

Magnétisme nucléaire

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

Le cours n'a pas eu lieu.

MISSIONS ET CONFÉRENCES

Le Professeur a fait deux conférences à l'Université d'Oxford, les 4 et 11 juin.

DISTINCTIONS

Le Professeur a été élevé à la dignité de Grand Officier du Mérite National. Il a été élu Membre de l'Académie Pontificale des Sciences.

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-huit chercheurs dont cinq boursiers de thèse et un visiteur étranger, un ingénieur chimiste et sept techniciens.

Les activités du laboratoire, au cours de l'année 1980-1981 sont résumées ci-dessous.

a) *Etude de l'hydrure de lithium*

L'hydrure de lithium est la première substance (et jusque-là la seule) dans laquelle on a observé l'existence d'ordre magnétique nucléaire par diffraction de neutrons.

En attendant la reprise des études de diffraction de neutrons que permettra la mise en marche du nouveau réacteur Orphée de Saclay, les études de cette année ont porté sur plusieurs points.

Grâce à la réalisation d'un système rapide d'acquisition en ligne de données, on a mené à bien la mesure de l'énergie dipolaire de LiH après désaimantation adiabatique en champ élevé, en observant la décroissance du premier moment du signal de résonance d'une espèce nucléaire au cours d'une succession de passages linéaires faiblement saturants à travers la résonance. Cette méthode permet une calibration de l'énergie en fonction des premiers moments des signaux de résonance.

On a poursuivi et amélioré la mesure des températures dipolaires grâce à une méthode originale basée sur le théorème de fluctuation-dissipation. On a utilisé cette calibration, conjointement aux mesures neutroniques effectuées précédemment, pour déterminer dans une phase antiferromagnétique de LiH la variation de la polarisation de sous-réseaux des protons en fonction de la température. La température critique T_c est d'environ 20 % inférieure à celle prédite par l'approximation du champ de Weiss. Cependant la variation de $p(H)$ en fonction de la température réduite T/T_c est très proche des prédictions du champ de Weiss.

La production de centres paramagnétiques polarisant dans le LiH est obtenue par irradiation à basse température des échantillons au moyen d'électrons d'une énergie de quelques MeV. Le refroidissement des échantillons par de l'argon liquide conduisant à une mauvaise reproductibilité, on a effectué des études d'irradiation d'échantillons refroidis par un flux d'hélium gazeux. Ces études ont permis de préciser les conditions optimum de température à réaliser. Un nouveau dispositif, où le refroidissement se fera par un fréon liquide, est en cours d'élaboration.

On a enfin entrepris l'étude par résonance magnétique de nouvelles phases ordonnées de LiH qui seraient produites par la désaimantation adiabatique d'une seule des espèces nucléaires. Cette étude se heurte encore à des difficultés techniques.

(ROINEL, BOUFFARD.)

b) *Propriétés d'une phase antiferromagnétique nucléaire dans le fluorure de calcium*

La désaimantation adiabatique en haut champ de ^{19}F polarisé, dans CaF_2 , à température de spin négative et avec le champ extérieur le long d'un

axe A_4 produit une structure antiferromagnétique. Cette phase nucléaire ordonnée a été la première à être mise en évidence et la plus étudiée.

Après avoir l'an dernier étudié le diagramme champ-entropie de cette phase, on en a mesuré en champ effectif nul l'entropie en fonction de l'énergie. On en déduit la température par la relation thermodynamique $dE/dS = T$. Malgré l'incertitude de la mesure de la pente d'une courbe expérimentale, cette mesure de température semble dans le cas présent plus fiable que celle obtenue à partir du signal de résonance de l'isotope rare ^{43}Ca , probablement à cause du faible rapport signal-sur-bruit de ce dernier.

La variation de l'énergie dipolaire avec la température est en bon accord qualitatif avec les prédictions de l'approximation de la trace restreinte.

