

Magnétisme nucléaire

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

LE MAGNÉTISME NUCLÉAIRE « RENFORCÉ »

Le cours de cette année (11 leçons) a été consacré à l'étude de ce que le Professeur B. Bleaney d'Oxford a appelé le « Magnétisme Nucléaire renforcé » (Enhanced Nuclear Magnetism). Ce phénomène se manifeste par l'existence au sein de certains cristaux de fréquences de résonance nucléaire beaucoup plus grandes que celles du noyau « nu », et fortement anisotropes. On sait que ce « renforcement » apparent du moment magnétique nucléaire résulte de la polarisation par ce moment des couches électroniques de l'ion paramagnétique auquel appartient le noyau considéré. La description de cette polarisation est grandement facilitée par quelques idées générales sur la symétrie et la structure des ions paramagnétiques.

1. PROPRIÉTÉS LIÉES AU RENVERSEMENT DES SENS DU TEMPS

On a rappelé tout d'abord quelques propriétés des ions paramagnétiques liées à la symétrie de leur Hamiltonien (en l'absence d'un champ magnétique appliqué) par rapport au renversement du sens du temps et par rapport à la symétrie de l'environnement spatial de l'ion.

On a montré qu'il y avait 2 types d'ions, les ions « impairs » c'est-à-dire possédant un nombre impair d'électrons (appelés dans la littérature ions de Kramers) dont la fonction d'onde change de signe sous l'application de l'opérateur θ^2 , carré de l'opérateur θ , renversement du sens du temps, et les ions pairs (ou non-Kramers) pour lesquels l'opérateur θ^2 se réduit à l'identité. On a également défini les opérateurs pairs et impairs par renversement du sens du temps. Un opérateur V est dit respectivement temps-pair ou temps-impair lorsque :

$$\theta V \theta^{-1} = \epsilon_v V^\dagger \quad (1)$$

où $\varepsilon_v = \pm 1$ et V^\dagger est l'hermitique conjugué de V . Une composante d'un spin ou moment cinétique, ou d'une impulsion est temps-impair, une coordonnée spatiale ou une composante d'un champ cristallin est temps-paire. Compte tenu de ces définitions on peut démontrer les résultats suivants :

a) Pour un ion Kramers, un état propre d'un Hamiltonien temps-pair est *toujours* au moins doublement dégénéré quelle que soit la symétrie spatiale de l'environnement. Un tel état doublement dégénéré est appelé un doublet de Kramers. Les deux sous-états de ce doublet sont dits conjugués de Kramers. Sa dégénérescence est levée par un champ magnétique.

Un état propre d'un ion non-Kramers sera dégénéré ou non, suivant la symétrie de son environnement spatial. Il peut toujours être non-dégénéré si la symétrie de l'environnement est suffisamment basse.

b) Dans un état propre non-dégénéré d'un ion non-Kramers la valeur moyenne d'un opérateur temps-impair, comme par exemple un moment magnétique est toujours nulle.

c) L'élément de matrice d'un opérateur temps-pair entre deux sous-états conjugués de Kramers est toujours nul. Sa valeur moyenne est la même dans ces deux sous-états.

Les conséquences de ces théorèmes sont bien connues.

En présence d'un champ magnétique une résonance électronique est toujours observable dans un ion de Kramers (a). Les déformations du réseau cristallin, décrites par des opérateurs temps-pairs affectent de la même façon les énergies des 2 sous-états d'un doublet de Kramers et ne changent donc pas la fréquence de résonance, donnant naissance à des raies étroites de résonance électronique (c). Aux basses températures la relaxation électronique entre ces 2 sous-états ne peut se produire que par combinaison au second ordre d'un opérateur de phonon et d'un opérateur Zeeman électronique. Il en résulte une vitesse de relaxation réduite pour un processus direct proportionnelle à ω^5 (au lieu de ω^3 pour les ions non-Kramers), où ω est la fréquence de résonance (c).

Un ion non-Kramers où l'état fondamental est non dégénéré présente ce que l'on appelle un magnétisme de Van-Vleck, indépendant de la température (sauf aux températures élevées). Sa susceptibilité magnétique, qui pour un ion de Kramers est d'ordre $(\mu_B^2/k_B T)$, est de l'ordre de μ_B^2/Δ où Δ est la distance du fondamental au premier état excité, et μ_B un magneton de Bohr.

2. PROPRIÉTÉS LIÉES A LA SYMÉTRIE SPATIALE

Dans le groupe des terres rares où le couplage spin-orbite est beaucoup plus fort que le champ cristallin, la grandeur J du moment cinétique total est un bon nombre quantique, hypothèse (appelée pour abrégier hypothèse J) qui à quelques exceptions près a été adoptée dans le cours. Dans cette approximation le couplage hyperfin entre les couches électroniques et le spin nucléaire I peut être représenté par l'opérateur $\mathbf{AI} \cdot \mathbf{J}$ et l'énergie électronique Zeeman par l'opérateur $Z_e = g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$. Le champ cristallin lève partiellement ou totalement (pour les non-Kramers seulement) la dégénérescence d'ordre $(2J + 1)$ du multiplet J . Si l'état fondamental $|0\rangle$ est non dégénéré (ion non-Kramers), les valeurs moyennes $\langle 0 | Z_e | 0 \rangle$ et $\langle 0 | \mathbf{AI} \cdot \mathbf{J} | 0 \rangle$ s'annulent et à l'ordre le plus bas ne reste que l'énergie Zeeman nucléaire $Z_n = -\gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$. C'est cette énergie Zeeman nucléaire qui est modifiée au second ordre par la combinaison bilinéaire de Z_e et de $\mathbf{AI} \cdot \mathbf{J}$ donnant naissance à un terme bilinéaire en I et J qui représente le magnétisme nucléaire renforcé.

Pour le calcul de ce magnétisme renforcé la connaissance des niveaux d'énergie E_n et des fonctions d'onde des différents sous-états $|n\rangle$ est nécessaire. Elle est grandement facilitée par l'utilisation de la théorie des groupes. Seuls les ions non-Kramers présentent un magnétisme nucléaire renforcé à proprement parler. Les ions correspondants du groupe des terres rares appartenant à des isotopes stables sont, dans l'état trivalent habituel :

- Praséodyme Pr : $J = 4, I = 5/2$
- Europium Eu : $J = 0, I = 3/2, 5/2$
- Terbium Tb : $J = 6, I = 3/2$
- Holmium Ho : $J = 8, I = 7/2$
- Thulium Tm : $J = 6, I = 1/2$

Dans le cas de la symétrie cubique la décomposition du multiplet J en les représentations unidimensionnelles (Γ_1, Γ_2), bidimensionnelles (Γ_3), tridimensionnelles (Γ_4, Γ_5) est la suivante :

- $J = 0 : \Gamma_1 ; J = 4 : \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
- $J = 6 : \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
- $J = 8 : \Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$

Une distortion tétragonale décomposera le doublet Γ_3 en deux singulets et les triplets Γ_4 et Γ_5 en un doublet et un singulet chacun. Les énergies des différents niveaux peuvent être déterminées expérimentalement par absorption optique, spectroscopie Raman, diffusion inélastique de neutrons, étude de la susceptibilité en fonction de la température. Les fonctions d'onde peuvent être calculées à partir de ces niveaux d'énergie compte tenu du

nombre restreint d'harmoniques sphériques, limité par la symétrie, dans le développement du champ cristallin.

