

Magnétisme nucléaire

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

Le cours de cette année a été consacré pour l'essentiel à certains aspects de la résonance magnétique dans deux solides moléculaires parmi les plus simples ; l'hydrogène solide et l'azote solide.

Les molécules diatomiques de H_2 et de N_2 qui forment ces solides, interagissent au moyen de forces de Van der Waals, essentiellement isotropes, qui constituent la plus grande partie de leurs interactions, et qui déterminent les positions des centres de masse des molécules, mais aussi au moyen de forces anisotropes plus faibles.

En première approximation les forces anisotropes se réduisent aux interactions électrostatiques entre les moments quadripolaires électroniques portés par les molécules. Sous l'effet de ces forces l'azote solide et l'hydrogène solide présentent une transition de phase ordre-désordre orientationnelle. La phase désordonnée où les molécules tournent rapidement est hexagonale compacte, la phase ordonnée où il y a un ordre orientationnel à grande distance est cubique à faces centrées. Les températures de transition sont, à pression atmosphérique, environ 36 °K pour N_2 et 2,9 °K pour H_2 .

La méthode utilisée est la résonance magnétique des protons dans le cas de H_2 et celle de l'isotope rare ^{15}N de spin 1/2 dans le cas de N_2 . On utilise des échantillons enrichis à plus de 99 % de ^{15}N car l'isotope abondant ^{14}N a un spin 1 et, à cause de son moment quadripolaire nucléaire présente un spectre RMN complexe.

Il y a une différence importante entre les comportements des deux solides. La molécule de N_2 peut être traitée comme un rotateur classique alors que H_2 nécessite un traitement quantique. Cette différence de comportement est due à celle de leurs spectres de rotation, beaucoup plus resserrés pour la molécule d'azote que pour celle d'hydrogène à cause de son moment d'inertie beaucoup plus grand. Aux températures où se font les expériences un grand nombre de niveaux rotationnels de l'azote sont peuplés. On sait que si le moment

angulaire d'une molécule a une valeur J bien déterminée il y a une grande incertitude sur l'orientation de son axe, orientation décrite par le carré du module de sa fonction d'onde. Au contraire si l'on dispose d'un grand nombre de valeurs de J pour décrire l'état de mouvement de la molécule il est possible d'assigner à son axe une orientation précise. C'est le signe d'un comportement classique et c'est le cas de l'azote.

Le cas de l'hydrogène est très différent. Aux températures de l'hélium seul l'état de rotation fondamental $J = 0$ est occupé à l'équilibre thermique. Les protons étant des fermions leur fonction d'onde doit changer de signe lorsqu'on échange leurs positions et leurs spins. La fonction orbitale $J = 0$ étant paire, la fonction d'onde des spins nucléaires est impaire, ce qui correspond à l'état singulet $I = 0$ et à l'impossibilité d'observer la RMN dans cet état. Le premier état excité de spin nucléaire non nul, $J = 1$, $I = 1$, se trouve à une distance du fondamental de l'ordre de 170 kelvins. Les transitions entre les états $I = 0$ et $I = 1$ sont fortement interdites et à basse température sont très lentes ce qui permet de considérer en première approximation ces états comme deux espèces chimiques différentes auxquelles on a donné les noms de parahydrogène et orthohydrogène. A haute température les poids statistiques respectifs ortho-para sont de 3 à 1 (correspondant au triplet $I = 1$ et au singulet $I = 0$). C'est encore cette proportion qui est observée tout de suite après la solidification, l'état ortho $J = 1$, $I = 1$ étant métastable. La conversion ortho-para est lente et le rapport ortho/para met plusieurs jours pour passer de la valeur initiale trois à sa valeur d'équilibre zéro. Il est même possible d'opérer en phase gazeuse une séparation complète ortho-para et d'obtenir un solide ayant au départ une concentration en molécules ortho de 100 %. Les molécules para $J = 0$ ayant une forme sphérique, seules les molécules ortho $J = 1$ sont susceptibles de s'orienter. La température d'ordre de 2,9 °K citée plus haut correspond à la concentration ortho de 100 %. Pour des concentrations ortho plus faibles la température d'ordre s'abaisse et l'ordre à longue portée n'est plus observé au-dessous d'une concentration critique c_0 d'environ 50 %.

Un problème intéressant et qui a été étudié pendant plusieurs années au laboratoire est la nature du comportement orientationnel des molécules ortho lorsque leur concentration descend au-dessous de la valeur critique. Neil Sullivan avait proposé l'existence d'une phase nouvelle analogue aux verres de spin, une espèce de « verre de spin quadrupolaire ». Il avait même cru observer une véritable transition de phase de l'état désordonné vers l'état « verre de spin quadrupolaire » au-dessous de la concentration critique c_0 , à une température bien définie. Une interprétation plus rigoureuse des résultats obtenus dans le laboratoire, ainsi que dans d'autres laboratoires de RMN, a conduit à admettre au contraire un gel progressif des orientations moléculaires, peu compatible avec une transition de phase franche. Des études analogues ont été entreprises sur l'azote solide où le rôle des molécules

sphériques de parahydrogène est joué par des atomes d'argon ajoutés à l'azote en concentrations variables. Ces aspects du problème n'ont pas été traités dans le cours.

Trois sujets ont été abordés :

Les propriétés de la RMN pulsée dans H_2 et N_2 solide avec une description de la méthodologie théorique et expérimentale introduite par Daniel Estève ; les propriétés des interactions de quadrupoles classiques (N_2) et quantiques (H_2). Enfin les propriétés et les interactions de moments quadrupolaires électroniques, existant dans certains ions de terre rare, d'une nature très particulière, où la dégénérescence orientationnelle est d'ordre 2.

I. RMN PULSÉE DANS H_2 ET N_2 SOLIDES

A. Généralités

Les interactions dipolaires magnétiques proton-proton (ou ^{15}N - ^{15}N) se subdivisent en interactions intra-moléculaires entre spins d'une même molécule, et inter-moléculaires entre spins appartenant à des molécules différentes. Les premières sont beaucoup plus importantes que les secondes qui peuvent être traitées comme une perturbation. L'intérêt de la RMN dans l'étude de l'ordre orientationnel résulte du fait que l'interaction dipolaire intra-moléculaire se comporte comme l'interaction quadrupolaire d'un spin 1 avec un gradient de champ électrostatique de symétrie axiale faisant un angle θ avec le champ magnétique appliqué et donne ainsi accès au paramètre d'ordre orientationnel $\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \rangle$. L'Hamiltonien intramoléculaire d'une molécule i , peut s'écrire, dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor

$$H_{Di} = -D_i (2/3)^{1/2} I_{oi}^{(2)} \quad \text{avec} \quad D_i = (3/2) \gamma^2 R^{-3} P_i p_i \quad (1)$$

R est la distance entre les deux spins de la molécule

$$P_i = \langle (3 \cos^2 \theta_i - 1)/2 \rangle \quad P_i = \langle (3 \cos^2 \gamma_i - 1)/2 \rangle$$

où γ_i est l'angle de l'axe de la molécule avec sa position moyenne et θ_i l'angle de cette position moyenne avec le champ magnétique appliqué.

$$I_{oi}^{(2)} = (6)^{-1/2} \{3I_{zi}^2 - 2\} \quad (2)$$

est la composante zéro, dont la trace du carré est normalisée à l'unité, d'un

tenseur irréductible formé avec les composantes d'un spin $I = 1$. Les autres composantes de ce tenseur sont :

$$I_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} (I_z I_{\pm 1} + I_{\pm 1} I_z) \quad I_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} I_{\pm}^2 \quad (3)$$

avec la même condition de normalisation que $I_0^{(2)}$.