La connaissance de la température permet de calculer la « transformée coth » du signal de ^{19}F , dont on déduit la corrélation transversale des spins de fluor, que l'on pourra comparer à diverses prédictions théoriques : approximations de la trace restreinte et des phases aléatoires (RPA).
(JACQUINOT, URBINA.)

c) *Mise en évidence d'une phase ordonnée transversale dans CaF_2*

Après une désaimantation adiabatique en haut champ de ^{19}F , à $T > 0$ et avec le champ extérieur parallèle à un axe A_3 , la théorie du champ de Weiss local prévoit une dégénérescence entre des phases ordonnées différentes : une phase ferromagnétique longitudinale formée de domaines plats parallèles au champ extérieur, et une phase hélicoïdale transversale, de vecteur d'onde parallèle au champ extérieur. Dans cette phase les spins sont orientés perpendiculairement au champ extérieur, ils précessent autour de ce champ à la fréquence de Larmor tout en conservant des orientations relatives constantes. La première observation a été celle de la largeur du signal de résonance de ^{43}Ca au cours de la désaimantation adiabatique. Cette largeur augmente lorsqu'on diminue le champ effectif, passe un maximum et redécroit pour atteindre un minimum en champ effectif nul. Ce résultat suggère la production d'un ferromagnétique à domaine en champ effectif élevé, qui se transforme en structure hélicoïdale transverse à champ effectif plus faible.

La mise en évidence du caractère transversal de la structure ordonnée en champ effectif nul a été obtenue en appliquant un champ de radiofréquence à diverses distances de la résonance des spins de ^{43}Ca , et en mesurant la vitesse de polarisation de ces spins par contact thermique avec le réservoir dipolaire. Si les spins de fluor sont quantifiés perpendiculairement au champ extérieur, le couplage calcium-fluor permet une polarisation du calcium par flip-flop d'un spin de ^{43}Ca et d'un spin de ^{19}F . La vitesse de polarisation

présente alors un maximum aigu lorsque la fréquence effective du ^{43}Ca est égale à celle des fluors dans leur champ de Weiss transversal.

C'est bien ce qui est observé expérimentalement, et qui permet d'exclure la possibilité d'une structure longitudinale des fluors, pour laquelle la vitesse de polarisation des ^{43}Ca serait une fonction décroissante de leur fréquence effective.

Du point de vue théorique, l'approximation de la trace restreinte lève la dégénérescence entre structures longitudinales et transversales, et prédit que cette dernière est stable dans tout le domaine de champs effectifs où existe un état ordonné.

L'utilisation de cette approximation est cependant criticable pour les structures transversales. Une approximation différente, de nature plus physique, est actuellement en cours d'élaboration.

(URBINA, JACQUINOT, GOLDMAN, ABRAGAM.)

d) *Relaxation du ^{43}Ca en champ faible dans CaF_2*

L'étude du ferromagnétisme longitudinal à domaines à température de spin négative, aussi bien dans CaF_2 par résonance magnétique que dans LiH par diffraction de neutrons, a révélé au cours des années précédentes que les domaines ont des épaisseurs comparables à la distance moyenne entre impuretés paramagnétiques, ce qui suggère que ces impuretés jouent un rôle prédominant dans la nucléation et la distribution spatiale des domaines.

Une idée séduisante est que les impuretés se trouvent de façon prédominante dans les domaines où leur champ dipolaire moyen contribue à augmenter l'énergie du système nucléaire. S'il en est ainsi les spins de ^{43}Ca situés dans ce type de domaines, et donc plus rapprochés des impuretés, devraient en bas champ relaxer plus vite que ceux situés dans les domaines de type opposé. La discrimination est possible car dans l'état ferromagnétique les deux espèces de spins de ^{43}Ca ont des fréquences de résonance différentes.

Les expériences, encore préliminaires, n'ont pas encore fourni de réponse indiscutable, en raison en particulier du faible signal-sur-bruit de la raie de résonance du calcium.