3. LE TENSEUR DE VAN VLECK ET LE TENSEUR GYROMAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

La combinaison au second-ordre de l'énergie électronique $Z_e = g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$ et de l'énergie hyperfine $\mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}$ conduit à une expression bilinéaire en \mathbf{I} et \mathbf{H} qui est le « renforcement » Z'_I de l'énergie Zeeman nucléaire.

$$Z'_I = - \hbar \gamma_I \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{H} \text{ où le tenseur } \mathbf{K} \text{ est} \quad (1)$$

$$K_{\alpha\beta} = \frac{A_J g_J \mu_B}{\hbar \gamma_I} \sum_n \frac{\langle 0 | J_\alpha | n \rangle \langle n | J_\beta | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \text{C.C} \quad (2)$$

De même le moment magnétique de Van Vleck est donné par :

$$\mathbf{M} = g_J^2 \mu_B^2 \mathfrak{F} \cdot \mathbf{H} \quad (3)$$

avec :

$$\mathfrak{F}_{\alpha\beta} = \sum_n \frac{\langle 0 | J_\alpha | n \rangle \langle n | J_\beta | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \text{C.C} \quad (4)$$

L'énergie nucléaire Zeeman totale s'obtient en ajoutant à (1) la vraie énergie Zeeman nucléaire $Z_I = - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}$ donnant une énergie nucléaire totale

$$\tilde{Z}_I = Z_I + Z'_I = - \hbar \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\Upsilon} \cdot \mathbf{H} = - \hbar \gamma_I \mathbf{I} \cdot (1 + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{H} \quad (5)$$

Les expressions (1) à (5) appellent deux commentaires relatifs respectivement à leur validité mathématique et à leur interprétation physique.

Les deux tenseurs \mathfrak{F} et \mathbf{K} ne sont strictement proportionnels que dans le cadre de l'hypothèse J. Si cette hypothèse n'est pas valable, l'énergie électronique Zeeman peut s'écrire :

$$Z_e = \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{J}') \quad (6)$$

où le vecteur $g_J \mathbf{J}'$ défini par (6) n'a pas d'éléments de matrice entre l'état fondamental $|0\rangle$ et les autres états $|n\rangle$ de la multiplicité J. De même l'énergie hyperfine peut s'écrire :

$$\mathfrak{H}_{\text{ngs}} = 2\gamma_I \hbar \mu_B \langle r^{-3} \rangle \mathbf{N} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{A} \mathbf{I} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{J}'') \quad (7)$$

équation qui constitue une définition de $AJ'' \neq AJ'$. Comme J' , J'' n'a pas d'éléments de matrice entre $|0\rangle$ et les états $|n\rangle$. Le vecteur \mathbf{N} est une notation bien connue pour le vecteur de champ hyperfin :

$$\mathbf{N} = \sum_i \{ I_i - s_i + 3 (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{s}_i) \mathbf{n}_i \} \quad (8)$$

Au-delà des limites de l'approximation J il convient d'ajouter à \mathcal{E} et \mathcal{H} les tenseurs \mathcal{E}' et \mathcal{H}'' définis par :

$$\begin{aligned} g_J^2 \mathcal{E}'_{\alpha\beta} &= \sum_{n'} \frac{\langle 0 | g_J J'_\alpha | n' \rangle \langle n' | g_J J'_\beta | 0 \rangle}{E_{n'} - E_0} + C.C \\ \mathcal{H}''_{\alpha\beta} &= \frac{\mu_B}{\gamma_I \hbar} \sum_{n'} \frac{\langle 0 | A J''_\alpha | n' \rangle \langle n' | g_J J'_\beta | 0 \rangle}{E_{n'} - E_0} + C.C \end{aligned} \quad (9)$$

où $|n'\rangle$ et $E_{n'}$ sont des états et des niveaux excités en dehors de la multiplicité J.

L'approximation J s'effondre naturellement lorsque l'état fondamental correspond à $J = 0$ comme par exemple dans le cas de Eu^{3+} . On devra alors utiliser les formules (6), (7), (8) et (9).

La seconde remarque est relative à l'interprétation physique d'un terme tel que $-\hbar \gamma_I \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{H}$. Bien qu'il présente toutes les apparences de l'énergie Zeeman d'un aimant nucléaire il s'agit en réalité du couplage du champ magnétique \mathbf{H} avec un moment magnétique *électronique* $\mathbf{M}_I = \hbar \gamma_I \mathbf{K} \cdot \mathbf{I}$. Ce moment résulte de la polarisation magnétique des couches électroniques par le moment nucléaire $\hbar \gamma_I \mathbf{I}$ et correspond à une aimantation distribuée $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ dont \mathbf{M}_I est l'intégrale.

4. ÉQUATIONS DE BLOCH ET PASSAGE ADIABATIQUE

On trouve dans la littérature une description très complète par les équations de Bloch des mouvements de grande amplitude d'une aimantation nucléaire isotrope ; on y trouve également dans le cas d'aimants anisotropes une description des mouvements de très faible amplitude c'est-à-dire le calcul des probabilités de transition. Une synthèse des deux c'est-à-dire une description des mouvements de grande amplitude de moments anisotropes en l'absence d'interactions mais en présence de champs de radiofréquence, d'amplitude appréciable a été donnée dans le cours. On s'est limité au cas d'une symétrie axiale, c'est-à-dire à un tenseur $\boldsymbol{\gamma}$ avec une composante longitudinale $\gamma_{//}$ et une composante transversale γ_{\perp} . On a également supposé

que le champ radiofréquence $2H_1 \cos \omega t$ était appliqué perpendiculairement à la fois à l'axe c du cristal et au champ directeur \mathbf{H}_0 faisant avec l'axe c un angle α . Dans ces conditions on obtient les résultats suivants. Le spin nucléaire est quantifié le long d'un axe \hat{Z} situé dans le plan (\mathbf{H}_0, c) et faisant avec c un angle ψ donné par

$$\tan \varphi = (\gamma_{\perp} / \gamma_{\parallel}) \tan \alpha \quad (10)$$

La fréquence de Larmor ω_0 est donnée par

$$\omega_0^2 = H_0^2 (\gamma_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + \gamma_{\perp}^2 \sin^2 \alpha) \quad (11)$$

Dans le référentiel tournant autour de Z avec une vitesse $\omega \approx \omega_0$, l'Hamiltonien du système est

$$\mathcal{H} / \hbar = (\omega_0 - \omega) I_z + \omega_1 I_x \quad \text{où} \quad \omega_1 = -\gamma_{\perp} H_1 \quad (12)$$

Le mouvement du vecteur \mathbf{I} est extrêmement simple au cours de la précession libre ou d'un passage rapide où $(\omega_0 - \omega)$ est modifié adiabatement. Le mouvement du vecteur aimantation $\hbar \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{I}$ s'en déduit immédiatement. Il a un caractère elliptique dû à l'anisotropie du tenseur $\boldsymbol{\gamma}$.