On définit de même les composantes normalisées d'un tenseur du premier ordre :

$$I_0^{(1)} = \frac{I_z}{\sqrt{2}} \quad I_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{I_{\pm}}{2} \quad (4)$$

Dans le cas de l'azote il convient d'ajouter à l'Hamiltonien (1) un terme de déplacement chimique anisotrope :

— $\chi_i I_{zi}$ où la constante χ_i est comme D_i proportionnelle à $P_i p_i$ (dans le cas de l'hydrogène le déplacement chimique est négligeable). L'Hamiltonien de la molécule s'écrit :

$$H_{oi} = H_{Di} - \chi_i I_{zi} \quad (5)$$

Lors de l'observation de la RMN pulsée sur un échantillon polycristallin, par suite de la dispersion entre les différentes molécules des paramètres d'ordre ($P_i p_i$), et donc aussi des fréquences D_i et χ_i dans les hamiltoniens (4) et (5), la précession de l'aimantation s'atténue rapidement et l'on doit utiliser la méthode des échos. Ces échos sont amortis par les interactions dipolaires intermoléculaires. Le calcul de cet amortissement est considérablement simplifié par le fait que dans l'interaction intermoléculaire d_{ij} , les termes de flip-flop du type $I_{+i} I_{-j}$ ne sont pas séculaires et peuvent être négligés, la différence ($D_i - D_j$) étant beaucoup plus grande que d_{ij} pour 2 molécules voisines. La précession libre de l'aimantation nucléaire transversale se décrit à l'aide d'une formule très compacte et très commode, établie par Estève :

$$I_{\pm 1}^{(\kappa)}(t) = e^{\pm i \chi t} \{ \cos(Dt) I_{\pm 1}^{(\kappa)} \mp i \sin(Dt) I_{\pm 1}^{(\kappa')} \} \quad (6)$$

Dans cette formule pour $\kappa = 1$, $\kappa' = 2$ et vice-versa, $I(t)$ est défini comme : $\exp(-iH_0 t) I \exp(iH_0 t)$ et l'on a négligé les interactions intermoléculaires.

B. Les échos solides

Après une première impulsion de $\pi/2$ à l'instant zéro le long d'un axe oy , l'impulsion refocalisante d'amplitude Ψ à l'instant τ se fait autour d'un axe oy' faisant un angle φ avec oy . La rotation des spins correspondant à cette impulsion est représentée par l'opérateur

$$R = \exp(i\varphi I_z) \exp(-i\Psi I_y) \exp(-i\varphi I_z) \quad (7)$$

En utilisant la formule (6) ainsi que les formules classiques de transformation des composantes d'un tenseur irréductible par une rotation telle que (7) on peut calculer l'expression $\rho(t)$ de la matrice densité à un instant quelconque, sachant qu'elle était décrite par l'opérateur I_z avant la première impulsion de $(\pi/2)$. On montre alors que le signal $S(t)$ donné par $\text{Trace} \{ \rho(t) I_{+1}^{(1)} \}$ présente un maximum aigu c'est-à-dire un écho au temps 2τ et que son amplitude est donnée par

$$E(2\tau) = V(2\tau) + \exp(2i\varphi) U(2\tau) \quad \text{avec :} \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V(2\tau) = (1/2) \exp(-2i\chi\tau) \sin^2 \Psi \\ U(2\tau) = -(1/2) \sin^2 \Psi \end{array} \right. \quad (9)$$

Le terme $V(2\tau)$ s'annule pour l'azote par suite de l'interférence destructive des exponentielles $\exp(-2i\chi\tau)$ où le déplacement chimique varie d'une molécule à l'autre ou d'un cristallite à l'autre. Par contre pour l'hydrogène où le déplacement chimique est négligeable ce terme a sa pleine valeur $(1/2) \sin^2 \Psi$, de sorte que l'amplitude des échos est donnée pour les deux solides par :

$$E_{N_2} = -(1/2) \exp(2i\varphi) \sin^2 \Psi \quad E_{H_2} = 1/2 \sin^2 \Psi (1 - e^{2i\varphi}) \quad (10)$$

On constate en particulier que dans le cas de l'hydrogène l'écho solide s'annule lorsque les 2 impulsions se font autour du même axe, ($\varphi = 0$), alors qu'il a sa pleine valeur dans l'azote. Les expériences ont donné des résultats en excellent accord avec les formules (10).

En ce qui concerne l'amortissement des échos par les interactions intermoléculaires, le rejet des termes flip-flop permet un calcul exact dont le résultat est le suivant. Les amplitudes V et U données par les équations (9) sont affectées respectivement de facteurs d'amortissement F_+ et F_- donnés par

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{i\pm} = \pi_j (1 + 2 \cos \Gamma_{ij}^{\pm}) \quad \text{avec} \\ |\sin(\Gamma_{ij}^+/4)| = \left| \sin\left(\frac{\Psi}{2}\right) \sin(d_{ij}\tau/2) \right| \\ |\sin(\Gamma_{ij}^-/4)| = \left| \cos\left(\frac{\Psi}{2}\right) \sin\left(\frac{d_{ij}\tau}{2}\right) \right| \end{array} \right. \quad (11)$$

où l'on rappelle que l'interaction intermoléculaire entre 2 spins i et j se réduit à $d_{ij} I_{zi} I_{zj}$ en l'absence de termes de flip-flop. Les équations (11) montrent

que l'amortissement dû aux interactions intermoléculaires est d'autant plus faible que l'angle Ψ est petit. L'explication physique est la suivante : si l'on néglige les termes flip-flop, un spin I_i précesse dans le champ inhomogène *statique* $\sum_{j \neq i} d_{ij} I_{zj}$ produit par les autres spins. Si lors de l'impulsion focalisatrice à l'instant τ seul le spin i étant tourné, les autres spins regardant leur orientation, on serait exactement dans le cas des échos primitifs de Hahn dans un champ inhomogène : les déphasages acquis entre les instants 0 et τ seraient compensés exactement par ceux de l'intervalle $\tau - 2\tau$ et l'amortissement dû aux interactions intermoléculaires serait nul. Ce qui brouille cette image c'est que l'impulsion (Ψ, φ) affecte *tous* les spins, que le champ inhomogène vu par l'un d'eux n'est plus *le même* pendant les périodes $0 - \tau$ et $\tau - 2\tau$ et que la compensation des déphasages ne se fait plus exactement, d'où l'amortissement. Plus l'angle Ψ de l'impulsion focalisatrice sera faible, plus faible sera la modification du champ inhomogène local, plus complète la compensation des déphasages $0 - \tau$ et $\tau - 2\tau$, et plus faible l'amortissement de l'écho. On est naturellement limité dans cette voie par l'affaiblissement du signal, proportionnel à $\sin^2 \Psi$. L'expérience confirme pleinement toutes ces prévisions théoriques.