Ces expériences ont révélé l'existence d'un autre phénomène : le ralentissement considérable de la relaxation du ^{43}Ca en bas champ lorsque les spins de fluor sont polarisés. Les fluors polarisés, et donc froids, sont en contact thermique avec le réservoir des interactions fluor-thulium et thulium-thulium. Le refroidissement de ce réservoir diminue la fréquence des transitions flip-flop entre spins de Tm^{2+} , responsables de la relaxation du calcium.

Une étude de la variation de la relaxation du ^{43}Ca avec la température des fluors permettra de préciser si le gel des orientations des spins électroniques est un phénomène coopératif analogue à celui invoqué pour les verres de spin.

(URBINA, JACQUINOT, ABRAGAM, GOLDMAN.)

e) *Etude du méthane solide à basse température*

Entre 0 et 20 K, le méthane solide se trouve dans une phase d'ordre orientationnel partiel. Les molécules ordonnées possèdent un niveau fondamental A (de spin total $I = 2$) et deux niveaux proches : un niveau T ($I = 1$) à environ 2 K et un niveau E ($I = 0$) à environ 3 K.

Dans le méthane pur, les transitions entre ces niveaux sont très lentes, car elles sont accompagnées d'une conversion de spin. Au cours des années précédentes, on a déterminé les distances entre les trois niveaux par une méthode originale de conversion résonnante : en présence de centres paramagnétiques (radicaux CH_3 produits par irradiation) la conversion entre deux niveaux est fortement accélérée dans un champ magnétique tel que la séparation entre ces niveaux soit égale à la séparation Zeeman des centres électroniques.

Au cours de cette année, un nouveau cryostat à dilution a été construit. Il permet de condenser le méthane directement dans la chambre de dilution. Un contact direct entre le méthane et la phase diluée ^3He - ^4He semble être une condition nécessaire au bon refroidissement du méthane et sera utilisé dans deux expériences sur du CH_4 irradié et fortement converti.

— La saturation hors résonance de la raie électronique du radical CH_3 devrait permettre de polariser les protons par effet solide, ouvrant ainsi le domaine des très basses températures aux spins du solide quantique qu'est le méthane.

— Une saturation de la raie électronique au champ de conversion résonnante devrait conduire à une meilleure compréhension du mécanisme de conversion.

Les études du temps de relaxation spin-réseau T_1 du méthane ont été poursuivies entre 0,3 K et 2 K. L'équilibre thermique, produit par conversion résonnante, est réalisé en quelques dizaines d'heures. On obtient de cette façon des compositions homogènes et connues des divers isomères de spins. En bloquant la conversion par déplacement du champ magnétique, on peut alors mesurer le T_1 en fonction de la température, à concentration constante des espèces E, T, A.

(GLÄTTLI, BOUCHET, ARRIBA.)

f) *Etude de l'hélium 3 solide*

On a entrepris une série d'expériences destinées à obtenir des informations sur les deux mécanismes de mouvement des atomes de ^3He solide dans la phase cubique centrée : mouvement de lacunes et échange. Les expériences consistent en mesures de temps de relaxation nucléaire en champ magnétique faible. Selon la température, la relaxation est déterminée par l'un ou l'autre type de mouvement : le mouvement des lacunes conduit pour la relaxation à une loi d'Arrhenius, tandis que l'échange est un mécanisme de relaxation indépendant de la température. Ces mesures ont été étendues à une gamme de volumes molaires V_m allant jusqu'à une valeur proche du volume molaire maximum correspondant au minimum de la courbe de fusion.

On a observé qu'à volume molaire constant, le temps T_2 est indépendant de la température dans la gamme d'existence du solide, ce qui permet de fixer une limite supérieure à la concentration des lacunes à la fusion. Ainsi, pour $V_m = 24,6 \text{ cm}^3$, on trouve $x < 5 \cdot 10^{-4}$, valeur proche de la concentration $x \sim 10^{-3}$ déterminée par diffraction de rayons X.