5. LES INTERACTIONS ET L'HAMILTONIEN TRONQUÉ

Dans le cas où l'on peut négliger le recouvrement des fonctions d'onde de 2 ions voisins, l'interaction entre 2 aimants nucléaires « renforcés » $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ séparés par le vecteur \mathbf{R} est donnée par :

$$\mathcal{H}_{12} = R^{-3} \{ \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3 \left(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \frac{\mathbf{R}}{R} \right) \left(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \frac{\mathbf{R}}{R} \right) \} \quad (13)$$

Remplaçant $\boldsymbol{\mu}_1$ et $\boldsymbol{\mu}_2$ par $\boldsymbol{\gamma} \hbar \mathbf{I}_1$ et $\boldsymbol{\gamma} \hbar \mathbf{I}_2$ on trouve une interaction de la forme :

$$\mathcal{H}_{12} = \gamma_1^2 \hbar^2 \mathbf{I}_1 \cdot (1 + \mathbf{K}) \cdot \mathcal{D}_{12} (1 + \mathbf{K}) \mathbf{I}_2 \quad (14)$$

où \mathbf{K} est donné par éq. (2) et

$$\mathcal{D}_{12}^{\alpha\beta} = R^{-3} \left\{ \delta^{\alpha\beta} - \frac{3R^{\alpha}R^{\beta}}{R^2} \right\} \quad (15)$$

Il est important de savoir tronquer l'interaction (14) de façon à n'en retenir que la partie séculaire \mathcal{H}'_{12} qui commute avec $(I_z^1 + I_z^2)$. Le calcul a été fait dans le cours. On donne ici le résultat dans 2 cas particuliers

a) \mathbf{H}_0 le long de l'axe C

θ et φ étant les angles polaires du vecteur \mathbf{R} , on trouve :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{12}/\hbar^2 &= \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{2} \{2\gamma_{//}^2 \mathbf{I}_Z^1 \mathbf{I}_Z^2 - \gamma_{\perp}^2 (\mathbf{I}_X^1 \mathbf{I}_X^2 + \mathbf{I}_Y^1 \mathbf{I}_Y^2)\} \\ &= \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{2} \{(2\gamma_{//}^2 + \gamma_{\perp}^2) \mathbf{I}_Z^1 \mathbf{I}_Z^2 - \gamma_{\perp}^2 \mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{I}^2\} \end{aligned} \quad (16)$$

b) \mathbf{H}_0 perpendiculaire à l'axe C

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{12}/\hbar^2 &= \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{2} \left\{ \frac{5\gamma_{//}^2 + \gamma_{\perp}^2}{2} \mathbf{I}_Z^1 \mathbf{I}_Z^2 - \frac{\gamma_{//}^2 + \gamma_{\perp}^2}{2} \mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{I}^2 \right\} \\ &+ \frac{3}{4} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \{ \mathbf{I}_Z^1 \mathbf{I}_Z^2 - \mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{I}^2 \} (\gamma_{\perp}^2 - \gamma_{//}^2) \end{aligned} \quad (17)$$

Lorsque $\gamma_{\perp}^2 \gg \gamma_{//}^2$ on remarquera que le second moment de la raie de résonance auquel le terme $\mathbf{I}^1 \cdot \mathbf{I}^2$ dans \mathcal{H}'_{12} n'apporte pas de contribution est proportionnel à γ_{\perp}^4 , que le champ soit parallèle ou perpendiculaire à C . On trouve :

$$\frac{M_{2\perp}}{M_{2//}} \sim \frac{\sum_i [5(1 - 3 \cos^2 \theta_i) + 3 \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i]^2}{4 \sum_i (1 - 3 \cos^2 \theta_i)^2} \quad (18)$$

Dans le cas où il existe un recouvrement des fonctions d'onde des 2 ions paramagnétiques 1 et 2 ayant pour conséquence une interaction électronique du type $\mathbf{J}_1 \cdot \mathcal{H}_{12} \cdot \mathbf{J}_2$ il en résulte entre les spins nucléaires une interaction supplémentaire

$$\left(\frac{\gamma_I \hbar}{g_{J1} \mu_B} \right)^2 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathcal{H}_{12} \cdot \mathbf{K}_2 \mathbf{I}_2 = \mathbf{I}_1 \cdot \mathcal{H} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (19)$$

6. MAGNÉTISME NUCLÉAIRE RENFORCÉ ET NEUTRONS

La séparation entre le vrai moment magnétique nucléaire $\gamma_I \hbar \mathbf{I}$ et le moment $\mathbf{M}_I = \gamma_I \hbar \mathbf{K} \cdot \mathbf{I}$, dû en réalité à une distribution d'aimantation électronique, peut se faire par diffusion de neutrons. L'amplitude de diffusion d'un neutron lent par une distribution d'aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ est donnée par la formule bien connue :

$$a(\mathbf{K}) = -\frac{2M_N}{\hbar^2} \int (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{M}_\perp(\mathbf{r})) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\tau \quad (20)$$

Dans (20) M_N et $\boldsymbol{\mu}_N$ sont la masse et le moment magnétique du neutron, \mathbf{K} son transfert d'impulsion au cours de la diffusion et $\mathbf{M}_\perp(\mathbf{r})$, la composante de $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ normale à \mathbf{K} . L'équation (20) donne la transformée de Fourier de $\mathbf{M}_\perp(\mathbf{r})$ où l'on peut, en théorie du moins, séparer la partie due au vrai moment nucléaire :

$$a_o(\mathbf{K}) = -\frac{2M_N}{\hbar} \gamma_I (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{I}_\perp) \quad (21)$$

où \mathbf{I}_\perp est la composante du spin nucléaire perpendiculaire à \mathbf{K} .