C. Les échos stimulés

La méthode des échos solides est mal adaptée à l'étude de variations lentes du paramètre d'ordre. Au-delà de quelques dizaines de millisecondes dans N_2 solide ou de microsecondes dans H_2 solide, les échos trop faibles pour pouvoir être observés et les temps de corrélation du paramètre d'ordre, plus longs que ces valeurs respectives échappent à l'étude. Les échos stimulés permettent de pallier cette faiblesse. Dans cette méthode l'impulsion focalisatrice d'angle Ψ restaure à l'instant τ une aimantation nucléaire longitudinale finie. Celle-ci contrairement à l'aimantation transversale conserve sa valeur pendant un temps beaucoup plus long que les valeurs τ admissibles dans les échos solides. D'une façon plus précise ce n'est pas seulement l'aimantation longitudinale totale qui est ainsi conservée, mais séparément les paquets d'aimantation longitudinale correspondant aux différentes valeurs de D_i et χ_i , du moins aussi longtemps que les flip-flops intermoléculaires peuvent être négligés. Plus généralement l'équation (6) montre qu'à l'instant τ , le système de spins a accumulé une quadrupolarisation transversale $I_{\pm 1}^{(2)}$ proportionnelle à $\exp(\pm i\chi\tau) \sin(D\tau)$, que l'impulsion τ emmagasine le long de l'axe Oz sous forme de quadrupolarisation longitudinale $I_0^{(2)}$. Les composantes longitudinales $I_0^{(1)}$ et $I_0^{(2)}$ peuvent être stockées pendant un temps t beaucoup plus long que τ . Si à l'instant $t + \tau$ on refait une impulsion Ψ' , τ secondes plus tard on observe un écho dit stimulé provenant des composantes $I_0^{(1)}$ et $I_0^{(2)}$ stockées pendant le long temps t . Le calcul de leur amplitude repose sur

les formules classiques de transformation par une rotation R d'angle Ψ autour de Oy :

$$RI_{\pm 1}^{(1)} R^{-1} = \pm (2)^{-1/2} \sin \psi I_0^{(1)} + \dots \quad RI_{\pm 1}^{(2)} = \pm (3/2)^{1/2} \sin \psi \cos \psi I_0^{(2)} + \dots \quad (12)$$

$$R'I_0^{(1)} R'^{-1} = (2)^{(-1/2)} (I_{+1}^{(1)} - I_{-1}^{(1)}) \sin \psi' \quad R'I_0^{(2)} R'^{-1} = (3/2)^{1/2} (I_{+1}^{(2)} - I_{-1}^{(2)}) \sin \psi' \cos \psi' + \dots \quad (12')$$

Les termes omis dans le second membre de (12) sont des composantes transversales qui ne sont pas stockées pendant la durée t , et ceux omis dans le second membre de (12'), des composantes longitudinales qui ne contribuent pas à l'écho stimulé. Si l'on admet que pendant la durée t les paramètres d'ordre ont évolué de façon à conduire à des valeurs différentes D' et χ' on trouve en utilisant les équations (6), (12) et (12') les amplitudes suivantes pour l'écho stimulé :

Pour l'hydrogène

$$E_{H_2} = \sin \Psi \sin \Psi' \cos [(D - D') \tau] \quad (13)$$

Pour l'azote

$$E_{N_2} = \sin \Psi \sin \Psi' \cos [(\chi - \chi') \tau] \cos [(D - D') \tau] + \frac{3}{4} \sin 2\Psi \sin 2\Psi' \cos [(\chi - \chi') \tau] \cos [(D - D') \tau] \quad (13')$$

Dans (13) une expression telle que $\cos [(D - D') \tau]$ doit être comprise comme une moyenne sur toutes les molécules i :

$$\overline{\cos [\tau D_i(\tau) - \tau D_i(t + \tau)]} \quad (13'')$$

Dans le cas où le temps de corrélation du paramètre d'ordre est beaucoup plus long que le temps de stockage t les équations (13) et (13') se réduisent à

$$E_{H_2} = \sin \Psi \sin \Psi' \quad E_{N_2} = \sin \Psi \sin \Psi' [1 + 3 \cos \Psi \cos \Psi'] \quad (14)$$

L'accord de l'expérience avec les équations (14) est excellent. Des temps de stockage supérieurs à la seconde pour l'azote et à la milliseconde pour l'hydrogène rendent accessibles des temps de corrélation supérieurs par deux ou trois ordres de grandeur à ceux observables par échos solides.

Dans le cadre de l'étude des échos stimulés on a exposé une méthode due à Estève permettant le calcul de moyennes telles que (13'') du moins pour N_2 . Elle consiste à décrire le mouvement stochastique de l'axe moléculaire par une équation de diffusion sur une sphère. Une simplification considérable est introduite par le fait que la formation même de l'écho implique que $D\tau \gg 1$.

Par conséquent seuls les termes où $|D_i(\tau) - D_i(t + \tau)| \ll D_i(\tau)$ apportent une contribution non négligeable à (13''). Ceci permet de se limiter à des diffusions de petite amplitude sur la sphère de rayon unité et de la remplacer par son plan tangent ce qui rend le calcul de (13'') élémentaire.

Il n'est pas inexact de dire que la décision d'inclure dans le cours une description détaillée des méthodes précédentes a été dictée plus par leur élégance propre que par l'espoir d'éclaircir par ce moyen le redoutable problème des verres de spin quadrupolaires. C'est un de ces cas où « les moyens justifient la fin ».

II. LES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES

A. Les quadrupoles classiques

Les moments quadrupolaires d'une distribution de charge électrique s'introduisent tout naturellement lorsque l'on calcule le potentiel qu'elle produit en un point situé à une distance R grande par rapport aux dimensions de la distribution. D'une façon plus générale les moments multipolaires sont définis par la formule classique :

$$V(\mathbf{R}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} d^3r = \sum_{\ell, m} q_m^{(\ell)} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{Y_m^{(\ell)}(\hat{\mathbf{R}})}{R^{\ell+1}}$$

où les $(2\ell + 1)$ composantes du moment d'ordre ℓ sont :

$$q_m^{(\ell)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int \rho(\mathbf{r}) Y_m^{(\ell)*}(\hat{\mathbf{r}}) r^\ell d^3r \quad (15)$$

Les 5 composantes du moment quadrupolaire correspondent au cas $\ell = 2$. Au lieu de ces cinq composantes qui sont des nombres complexes il est commode d'introduire 5 composantes réelles, combinaisons linéaires de (15) données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_0 = \int \rho(\mathbf{r}) d^3r \frac{(3z^2 - r^2)}{2} = \frac{\langle 3z^2 - r^2 \rangle}{2} \\ Q_1 = Q_{yz} = \sqrt{3} \langle yz \rangle \\ Q_2 = Q_{zx} = \sqrt{3} \langle zx \rangle \\ Q_3 = Q_{xy} = \sqrt{3} \langle xy \rangle \\ Q_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} \langle x^2 - y^2 \rangle \end{array} \right. \quad (16)$$

Par définition la grandeur du moment quadrupolaire Q est définie par :

$$Q^2 = \sum_{i=1}^5 Q_i^2$$

Il est toujours possible par une rotation du trièdre de référence d'annuler les 3 composantes Q_1, Q_2, Q_3 . On définit dans ce système de référence (en excluant le cas $Q = 0$) $\sigma = Q_0/Q, \eta = Q_4/Q$. Si $\eta = 0$ on dit que le quadrupole est axial ; si $\sigma = 0$ qu'il est planaire. Cette définition n'est pas univoque car lorsque l'on a annulé les 3 composantes Q_1, Q_2, Q_3 il reste encore la possibilité de permuter les 3 axes $Oxyz$, ou ce qui revient au même de faire une rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour d'un axe ternaire.