La variation de T_2 avec le volume molaire est déterminée par la variation des paramètres de l'Hamiltonien d'échange. Le paramètre expérimental $\partial(\log T_2)/\partial(\log V_m)$ varie de 15, pour $V_m \simeq 24,5 \text{ cm}^3$ à 20 pour $V_m \simeq 21 \text{ cm}^3$. Dans le modèle d'échanges à trois et quatre spins, qui fournit actuellement la meilleure description des propriétés magnétiques de ^3He solide à basse température, ce résultat semble impliquer une variation avec le volume molaire du rapport des deux couplages d'échange.

Des mesures de T_1 et T_2 dans le solide en équilibre avec le liquide, de part et d'autre du minimum de la courbe de fusion, actuellement en cours d'analyse, donnent également des valeurs cohérentes avec celles observées dans des échantillons entièrement solides et de même volume molaire.

On a également entrepris de déterminer avec précision le diagramme de fusion à bas champ en coordonnées P,T. Ce diagramme devrait permettre en principe de mesurer l'entropie des lacunes, et plus immédiatement de discriminer entre les diagrammes publiés par divers auteurs et présentant entre eux des écarts atteignant 10 mK aux alentours de 200 mK. Il n'a pas encore été possible de faire cette discrimination.

(BERNIER, GREENBERG.)

g) *Etude de l'azote solide*

L'azote solide, de même que d'autres solides quantiques tels que H_2 et D_2 comporte deux espèces moléculaires : les molécules dans l'état fondamental ont une symétrie sphérique ($J = 0$) et celle du premier état excité possède

un moment quadrupolaire électrique ($J = 1$). La conversion entre espèces étant lente, on peut étudier le solide à diverses concentrations de l'espèce $J = 1$.

A basse température, le couplage quadrupole-quadrupole entre molécules de $J = 1$ conduit à l'établissement d'une phase d'ordre orientationnel.

Les études ont porté principalement sur des solides formés de l'isotope ^{15}N . Les deux spins nucléaires $1/2$ d'une molécule se couplent en un spin total $I = 0$ pour $J = 0$, et $I = 1$ pour $J = 1$. En présence d'ordre orientationnel, le couplage dipolaire intramoléculaire a une valeur moyenne non nulle et conduit à une structure caractéristique de la raie de résonance de ^{15}N (compliquée par l'existence d'un déplacement chimique anisotrope). Le couplage dipolaire intermoléculaire est beaucoup plus faible que l'intramoléculaire et, compte tenu des orientations relatives entre molécules voisines, on peut en première approximation traiter les spins appartenant à des molécules voisines, comme des spins différents (unlike).

On a étudié l'amortissement des échos de spin dans la phase d'ordre orientationnel de $^{15}\text{N}_2$, dû au couplage dipolaire intermoléculaire. La variation de l'amplitude des échos avec le temps écoulé entre impulsions de radiofréquence, ainsi qu'avec leurs angles et leurs phases relatives a été trouvé en accord extrêmement satisfaisant avec les prévisions théoriques obtenues en négligeant les termes de flip-flop intermoléculaires. Cet accord démontre que le comportement des échos dans un état d'ordre orientationnel rigide est bien compris, et permet d'utiliser les échos de spin pour l'étude de la dynamique des orientations quadrupolaires des molécules.

Le temps de décroissance des échos étant beaucoup plus long que celui du signal de précession libre, ceux-ci donnent accès à des temps de corrélation des orientations moléculaires beaucoup plus longs que ceux extraits de la variation de forme de raie de résonance.

L'utilisation des échos a révélé un phénomène inattendu : l'existence d'un ordre orientationnel petit mais fini dans la phase β (dite « désordonnée ») au voisinage de la température de transition du premier ordre d'ordre orientationnel proprement dit.

