peut alors dans les équations couplées (8) remplacer les intégrales telles que :

$$\int_0^t K_{ij}(t-t') \langle Q_j(t') \rangle dt' = \int_0^t K_{ij}(\tau) \langle Q_j(t-\tau) \rangle dt$$

par :

$$\langle Q_j(t) \rangle \int_0^\infty K_{ij}(\tau) d\tau = A_{ij} \langle Q_j(t) \rangle$$

et le système (8) devient un système d'équations à coefficients constants :

$$(20) \quad \frac{d \langle Q_i \rangle}{dt} = - \sum_j A_{ij} \langle Q_j \rangle$$

Supposons que les hypothèses conduisant à remplacer le système (8) par le système (20) soient justifiées et considérons deux systèmes 1 et 2 dont les Hamiltoniens  $\mathfrak{H}_1$  et  $\mathfrak{H}_2$  satisfont à  $\text{Tr} \{ \mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2 \} = 0 = [\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2]$  et que l'Hamiltonien d'interaction  $V$  entre les deux systèmes soit petit par rapport à  $\mathfrak{H}_1$  et  $\mathfrak{H}_2$ . Ces deux systèmes peuvent être, soit l'énergie Zeeman et l'énergie dipolaire d'un système de spins dans le référentiel tournant (problème Provotorov), soit les énergies de 2 systèmes de spins I et S, chacun dans son référentiel tournant.

L'Hamiltonien total  $\mathfrak{H}$  s'écrira :

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 + V = \mathfrak{H}_0 + V$$

où

$$V \ll \mathfrak{H}_0$$

Les équations (20) se réécrivent :

$$(21) \quad \begin{aligned} \frac{d \langle \mathfrak{H}_1 \rangle}{dt} &= -A_{11} \langle \mathfrak{H}_1 \rangle - A_{12} \langle \mathfrak{H}_2 \rangle \\ \frac{d \langle \mathfrak{H}_2 \rangle}{dt} &= -A_{21} \langle \mathfrak{H}_1 \rangle - A_{22} \langle \mathfrak{H}_2 \rangle \end{aligned}$$

où

$$(22) \quad A_{11} = \int_0^{\infty} \frac{\langle \mathfrak{H}_1 | \hat{\mathfrak{H}} \exp[-i\tau(1-P)\hat{\mathfrak{H}}] (1-P)\hat{\mathfrak{H}} | \mathfrak{H}_1 \rangle d\tau}{\langle \mathfrak{H}_1 | \mathfrak{H}_1 \rangle}$$

Compte tenu des propriétés de  $\mathfrak{H}_1$  et  $\mathfrak{H}_2$ , (22) peut se récrire :

$$(23) \quad A_{11} = \int_0^{\infty} \frac{\langle \mathfrak{H}_1 | \hat{V} \exp[-i\tau(I-P)(\hat{\mathfrak{H}}_0 + \hat{V})] \hat{V} | \mathfrak{H}_1 \rangle d\tau}{\langle \mathfrak{H}_1 | \mathfrak{H}_1 \rangle}$$

et si dans l'exponentielle on néglige  $\hat{V}$  à côté de  $\hat{\mathfrak{H}}_0$  et si l'on retranscrit le résultat dans le formalisme habituel, on trouve :

$$(24) \quad A_{11} = \int_0^{\infty} \frac{\text{Tr} \{ [\mathfrak{H}_1, V] \exp(-i\mathfrak{H}_0\tau) [V, \mathfrak{H}_1] \exp(i\mathfrak{H}_0\tau) \} d\tau}{\langle \mathfrak{H}_1 | \mathfrak{H}_1 \rangle}$$

Formule classique que l'on trouve par exemple dans le livre de Goldman sur la température de spin.

Des formules analogues s'obtiennent aisément pour  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  et  $A_{22}$ .

Si l'on définit les coefficients  $a_{ij} = A_{ij} \text{Tr}(\mathfrak{H}_j^2)$  on trouve aisément en utilisant (24) et des formules analogues pour les autres  $A_{ij}$  :

$$a_{11} = a_{22} = -a_{12} = -a_{21} = a$$

Si nous définissons les températures inverses  $\beta_1$  et  $\beta_2$  par les formules habituelles :

$$\langle \mathfrak{H}_1 \rangle = -\beta_1 \text{Tr}(\mathfrak{H}_1^2) \quad \langle \mathfrak{H}_2 \rangle = -\beta_2 \text{Tr}(\mathfrak{H}_2^2)$$

les équations (23) deviennent les équations de Provotorov généralisées :

$$(25) \quad \frac{d\beta_1}{dt} = \frac{-a}{\text{Tr}(\mathfrak{H}_1^2)} \{\beta_1 - \beta_2\}$$

$$\frac{d\beta_2}{dt} = \frac{-a}{\text{Tr}(\mathfrak{H}_2^2)} \{\beta_2 - \beta_1\}$$

où nous rappelons que :  $a = A_{11} \text{Tr}(\mathfrak{H}_1^2)$ ,  $A_{11}$  étant donné par (24).

### III. APPLICATION AU COUPLAGE DE 2 SYSTÈMES DE SPINS I ET S

Nous considérons un système de spins I abondants et un système de spins S rares dont on souhaite détecter la résonance.

Les spins I et S ont des fréquences de Larmor  $\omega_I$  et  $\omega_S$  très différentes dans le système du laboratoire. Pour les mettre en communication on peut désaimanter dans leur référentiel tournant les spins I et appliquer aux spins S un fort champ de radiofréquence qui apparaît dans leur référentiel tournant comme un champ efficace  $H_{es} = -\omega_{es}/\gamma_S$  faisant un angle  $\theta_S$  avec le champ appliqué  $H_0$ . On suppose que  $H_{es}$  est beaucoup plus grand que le champ local dû aux spins I et vu par les spins S. On dit que les spins S sont spin-locked. A la résonance exacte  $\theta_S = \pi/2$ .

Etant donné la rareté des spins S on néglige leurs interactions mutuelles. Les différentes parties de l'Hamiltonien du système :  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 + V$  s'écrivent :

$$\mathfrak{H}_1 = \omega_{eS} S_Z = \omega_{eS} (S_z \cos \theta_S + S_x \sin \theta_S)$$

$$(26) \quad \mathfrak{H}_2 = \mathfrak{H}_{II} : \text{couplage dipolaire entre les spins I}$$

$$V = \mathfrak{H}_{IS} = \sum C_{i\mu} I_z^i \bar{S}_z^\mu : \text{couplage dipolaire entre spins I et spins S}$$

L'application de la formule (24) donne :

$$(27) \quad A_{11} = a/\text{Tr}(\mathfrak{H}_1^2) = M_{SI}^2 J_{zI}(\omega_{eS}) \sin^2 \theta_S$$

où

$$M_{SI}^2 = 1/3 I(I+1) \sum_i C_{i\mu}^2$$

est le second moment de la raie de RMN des spins S élargie par les spins I, et la densité spectrale  $J_{zI}(\omega_{eS})$  est la transformée de Fourier :

$$(28) \quad J_{zI}(\omega) = \int_0^\infty G_{zI}(\tau) \cos(\omega \tau) d\tau$$

où  $G_{zI}(\tau)$  est la fonction de corrélation du champ local  $H_{zI}$  produit à l'emplacement d'un spin S par les spins I voisins :

$$(29) \quad G_{zI}(\tau) = \text{Tr}[H_{zI}(\tau) H_{zI}(0)]/\text{Tr}(\mathfrak{H}_{zI}^2)$$

Ce champ local fluctue dans le temps par suite des flip-flop produits par l'interaction mutuelle des spins I. L'expression exacte de (29) est :

$$(30) \quad G_{zI}(\tau) = \frac{\text{Tr} \{ \mathfrak{H}_{SI} \exp - (i \mathfrak{H}_{II} \tau) \mathfrak{H}_{SI} \exp (i \mathfrak{H}_{II} \tau) \}}{\text{Tr} \{ \mathfrak{H}_{SI}^2 \}}$$

et les équations couplées (25) entre les températures inverses des spins I et S deviennent :

$$(31) \quad \frac{d \beta_S}{dt} = - \frac{1}{T_{SI}} (\beta_S - \beta_I)$$

$$\frac{d \beta_I}{dt} = \frac{-\epsilon'}{T_{SI}} (\beta_I - \beta_S) - \frac{\beta_I}{T_{II}}$$

où  $1/T_{SI} = A_{11}$  est donné par (27)

$$(32) \quad \text{et où}$$

$$\epsilon' = \text{Tr} (\mathfrak{H}_1^2) / \text{Tr} (\mathfrak{H}_2^2)$$

$$= N_S S(S+1) \gamma_S^2 H_{eS}^2 / N_I I(I+1) \gamma_I^2 H_L^2$$

est le rapport des capacités calorifiques des 2 systèmes de spins.