On montre facilement que ceci correspond pour σ et η à une transformation linéaire résumée dans la relation :

$$\tilde{\sigma} + i\tilde{\eta} = (\sigma + i\eta) \exp(\pm i 2\pi/3) \quad (17)$$

Il en résulte qu'un quadrupole axial ($\eta = 0$) n'apparaît plus comme tel dans le nouveau référentiel : $\tilde{\eta} = \pm \frac{\sigma\sqrt{3}}{2}$. Si nous appelons $Q_0 = \langle \frac{3z^2 - r^2}{2} \rangle$ Q_{0z} , nous pouvons définir $Q_{0x} = \langle \frac{3x^2 - r^2}{2} \rangle$ et Q_{0y} . Il est clair que

$Q_{0x} + Q_{0y} + Q_{0z} = 0$. Convenons alors de prendre comme axe des Z celui des axes pour lequel $|Q_{0z}|$ est le plus grand. On a alors $|Q_{0z}| = |Q_{0x}| + |Q_{0y}|$.

Choisissons ensuite les axes OX et OY par la condition $Q_{0x} \geq Q_{0y}$. On a dans ce nouveau système XYZ

$$\eta \geq 0 \quad |\sigma| = \frac{|Q_{0z}|}{Q} > \frac{|Q_{0x} - Q_{0y}|}{Q} = \frac{|Q_{0x} - Q_{0y}|}{Q} = \frac{2\eta}{\sqrt{3}} \text{ d'où } \eta < \frac{|\sigma|\sqrt{3}}{2}$$

Ce choix des axes interdit qu'un quadrupole axial apparaisse comme non axial par permutation des axes. L'énergie d'interaction de 2 quadrupolaires classiques qui sont deux tenseurs irréductibles Q et Q' s'obtient en recherchant la partie invariante du produit direct :

$$\frac{\hat{R} \times \hat{R} \times \hat{R} \times \hat{R}}{R^5} \times Q \times Q' \quad (18)$$

On montre que cette partie est donnée par :

$$H = (4\pi/9)^{1/2} (70)^{1/2} R^{-5} \sum_{m,n} C^{224} q_m^{(2)} q_n^{(2)} Y_{m+n}^{(4)*}(\mathbf{R}) \quad (19)$$

Il est en général plus commode de récrire cette expression à partir des composantes réelles de Q et Q' données par (16). L'interaction prend une forme particulièrement simple si l'on choisit comme axe des z la droite qui joint les 2 quadripôles. L'expression (19) devient une somme simple :

$$H = (70)^{1/2} R^{-5} \sum_m C_m^{224} q_m^{(2)} q_{-m}^{(2)} \quad (19')$$

ce qui exprimé au moyen des composantes réelles s'écrit :

$$H = \frac{1}{R^5} \{ 6 Q_0 Q'_0 - 4 Q_{YZ} Q'_{YZ} - 4 Q_{ZX} Q'_{ZX} + Q_{XY} Q'_{XY} + Q_4 Q'_4 \}$$

Nous allons appliquer cette formule à l'interaction de 2 quadripôles axiaux. Soient α, β, γ et α', β', γ' les cosinus directeurs des axes des 2 quadripôles par rapport à un trièdre où l'axe z est le long du vecteur qui sépare les quadripôles. Dans ce référentiel on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} (Q_0/Q) = \frac{3\gamma^2 - 1}{2}, (Q_{YZ}/Q) = 3^{1/2} \beta\gamma, (Q_{ZX}/Q) = 3^{1/2} \gamma\alpha \\ (Q_{XY}/Q) = 3^{1/2} \alpha\beta, (Q_4/Q) = (3^{1/2}/2)(\alpha^2 - \beta^2) \end{array} \right. \quad (21)$$

et des formules analogues pour Q' . Avec ces formules on trouve que l'énergie d'interaction de 2 quadripôles axiaux est maximale lorsqu'ils sont tous deux parallèles à oz : $E_M = E_{zz} = 6QQ'R^{-5}$. Elle est minimale lorsque l'un est parallèle et l'autre perpendiculaire à oz : $E_m = E_{xz} = E_{yz} = -3QQ'R^{-5}$. Lorsque les 2 quadripôles sont parallèles l'un à l'autre et perpendiculaires à oz $E_{xx} = E_{yy} = (9/4)QQ'R^{-5}$, enfin lorsqu'ils sont perpendiculaires à oz et l'un à l'autre $E_{xy} = (3/4)QQ'R^{-5}$. Bien entendu avec (20) et (21) on peut calculer cette énergie pour n'importe quelle orientation des quadripôles. Le fait que l'énergie minimale corresponde à E_{xy} ou E_{yz} exhibe ce que l'on a appelé la frustration dans l'étude de l'ordre à longue distance : il est impossible sur un réseau cristallin tridimensionnel d'orienter les quadripôles de façon que toutes les paires de plus proches voisins correspondent à l'énergie minimale E_m . Il est alors nécessaire de chercher un compromis et de choisir des arrangements où l'énergie moyenne d'une paire de plus proches voisins est supérieure à l'énergie minimale $E_m = E_{xz} = -3Q^2R^{-5}$. Un exemple de cette situation est fourni précisément par l'azote solide dans l'état ordonné qui est, on l'a dit, cubique à faces centrées. Les quadripôles forment 4 sous-réseaux dans chacun desquels les quadripôles sont parallèles à l'une des 4 diagonales principales. Cette structure a reçu le nom de structure Pa^3 . En utilisant les équations (20) et (21) on trouve que l'énergie d'interaction d'une paire de plus proches voisins dans cette structure est $E = -(19/12)Q^2R^{-5}$. On voit que le rapport de frustration (E/E_m) , qui est le prix à payer pour former une structure ordonnée à grande distance est $(E/E_m) = -19/36$.