La mesure du temps de relaxation T_2 dans la gamme de température $45 \leq T \leq 65$ K a démontré l'existence d'une diffusion moléculaire attribuée à la production thermique de lacunes à l'approche de la température de fusion. L'enthalpie expérimentale d'activation, 1 030 K est cohérente avec la loi des états correspondants pour H_2 , D_2 et N_2 . Ce résultat a été confirmé par des mesures de T_2 dans $^{14}\text{N}_2$ en présence d'argon. Dans le voisinage, de symétrie non cubique, des impuretés d'argon, les spins nucléaires de ^{14}N sont soumis à une interaction quadrupolaire provoquant un important élargissement de leur

raie de résonance. Le rétrécissement de cette raie par mouvement des lacunes a permis une nouvelle détermination de l'enthalpie d'activation de ces dernières.

(SULLIVAN, ESTÈVE.)

h) *Dynamique orientationnelle de H_2 solide dans la phase verre quadrupolaire*

A faible concentration de l'espèce ortho ($J = 1, I = 1$), H_2 solide subit à basse température une transition vers une phase baptisée « verre quadrupolaire » caractérisée par un gel orientationnel des moments quadrupolaires, avec une large distribution des paramètres d'ordre.

Afin d'éclaircir la nature de la transition entre phase pararotationnelle (molécules libres de tourner) et la phase verre quadrupolaire, on a procédé à des mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de la température. Pour un échantillon contenant 38 % d'espèce ortho, le temps de corrélation τ_c de réorientation moléculaire, déduit des mesures de T_1 , varie de 10^{-10} à 10^{-5} s. entre 600 mK et 300 mK. Cet allongement de τ_c se manifeste à 320 mK, par un élargissement de la raie de résonance nucléaire correspondant à une fréquence de réorientation de l'ordre de 10^6 Hz, comparable aux interactions dipolaires intramoléculaires.

L'allongement de τ_c lorsqu'on baisse la température est si brutale qu'on peut exclure tout mécanisme de gel non collectif.

On ne peut néanmoins trancher entre une transition de phase dans le sens thermodynamique et une transition purement dynamique comme celle invoquée dans les corps vitreux habituels.

L'une des questions posées par ces systèmes (et plus généralement par les verres de spin) est la durée pendant laquelle les orientations moléculaires individuelles sont gelées, et l'existence éventuelle de mouvements lents dans la phase verre quadrupolaire. Afin d'étendre la gamme de temps de corrélations accessible à partir des formes de raies de résonance, on a procédé à une étude des échos de spins stimulés par trois impulsions de radiofréquence. Les deux premières impulsions produisent une distribution inhomogène d'ordre dipolaire séculaire, que permet de mesurer la troisième impulsion par formation d'un écho stimulé, en fonction du temps écoulé entre les deux dernières impulsions. Tout réarrangement moléculaire pendant cet intervalle modifie l'Hamiltonien spin-spin et contribue à l'amortissement de l'écho. Cette contribution sera mesurable si elle est comparable à l'amortissement naturel. Ce dernier, observé à très basse température où il est légitime de présumer que tout est gelé, est de l'ordre de quelques msec. Il est attribué à la diffusion spectrale sous l'effet des termes de flip-flop intermoléculaires, sans que cette hypothèse soit fermement établie. Le résultat de cette étude

est que dans la phase verre quadrupolaire, le temps de corrélation de réorientation est supérieur à 15 msec, valeur à comparer à celle mesurée dans la phase pararotationnelle : $\tau_c \simeq 10^{-12}$ sec.

(SULLIVAN, ESTÈVE.)

i) *Echange quantique dans l'hydrogène solide*

L'hydrogène solide se comporte comme un solide quantique aussi bien quant à ses degrés de liberté translationnels qu'orientationnels. Comme dans ^3He solide, il existe un important mouvement de point zéro translationnel. Par analogie avec ^3He solide, on s'est attaché à évaluer théoriquement l'importance dans H_2 solide d'échanges quantiques éventuels à trois et quatre particules. La réponse est frappante : dans le parahydrogène en phase hexagonale, la fréquence d'échange de deux molécules est estimée de l'ordre de 10^{-4} Hz, et celle d'un échange cyclique de trois molécules de l'ordre de 10^3 Hz. L'hydrogène solide devrait donc permettre de tester le modèle de l'échange multiple.