Dans (32)  $N_S$  et  $N_I$  sont les proportions relatives des deux espèces de spins,  $H_L$  le champ local correspondant à l'interaction  $\mathfrak{H}_{II}$ .

Dans les équations (31), on a ajouté un terme de relaxation spin-réseau pour les spins I mais négligé la relaxation des spins S généralement très lente.

Le couplage des températures inverses  $\beta_S$  et  $\beta_I$  peut également se faire si les spins I sont également spin locked par un fort champ de radio-fréquence  $\omega_{eI}$  faisant avec l'axe oz un angle  $\theta_I$ . ( $\theta_I = \pi/2$  à la résonance).

La formule (27) pour  $A_{11} = 1/T_{SI}$  est alors remplacée par une formule plus compliquée :

$$(33) \quad 1/T_{SI} = M_{SI}^2 \{ \sin^2 \theta_S \cos^2 \theta_I J_{zI}(\omega_{eS})$$

$$+ 1/2 \sin^2 \theta_S \sin^2 \theta_I [J_{xI}(\omega_{eS} - \omega_{eI}) + J_{xI}(\omega_{eS} + \omega_{eI})] \}$$

Dans (33)  $J_{xI}$  est la densité spectrale de la composante  $H_{xI}$  du champ local produit à l'emplacement d'un spin S par les spins I. Lorsque  $\omega_{eS} = \omega_{eI}$  le

deuxième terme de (33) est prépondérant et le couplage entre spins a sa valeur maximale. La condition  $\omega_{eS} = \omega_{eI}$  (à la résonance  $\gamma_I H_{II} = \gamma_S H_{IS}$ ) s'appelle la condition de Hahn-Hartman. Dans le cas où seuls les spins S sont spin-locked on définira la constante  $\alpha$  par :  $\alpha = \gamma_S H_S / \gamma_I H_L$  et dans la formule (32) on peut écrire :

$$(34) \quad \varepsilon' = \alpha^2 \varepsilon$$

$$\text{où} \quad \varepsilon = N_S S(S + 1) / N_{II} (I + 1)$$

### DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ SPECTRALE

L'expérience montre qu'avec une exactitude assez remarquable et sans qu'on puisse en donner une explication théorique sérieuse,  $J_{zI}(\omega)$  se comporte sur plusieurs décades comme  $\exp -(\omega \tau_c)$  où  $\tau_c$  est une constante ou ce qui revient au même que  $G_{zI}(\tau) = [1 + \tau^2/\tau_c^2]^{-1}$ . Ceci est observé aussi bien dans  $\text{CaF}_2$  où  $S = {}^{43}\text{Ca}$  et  $I = {}^{19}\text{F}$  que dans le lithium où  $S = {}^6\text{Li}$  et  $I = {}^7\text{Li}$  que dans  $\text{Ag F}$  où les spins des isotopes de l'argent sont les spins S. Si l'on admet cette forme fonctionnelle pour  $G_{zI}(\tau)$ , on trouve facilement d'après (30) que :

$$(35) \quad 1/\tau_c^2 = -1/2 \text{Tr} \{ [ \mathfrak{H}_{IS}, \mathfrak{H}_{II} ]^2 \} / \text{Tr} \{ \mathfrak{H}_{IS}^2 \}$$

La quantité  $\tau_c$  calculée par (35) coïncide bien avec la valeur expérimentale de  $\tau_c$ . Une méthode dite « théorique », proposée parfois, consiste à introduire une fonction mémoire  $K(\tau)$  définie par  $dG/dt = - \int_0^t K(t-t') G(t') dt'$  puis à postuler pour  $K(\tau)$  la forme  $M_2 \exp - (N_2 \tau^2/2)$  où  $M_2$  et  $M_4$  sont le deuxième et le quatrième moments de  $G_{Iz}(\tau)$  définie par (30). On en déduit par (14) la forme fonctionnelle de  $J(\omega)$  {  $f(\omega)$  de la formule (14) }. Ceci exige de lourds calculs pour déterminer numériquement  $J(\omega)$ . On constate que la fonction ainsi calculée ressemble beaucoup à une exponentielle  $\exp -(\omega \tau_c)$  mais on n'est guère plus avancé car on n'a aucune explication pour cette coïncidence.

### APPLICATION A LA DÉTECTION DES SPINS RARES S

#### A) Méthode indirecte

Les spins I désaimantés dans le référentiel tournant possèdent à l'instant zéro une température inverse  $\beta_I^0 = \beta_L H_o / H_L$  où  $\beta_L$  est la température

inverse du réseau. On spin-locke alors les spins S qui se mettent en équilibre thermique avec les spins I en un temps de l'ordre de  $3 T_{SI}$ . La température inverse de l'ensemble atteint alors la valeur  $\beta_I = \beta_I^0 (1 + \epsilon')^{-1}$  où  $\epsilon'$  est donné par (32), autrement dit, les spins I sont légèrement réchauffés. Les spins S sont alors découplés des spins I par interruption du champ de spin-locking  $\omega_{eS}$ , puis réchauffés, soit par un pulse saturant, soit par précession libre pendant un temps de l'ordre de  $T_{2S}$ , soit par d'autres moyens encore, de façon à annuler (ou réduire considérablement)  $\beta_S$ . On rétablit alors le contact avec les spins I dont la température inverse est réduite par un nouveau facteur  $(1 + \epsilon')$  et ainsi de suite.

Au bout de N opérations de ce genre  $\beta_I$  est réduit par un facteur de l'ordre de  $\exp(-N \epsilon')$ . La durée totale  $\tau$  est de l'ordre de  $\tau \cong 3N T_{SI}$ . Pour que l'opération soit intéressante comme moyen indirect de détection de la résonance des spins S, il faut que  $3N T_{SI} \leq T_{1I}$  et que la perte de signal I due au couplage avec les spins S,  $\exp(-N \epsilon')$ , soit au moins comparable à la réduction du signal I,  $\exp(-\tau/T_{1I})$ , due à la relaxation spin-réseau. Ceci impose :  $N \epsilon' \geq \tau/T_{1I} \cong 3N T_{SI}/T_{1I}$  ou encore :  $\epsilon' \geq T_{SI}/T_{1I}$ .

En pratique des temps de mélange  $T_{SI}$  de l'ordre de quelques millisecondes sont réalisables ce qui avec des temps  $T_{1I}$  de l'ordre de quelques secondes permet de détecter des spins rares S dont la capacité calorifique est inférieure au millième de celle des spins I.

Lorsque l'on laisse précesser librement les spins S entre deux mélanges thermiques, on peut réaimanter adiabatiquement pendant cet intervalle les spins I dans leur référentiel tournant ce qui réduit considérablement la largeur des spins S due aux spins I (découplage).