Dans l'aimantation *électronique* $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ qui diffuse le neutron on doit distinguer l'aimantation d'origine nucléaire, $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ résultant de la polarisation des couches électroniques par le moment nucléaire $\gamma \hbar \mathbf{I}$ et l'aimantation de Van-Vleck $\mathbf{M}_H(\mathbf{r})$ résultant de leur polarisation par le champ appliqué \mathbf{H} . On trouve :

$$\mathbf{M}_I(\mathbf{r}) = \hbar \gamma_I \mathbf{I} \cdot \mathbf{K}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

$$\mathbf{M}_H(\mathbf{r}) = g_J^2 \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mathcal{C}}(\mathbf{r})$$

avec

$$\mathbf{K}(\mathbf{r}) d\tau = \mathbf{K}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{C}}(\mathbf{r}) d\tau = \boldsymbol{\mathcal{C}}$$

et où $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ et $\mathbf{M}_H(\mathbf{r})$ sont donnés par

(23a)

$$\mathbf{M}_H^\alpha(\mathbf{r}) = -g_J \sum_{n, i, \beta} \frac{\langle 0 | M_i^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i | n \rangle \langle n | J_\beta | 0 \rangle}{E_n - E_0} \mathbf{H}_\beta + C.C$$

(23b)

$$\mathbf{M}_I^\alpha(\mathbf{r}) = -A_J \sum_{n, i, \beta} \frac{\langle 0 | M_i^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i | n \rangle \langle n | J_\beta | 0 \rangle}{E_n - E_0} \mathbf{I}_\beta + C.C$$

$M_i^\alpha = -g_J \mu_B (f_i + 2s_i)$ est la composante α de l'opérateur moment magnétique de l'électron.

A ces trois diffusions *magnétiques* du moment magnétique du neutron par :

- a) le moment magnétique ponctuel du noyau $\gamma_I \hbar \mathbf{I}$;
- b) l'aimantation électronique d'origine nucléaire $\mathbf{M}_I(\mathbf{r})$ (eq. 23b) qu'il est logique d'appeler aimantation pseudo-nucléaire ;
- c) l'aimantation de Van-Vleck $\mathbf{M}_H(\mathbf{r})$ (eq. 23a), il convient d'ajouter la diffusion dépendant du spin du neutron mais résultant de *forces* nucléaires,

dont l'amplitude est $a_N = b (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_N)$. Il est commode (voir cours 1979-1980) de transcrire cette amplitude comme une amplitude pseudo-magnétique.

$$a_N = b (\mathbf{I} \cdot \mathbf{s}_N) \equiv - \frac{2M_N}{\hbar^2} (\boldsymbol{\mu}_N \cdot \boldsymbol{\mu}_I^*) \quad (24)$$

où le moment pseudo-magnétique $\boldsymbol{\mu}_I^*$ défini par (24) est donné par :

$$(\boldsymbol{\mu}_I^* / \mu_B) = \frac{1}{1,91} \frac{b\mathbf{I}}{r_0}, \quad (25)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron et 1,91 la valeur absolue du moment magnétique du neutron en magnétons de Bohr nucléaires.

On a discuté dans le cours un certain nombre d'expériences hypothétiques permettant de séparer ces différentes contributions à la diffusion des neutrons lents.

7. LA RELAXATION SPIN-RÉSEAU DU MAGNÉTISME NUCLÉAIRE RENFORCÉ

On sait que dans les isolants solides à très basse température la relaxation nucléaire est presque exclusivement due aux impuretés paramagnétiques présentes dans l'échantillon. On peut se demander si pour les noyaux à magnétisme renforcé, il n'existe pas de mécanisme nucléaire intrinsèque.

A priori un processus faisant intervenir d'une part un opérateur V_1 pour l'émission ou l'absorption d'un phonon et d'autre part l'opérateur de structure hyperfine $-\mathbf{AI} \cdot \mathbf{J}$ semble conduire au second ordre à une amplitude de relaxation nucléaire d'ordre (AV_1/Δ) où Δ est la séparation entre l'état fondamental $|0\rangle$ et un état excité $|n\rangle$. On peut se convaincre cependant que cette amplitude est identiquement nulle. On montre qu'elle peut se mettre sous la forme $\langle 0 | \mathbf{CJ} + (\mathbf{C} \cdot \mathbf{J})^+ | 0 \rangle$ où \mathbf{C} est un opérateur temps-pair, et le résultat est nul si $|0\rangle$ est non dégénéré, comme on l'a vu dans 1). Pour lever cette interdiction il faut aller à un ordre supérieur qui réduit l'amplitude de relaxation par un facteur $Ze/\Delta \sim g_J \mu_B \mathbf{H}/\Delta$. Le résultat net est que le taux de relaxation $(1/T_1)$ d'un moment nucléaire renforcé est donné par une formule similaire à celle de la relaxation électronique d'un ion Kramers

à savoir $\frac{1}{T_1} = B\omega^5 \coth \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)$. La constante B est du même ordre dans

les 2 cas, mais la réduction de ω par plusieurs ordres de grandeur entre la résonance électronique et la résonance nucléaire renforcée, fait que dans ce dernier cas ce processus est inobservable.

La proportionalité de l'amplitude de relaxation de ce mécanisme au champ appliqué peut du reste se voir par un raisonnement très simple. L'Hamiltonien Zeeman $-\hbar\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{\gamma}\cdot\mathbf{H}$ dépend par l'intermédiaire du tenseur $\boldsymbol{\gamma} = \gamma_{\mathbf{I}}(1 + \mathbf{K})$ des positions des atomes dans le cristal. Toute fluctuation thermique de ces positions, se traduit par une variation $\delta\mathbf{K}$ du tenseur \mathbf{K} qui apparaît au spin \mathbf{I} comme un champ fluctuant $\delta\mathbf{H}(t) = \delta\mathbf{K}\cdot\mathbf{H}$. Ce mécanisme de relaxation est similaire à la relaxation nucléaire ordinaire par modulation du déplacement chimique ce qui n'a rien de surprenant, le tenseur \mathbf{K} n'étant pas autre chose qu'un tenseur de déplacement chimique $-\sigma$, monstrueusement grand à cause de l'importance des champs hyperfins et de la proximité de niveaux excités dans le groupe des terres rares.