Une forte présomption expérimentale de la validité de ce modèle a été obtenue en collaboration avec des physiciens américains (H. MEYER et J. GAINES) par l'analyse des raies de résonance et des temps de relaxation T_2 d'impuretés de HD dans le parahydrogène.

Les observations sont cohérentes avec l'existence d'un rétrécissement par effet tunnel à une fréquence de l'ordre de 10^3 Hz. Deux prédictions du modèle restent à confirmer : une forte variation de la fréquence tunnel avec la densité, et l'absence d'un effet important dans D_2 solide, à cause d'un effet de masse.

(SULLIVAN, DELBRIEU.)

j) *Ordre orientationnel bidimensionnel*

On a entrepris la construction d'un dispositif expérimental destiné à étudier l'ordre orientationnel de molécules telles que N_2 et CH_4 physisorbées sur un substrat solide.

Les expériences sont envisagées pour déterminer :

- la transition ferro orientationnelle prévue théoriquement pour des monocouches de méthane ;
- l'ordre orientationnel « en chevron » prévu théoriquement pour l'azote ;
- l'apparition éventuelle de phases verre orientationnel à deux dimensions.

Les molécules adsorbées sont couplées non seulement entre elles mais aussi

avec le substrat. L'un des intérêts de ces études est de modifier la contrainte à l'ordre orientationnel apportée par le réseau en changeant le substrat :

— réseau triangulaire du grafoil, où les quadripoles N_2 sont frustrés et les octupoles CH_4 non frustrés ;

— réseau carré de MgO , où la situation est inversée.

(SULLIVAN, LEIBLER.)

PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

M. GOLDMAN, *Use of neutron diffraction for the study of domains in nuclear magnetic ordering* (*J. Physique*, 41, 885, 1980).

B. BOUCHET et H. GLÄTTLI, *Spin-lattice Relaxation and Resonant Spin Conversion in CH_4* (Conf. I.S.M.A.R.-Ampere, Delft, 1980).

B. BOUCHET et H. GLÄTTLI, *Spin-lattice Relaxation Measurements and Spin Conversion in Methane below 1 K* (*J. Physique-Lettres*, 42, L 159, 1981).

B. BOUCHET et H. GLÄTTLI, *Mesure de la Relaxation Spin-Réseau et Conversion de Spin dans CH_4 en dessous de 1 K* (*Compte Rendu Acad. Sci.*, 299, 643, 1981).

M. BERNIER et A.S. GREENBERG, *Spin-lattice Relaxation in High Molar Volume bcc 3He* (Soumis à Int. Conf. Low Temps. Phys. LT 16, Los Angeles, 1981).

N.S. SULLIVAN et D. ESTÈVE, *Critical Slowing-down in Spin Glasses : Quadrupolar Glass Phase of Solid Hydrogen* (Soumis à Int. Conf. Low Temp. Phys. LT 16, Los Angeles, 1981).

N.S. SULLIVAN et D. ESTÈVE, *Ralentissement critique de la dynamique à la transition verre quadrupolaire de l'hydrogène solide* (Soumis au Congrès de la Société Française de Physique, Clermont-Ferrand, 1981).

D. ESTÈVE et N.S. SULLIVAN, *NMR Study of self-diffusion in solid N_2* (*Solid State Comm.*, à paraître).

J.M. DELRIEU et N.S. SULLIVAN, *Quantum Tunneling and Motional Narrowing of HD NMR line shapes in solid hcp H_2* (*Phys. Rev.*, B 23, 3197, 1981).