B. Les quadrupoles quantiques

La description précédente ne s'applique pas au cas des moments quadrupolaires des molécules d'orthohydrogène dans le solide. Malgré l'existence de forces intermoléculaires, isotropes et anisotropes, on peut avec une bonne précision décrire l'état de la molécule dans le solide comme étant confiné à l'intérieur de la multiplicité triplement dégénérée $J = 1$. On a rappelé à ce sujet les propriétés statistiques, bien connues mais parfois oubliées, d'un ensemble de spins 1. La fonction d'onde Ψ d'un spin 1 dépend de 4 paramètres indépendants (3 coefficients complexes, réduits à 4 paramètres réels par la condition de normalisation et un facteur de phase arbitraire). Au lieu des états $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ qui sous-tendent la multiplicité $J=1$ il est commode d'introduire leurs combinaisons linéaires réelles : $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$. On montre que la fonction d'onde Ψ la plus générale peut toujours se ramener à la forme

$$\Psi = \cos \frac{\varphi}{2} |X\rangle + i \sin \frac{\varphi}{2} |Y\rangle \tag{22}$$

qui donne pour le vecteur polarisation $\mathbf{P} = \langle \Psi | \mathbf{J} | \Psi \rangle$

$$P_X = P_Y = 0 \quad P_Z = \sin \varphi$$

A l'intérieur de la multiplicité $J = 1$ les composantes réelles (16) du tenseur quadrupolaire sont en vertu du théorème de Wigner-Eckart, proportionnelles aux composantes réelles du tenseur irréductible du 2^e ordre $\mathbf{J}^{(2)}$, dont les composantes complexes habituelles sont définies en (2) et (3). Les composantes réelles du tenseur \mathbf{J} sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_0 = J_0^{(2)} = 6^{-1/2} (3J_Z^2 - 2) \\ J_1 = J_{YZ} = 2^{-1/2} \{J_Y J_Z + J_Z J_Y\}, \quad J_2 = J_{ZX}, \quad J_3 = J_{XY} \\ J_4 = 2^{-1/2} (J_X^2 - J_Y^2) \end{array} \right. \tag{23}$$

Ces opérateurs J_i sont normalisés par la condition que la trace de leur carré soit égale à 1. Les éléments de matrices de ces opérateurs sont résumés dans les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_0^{(2)} |X\rangle = 6^{-1/2} |X\rangle, J_0^{(2)} |Y\rangle = 6^{-1/2} |Y\rangle, J_0^{(2)} |Z\rangle = -(2/6^{1/2}) |Z\rangle \\ J_{YZ}^{(2)} |X\rangle = 0, \quad J_{YZ}^{(2)} |Y\rangle = -2^{-1/2} |Y\rangle, \quad J_{YZ}^{(2)} |Z\rangle = -2^{-1/2} |Z\rangle \\ J_4^{(2)} |X\rangle = -2^{-1/2} |X\rangle, \quad J_4^{(2)} |Y\rangle = 2^{-1/2} |Y\rangle, \quad J_4^{(2)} |Z\rangle = 0 \end{array} \right. \tag{24}$$

La relation entre les tenseurs \mathbf{Q} et $\mathbf{J}^{(2)}$ s'écrit :

$$\mathbf{Q} = \alpha \mathbf{J}^{(2)} \quad \text{avec} \quad \alpha = -Q_{cl} (6^{1/2}/5) \quad (25)$$

où Q_{cl} est par définition le moment quadrupolaire électronique Q_0 de la molécule diatomique, son axe étant supposé fixé rigidement le long de oz. [Cette définition de Q_{cl} et de la constante de proportionnalité de Wigner-Eckart a été introduite pour éviter des confusions avec une définition différente du moment quadrupolaire utilisée par les physiciens nucléaires, à savoir : $Q_{nucl} = \langle II | 3z^2 - r^2 | II \rangle$ où $|II\rangle$ est le sous-état $I_z = I$].

On a rappelé que dès qu'un système, tel par exemple qu'un quadrupole, interagit avec son environnement, ne fût-ce qu'un autre quadrupole, l'information qu'on extrait d'observations effectuées sur le système seul ne peut pas être décrite par une fonction d'onde mais exige l'introduction d'une matrice densité ρ , matrice hermitique de trace égale à l'unité, dépendant donc de $n^2 - 1$ paramètres pour une matrice de rang n . Pour un spin 1 $n^2 - 1 = 8$. Toute l'information sur un quadrupole quantique avec $J = 1$ est contenue dans la connaissance des 3 valeurs moyennes $\langle J_i \rangle$ et des 5 valeurs moyennes $\langle J_i^{(2)} \rangle$. La matrice densité peut s'écrire

$$\rho = \frac{1}{3} \hat{1} + \frac{1}{2} \mathbf{P} \cdot \mathbf{J} + \sum_i J_i^{(2)} \cdot \langle J_i^{(2)} \rangle \quad (26)$$

où $\mathbf{P} = \langle \mathbf{J} \rangle$.

De la relation bien connue $\text{Tr } \rho^2 \leq 1$ on tire immédiatement :

$$\frac{P^2}{2} + \sum_i [\langle J_i^{(2)} \rangle]^2 \leq \frac{2}{3} \quad (27)$$

Il est intéressant de rechercher les niveaux d'énergie d'une paire de quadrupoles $J = 1$ séparés par une distance R . Les équations (20) et (25) donnent :

$$H = \frac{6}{25} Q_{cl} Q'_{cl} \{ 6J_o^{(2)} J_o^{(2)} - 4J_{YZ} J'_{YZ} - 4J_{ZX} J'_{ZX} + J_{XY} J'_{XY} + J_4^{(2)} J_4^{(2)} \} \quad (28)$$

La diagonalisation de (28) est facile si l'on devine correctement les fonctions propres. Celles-ci sont aisément classées suivant les représentations provenant de la réduction de la multiplicité $\Gamma_4 \times \Gamma_4$ que sous-tendent les 9 produits des fonctions d'onde $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$ et $|X'\rangle$, $|Y'\rangle$, $|Z'\rangle$ des 2 quadrupoles. En utilisant la relation $\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$, on peut écrire des fonctions d'essai :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_1 = 3^{-1/2} (XX' + YY' + ZZ'), \quad \Gamma_{3\theta} = 6^{-1/2} (2ZZ' - XX' - YY'), \\ \Gamma_{3\epsilon} = 2^{-1/2} (XX' - YY'), \quad \Gamma_{5\xi} = 2^{-1/2} (YZ' + ZY'), \\ \Gamma_{5\eta} = 2^{-1/2} (ZX' + XZ'), \quad \Gamma_{5\zeta} = 2^{-1/2} (XY' + YX'), \\ \Gamma_{4\xi} = 2^{-1/2} (ZY' - YZ'), \quad \Gamma_{4\eta} = 2^{-1/2} (ZX' - XZ'), \quad \Gamma_{4\zeta} = 2^{-1/2} (XY' - YX') \end{array} \right. \quad (29)$$

En portant (29) dans (28) et faisant usage de (24) on vérifie que les fonctions (29) sont bien les fonctions propres de l'Hamiltonien (28) avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} E(\Gamma_1) = E(\Gamma_{4,\xi,\eta,\zeta}) = 0 \\ E(\Gamma_{3\theta}) = 6\alpha\alpha' R^{-5}, \quad E(\Gamma_{3\epsilon}) = \alpha\alpha' R^{-5} \\ E(\Gamma_{5\xi}) = E(\Gamma_{5\eta}) = -4\alpha\alpha' R^{-5}, \quad E(\Gamma_{5\zeta}) = \alpha\alpha' R^{-5} \end{array} \right. \quad (30)$$

Le fait que les 4 fonctions d'onde, Γ_1 plus les 3 fonctions Γ_4 , donnent une énergie nulle s'explique aisément. L'Hamiltonien d'interaction quadrupole-quadrupole prend la forme (20) lorsqu'on choisit l'axe oz le long de la ligne quadrupole-quadrupole et que dans la double somme (19) ne survit que le terme $Y^{(4)*}(\hat{z}) = (9/4\pi)^{1/2}$. Pour un autre choix d'axes on voit sur (19) que H se transforme comme les harmoniques sphériques $Y^{(4)}$. Les 3 fonctions Γ_4 écrites dans (29) se transforment par rotation comme $Y^{(1)}$ et Γ_1 comme $Y^{(0)}$, d'où la nullité de tous les éléments de matrice $\langle \Gamma_4 | H | \Gamma_4 \rangle$ et $\langle \Gamma_1 | H | \Gamma_1 \rangle$. Il est intéressant de comparer les énergies quantiques (30) aux énergies classiques

$$\begin{aligned} E_m = E_{xx} = E_{yz} = -3QQ'R^{-5}, \quad E_{xx} = E_{yy} = (9/4)QQ'R^{-5} \\ E_{xy} = (3/4)QQ'R^{-5} \quad \text{et} \quad E_M = E_{zz} = 6QQ'R^{-5} \end{aligned} \quad (31)$$

écrites plus haut où Q et Q' sont les Q_{cl} et Q'_{cl} qui apparaissent dans la définition (25) de α .