### B) Méthode directe

C'est la méthode dite de cross-polarisation où l'on détecte à la fréquence  $\omega_S$  le signal des spins S eux-mêmes. Après désaimantation des spins I et spin-locking des spins S, la température inverse de spin commune est :

$$(36) \quad \beta = \beta_L (H_o/H_L) (1 + \epsilon')^{-1}$$

et l'aimantation  $M_S$  des spins S est :  $M_S = C_S H_{eS} \beta$  où  $C_S$  est la constante de Curie des spins S. En utilisant (36) et la définition :  $\alpha = \gamma_S H_{eS}/\gamma_I H_L$  on trouve pour  $M_S$  :

$$(37) \quad M_S = M_{oS} (\gamma_I/\gamma_S) \alpha (1 + \epsilon')^{-1}$$

Il y a deux variantes de la méthode de cross-polarisation. On peut prendre  $\alpha \cong 1$  qui donne à l'argument  $\omega_{es} = \gamma_S H_{es} = \alpha \gamma_I H_L$  de la densité spectrale  $J(\omega_{es})$  une valeur relativement faible et conduit à un temps de cross-polarisation  $T_{SI}$  court. On peut alors superposer des signaux  $M_S$  résultant de cross-polarisations successives, chacun réduit par rapport au précédent par un facteur  $1 + \varepsilon' \cong 1 + \varepsilon$ . Le gain en signal sur bruit par rapport à la détection conventionnelle à la fréquence  $\omega_S$  d'une aimantation  $M_{oS}$  est :

$$(38) \quad G = N^{-1/2} (\gamma_I/\gamma_S) \sum_{k=1}^N \exp - (k \varepsilon) \\ \cong (\gamma_I/\gamma_S) \varepsilon^{-1/2} (1 - e^{-N\varepsilon}) (N \varepsilon)^{-1/2}$$

G est maximum pour  $N \varepsilon \cong 1,3$  et donne :

$$(39) \quad G_{\max} \cong 0,65 (\gamma_I/\gamma_S) \varepsilon^{-1/2} \\ \cong 0,65 (\gamma_I/\gamma_S) [N_I I (I + 1)/N_S S (S + 1)]^{1/2}$$

A titre d'exemple avec  $^{13}\text{C}$  dans une substance hydrogénée où  $N_I/N_S \cong 150$   $\gamma_I/\gamma_S \cong 4$  (les spins I sont les protons) on trouve  $G \cong 30$ .

Comme on l'a expliqué plus haut pendant que la précession des spins S est observée, les spins I sont adiabatiquement spin-locked à résonance, ce qui supprime leur effet d'élargissement des spins S. Une comparaison de sensibilité avec la méthode indirecte est à l'avantage de celle-ci, mais en comparant les deux méthodes on doit aussi tenir compte de la simplicité beaucoup plus grande en méthode directe, tant de la procédure, que de l'interprétation des spectres de haute résolution obtenus.

Une variante de la méthode directe est la méthode dite « one-shot » où l'on donne à  $\alpha$  une valeur très supérieure à l'unité. La capacité calorifique des spins S est alors comparable à celle des spins I et  $\varepsilon' = \alpha^2 \varepsilon$  est d'ordre unité.  $M_S$  donné par (37) est :  $M_S = M_{oS} (\gamma_I/\gamma_S) \alpha (1 + \alpha^2 \varepsilon')^{-1}$  maximum pour  $\alpha \cong \varepsilon^{-1/2}$ .

$$(40) \quad M_S \cong M_{oS} (\gamma_I/\gamma_S)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}$$

ce qui conduit en principe à un gain dans le signal sur bruit comparable à celui donné par (39) pour la méthode à répétition. En fait, cette estimation est optimiste. Avec des valeurs de  $\alpha \cong \varepsilon^{-1/2}$ , c'est-à-dire des valeurs de  $\omega_{es} = \alpha \gamma_I H_L \cong \gamma_I H_L \varepsilon^{-1/2}$ ,  $J(\omega_{es}) \cong \exp(-\omega_{es} \tau_c)$  devient très petit conduisant à des temps de couplage  $T_{SI}$  prohibitivement longs et bien supérieurs au temps de relaxation  $T_{II}$  des spins I. On doit donc, en pratique, se contenter de valeurs de  $\alpha \ll \varepsilon^{-1/2}$  et de valeurs de  $M_S$  nettement plus petites que (40).

### DÉCOUPLAGE DES SPINS I

La largeur des spins S déterminée par le champ local dû aux spins I présente des caractères particuliers lorsque l'on a  $\gamma_I \gg \gamma_S$ . Un argument naïf conduit à attribuer à cette largeur une valeur en gauss de l'ordre de  $\Delta H_{IS}^\circ \simeq z \gamma_I \hbar a^{-3}$  où a est le pas du réseau et z le nombre de spins I premiers voisins d'un spin S. En unités de fréquence cette largeur est :

$$\Delta \omega_{IS}^\circ \simeq \gamma_S \Delta H_{IS}^\circ \simeq z \gamma_S \gamma_I \hbar a^{-3}$$

Cependant, comme on l'a déjà remarqué plus haut, ce champ local fluctue par suite des flip-flop entre spins I voisins. Le temps de corrélation  $\tau_{II}$  de ces fluctuations est donné en ordre de grandeur par :

$$1/\tau_{II} \sim \gamma_I \Delta H_{II} \sim \gamma_I \Delta H_{IS}^\circ$$

Si  $\gamma_I \gg \gamma_S$  on aura  $(1/\tau_{II}) \gg \Delta \omega_{IS}^\circ$  et d'après la théorie bien connue du rétrécissement par le mouvement, la largeur effectivement observée sera  $\Delta \omega \simeq (\Delta \omega_{IS}^\circ)^2 \tau_c \simeq \Delta \omega_{IS}^\circ (\gamma_S/\gamma_I)$ . Dans le cas où les spins S sont des spins d'argent et les spins I des fluors, le rétrécissement peut atteindre un facteur de l'ordre de 20, un fait connu depuis 20 ans. Le même résultat peut se retrouver par un raisonnement différent. Le second moment  $M_2$  de la raie RMN des spins S est de l'ordre de  $(\Delta \omega_{IS}^\circ)^2$  alors que le quatrième moment  $M_4$  contient un terme de l'ordre de  $(\Delta \omega_{IS}^\circ)^2 (\Delta \omega_{II}^\circ)^2 \simeq (\gamma_I/\gamma_S)^2 M_2^2$ . Il en résulte que  $\mu = (M_4/M_2^2) \simeq (\gamma_I/\gamma_S)^2$  et que d'après (19')  $\Delta \omega_{IS}^\circ \simeq (M_2/\mu)^{1/2} \simeq (\gamma_S/\gamma_I) \Delta \omega_{IS}^\circ$  qui coïncide avec le résultat précédent.

Lorsque les spins I sont spin-locked par un grand champ  $\omega_{eI}$  qui n'est pas à la résonance exacte ( $\theta_I \neq 0$ ) un phénomène intéressant se produit.

Les spins étant maintenant quantifiés le long de  $\omega_{eI}$ , l'interaction dipolaire  $\mathfrak{H}_{II}$  et donc la vitesse de flip-flops  $1/\tau_{II}$  sont multipliées par  $P_2(\cos \theta_I)$ . Si l'on choisit pour  $\theta_I$  l'angle magique donné par  $3 \cos^2 \theta_I = 1$  ces flip-flops disparaissent ainsi que le rétrécissement correspondant de la raie de RMN des spins S qui doit *s'élargir*. Ceci est confirmé par des expériences récentes.

Bien entendu à résonance exacte  $\theta_I = \pi/2$  et  $M_{IS}^2 = 0$ ; il y a découplage effectif des spins S et rétrécissement de leur raie de résonance.

### IV. RÉTRÉCISSEMENT HOMONUCLÉAIRE

#### Rotation de l'échantillon

Il y a près de vingt ans, ANDREW avait montré qu'une rotation rapide d'un échantillon autour d'un axe faisant un angle avec le champ magnétique

appliqué conduisait à un rétrécissement des raies de résonance. L'effet de cette rotation s'analyse simplement à partir des propriétés de transformation par rotation des tenseurs irréductibles.

L'Hamiltonien dipolaire d'interaction entre deux spins  $\mathbf{I}$  et  $\mathbf{I}'$  séparés par un vecteur  $\mathbf{r}$  s'écrit :

$$(41) \quad \mathfrak{H}_D = \sum_m A_m^{(2)} (\mathbf{I}, \mathbf{I}') T_{-m}^{(2)}(\mathbf{r})$$

où  $A_m^{(2)}$  et  $T_m^{(2)}$  sont des tenseurs irréductibles d'ordre 2. L'expression des tenseurs  $A_m^{(2)}$  est :

$$(42) \quad A_0^{(2)} = (3 I_z I'_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{I}')$$

$$A_{\pm 1}^{(2)} = \mp \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} (I_z I'_{\pm} + I'_{\pm} I_z)$$

$$A_{\pm 2}^{(2)} = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} I_{\pm} I'_{\pm}$$