8. APPLICATION A DIFFÉRENTS CRISTAUX

a) Un des cristaux dont l'étude paraît la plus prometteuse est le phosphate de thulium TmPO_4 où les 2 noyaux ^{169}Tm et ^{31}P ont un spin 1/2. Le cours a servi d'impulsion pour l'étude de ce cristal au laboratoire. La résonance nucléaire du thulium présente une anisotropie considérable (fréquence de résonance ν_{\parallel} de 11 Mhz et $\nu_{\perp} \simeq 280$ Mhz dans un champ de 1 Tesla). Il en résulte en particulier que les interactions entre spins voisins sont presque complètement transversales et que si un ordre dipolaire dans le référentiel tournant pouvait être produit dans ce cristal il pourrait être du type hélicoïdal tournant comme celui observé récemment dans CaF_2 . Des mesures de temps de relaxation sont en cours et des mesures de polarisation dynamique en projet. Enfin une mesure de μ^* (^{169}Tm) est en projet auprès du réacteur Orphée.

b) Le vanadate d'holmium HoVO_4 présente une structure et des caractéristiques similaires à celles de TmPO_4 . Les principales différences sont pour ^{165}Ho un spin 7/2 et donc un moment quadropolaire et un γ_{\perp} encore plus grand que celui de ^{169}Tm ($\nu_{\perp} = 1\,526$ Mhz dans un Tesla). La grandeur de ce magnétisme renforcé est telle qu'un état ordonné se produit dans le domaine de quelques millikelvins. Il a effectivement été observé, quoique de façon assez indirecte et un petit peu incertaine par l'anisotropie du rayonnement γ émis par l'isotope radioactif, ^{166}Ho introduit comme impureté dans le cristal.

c) Les elpasolites, cristaux dont la formule est $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ ou $\text{Cs}_2\text{NaHoCl}_6$ ont également été étudiés dans le cours. L'environnement de l'ion Ho^{3+} , la

symétrie cubique et le niveau fondamental est Γ_3 doublement dégénéré. Ce niveau comme il est bien connu ne possède pas de magnétisme électronique. Les 2 sous-niveaux peuvent cependant être séparés par un effet Zeeman quadratique et une résonance électronique entre eux a été observée. Cette résonance est très large à cause des transitions flip-flop très rapides induites entre ces niveaux par les interactions, probablement quadrupolaires, entre ions de Ho^{3+} .

Ces interactions entre quadrupoles d'un type très particulier, car elles sont tronquées et peuvent être représentées mathématiquement comme des interactions de spins fictifs 1/2 pourraient à température suffisamment basse conduire à un ordre quadrupolaire électronique à longue portée. Dans le cas d'un cristal dilué, la perspective d'apparition d'un verre de spin quadrupolaire de type très particulier a été évoquée.

Une résonance nucléaire renforcée a été observée dans les cristaux. La fréquence de résonance nucléaire est la moyenne pondérée des fréquences calculées pour chacune des 2 fonctions d'onde du doublet électronique. Une fréquence nucléaire moyenne est observée grâce au rétrécissement par le mouvement dû aux flip-flop quadrupolaires électroniques évoqués plus haut.

9. L'EFFET JAHN-TELLER

Cet effet a déjà fait l'objet d'un cours (1968-1969). On y est revenu à l'occasion de 2 belles séries d'expériences illustrant des aspects nouveaux de ce phénomène.

L'effet Jahn-Teller est avant tout une manifestation de l'insuffisance de l'approximation de Born-Oppenheimer qui représente la fonction d'onde d'une molécule ou d'un complexe ion plus environnement comme un seul produit d'une fonction électronique par une fonction nucléaire. Cette approximation étant essentiellement basée, sur le fait que les séparations des niveaux d'énergie électroniques sont beaucoup plus grandes que celles des niveaux nucléaires, on conçoit que cet effet se produise lorsque dans le cadre de l'approximation $B=0$ la symétrie impose une dégénérescence électronique. Afin d'y voir plus clair il convient de distinguer soigneusement l'effet Jahn-Teller localisé et l'effet Jahn-Teller coopératif.

a) L'effet Jahn-Teller localisé

Il n'est pas correct de dire dans ce cas comme on le fait souvent que l'effet Jahn-Teller lève la dégénérescence électronique d'une molécule, en abaissant sa symétrie. En effet le terme de couplage entre coordonnées

nucléaires et électronique (dit couplage Jahn-Teller) responsable de la faillite de l'approximation $B = 0$ est un Hamiltonien perturbateur qui possède la même symétrie que l'Hamiltonien principal et ne saurait lever la dégénérescence du système. Il change par contre la nature de ses fonctions d'onde en remplaçant la fonction d'onde produit de $B = 0$, par une fonction d'onde dite « vibronique », somme de tels produits. Une conséquence directe de cette modification de la fonction d'onde est la réduction de la valeur moyenne d'un opérateur électronique calculée sur une fonction d'onde vibronique par rapport à une fonction d'onde $B = 0$. Le facteur de réduction correspondant q a été introduit pour la première fois par Frank Ham. On a analysé en détail une expérience Mössbauer de Garcin, Imbert et al. sur le sulfure de fer. Dans cette expérience deux triplets excités de l'ion Fe^{2+} dans un environnement cubique, Γ_4 et Γ_5 présentent des facteurs de Ham très différents, pour la valeur moyenne de l'interaction quadrupolaire dans l'état excité $I = 3/2$ de ^{57}Fe . Ceci permet de bien séparer leur population et leur relaxation dans les spectres Mössbauer. On a introduit dans le cours le formalisme opératoire, fortement appuyé sur la théorie des groupes, qui a permis cette analyse.

b) *L'effet Jahn-Teller coopératif*

L'argument de symétrie qui interdit à un Hamiltonien perturbateur de briser une certaine symétrie de l'état du système n'est pas valable pour un système à un grand nombre de degrés de liberté. Dans le cas d'un cristal concentré contenant des ions paramagnétiques dont chacun possède un état électronique dégénéré, le couplage entre mouvements des noyaux et des électrons peut pour chaque ion être décrit comme un couplage entre un spin fictif représentant la dégénérescence électronique et un paramètre de déformation cristalline. Ces paramètres de déformation peuvent être développés en une somme de phonons non localisés qui peuvent être éliminés par une transformation canonique. Ceci laisse à leur place un couplage entre les spins électroniques fictifs. Ce couplage, comme il est bien connu en théorie du magnétisme peut au-dessous d'une température critique aboutir à une brisure de symétrie c'est-à-dire à un abaissement de la symétrie cristalline. Ce phénomène a été observé dans le vanadate de thulium $TmVO_4$.

Au-dessus de la température critique T_c la symétrie est tétragonale et le fondamental de chaque ion doublement dégénéré. Au-dessous de T_c la dégénérescence est levée et la symétrie devient orthorhombique ce qui a pu être détecté par absorption optique, dichroïsme circulaire, et résonance nucléaire de ^{169}Tm .

A. A.

SÉMINAIRES

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

D. ESTEVE (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *Un nouvel exemple de verre orientationnel : l'alliage azote-argon.*

H. ARRIBART (Ecole Polytechnique), *RMN de l'alumine β à l'ammonium : structure des défauts et effets de basse dimensionnalité.*

M. DEVORET (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *Quelques scénarios possibles pour le gel des verres de quadrupoles.*

C. URBINA (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *Etude expérimentale de l'ordre magnétique nucléaire hélicoïdal transverse tournant.*

M. GOLDMAN (Collège de France), *Description théorique de l'ordre magnétique nucléaire hélicoïdal tournant. I) Modèle physique pour l'évaluation des corrélations de spin. II) Ondes de spin, RPA et fonctions de Green.*

D. PAGET (Ecole Polytechnique), *Détection optique de la résonance nucléaire dans GaAs pompé optiquement.*

PUBLICATIONS

Nuclear Magnetism : Order and Disorder (avec M. GOLDMAN, 645 p., Oxford University Press, 1982).