On constate que la séquence des niveaux quantiques (30) présente des analogies avec la séquence classique (31). En particulier l'analogie entre les énergies maximales, E_{ZZ} et $E(\Gamma_{3\theta})$ apparaît si on récrit $\theta = 6^{-1/2} (2ZZ' - XX' - YY')$ comme $\theta = 6^{-1/2} \{3ZZ' - (XX' + YY' + ZZ')\}$ ou encore

$$ZZ' = (2/3)^{1/2} \theta + (1/3)^{1/2} \Gamma_1 \quad (32)$$

et que l'on se souvient que l'énergie dans l'état Γ_1 est nulle. En ce qui concerne l'état d'énergie minimale $E(\Gamma_{5\xi}) = E(\Gamma_{5\eta}) = -4\alpha\alpha' R^{-5} = -(24/25) QQ' R^{-5}$ on constate qu'il n'est que les $(8/25)$ de l'énergie minimale classique $-3QQ' R^{-5}$. Cette réduction d'énergie de liaison par effets quantiques peut se comprendre. L'énergie du fondamental d'un système quantique quelconque s'obtient en minimisant la valeur moyenne de l'Hamiltonien sur toutes les fonctions d'essai, qui dans le cas de l'hydrogène solide sont confinées à la multiplicité $J = 1$. Nous avons déjà dit que le cas classique peut être considéré comme la superposition d'un grand nombre de fonctions d'onde avec différentes valeurs de J . Il n'est donc pas surprenant que cette souplesse supplémentaire permette de mieux minimiser l'énergie de liaison.

C. Les quadrupoles à 2 degrés de liberté

On sait depuis longtemps que certains niveaux d'ions paramagnétiques dans un champ cristallin de symétrie cubique sont des doublets Γ_3 non magnétiques, où toutes les composantes d'un vecteur s'annulent à l'intérieur de la multiplicité Γ_3 en vertu de la relation : $\Gamma_3 \times \Gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$. Cependant d'après cette relation, les 2 composantes du tenseur quadrupolaire Q qui se transforment comme Γ_3 par le groupe cubique, à savoir Q_0 et Q_4 ont eux des éléments de matrice non nuls à l'intérieur du doublet Γ_3 où l'on peut écrire :

$$Q_0 = a \sigma_3 \quad Q_4 = -a \sigma_1 \quad (33)$$

où σ_3 et σ_1 sont les matrices de Pauli et

$$a = \langle \theta | \sum_i \frac{e(3z_i^2 - r_i^2)}{2} | \theta \rangle = - \langle \varepsilon | \sum_i \frac{e(3z_i^2 - r_i^2)}{2} | \varepsilon \rangle \quad (34)$$

θ étant le sous-état de Γ_3 qui se transforme comme Q_0 et ε comme Q_4 . Un problème intéressant est la possibilité pour un réseau tridimensionnel de quadrupoles Γ_3 de s'ordonner à travers les interactions quadrupolaires électrostatiques. Ce problème a été traité dans le cours pour un réseau cubique à faces centrées qui est le cas des cristaux d'elpasolites d'holmium $Cs_2 Na_3 H_o Cl_6$. L'Hamiltonien d'interaction d'une paire Γ_3 se calcule aisément en utilisant l'équation (20). Dans le réseau cfc l'interaction entre un quadrupole à l'origine des coordonnées et son premier voisin dans le plan xy s'écrit ainsi :

$$H = \frac{a^2}{4 R^5} \{9\sigma_3 \sigma'_3 - 16\sigma_1 \sigma'_1\} = \frac{a^2}{16 R^5} \{25 \Sigma_+ \Sigma'_+ - 7\Sigma_+ \Sigma'_- + \text{h.c.}\} \quad (35)$$

où l'on a posé $\Sigma_{\pm} = \sigma_3 \pm i\sigma_1$.

Si le premier voisin se trouve dans le plan yz ou zx la même formule s'applique à condition de multiplier Σ_+ par $\exp\left(\pm \frac{2\pi i}{3}\right)$ et Σ_- par la quantité conjuguée. On cherche une solution au problème d'ordre par la méthode du champ moléculaire en écrivant $\langle \Sigma_{i+} \rangle = e^{i\varphi_i}$. L'interaction (35) étendue à toutes les paires de plus proches voisins dans le réseau cfc donne :

$$H = \frac{a^2}{8R^5} \sum_{k\ell} \left\{ 25 \cos(\varphi_k + \varphi_\ell + \frac{2\pi}{3} n_{k\ell}) - 7 \cos(\varphi_k - \varphi_\ell) \right\} \quad (36)$$

où $n_{k\ell}$ a la valeur zéro pour une liaison dans le plan xy et ± 1 pour les liaisons dans les plans xz et yz. La structure qui minimise l'énergie (36) est une structure que l'on pourrait qualifier d'antiferroélectrique. Si l'on considère la succession de plans perpendiculaires à un axe quaternaire, on y a alternativement $\varphi_k = \pm \frac{\pi}{2}$ c'est-à-dire $\langle \sigma_{1i} \rangle = \pm 1$ et $\langle \sigma_{3i} \rangle = 0$. Les valeurs correspondantes des composantes quadrupolaires dans les plans successifs sont $\langle Q_{0i} \rangle = 0$, $\langle Q_{4i} \rangle = \pm a$. Chaque quadrupole a deux fois moins de plus proches voisins ayant la même valeur de $\langle Q_4 \rangle$ c'est-à-dire de φ que de voisins où $\langle Q_4 \rangle$ a la valeur opposée. On trouve pour l'énergie moyenne d'une liaison en utilisant (36) $E = 43 a^2/24 R^5$. Pour calculer la température de transition donnée par :

$$kT_c = zE = 43 a^2/2 R^5 \quad (37)$$

où $z = 12$ est le nombre de plus proches voisins il faut connaître a . Dans l'elpasolite d'holmium où R est environ 7 \AA , pour évaluer a il faut connaître les fonctions d'onde θ et ε qui sous-tendent le doublet fondamental Γ_3 . Le niveau fondamental de l'ion H_0^{3+} est $4 f^{10}$, $L = 6$, $S = 2$, $J = 8$ et la fonction d'onde ε une certaine combinaison linéaire des fonctions symétriques $|6^S\rangle$ et $|2^S\rangle$. Les valeurs du champ cristallin vu par l'ion H_0^{3+} dans l'elpasolite font (par hasard) que ε est un état $|2^S\rangle$ presque pur. Un calcul élémentaire basé sur la structure électronique : $4 f^{10}$, $L = 6$, $S = 2$, $J = 8$ $\varepsilon = |2^S\rangle$ donne très simplement

$$a = e \langle r^2 \rangle / 15.$$

Avec $\langle r^2 \rangle \simeq 0,7 a_0^2$ où a_0 est le rayon de l'orbite de Bohr, on trouve en utilisant (37) :

$$T_c \simeq 25 \text{ millikelvins.}$$

L'étude de la RMN du noyau de ^{165}Ho de spin $I = 7/2$ permet d'affirmer que la transition vers un état ordonné se fait à une température plus élevée au moins par un ordre de grandeur. Il est probable que les couplages entre les quadrupoles par l'intermédiaire des phonons, c'est-à-dire l'effet Jahn-

Teller coopératif, jouent un rôle dans cette transition. L'interprétation des résultats expérimentaux publiés jusqu'ici est trop incertaine pour justifier une discussion plus détaillée.