En champ élevé seule la partie séculaire de  $\mathfrak{H}_D$ ,  $\mathfrak{H}_0 = A_0^{(2)} T_0^{(2)}$  doit être retenue. Soit  $R(\alpha_1 \beta_1 \gamma) = \exp(-i \alpha I_z) \exp(-i \beta I_y) \exp(-i \gamma I_z)$  l'opérateur rotation défini par les angles d'Euler  $\alpha, \beta, \gamma$  faisant passer du référentiel du laboratoire à un référentiel lié à l'échantillon tournant. L'angle  $\beta$  est celui de l'axe de rotation avec la direction du champ magnétique,  $\gamma = \Omega t + \varphi$  est l'angle de rotation de l'échantillon, autour de son axe,  $\alpha$  peut être pris égal à  $\pi/2$ . Au cours de cette rotation qui n'affecte que les coordonnées spatiales et non les spins,  $A_0^{(2)}(\mathbf{I})$  (comme tous les  $A_m^{(2)}$ ) reste invariant, tandis que  $T_0^{(2)}$  se transforme comme les tenseurs irréductibles d'ordre 2.

$$(43) \quad T_0^{(2)} = \sum_m \tilde{T}_m^{(2)} D_{m0}^{(2)}(R^{-1})$$

$$= \sum_m \tilde{T}_m^{(2)} \langle m | \exp(i \gamma I_z) \exp(i \beta I_y) \exp(i \alpha I_z) | 0 \rangle$$

$$T_0^{(2)} = \sum_m \tilde{T}_m^{(2)} \exp(i \gamma m) \langle m | \exp(i \beta I_y) | 0 \rangle$$

où les  $\tilde{T}_m^{(2)}$  sont les composantes du tenseur  $T$  dans un référentiel lié à l'échantillon.

On en déduit :

$$(44) \quad \begin{aligned} \mathfrak{H}_0 &= A_0^{(2)} T_0^{(2)} \langle 0 | \exp(i\beta I_y) | 0 \rangle \\ &+ A_0^{(2)} \sum_{m \neq 0} T_m^{(2)} \langle m | \exp(i\beta I_y) | 0 \rangle \exp[i\text{im}(\Omega t + \varphi)] \end{aligned}$$

Si  $\Omega$  est grand comparé à  $\tilde{T}_m^{(2)}$  (en unités de fréquences), on peut négliger les termes rapidement variables avec le temps et  $\mathfrak{H}_0$  se réduit au premier terme :

$$(45) \quad \mathfrak{H}_0 \cong A_0^{(2)} \tilde{T}_0^{(2)} \langle 0 | \exp(i\beta I_y) | 0 \rangle = A_0^{(2)} \tilde{T}_0^{(2)} P_2(\cos \beta)$$

Si l'on prend pour  $\beta$  l'angle magique  $\beta_0$  tel que  $|\cos \beta_0| = 3^{-1/2}$  qui annule  $P_2$ , ce terme disparaît et la raie est très fortement rétrécie : c'est le rétrécissement par rotation.

Le déplacement chimique est également affecté par la rotation  $\sigma$ .

La forme générale de l'Hamiltonien correspondant est  $\mathbf{H}_0 \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I}$  où  $\boldsymbol{\sigma}$  est un tenseur dont les axes sont liés à l'échantillon, mais dans le cas d'un champ magnétique élevé parallèle à oz seule la partie séculaire  $H_0 \sigma_{zz} I_z$  doit être retenue. Elle peut être réécrite :

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} H_0 I_z &= (\sigma_{zz} - \bar{\sigma}) H_0 I_z + \bar{\sigma} H_0 I_z \quad \text{où} \\ \bar{\sigma} &= (1/3) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = (1/3) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ \boldsymbol{\sigma}' &= \boldsymbol{\sigma} - \bar{\sigma} \mathbf{1} \quad \text{où } \mathbf{1} \text{ est le tenseur unité} \\ &[(OXYZ) \text{ axes liés à l'échantillon}] \end{aligned}$$

$\sigma_{zz} - \bar{\sigma} = \sigma_0^{(2)}$  est la composante du tenseur irréductible  $\boldsymbol{\sigma}'$  qui se transforme comme  $A_0^{(2)}$  alors que  $\bar{\sigma}$  est invariant par rotation. La partie  $\sigma_0^{(2)} I_z H_0$  s'annule, comme on vient de le montrer pour l'interaction dipolaire, par rotation rapide à l'angle magique et il reste  $\bar{\sigma} H_0 I_z$ . Le tenseur déplacement chimique se réduit à sa trace. Il est important de réaliser que tant la disparition de l'interaction dipolaire que la réduction du déplacement chimique ne dépendent pas de la nature de l'échantillon solide, monocristal ou poudre ou amorphe.

### Rotation des spins

Si l'on applique un fort champ de radiofréquence à une certaine distance de la résonance, ceci est équivalent à une rotation des spins.

L'opérateur d'évolution du système :  $\exp -i \{ \omega_e I_z t + \mathfrak{H}_0 t \}$  peut se récrire par une transformation canonique :

$$\exp - (i \omega_e I_z t) T \exp - \left\{ i \int_0^t \tilde{\mathfrak{H}}_0(t') dt' \right\} \quad \text{où}$$

$$(46) \quad \tilde{\mathfrak{H}}_0(t) = \exp \{ i \omega_e I_z t \} A_0^{(2)}(\mathbf{I}) \exp - \{ i \omega_e I_z t \} T_0^{(2)}(\mathbf{r})$$

Ceci est équivalent pour l'opérateur  $A_0^{(2)}(\mathbf{I})$  à une rotation de fréquence  $\omega_e$  autour d'un axe  $oZ$  faisant avec le champ appliqué un angle  $\theta$ . Si cet angle a la valeur magique  $\omega \theta = 3^{-1/2}$ , la suppression de l'interaction dipolaire se fait de la même façon que par rotation de l'échantillon sauf que c'est  $A_0^{(2)}(\mathbf{I})$  et non  $T_0^{(2)}(\mathbf{r})$  qui est ainsi réduit à zéro. Le comportement du déplacement chimique par contre, est tout à fait différent. La même transformation canonique que précédemment, conduit à remplacer  $\sigma_{zz}$  par  $\sigma_{zz} \cos \theta$ , c'est-à-dire à le diviser par  $\sqrt{3}$ . Pour une poudre  $\sigma_{zz}$  a des valeurs différentes pour différents cristallites :

$$\sigma_{zz} = \alpha^2 \sigma_x + \beta^2 \sigma_y + \gamma^2 \sigma_z$$

où  $\alpha, \beta, \gamma$  sont les cosinus directeurs du champ appliqué  $H_0$  par rapport aux axes principaux du tenseur déplacement chimique, liés au cristallite. Il en résulte un élargissement inhomogène de la raie de résonance qui est le même qu'en l'absence du champ de radiofréquence à part le facteur  $1/\sqrt{3}$ . Cependant, l'absence de l'élargissement dipolaire permet d'analyser ce spectre inhomogène et d'en extraire les valeurs principales du tenseur  $\sigma$ , du moins s'il n'y a dans la molécule étudiée qu'un très petit nombre de sites nucléaires correspondant à des tenseurs différents.

On peut dire pour conclure, qu'alors que pour la suppression de l'interaction dipolaire rotation de l'échantillon et rotation des spins sont équivalents, pour l'analyse des déplacements chimiques ils ont des vertus complémentaires. La rotation de l'échantillon permet d'identifier les différents sites dans la molécule par leurs différents déplacements moyens  $\bar{\sigma}$  et ceci que l'échantillon soit mono ou polycristallin. La rotation des spins dans le cas d'un monocristal permet d'obtenir les valeurs principales et même les axes principaux du tenseur  $\sigma$  mais, dans le cas d'une poudre, conduit à des résultats pratiquement inextricables dès qu'il y a plus d'un site non équivalent dans la molécule.

On peut parfois combiner les 2 molécules, supprimant l'élargissement dipolaire par rotation rapide des spins, puis l'élargissement inhomogène dû au déplacement chimique par une rotation de l'échantillon qui peut être beaucoup plus lente si, comme c'est en général le cas, la largeur inhomogène due au déplacement chimique est beaucoup plus petite que la largeur dipolaire.

*Les pulses*

Lorsque l'on fait tourner les spins par un fort champ de radiofréquence, appliqué de façon continue (CW), on est obligé d'arrêter l'irradiation pour observer l'évolution du signal  $S(t)$  au bout d'un temps  $t$ , puis de recommencer tout le processus depuis le début pour observer un signal  $S(t')$  où  $t' \neq t$ . Une méthode de pulses où le champ intense de radiofréquence n'est appliqué que pendant de courts intervalles entre lesquels le signal peut être observé, est donc préférable. Avant d'aborder la théorie générale, donnons-en deux exemples.