De l'usage du français dans la Communication Scientifique (Bulletin de la Société Française de Physique).

MISSIONS ET CONFÉRENCES

Recherches au Clarendon Laboratory, Oxford, septembre à décembre 1981.

Conférence à l'Université de Nottingham, septembre 1981.

Conférence à l'Université de Heidelberg, mai 1982.

Congrès de l'Institut Aspen à Berlin, « La Science dans un monde en crise », mai 1982.

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 seize chercheurs, dont quatre boursiers de thèse, un ingénieur chimiste et sept techniciens.

Les activités du laboratoire au cours de l'année 1981-1982 sont résumées ci-dessous.

a) *Elaboration d'un nouveau système d'acquisition de données*

Un nombre croissant d'expérience nécessite un système de pilotage d'expériences et d'acquisition en ligne de données. Les systèmes utilisés jusque-là consistaient en un analyseur multicanaux couplé à un ordinateur électronique. Un tel système est coûteux et dans les conditions habituelles le transfert de données du multicanaux à la mémoire du ordinateur est relativement lent.

Ce système a été complètement renouvelé : à partir d'un micro-ordinateur Commodore et de ses périphériques (unité de disquettes, imprimante, table traçante) on a réalisé un analyseur multicanaux pour l'enregistrement des signaux de résonance. Les avantages de ce système par rapport aux précédents sont : plus faible prix, plus grande vitesse de stockage des données (permettant de travailler en temps réel), facilité de pilotage des expériences (fréquence du synthétiseur, niveau de radiofréquence) et fonctions programmables. Outre son adaptation à un nombre croissant de postes expérimentaux du Laboratoire, ce système a fait l'objet d'une commercialisation au cours de l'année 1982.

(ROINEL.)

b) *Etude de l'hydrure de lithium*

Un problème fondamental pour la polarisation dynamique de LiH en vue de l'étude de son ordre magnétique dipolaire, est la production de centres paramagnétiques convenables par irradiation aux électrons à basse température. La valeur exacte de la température au cours de l'irradiation est extrêmement critique. La construction d'un système nouveau de contrôle de la température des échantillons, entreprise l'an dernier, a été achevée. Le principe retenu est celui d'un refroidissement par contact avec une semelle massive d'aluminium, elle-même refroidie par contact thermique avec de l'azote liquide par l'intermédiaire d'argon gazeux.

Plusieurs irradiations utilisant ce dispositif ont été effectuées en faisant varier les paramètres : température, intensité du faisceau d'électrons, dose totale. On a pu ainsi déterminer que la température optimale des échantillons était de l'ordre de 170 K. La polarisation obtenue avec les échantillons irradiés est bien reproductible, mais encore insuffisante sans que l'on sache si cela est dû au vieillissement des échantillons ou aux conditions d'irradiation.

D'autre part, on a procédé aux adaptations nécessaires de l'appareillage d'étude de l'ordre magnétique nucléaire par diffraction de neutrons, en vue de son installation auprès du réacteur Orphée, entré en service en mai 1982. Les premières expériences auprès d'Orphée seront effectuées avec un échantillon utilisé pendant la campagne précédente auprès du réacteur EL3. (ROINEL, BOUFFARD, ROUBEAU.)

c) Etude de l'hélimagnétisme nucléaire transverse dans CaF_2

L'existence d'une structure hélimagnétique nucléaire transverse tournante a été mise en évidence l'an dernier dans CaF_2 , par l'observation d'une relaxation croisée résonnante des spins de ^{43}Ca et de ^{19}F . Les champs dans lesquels les fréquences de résonance de ces deux espèces de spins sont égales sont, pour ^{43}Ca , un champ effectif dans le référentiel tournant en présence d'une irradiation rf et pour ^{19}F le champ de Weiss transversal résultant de l'existence de l'ordre transversal.

Cet état ordonné est produit par désaimantation adiabatique en champ élevé à température de spin positive lorsque l'orientation du champ extérieur est dans le voisinage d'un axe cristallin A_3 .

Si, au-delà de l'approximation du champ de Weiss, on décrit le système ordonné par une collection d'excitations élémentaires (ondes de spin, rénormalisées, ou non), ou interprète la polarisation de ^{43}Ca par contact avec le réservoir dipolaires de ^{19}F par un processus où le renversement d'un spin de ^{43}Ca s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'une excitation élémentaire. Ce modèle permet de calculer théoriquement la forme du « spectre » de vitesses de polarisation de ^{43}Ca et est en accord qualitatif avec l'expérience.

Le même modèle peut être utilisé pour décrire la forme du signal d'absorption nucléaire de ^{19}F dans l'état ordonné. Un champ rf tournant dans le plan perpendiculaire au champ extérieur peut être au niveau de chaque spin séparé en deux composantes :

— une composante perpendiculaire à l'axe de quantification des spins, produisant l'absorption ou l'émission d'une excitation élémentaire de vecteur d'onde \mathbf{k}_\perp égal à celui de la structure hélicoïdale,

— une composante parallèle à l'axe de quantification des spins, donnant

lieu à l'absorption ou l'émission simultanée de deux excitations élémentaires de vecteurs d'onde différenciel de \mathbf{k}_0 .

On observe bien expérimentalement deux composantes dans le signal d'absorption, une composante étroite identifiée au processus à une excitation, et une composante large identifiée aux processus à deux excitations. Cette dernière est cependant en désaccord qualitatif avec les prévisions théoriques : elle est pratiquement nulle aux faibles fréquences effectives alors que la théorie prévoit une divergence à fréquence effective nulle.

Aucune des tentatives théoriques entreprises (effet des corrélations sur les fonctions de Green à deux excitations, effets non linéaires sur les ondes de spin) n'a fourni d'explication satisfaisante aux observations. Les études se poursuivent.