A. A.

SÉMINAIRES

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

P. CALVANI (Université de Rome 1), *Ordre orientationnel et dynamique moléculaire dans $(CH_4)_{1-x}Kr_x$* .

A. FERT (Faculté des Sciences d'Orsay), *Anisotropie des verres de spin. Propriétés statiques.*

P. MONOD (Faculté des Sciences d'Orsay), *Propriétés dynamiques des verres de spin.*

J. VIRLET (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *Variations adiabatique et soudaine de l'interaction dipolaire nucléaire au moyen de multipulses.*

P. BONVILLE (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *La relaxation d'une impureté paramagnétique dans un métal, mesurée à l'aide de l'effet Mössbauer.*

J. GREGG (Clarendon Laboratory, Oxford), *Acoustic enhanced magnetic resonance.*

M. GOLDMAN (Collège de France), *Principes de l'imagerie nucléaire.*

M. GOLDMAN (Collège de France), *Applications biomédicales de la RMN de haute résolution dans les organismes vivants.*

D. ESTÈVE (Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay), *Simulation Monte-Carlo de l'évolution d'un système de quadrupoles classiques en interaction.*

PUBLICATIONS

A. ABRAGAM et B. BLEANEY, *Magnetic resonance in a cubic Γ_3 doublet. Improved theory* (*Proc. R. Soc. Lond.*, A 382, 61-74, 1982).

Enhanced nuclear magnetism. Some novel features and prospective experiments (*Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 387, 221-255, 1983).

MISSIONS ET CONFÉRENCES

Rencontre à Oxford du BRSO (groupe britannique de spectroscopie de radiofréquence), 21-23 septembre 1982.

Exposé devant l'Académie Royale des Pays-Bas sur l'Ordre Magnétique Nucléaire.

DISTINCTIONS

L'Académie Royale des Pays-Bas a décerné au Professeur la Médaille Lorentz.

ACTIVITÉS AU 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 du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Il comporte seize chercheurs dont deux boursiers de thèse et un visiteur étranger, un ingénieur chimiste et huit techniciens.

Les activités du laboratoire au cours de l'année 1982-1983 sont résumées ci-dessous.

a) *Ordre magnétique pseudonucléaire dans les composés de Van Vleck*

L'étude de l'ordre magnétique nucléaire en champ élevé a fait l'objet de nombreux travaux au cours des années précédentes. La production d'une entropie suffisamment basse pour provoquer une transition magnétique ordonnée des spins nucléaires s'effectue en deux temps :

— Polarisation dynamique nucléaire par une irradiation d'hyperfréquence au voisinage de la fréquence de Larmor de centres paramagnétiques présents à faible concentration, qui a pour effet de diminuer l'entropie Zeeman des spins nucléaires.

— Désaimantation adiabatique nucléaire en champ élevé, qui a pour effet de transférer l'ordre Zeeman aux interactions spin-spin dipolaires. Les inter-

actions déterminant l'établissement de l'ordre magnétique sont limitées à la partie des interactions dipolaires qui est invariante par rotation autour du champ extérieur.

L'extension de ce genre d'expériences à des composés de Van Vleck ouvre une avenue nouvelle dans l'étude de l'ordre magnétique en champ élevé. Les substances actuellement à l'étude sont les composés de Thulium TmPO_4 et TmLiF_4 .

Dans le champ cristallin tétragonal de ces composés, 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. Le premier effet donne naissance au magnétisme de Van Vleck. Le second donne naissance à un magnétisme dit « pseudonucléaire » beaucoup plus important que le magnétisme proprement nucléaire. Le moment pseudonucléaire du thulium est fortement anisotrope : dans TmPO_4 par exemple il est environ 25 fois plus grand dans la direction perpendiculaire à l'axe c que dans la direction parallèle. Il en résulte qu'en présence d'un champ extérieur parallèle à l'axe c les interactions dipolaires tronquées entre moments pseudonucléaires de Tm sont essentiellement de type transversal, de la forme $(I_x I'_x + I_y I'_y)$. L'ordre magnétique produit par désaimantation adiabatique en champ élevé sera également transversal, c'est-à-dire que les moments pseudonucléaires seront orientés normalement au champ extérieur et tourneront autour de lui à la fréquence de Larmor en conservant leurs orientations relatives.

Pour une désaimantation à température de spin positive, la théorie prévoit une structure hélicoïdale transverse, de vecteur d'onde petit et parallèle au champ extérieur. Une structure de ce genre a été produite il y a deux ans au laboratoire, pour les spins de ^{19}F dans CaF_2 .

Les centres paramagnétiques utilisés pour la polarisation dynamique sont des ions d'Ytterbium dans les deux composés TmPO_4 et TmLiF_4 . La principale difficulté pour l'obtention de fortes polarisations dynamiques provient de l'élargissement inhomogène des raies de résonance électronique de Yb^{3+} . Cet élargissement, lié à la mosaïcité des cristaux, a une double origine : l'anisotropie du facteur g de Yb^{3+} et l'anisotropie du couplage Yb-Tm . Pour minimiser cet élargissement et rendre efficace la polarisation dynamique, il est impératif d'aligner très précisément le champ extérieur le long de l'axe cristallin c . L'orientation la plus soignée du cristal par rayons X s'est révélée insuffisante et il a été nécessaire d'utiliser un système de bobines de compensation produisant des champs statiques orthogonaux au champ de l'aimant principal.

Dans un champ de 3,3 T et à la température d'un cryostat à dilution, on a obtenu dans TmPO_4 une polarisation de thulium d'environ 40 %.

Les premiers essais de désaimantation adiabatique à température de spin positive fournissent des indices encourageants quant à la production d'un état magnétique ordonné. Il reste à en étudier les propriétés et à en préciser la nature transversale. La longueur relative du temps de relaxation dipolaire observé, de l'ordre de 35 min, est un atout sérieux dans cette entreprise.

(V. BOUFFARD, J.F. JACQUINOT, Y. ROINEL, A. ABRAGAM.)

b) *Etude du méthane solide*

Le méthane solide existe à basse température dans trois états de symétries différentes : un état fondamental A, de spin nucléaire 2, et de multiplicité 5, un état excité F de spin 1 et de multiplicité 9, et un état excité E de spin 0 et de multiplicité 2.

La relaxation spin-réseau des protons est dominée par le couplage spin-réseau des molécules F.