A) Remplaçons le champ effectif de l'exemple précédent appliqué continuellement, par une suite de pulses d'angle  $2(\pi/3)$  autour du même axe, séparés par un même intervalle  $\tau$ . L'opérateur d'évolution du système au bout de trois pulses pourra s'écrire :

$$(47) \quad \mathcal{U} = P \exp(-i \mathfrak{H}_0 \tau) P \exp(-i \mathfrak{H}_0 \tau) P \exp(-i \mathfrak{H}_0 \tau)$$

où  $P = \exp\left(\frac{2i\pi}{3} I_z\right)$  est l'opérateur rotation des spins, d'un angle  $2\pi/3$

autour du vecteur  $\mathbf{n}$  faisant l'angle magique avec le champ  $H_0$  appliqué le long de oz. Il est évident que  $P^3 = 1$  et  $P^2 = P^{-1}$ . Nous appelons dans ce qui suit  $\mathfrak{H}_z$  l'Hamiltonien dipolaire tronqué  $\mathfrak{H}_0$  pour bien montrer que la troncation correspond à un champ  $H_0$  appliqué le long de oz. Nous écrirons  $Z = \exp(-i \mathfrak{H}_z \tau)$ . (47) peut se récrire :

$$(48) \quad \mathcal{U} = P^3 P^{-2} Z P^2 P^{-1} Z P Z$$

ou encore

$$\mathcal{U} = \exp(-i(\mathfrak{H}_y \tau)) \exp(-i(\mathfrak{H}_x \tau)) \exp(-i(\mathfrak{H}_z \tau)) = Y X Z$$

où  $\mathfrak{H}_x = P^{-1} \mathfrak{H}_z P$  et  $\mathfrak{H}_y = P^{-1} \mathfrak{H}_x P$  sont les Hamiltoniens tronqués relatifs aux axes ox et oy. Supposons à présent que  $\tau$  soit suffisamment court pour que l'exponentielle  $Z$  puisse être remplacée par  $1 - i \mathfrak{H}_z \tau$ . Dans cette approximation :  $\mathcal{U} \cong 1 - i(\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y + \mathfrak{H}_z) \tau = 1$  car :

$$\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y + \mathfrak{H}_z \equiv 0$$

Au bout des trois pulses  $P$  séparés par les intervalles  $\tau$  l'opérateur d'évolution se réduit à l'unité ce qui est une autre façon de dire qu'au bout de l'intervalle  $t_c = 3\tau$  l'effet de l'interaction dipolaire sur la fonction d'onde du système a été nul.

B) Le second exemple est celui de la fameuse séquence de 4 pulses appelée WAHUA (du nom de ses inventeurs, WAUGH, HUBER et HAEBERLEN). La séquence peut s'écrire :

$$(49) \quad \tau, \bar{x}, \tau, y, 2\tau, \bar{y}, \tau, x, \tau$$

où un symbole tel que  $x$  ou  $\bar{x}$  représente un pulse de  $\pm \frac{\pi}{2}$  autour de l'axe  $ox$ ,

et  $y$  et  $\bar{y}$  les mêmes pulses autour de  $oy$ . Les symboles  $\tau$  ou  $2\tau$  représentent les temps qui séparent les pulses les uns des autres. L'opérateur d'évolution correspondant à la séquence (49) s'écrit :

$$\mathcal{W} = Z_x Z_y Z^2 \bar{y} Z_x Z$$

ou compte tenu de :  $\bar{x} Z_x = Y, \bar{y} Z_y = X$  et de relations analogues,

$$\mathcal{W} = Z_x Z X^2 Z \bar{x} Z = Z Y X^2 Y Z$$

ou encore si  $\mathfrak{H} \tau \ll 1$

$$\mathcal{W} \simeq 1 - 2i\tau(\mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_y + \mathfrak{H}_z) = 1$$

Là encore on voit qu'au premier ordre l'effet de l'interaction dipolaire est annulé.

### *Théorie générale du rétrécissement par pulses*

On suppose qu'à l'Hamiltonien  $\mathfrak{H}_0$  des spins, indépendant du temps en général (par exemple l'interaction dipolaire), on superpose un Hamiltonien extérieur  $\mathfrak{H}_e(t)$  qui comporte une séquence de pulses plus ou moins compliquée. L'opérateur d'évolution du système

$$\mathcal{W}(t) = \text{Texp} - \{i \int_0^t [\mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_e(t')] dt'\}$$

peu se récrire :

$$(50) \quad \mathcal{W}(t) = \mathcal{W}_1(t) \mathcal{W}_0(t) \quad \text{où}$$

$$\mathcal{W}_1(t) = \text{Texp} - i \left\{ \int_0^t \mathfrak{H}_e(t') dt' \right\}$$

$$\mathcal{W}_0(t) = \text{Texp} - i \left\{ \int_0^t \tilde{\mathfrak{H}}_0(t') dt' \right\} \quad \text{où}$$

$$(51) \quad \tilde{\mathfrak{H}}_0(t) = \mathcal{W}_1^{-1}(t) \mathfrak{H}_0 \mathcal{W}_1(t)$$

Nous supposons que l'Hamiltonien extérieur  $\mathfrak{H}_e(t)$  est périodique de période  $t_c$  et de plus cyclique, ce qui veut dire que  $\mathcal{W}_1(t_c) = 1$ . Dans ces conditions on trouve aussi que :  $\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_c) = \tilde{\mathfrak{H}}_0(0)$ .

*Développement de Magnus*

Il est commode d'écrire :

$$(52) \quad \mathcal{P}_0(t_c) = \text{Texp} - i \left\{ \int_0^{t_c} \tilde{\mathfrak{H}}_0(t') dt' \right\} = \exp - \{it_c \bar{\mathfrak{H}}_0(t_c)\}$$

Sous cette forme l'équation (52) est une *définition* de l'Hamiltonien moyen  $\bar{\mathfrak{H}}_0(t_c)$ . Si l'on observe le signal uniquement aux instants 0,  $\tau_c$ , . . . , n  $\tau_c$ , tout se passe comme si le système de spins évoluait sous l'action d'un Hamiltonien  $\bar{\mathfrak{H}}_0(\tau_c)$  indépendant du temps. Si en particulier  $\bar{\mathfrak{H}}_0(\tau_c)$  est nul, cela veut dire que l'on aura *supprimé* à l'aide de la séquence de pulses, représentée par l'Hamiltonien extérieur  $\mathfrak{H}_e(t)$ , l'interaction  $\mathfrak{H}_0$  gênante (l'interaction dipolaire par exemple). Si  $t_c \mathfrak{H}_0$  est petit, on peut développer  $\bar{\mathfrak{H}}_0(t_c)$  en série sous la forme :

$$(53) \quad \bar{\mathfrak{H}}_0(t_c) = \bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)} + \bar{\mathfrak{H}}_0^{(1)} + \bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)} + \dots$$

où les termes successifs sont d'ordre croissant en  $t_c$  considéré comme petit.  $t_c \bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)}$  est du premier ordre,  $t_c \bar{\mathfrak{H}}_0^{(1)}$  du second, etc.

On établit pour  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)}$ ,  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(1)}$ ,  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)}$  les formules suivantes :

$$(53) \quad \begin{aligned} \bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)} &= \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} \tilde{\mathfrak{H}}_0(\tau) d\tau \\ \bar{\mathfrak{H}}_0^{(1)} &= -\frac{i}{2t_c} \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_2), \tilde{\mathfrak{H}}_0(t_1)] \\ \bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)} &= -\frac{1}{6t_c} \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ &\quad \{[\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_3), [\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_2), \tilde{\mathfrak{H}}_0(t_1)]] + [\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_1), [\tilde{\mathfrak{H}}_0(t_2), \tilde{\mathfrak{H}}_0(t_3)]]\} \end{aligned}$$

Lorsque l'Hamiltonien  $\tilde{\mathfrak{H}}_0(t)$  est symétrique, c'est-à-dire lorsque  $\tilde{\mathfrak{H}}_0(t) = \tilde{\mathfrak{H}}_0(t_c - t)$  on montre sans difficulté que tous les  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(i)}$  impairs s'anulent. Si  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)}$  est nul aussi il suffit en général de calculer  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)}$ .