(URBINA, JACQUINOT, GOLDMAN.)

d) *Etude du phosphate de Thulium*

Dans le champ cristallin tétragonal de TmPO_4 , l'ion Tm^{3+} possède un niveau orbital fondamental singulet qui peut se mélanger partiellement aux premiers niveaux excités sous l'influence soit du couplage Zeeman électronique, soit du couplage hyperfin avec le noyau de thulium. Ces mécanismes donnent naissance au magnétisme de Van Vleck et à un magnétisme dit « pseudonucléaire » beaucoup plus important que le magnétisme proprement nucléaire. La forte anisotropie du moment pseudonucléaire permet d'envisager la production, par les méthodes standard dans l'étude de l'ordre magnétique nucléaire, d'un ordre pseudonucléaire transversal et peut-être sa mise en évidence par diffraction de neutrons. Afin de déterminer la possibilité d'une telle expérience, on a entrepris une étude de la relaxation et de la polarisation dynamique du noyau de Thulium. Des impuretés d'Erbium et d'Ytterbium ont été détectées en nombre suffisant dans les échantillons, et une polarisation du thulium de l'ordre de 10 % a été obtenue dans une expérience préliminaire. (ROINEL, BOUFFARD, JACQUINOT.)

e) *Pseudomagnétisme nucléaire*

Le dispositif expérimental de mesure des moments pseudomagnétiques nucléaires utilisé à la pile EL3 a été remonté devant un faisceau de neutrons froids du réacteur Orphée nouvellement en service. Afin de profiter au mieux de la longueur d'onde plus grande des neutrons de ce faisceau, toute la partie neutronique de l'appareillage a été refaite : polarisation, guidage, bobines de flipping, analyse, comptage. De plus, la stabilisation du champ magnétique a été améliorée. Le nouvel appareillage a été utilisé à une nouvelle mesure du moment pseudomagnétique de ^{27}Al , déjà effectuée auparavant

auprès de EL3, et dont le signe trouvé alors avait fait l'objet de contestations. Ce signe, positif, semblait en effet en contradiction avec les résultats de mesures des sections efficaces de diffusion neutron-noyau en fonction de l'énergie.

Deux expériences indépendantes ont confirmé et la valeur et le signe de μ^* déterminées antérieurement : une mesure directe de la précession pseudomagnétique dans un échantillon d'Aluminium métallique, et une mesure comparative sur un « sandwich » métallique Aluminium-Scandium-Aluminium, où la précession due aux couches d'Aluminium est compensée par la précession opposée due à la couche de Scandium (de longueur appropriée et de champ pseudomagnétique connu).

Ce résultat remet en cause, soit les mesures de sections efficaces, soit l'interprétation qu'on en peut faire pour en déduire le signe de μ^* . La seconde éventualité soulèverait un problème de fond quant à l'adéquation des modèles nucléaires.

(COUSTHAM, GLÄTTLI.)

f) *Etude du méthane solide*

Le méthane solide existe à basse température dans trois états de symétries différentes : un état fondamental A et des états excités F et E. La relaxation spin-réseau des protons est essentiellement due aux molécules dans l'état F.

On a mesuré le temps de relaxation T_1 des protons dans CH_4 solide entre 0,3 K et 2K pour diverses concentrations des espèces A, F et E. Ces mesures ont permis d'accéder à T_1^F , la relaxation propre de l'espèce F, dans la zone de concentrations $3\% \leq p_F \leq 40\%$. Elles s'insèrent parfaitement entre les mesures effectuées antérieurement à forte concentration p_F dans divers laboratoires dont le nôtre, et celles effectuées à faible concentration $p_F \leq 1\%$ sur du méthane fortement converti dans ce laboratoire.

On trouve que T_1^F est indépendant de la température à forte concentration p_F , mais qu'à faible concentration T_1^F augmente lorsque T diminue, et ce d'autant plus vite que p_F et T sont plus faibles.

La variation de T_1^F avec p_F à température constante est approximativement de la forme :

$$(T_1^F)^{-1} = ap_F + b$$

Les constantes a et b dépendent peu de la température entre 0,4 et 1 K.

(ARRIBA, BOUCHET, GLÄTTLI.)

g) *Etude de l'hélium 3 solide*

Deux types d'expériences de résonance magnétiques ont été effectuées sur la phase cubique centrée de ^3He solide.

1) A basse fréquence (300 kHz) on a mesuré le temps de relaxation transverse T_2 dans des échantillons de volumes molaires V_m proches du volume molaire maximum.

La relaxation transversale est due à la modulation des interactions dipolaires, soit par le mécanisme quantique d'échange, soit par le mouvement des lacunes créées par excitation thermique et dont la concentration varie avec la température selon une loi d'Arrhénius.

Dans toute la gamme de température où le solide existe, les valeurs de T_2 sont indépendantes de la température. Ceci montre que l'influence des lacunes sur la modulation des interactions dipolaires est négligeable, et permet d'obtenir une limite supérieure à la concentration des lacunes. Cette limite est proche de celle obtenue par comparaison des mesures de densité et de paramètre cristallin (déterminé par diffraction de rayons X).

L'intérêt de mesurer la variation de T_2 avec le volume molaire est le suivant. On sait qu'un échange de Heisenberg entre paires de spins premiers voisins est incapable de rendre compte des propriétés de ^3He solide à basse température, mais qu'une description satisfaisante de ces propriétés est obtenue en invoquant des échanges à 3 et 4 spins. La valeur de T_2 reflète l'effet global des contributions des divers types d'échange à la modulation des interactions dipolaires, et sa variation avec le volume molaire devrait apporter des renseignements sur la variation relative des diverses constantes d'échange avec V_m .

Expérimentalement la loi de variation de T_2 avec V_m est de la même forme dans la gamme des grands volumes molaires que dans celle, déjà connue, des petits volumes molaires. De plus, elle est de même forme que celle due à une constante d'échange hypothétique unique, déduite par exemple des mesures de capacité calorifique du réservoir d'échange. Ces résultats semblent indiquer que, s'il existe réellement plusieurs types d'échange, les constantes d'échange correspondantes doivent varier de façon voisine avec le volume molaire.

2) Des études à haute fréquence (200 MHz) ont été entreprises afin de déterminer la faisabilité d'une expérience envisagée de production d'ordre magnétique nucléaire dans ^3He solide par polarisation des spins à l'équilibre thermique spin-réseau en champ très élevé suivi d'une désaimantation adiabatique nucléaire.

La variation avec la température et le volume molaire du temps de relaxation spin-réseau a été étudiée et comparée avec les résultats obtenus à fréquence plus faible. Dans le domaine de températures où T_1 est déterminé par le couplage Zeeman-échange (et est indépendant de T), les résultats se raccordent très bien à ceux obtenus à basse fréquence, et correspondent à la même fonction de corrélation Lorentzienne de l'interaction dipolaire modulée par l'échange.

A température plus basse, un quasi-plateau de T_1 en fonction de la température s'interprète qualitativement par un modèle où l'échange est couplé au réseau au niveau de lignes de dislocation présentes dans le solide.

Les influences sur T_1 de la séparation de phase ^3He - ^4He dans le solide, et de la fusion du solide à température inférieure au minimum en pression de la courbe d'équilibre solide-liquide, ont été examinées dans le même modèle. (BERNIER.)

h) *Ordre orientationnel dans les solides moléculaires*

Au cours des années précédentes, on a mis en évidence l'existence d'un nouveau type d'ordre orientationnel des mélanges solides de molécules douées de moment quadropolaire électrique et de molécules sans moment quadropolaire :

H_2 solide ortho ($J = 1$) et para ($J = 0$)
 D_2 solide para ($J = 1$) et ortho ($J = 0$)
Solution solide $^{15}\text{N}_2$ - Argon

En dessous d'une concentration seuil des molécules à moment quadropolaire, leur état ordonné à basse température est un « verre quadropolaire » caractérisé par un gel des degrés de liberté orientationnels de molécules, sans corrélation à longue distance.

Le même type d'ordre apparaît pour les rotateurs quantiques que sont H_2 et D_2 que pour les quadropoles pratiquement classiques que sont les molécules N_2 .

Une analyse détaillée des signaux de RMN de polycristaux de H_2 dans l'état de verre orientationnel a permis de déterminer la distribution des paramètres d'ordre locaux à diverses températures. On trouve qu'entre 600 et 200 mK la distribution des paramètres d'ordre évolue de façon continue et ne permet pas la mise en évidence d'une transition nette de l'état désordonné à l'état vitreux. Simplement, le poids statistique des faibles paramètres d'ordre décroît au bénéfice de celui des paramètres d'ordre élevé lorsque la température baisse. En dessous de 200 mK, la distribution des paramètres d'ordre n'évolue plus.

Dans le mélange $^{15}\text{N}_2$ - A à 67,5 % d'azote, on observe en dessous de 8 K une distribution de paramètres d'ordre de $^{15}\text{N}_2$ dont la variation avec la température est tout à fait analogue à celle observée dans H_2 . L'analyse des signaux d'absorption nucléaire a été complétée par des études d'échos solides et d'échos stimulés afin d'obtenir des renseignements sur la dynamique moléculaire dans l'état vitreux. L'étude de l'amortissement des échos stimulés permet de préciser qu'à basse température ($T < 8$ K) la fréquence d'évolution de l'orientation des molécules de N_2 dans le verre quadrupolaire est inférieure à 10^{-2} Hz, à comparer avec la fréquence 10^{12} Hz dans l'état désordonné à 45 K.

(SULLIVAN, ESTÈVE, DEVORET.)

i) *Ordre orientationnel bidimensionnel*

La dimensionnalité joue un rôle important dans l'établissement d'un ordre orientationnel de molécules diatomiques. D'après la théorie, la transition d'ordre orientationnel d'un système de quadrupoles en interaction aux nœuds d'un réseau triangulaire est du premier ordre et est induite par les fluctuations critiques. Elle devrait présenter un ensemble de propriétés assez uniques dont la vérification expérimentale serait de grand intérêt.

On a entrepris une étude par RMN de la transition ordre-désordre de $^{15}\text{N}_2$ physisorbé sur du graphite exfolié, c'est-à-dire dans une situation physique en principe propre et bien déterminée. Les techniques d'échos de spin développées pour l'étude de l'ordre orientationnel dans les solides constituent un outil de choix pour étudier ce problème nouveau où la dynamique devrait jouer un rôle fondamental.

Les résultats préliminaires obtenus jusque-là confirment l'établissement d'un état ordonné.

(SULLIVAN, LEIBLER.)

PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

C. URBINA, *Contribution à l'étude de l'ordre magnétique dipolaire nucléaire* (Thèse de Doctorat, Orsay, 1981, N° 2 513).

M. GOLDMAN, Y. ROINEL et V. BOUFFARD, *Energy and Temperature Measurements in Nuclear Spin Systems* (*J. Magn. Res.*, 46, 110, 1982).

C. URBINA, J.F. JACQUINOT et M. GOLDMAN, *Rotating transverse helical nuclear magnetic ordering* (*Phys. Rev. Lett.*, 48, 206, 1982).

C. URBINA, J.F. JACQUINOT et M. GOLDMAN, *Field-Entropy Phase Diagram of a Nuclear Dipolar Antiferromagnet* (*J. Physique*, à paraître).

M. GOLDMAN et J.F. JACQUINOT, *Nuclear Spin Diffusion in a Rare Spin Species* (*J. Physique*, 43, 1049, 1982).

A.S. GREENBERG, G. GUERRIER, M. BERNIER et G. FROSSATI, *A design for an Immersable Pressure-Capacitance Gauge* (*Cryogenics*, 144, mars 1982).

M. BERNIER et A.S. GREENBERG, *Spin-spin Relaxation in High Molar Volume bcc ^3He* (*Physica*, 107 B, 199, 1981).

M.E. BERNIER, *Fonction de corrélation pour la modulation de l'interaction dipolaire par l'échange des atomes ^3He dans la phase solide cubique centrée* (*C.R. Acad. Sci. Paris*, 294, II-623, 1982).

M. BERNIER, *Spin-spin Relaxation in High Molar Volume bcc ^3He (II)* (*Physica B*, 114, 101, 1982).

M.E.R. BERNIER et G. GUERRIER, *High Frequency NMR in bcc Solid ^3He* (*Physica B*, à paraître).

M. DEVORET, D. ESTÈVE et N. SULLIVAN, *Un ordre de type vitreux dans l'hydrogène solide* (*Proc. Congrès de la S.F.P.*, Clermont-Ferrand, mai 1981).

D. ESTÈVE, M. DEVORET et N. SULLIVAN, *On the distribution of the local quadrupolarizations in the Oriented Glass H_2* (*J. Phys. C*, 15, 5455, 1982).

M. DEVORET, A.S. GREENBERG, D. ESTÈVE, N. SULLIVAN et M. CHAPELNIER, *Nuclear Relaxation in bcc ^3He for Large Molar Volumes* (*J. Low Temp. Phys.*, 48, 495, 1982).

D. ESTÈVE et N. SULLIVAN, *NMR Study of Self-Diffusion in Solid N_2* (*Solid State Comm.*, 39, 969, 1981).

D. ESTÈVE et N. SULLIVAN, *NMR Study of the Orientationnal Properties of hcp $^{15}\text{N}_2$* (*Solid State Comm.*, 42, 293, 1982).

D. ESTÈVE et N. SULLIVAN, *NMR Pulse Studies of Molecular Solids $^{15}\text{N}_2$ and H_2 . I. Solid Echoes* (*J. Phys. C*, à paraître).

N. SULLIVAN, D. ESTÈVE et M. DEVORET, *NMR Pulse Studies of Molecular Solids $^{15}\text{N}_2$ and H_2 . II. Stimulated Echoes* (*J. Phys. C*, à paraître).

N. SULLIVAN et A. LANDESMAN, *Comment on the Pressure Dependence of the Interactions between Isotopic Impurities in Solid Helium* (*Phys. Rev.*, B 25, 3396, 1982).