Enfin si  $\bar{\mathfrak{H}}_0^{(0)} = \bar{\mathfrak{H}}_0^{(1)} = 0$  on montre facilement que

$$\bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)}(t_c) = \bar{\mathfrak{H}}_0^{(2)}\left(\frac{t_c}{2}\right) \quad \text{ce qui simplifie beaucoup les calculs.}$$

A titre d'exemple nous donnons pour le cycle WAHUHA pour lequel  $\overline{\mathfrak{H}}_0^{(0)}$  et  $\overline{\mathfrak{H}}_0^{(1)}$  sont nuls :

$$(54) \quad \overline{\mathfrak{H}}_0^{(2)} = -\frac{\tau^2}{18} \{ [Z + 2X + 2Y, [X + Y, Z]] - [(Y + 2X), [Y, X]] \}$$

où  $\tau = t_c/6$

où  $Z = \mathfrak{H}_z$  pour l'énergie dipolaire ou  $H_0 \sigma_{zz} I_z$  pour un déplacement chimique et une signification analogue pour X et Y.

On peut dire que si le terme  $\overline{\mathfrak{H}}_0^{(2)}$  n'est pas très petit, c'est que le cycle est mauvais. On peut imaginer théoriquement des cycles plus compliqués que le WAHUHA où  $\overline{\mathfrak{H}}_0^{(2)}$  et même des termes d'ordre plus grand s'annulent. En pratique les imperfections des pulses successifs sont des causes d'élargissement plus sérieux que les termes d'ordre élevé dans  $\overline{\mathfrak{H}}_0$ . En particulier si les champs pulsés sont inhomogènes  $\overline{\mathfrak{H}}_0^{(0)}$  risque de ne pas s'annuler en tous les points de l'échantillon. Des cycles plus compliqués comprenant 8 pulses permettent de pallier ce défaut à l'ordre le plus bas.

### *Pulses de durée finie*

Dans ce qui précède on a supposé que la durée des pulses était très petite par rapport à  $t_c$ , hypothèse qui simplifie beaucoup les calculs mais qui en pratique n'est ni réaliste ni indispensable au succès du rétrécissement. Par exemple pour la séquence à 4 pulses WAHUHA, il faut utiliser les formules générales (50) et (51) et écrire explicitement les propriétés de transformation des tenseurs irréductibles pour des rotations finies d'angle arbitraire autour de l'axe oy mais aussi de l'axe ox. Les calculs correspondants ne présentent pas de difficulté particulière.

Le résultat essentiel est que si le rapport  $\delta$  de la durée des pulses au cours d'un cycle à la durée totale du cycle est fini, il est encore possible d'annuler à l'ordre zéro l'Hamiltonien  $\overline{\mathfrak{H}}_0$  en prenant un angle de pulse  $\beta$  supérieur à  $\pi/2$  aussi longtemps que  $\delta$  est inférieur à  $2/3$ . Si  $\delta$  est petit on montre qu'approximativement :

$$\beta \cong \pi/2 + 3 \delta/2 \pi$$

*Validité de l'hypothèse de la température de spin*

On a complété le cours par une brève discussion de la validité de cette hypothèse à la lumière des expériences de WAUGH, PINES et RHIM sur la restauration d'une aimantation horizontale qui a été atténuée par une précession beaucoup plus longue que  $T_2$ . On sait qu'une séquence de pulses particulière dite « sandwich magique » permet cette restauration. On a montré qualitativement que plus la durée de l'atténuation était longue, plus l'intensité du champ de radiofréquence requis par la restauration était grande.

A propos de la méthode de JEENER qui consiste à créer un état d'ordre dipolaire par un pulse  $\pi/2$  autour de  $ox$ , suivi  $\tau$  secondes plus tard d'un pulse  $\theta \simeq \pi/4$  autour de  $oy$ , on a montré que l'existence d'une valeur finie de l'énergie dipolaire  $\langle \mathfrak{H}_d \rangle$  et d'une valeur nulle de l'aimantation  $\langle I_z \rangle$  immédiatement après le second pulse, ne permettait pas d'affirmer que la matrice densité était aussitôt de la forme  $(1 - \beta \mathfrak{H}_d)$ . Une telle conclusion est grossièrement fautive. Le fait que la matrice densité prend asymptotiquement la forme  $1 - \beta \mathfrak{H}_d$  au bout d'un temps très long n'est qu'une hypothèse en bon accord avec les résultats expérimentaux.

A. A.

MISSIONS ET CONFÉRENCES

17-19 octobre 1977 : 1<sup>re</sup> Conférence Internationale « Parity Nonconservation, Weak Neutral Currents and Gauge Theories » (Batavia, Illinois).

10-11 mai 1978 : Réunion du Comité de Programme de LT 15 en vue de la XV<sup>e</sup> Conférence Internationale sur la Physique à basse Température (Grenoble).

PUBLICATIONS

A. ABRAGAM, *Nuclear Ferromagnetism and Antiferromagnetism* (Présentation à l'International Conference on Magnetism d'Amsterdam, 6-10 septembre 1976), (*Physica* 86-88 B (1977), 1066-1070 C North-Holland).

— *Magnétisme Nucléaire. Quelques remarques sur la production et l'observation d'un état ordonné dans  $^3\text{He}$  solide* (*C. R. Acad. Sc.*, t, 284, série B, p, 255, 21 mars 1977).

A. ABRAGAM (avec J. F. JACQUINOT, C. URBINA, M. GOLDMAN), *Magnétisme Nucléaire. Refroidissement de spins électroniques par des spins nucléaires* (*C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 284, série B, p. 425, 16 mai 1977).

A. ABRAGAM (avec M. GOLDMAN), *Principles of Dynamic Nuclear Polarization* (à paraître dans Reports on Progress in Physics).

A. ABRAGAM, Discours prononcé à l'Académie des Sciences en l'honneur de M. John HASBROUCK VAN VLECK, Prix Nobel de Physique 1977, Associé Etranger (C. R. Acad. Sc., Paris, t. 285, Vie Académique 151, 19 décembre 1977).

A. ABRAGAM (avec H. GLATTLI, G. L. BACCHELLA, M. FOURMOND, P. MERIEL, J. PIESVAUX, M. PINOT), *Direct measurement of the spin-dependent capture and scattering of slow neutrons by  ${}^6\text{Li}$*  (Physical Review Letters, Vol. 40, Number 12, 20 mars 1978).

A. ABRAGAM (avec Gian Luigi BACCHELLA, Vincent BOUFFARD, Maurice GOLDMAN, Pierre MERIEL, Marcel PINOT, Yves ROINEL, Pierre ROUBEAU), *Première observation d'une structure antiferromagnétique nucléaire par diffraction neutronique* (à paraître dans les C. R. de l'Acad. Sc.).

#### ACTIVITÉS DU LABORATOIRE

Le Laboratoire de Magnétisme Nucléaire dirigé par M. Anatole ABRAGAM constitue au Commissariat à l'Energie Atomique un groupe du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique. Il comporte dix-neuf chercheurs dont quatre boursiers de thèse et quatre visiteurs étrangers, un ingénieur chimiste et huit techniciens.

Les travaux du Laboratoire au cours de l'année 1977-1978 sont résumés ci-dessous.

##### a) *Diffraction de neutrons sur l'hydrure de lithium antiferromagnétique nucléaire*

Cette expérience, destinée à la mise en évidence et l'étude par diffraction de neutrons de l'antiferromagnétisme nucléaire prévu théoriquement dans l'hydrure de lithium LiH, se poursuit depuis plusieurs années en collaboration avec le Groupe des Basses Températures et le Groupe de Diffraction neutronique du Service.

L'obtention des basses températures nécessaires à la production de l'antiferromagnétisme (inférieures au micro Kelvin) est réalisée en deux étapes :

polarisation dynamique nucléaire au moyen de centres F créés par irradiation électronique, et désaimantation nucléaire en champ élevé au moyen de champs de radiofréquence.

L'aboutissement de cette expérience, au printemps dernier, s'est effectué en plusieurs étapes :

1) Augmentation de la polarisation dynamique nucléaire et allongement du temps de relaxation dipolaire par l'utilisation d'un cryostat à dilution.

Ces progrès ont permis une première mise en évidence de l'antiferromagnétisme de LiH par l'observation d'un dédoublement de la raie de résonance de l'isotope peu abondant  $^6\text{Li}$ .

2) Elaboration et mise en place du réacteur EL.3 de Saclay d'un aimant supraconducteur et d'un cryostat à dilution de conception nouvelle spécialement adaptés aux servitudes de la diffraction des neutrons.

L'aimant supraconducteur, produisant un champ de 6,5 Teslas, est constitué de deux bobines séparées afin de permettre le passage des neutrons dans un plan horizontal. Premier aimant de cette sorte, il devait malgré sa géométrie posséder une bonne tenue mécanique et produire un champ très homogène.

Le cryostat à dilution devait assurer un refroidissement efficace de l'échantillon (100 à 50 mK), le faisceau de neutrons ne devant traverser qu'une très faible épaisseur de  $^3\text{He}$ , à cause de la très forte section efficace de capture des noyaux de  $^3\text{He}$ .

L'ensemble cryostat-aimant est mobile autour d'un axe vertical afin d'orienter l'échantillon sur une position de réflexion de Bragg.

3) Observation d'une réflexion de surstructure antiferromagnétique des neutrons. Cette observation a été effectuée sur la réflexion 110, interdite en l'absence d'ordre antiferromagnétique. Lorsque la raie de neutrons disparaît il subsiste encore, comme prévu, un ordre nucléaire à courte distance, détecté par le signal de résonance magnétique de  $^7\text{Li}$ .

Cette expérience préliminaire établit de la façon la plus directe la réalité d'un ordre antiferromagnétique à longue portée dans un système de spins nucléaires. Elle inaugure une nouvelle étape dans l'étude de l'ordre magnétique nucléaire.

Des mesures quantitatives des propriétés de LiH antiferromagnétique sont en préparation.

(ROINEL, BOUFFARD, ROUBEAU, MERIEL, BACCHELLA, PINOT, GOLDMAN, ABRAGAM.)

b) *Etude du fluorure de calcium*

L'étude du fluorure de calcium actuellement en cours se propose de produire une phase antiferromagnétique en champ nul des spins de  $^{19}\text{F}$ . Ceci constituerait une nouvelle étape de l'étude de l'ordre magnétique nucléaire, réalisé jusqu'à présent par désaimantation adiabatique en champ élevé.

Après une étude du mélange thermique en champ faible entre spins nucléaires ( $^{19}\text{F}$ ) et électroniques ( $\text{Tm}^{2+}$ ), effectuée l'an dernier, les efforts se sont déployés dans deux directions :

1) Allongement des temps de relaxation dipolaires nucléaires par la mise en œuvre d'un cryostat à dilution. La chambre de mélange mobile permet une rotation et un déplacement vertical de l'échantillon dans la queue d'un Dewar en quartz.

2) Mise en œuvre d'un interféromètre quantique (SQUID) pour la mesure de l'aimantation nucléaire.

La mise au point de ces deux appareillages, dans des conditions inhabituelles et contraignantes est actuellement en cours et pose quelques problèmes.

(JACQUINOT, URBINA, LOUNASMAA.)

c) *Pseudomagnétisme nucléaire*

La série de mesures des moments pseudomagnétiques nucléaires  $\mu^*$  dans des métaux, où la polarisation nucléaire est assurée par la relaxation spin-réseau, a été terminée par quelques vérifications et affinements (Arsenic, Scandium).

Un certain nombre de noyaux, dont il serait intéressant de connaître le moment pseudomagnétique soit pour des raisons de physique nucléaire, soit pour des raisons pratiques liées à la diffusion de neutrons, ne peuvent être incorporés que dans des solides isolants. Les temps de relaxation nucléaires devenant excessivement longs à basse température dans ces solides, les noyaux doivent y être polarisés dynamiquement par effet solide. Un avantage des solides isolants est que, lorsqu'ils contiennent plusieurs espèces nucléaires, on peut mesurer séparément leurs contributions à la précession pseudomagnétique des neutrons en effectuant une saturation nucléaire sélective au moyen de champs de radiofréquence. Une espèce nucléaire de moyen  $\mu^*$  connu peut ainsi servir d'étalon interne pour la mesure du  $\mu^*$  des autres espèces nucléaires présentes.

La polarisation dynamique s'avérant difficile à la température de l'hélium 3, on a construit un cryostat à dilution de conception nouvelle, permettant le remplacement d'échantillons à froid sans joints étanches.

On a polarisé l'isotope  $^6\text{Li}$  du fluorure de lithium et mesuré séparément les parties dépendant du spin des amplitudes de diffusion et de capture en dépit des difficultés liées à la très forte absorption des neutrons par cet élément.

Des études préliminaires de polarisation dynamique sont en préparation sur les composés  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , et  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ .  
(GLÄTTLI, ROUBEAU, FOURMOND.)

d) *Ordre orientationnel dans l'hydrogène et le deutérium solides*

Un ordre orientationnel s'établit à basse température dans l'hydrogène et le deutérium solides sous l'effet d'interactions quadrupole-quadrupole entre molécules dans l'état  $J = 1$  (Hydrogène Ortho, et deutérium Para).

Cet ordre se manifeste par l'apparition d'une structure de la raie de résonance nucléaire. Aux fortes concentrations d'espèce ortho, les molécules s'ordonnent le long des axes ternaires. Une telle structure est « frustrée » dans le sens que l'énergie de liaison entre deux molécules est plus faible que pour une paire isolée.

Les études effectuées les années précédentes sur l'hydrogène solide ont permis d'étudier l'influence de la concentration de l'espèce ortho sur la température de transition. Elles ont montré qu'en dessous d'une concentration critique de l'ordre de 50 %, l'état ordonné changeait de nature. La forme des raies de résonance était compatible avec l'existence d'une phase « verre quadrupolaire » analogue aux verres de spins, où le paramètre d'ordre varie en grandeur et direction dans l'échantillon.

Des études effectuées sur du deutérium solide pour des concentrations de l'espèce  $J = 1$  de l'ordre de 33 % n'ont pas révélé de variation significative de la forme du signal de résonance à basse température. Dans ces solides, l'observation du signal de résonance de l'espèce  $J = 1$  ( $I = 1$ ) est gênée par la présence d'un signal de l'espèce  $J = 0$  ( $I = 2$ ) beaucoup plus étroit et beaucoup plus intense. On a toutefois observé un changement brutal de la dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau, à une température comparable à la température de transition de l'hydrogène solide. Ce changement de comportement est prévu et a été observé dans l'hydrogène solide dans les mêmes conditions.

On se propose de reprendre ces mesures dans des monocristaux de  $\text{D}_2$  dont la concentration en espèce  $J = 1$  initialement prévue supérieure à 60 %, décroît au cours du temps par conversion vers l'espèce  $J = 0$ .

La concentration d'équilibre de l'espèce  $J = 1$  dans le deutérium à température ambiante est de 33 %. Afin d'obtenir des concentrations supé-

rieures à ce chiffre, on a construit un système d'absorption préférentielle de l'espèce  $J = 1$ . Pour mesurer la composition des mélanges gazeux au cours du processus d'enrichissement, on a mis au point un type nouveau de jauge de conductibilité thermique permettant des mesures particulièrement rapides et fiables.

(SULLIVAN, DEVORET.)

e) *Etude des propriétés de l'hélium 3 dilué à température ultrabasse*

On a étudié le couplage thermique entre l'hélium dilué de la chambre de mélange d'un cryostat à dilution et divers solides paramagnétiques : nitrate double de cérium et de magnésium (CMN), nitrate double de lanthane et de magnésium dopé à 10 % de cerium, et hexaantipyrene-iodure de cérium (HAPI). La gamme de température a été étendue par rapport à celle obtenue l'an dernier, grâce à une amélioration du cryostat (adjonction d'un échangeur à l'argent aux cinq échangeurs au cuivre). Elle s'étend de 6 à 40 mK. On a montré que la résistance thermique entre solides et hélium dilué était anormalement élevée, en raison de la faible largeur de la bande de phonons assurant l'échange de chaleur. Une étude en fonction du champ conduit à douter de l'existence généralement admise, d'un couplage thermique magnétique.

On a ensuite abordé l'étude du couplage thermique de l'hélium avec de l'alumine dopé au chrome (rubis) et au fer (saphir). Ces composés, choisis en raison de leur température de Debye élevée, ne semblent pas manifester l'effet attendu d'un engorgement de phonons (« Phonon-Bottleneck »). Des essais sont en cours pour polariser les noyaux d'aluminium et étudier leur couplage thermique avec  $^3\text{He}$  pur par l'intermédiaire des ions paramagnétiques.

On a monté en collaboration avec des physiciens de Grenoble une expérience où du  $^3\text{He}$  pur, prérefroidi par désaimantation nucléaire du cuivre, sera dilué par du  $^4\text{He}$  injecté à travers une fuite superfluide. On espère ainsi obtenir des températures bien inférieures au mK, et voir si, à ces températures l'hélium trois dilué est superfluide. A ce jour,  $^3\text{He}$  pur a été refroidi à 0,7 mK.

On participe enfin à des expériences d'orientation nucléaire sur les composés intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Ce}$  et  $\text{Al}_3\text{Ce}$ .

(CHAPELLIER, CHIBA, ROTTER.)

f) *Etude théorique de l'hélium trois solide*

L'étude théorique de l'Hamiltonien de l'hélium trois solide, et de ses

conséquences sur la nature de la transition magnétique ordonnée, a été développée sur plusieurs plans.

On a complété l'étude entreprise l'an dernier des propriétés magnétiques résultant de l'addition phénoménologique d'un terme d'échange à quatre spins à l'interaction d'Heisenberg habituelle à deux spins. Ce calcul, développé dans l'approximation du champ de Weiss, a permis par un choix approprié de la grandeur du terme à quatre spins (comparable à celui à deux spins), de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux :

— signe positif du terme en  $T^{-3}$  dans le développement de la chaleur spécifique,

— accroissement de la susceptibilité par rapport à la loi de Curie,

— transition apparemment du premier ordre à la température de 1 mK.

L'utilisation de l'approximation des ondes de spins apporte des modifications quantitatives aux résultats précédents, et apporte en particulier une amélioration notable de l'accord entre diagrammes de phase théorique et expérimental. Cette approximation des ondes de spins doit permettre dans un proche avenir de calculer l'énergie d'anisotropie dipolaire et les modes de résonance de la phase ordonnée, dont les conséquences pourront être vérifiées expérimentalement.

En second lieu on a entrepris un calcul à partir des premiers principes de l'échange à quatre spins. La première étape a été une critique des calculs d'échange publiés à ce jour, dont on a souligné les faiblesses mathématiques et physiques. La seconde étape est d'élaborer une méthode de calcul à l'abri de ces critiques. On a précisé l'origine physique de l'échange à 4 spins, qui est lié à des corrélations géométriques de cœur dur. Son calcul n'est abordable que par une méthode de Monte Carlo d'un type nouveau, dont les résultats préliminaires sont que les termes  $J_2$  et  $J_4$  sont du même ordre de grandeur.

Enfin, une réflexion thermodynamique sur des résultats expérimentaux publiés par d'autres auteurs ont abouti à un résultat nouveau : en champ élevé ( $B$  0,4 T) se produit dans l'hélium 3 solide une transition du second ordre.

(DELRIEU, ROGER, LANDESMAN.)

### *g) Etude expérimentale de l'hélium trois solide*

Pour étudier l'hélium 3 solide au voisinage de la température d'ordre magnétique, on a entrepris la réalisation d'un appareillage permettant l'obtention de très basses températures en présence d'un fort champ magnétique. Dans un premier temps, on envisage d'obtenir en continu des températures

de l'ordre de 5 mK au moyen d'un réfrigérateur à dilution. Ce réfrigérateur, en cours de réalisation, utilise des échangeurs à poudre d'argent très fine, technique utilisée dans les réfrigérateurs atteignant les températures les plus basses. Une bobine supraconductrice permettra de réaliser un champ de 10 T.

L'étude du temps de relaxation en champ élevé de  $^3\text{He}$  solide conditionnera le développement technique ultérieur, orientant celui-ci vers l'utilisation de moyens de réfrigération conventionnels (cellule de Pomeranchuk, ou désaimantation nucléaire du cuivre) soit, si les valeurs de temps de relaxation s'y prêtent, vers l'utilisation d'une désaimantation adiabatique du solide polarisé lui-même. (BERNIER.)

#### PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

Y. ROINEL et V. BOUFFARD, *Polarisation dynamique nucléaire dans l'hydrure de lithium* (*J. Physique*, 38, 817, 1977).

Y. ROINEL, V. BOUFFARD et P. ROUBEAU, *Nuclear antiferromagnetism in lithium hybride* (*J. Physique*, à paraître).

V. BOUFFARD, C. PASQUETTE et Y. ROINEL, *Boucle à Argon pour irradiation à 90 K* (*Rev. Phys. Appliquée*, à paraître).

C. URBINA, *Couplage thermique en bas champ entre spins électroniques et nucléaires dans  $\text{CaF}_2$  dopé au  $\text{TM}^{2+}$*  (Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Orsay, 1977, n<sup>o</sup> 2 343).

J. F. JACQUINOT, O. V. LOUNASMAA et C. URBINA, *Dynamic Polarization : The role of nuclei inside the diffusion barrier* (*Physica B + C*, à paraître).

N. S. SULLIVAN, M. DEVORET, B. P. COWAN et C. URBINA, *Evidence for quadrupole glass phases in solid hydrogen at reduced ortho concentrations* (*Phys. Rev. B*, 15, à paraître).

P. DESCHAMPS, J. VAISSIERE et N. S. SULLIVAN, *Integrated Circuit Robinson Oscillator for NMR detection* (*Rev. Sci. Instr.*, 48, 664, 1977).

H. R. WAMPACH et N. S. SULLIVAN, *A low dissipation tunable RF preamplifier for low-temperature NMR applications* (*Rev. Sci. Instr.*, à paraître).

N. S. SULLIVAN et M. DEVORET, *Nuclear spin-lattice relaxation and evidence for a low temperature phase-transition in solid  $n\text{-D}_2$*  (Soumis à la 15<sup>e</sup> Conférence Internationale des Basses Températures, LT, 15, Grenoble, 1978).

M. CHAPPELLIER, *Heat transfer between paramagnetic salts of Ce and dilute  $^3\text{He}$  at very low temperature (J. Low Temp. Phys., à paraître).*

A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUT et M. CHAPPELLIER, *The Cerium ground state in the intermetallic compounds  $\text{Al}_2\text{Ce}$  and  $\text{Al}_3\text{Ce}$  at very low temperature (Solid. State Comm., à paraître).*

M. CHAPPELLIER, *Heat transfer between Ce salts and dilute  $^3\text{He}$  below 50 mK (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

M. CHIBA, M. CHAPPELLIER et M. ROTTER, *NMR study of heat transfer in ruby ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ ) at very low temperature (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

M. CHAPPELLIER, M. CHIBA et M. ROTTER, *Heat transfer between sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}^{3+}$ ) and dilute  $^3\text{He}$  at very low temperature (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

G. FROSSATI, H. J. P. GODKIN, D. THOULOZE, M. CHAPPELLIER et W. G. CLARK, *Magnetic measurements on liquid  $^3\text{He}$  in grafoil, Alumina and Platinum powders (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

M. ROGER, J. M. DELRIEU et A. LANDESMAN, *Nuclear spin magnetic ordering with four-spin exchange in solid b.c.c.  $^3\text{He}$  (Phys. Letters, 62 A, 449, 1977).*

M. ROGER et J. M. DELRIEU, *Four-spin exchange in solid b.c.c.  $^3\text{He}$  can explain the behaviour of the susceptibility below 10 mK (Phys. Letters, 63 A, 309, 1977).*

M. ROGER, J. M. DELRIEU et A. LANDESMAN, *Some consequences of four-spin exchange in solid b.c.c.  $^3\text{He}$  (Int. quant. crystals conf. Colorado State University, Fort Collins, Colorado, U.S.A., 8-12 août 1977).*

M. ROGER, *Four-spin exchange explains some experimental magnetic properties of b.c.c.  $^3\text{He}$  (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

J. M. DELRIEU et M. ROGER, *Physical origin of a large four-spin exchange in solid b.c.c.  $^3\text{He}$  (Soumis à LT 15, Grenoble, 1978).*

E. D. ADAMS, J. M. DELRIEU et A. LANDESMAN, *Thermodynamic study of magnetically ordered solid  $^3\text{He}$  (J. Physique Lettres, à paraître).*

M. GOLDMAN, *Nuclear Dipolar Magnetic Ordering (Phys. Repts, 32 C, 1, 1977).*