Les mesures de temps de relaxation T_1 des protons, effectuées en fonction de la température, entre 0,3 K et 2 K, pour des concentrations P_F de l'espèce F comprises entre 3 % et 40 %, ont été analysées à l'aide d'un modèle simple tenant compte de la nature isomérique des voisins d'une molécule. Il suppose que la relaxation d'une molécule F dépend du nombre de proches voisins F et est d'autant plus rapide que ce nombre est plus élevé. Ce modèle est en accord raisonnable avec les résultats.

Il est bien connu que la variation du temps de relaxation T_1 avec la fréquence apporte des renseignements sur la densité spectrale de la perturbation spin-réseau responsable de la relaxation. Dans le cas d'un alliage solide des isomères A, F et E du méthane, ces renseignements portent sur la décomposition en sous-niveaux des niveaux F et, par-là sur la symétrie de l'environnement moléculaire.

Le temps de relaxation T_1 des protons du méthane solide a été mesuré en fonction de la fréquence de Larmor, entre 5 et 100 MHz, sur des échantillons à divers degrés de conversion jusqu'à des concentrations p_F de 10^{-4} . Sur un fond variant peu avec la fréquence, on observe un certain nombre de minima, certains larges et peu prononcés, d'autres étroits et aigus. Ces minima sont attribués à l'existence d'une accélération résonante de la relaxation lorsque la fréquence d'une transition nucléaire de relaxation est égale à la séparation d'énergie (en unités de fréquence) entre deux sous-niveaux des molécules F. Ce modèle, utilisé dans un autre laboratoire pour expliquer quelques mesures effectuées sur du méthane non converti, permet de reproduire les résultats expérimentaux et conduit aux conclusions suivantes. Il existe dans le méthane solide deux types de sites. Le premier est de symétrie D_{2d} , où le niveau F est décomposé en deux sous-niveaux avec une sépa-

ration ω_1 ; un sous-niveau F_{xy} de multiplicité 6 et un sous-niveau F_x de multiplicité 3. Le second possède une symétrie plus basse qui décompose F_{xy} en deux sous-niveaux F_x et F_y de multiplicité 3, distants de $\omega_2 \ll \omega_1$. L'écart ω_1 varie avec le degré de conversion entre 60 et 200 MHz alors que l'écart $\omega_2 \simeq 15$ MHz demeure constant. La proportion de sites de basse symétrie augmente avec le degré de conversion.

Les alliages aléatoires solides $\text{CH}_4\text{-Kr}$ offrent le moyen d'étudier des systèmes d'octupoles dilués. A faible concentration de krypton un des effets de celui-ci est de diminuer la valeur moyenne du champ moléculaire. Il en résulte une augmentation de la séparation moyenne des niveaux A et F. D'autre part on constate une grande accélération de la conversion entre isomères en présence de concentrations notables de krypton ce qui permet d'atteindre rapidement l'équilibre thermique des concentrations des espèces A, F et E. L'évolution avec la température de la susceptibilité magnétique nucléaire, permet alors de déterminer la séparation des différents niveaux d'énergie. On a ainsi étudié un mélange à 40 % de krypton ; la séparation moyenne A-F y a été trouvée égale à 5,4 K, alors qu'elle n'est que de 2K dans le méthane pur.

(E.A. ARRIBA, B. BOUCHET, P. CALVANI, H. GLÄTTLI.)

c) *Ordre orientationnel dans les solides moléculaires*

L'étude de l'ordre orientationnel dans les systèmes dilués de quadrupoles que sont les mélanges ortho-para d'hydrogène solide et les mélanges solides azote-argon, développée depuis plusieurs années au laboratoire, a montré qu'à basse température ces systèmes réalisent un ordre de type vitreux, caractérisé par un gel des degrés de liberté orientationnels des molécules, sans corrélation à longue distance.

Un ensemble de techniques de RMN a été mis en œuvre pour cette étude, portant sur la détermination des formes de raies de résonance, de la relaxation spin-réseau, des échos solides et des échos stimulés. Leur analyse détaillée a montré que l'ordre vitreux apparaît de façon progressive au cours du refroidissement, par augmentation de la quadrupolarisation des molécules sans mouvements lents notables. Ces résultats sont en accord avec les conclusions tirées des mesures de chaleur spécifique et de diffraction des neutrons effectuées dans d'autres laboratoires.

C'est pour mieux comprendre ce phénomène de gel qu'une simulation numérique a été entreprise. Cette simulation, de type Monte-Carlo a montré que :

a) L'état vitreux adopté par les quadrupoles à basse température résulte d'un compromis impliquant un grand nombre de quadrupoles et n'est pas

déterminé directement par le désordre local de la distribution spatiale des quadrupoles.

b) L'apparition de l'ordre vitreux est un phénomène coopératif aboutissant à basse température à l'une quelconque d'une série finie de configurations de quadrupolarisations, du moins pour de petits échantillons de simulation ($N \simeq 10^2$). Ce comportement constitue une rupture totale d'ergodicité.

(D. ESTÈVE, M. DEVORET, N. SULLIVAN.)

d) *Ordre orientationnel à deux dimensions*

Des molécules douées de moment quadrupolaire peuvent s'adsorber à la surface de solides tels que le graphite et constituer des systèmes à deux dimensions. L'étude des systèmes bidimensionnels de quadrupoles en interaction constitue une voie nouvelle très prometteuse.

Pour des quadrupoles sur un réseau triangulaire la théorie prévoit un type nouveau de transition du premier ordre, induite par les fluctuations. On a entrepris de vérifier ces prédictions au moyen d'expériences de RMN sur des molécules de $^{15}\text{N}_2$ physisorbées sur du graphite exfolié. Malgré les difficultés de rapport signal-sur-bruit, les résultats préliminaires confirment l'existence d'une transition ordre-désordre dont le caractère de premier ordre n'apparaît qu'à travers une hystérésis d'amplitude 0,3 °K à 29 °K. Les résultats de la présente étude une fois confirmés, représenteraient un test important des théories pour cette classe de transitions.

Enfin, la possibilité de réaliser un système aléatoire bidimensionnel de quadrupoles, en remplaçant une fraction des molécules d'azote par des atomes d'argon, ouvre la perspective de la formation éventuelle d'un état vitreux bidimensionnel.

(N. SULLIVAN.)

e) *Mouvement Brownien de rotation de particules en suspension*

On a entrepris une expérience de mise en évidence du mouvement Brownien de rotation de particules solides sphériques en suspension dans un liquide. Le principe de la méthode est que la rotation aléatoire des particules par mouvement Brownien produit une modulation des interactions dipolaires séculaires entre spins nucléaires, qui constitue un mécanisme de relaxation du réservoir dipolaire séculaire. Malgré la difficulté de développer une théorie rigoureuse, on attend une contribution de la rotation Brownienne à la vitesse de relaxation dipolaire sensiblement égale à l'inverse du temps d'autocorrélation de l'harmonique sphérique $Y_0^{(2)}$ lié à l'orientation des particules par rapport au champ extérieur.

Une expérience préliminaire a été effectuée avec des billes de polystyrène sphériques, d'un diamètre homogène de $0,14 \mu$, en suspension dans l'eau à température ordinaire, à une concentration inférieure à 10 %. Le temps de relaxation dipolaire T_{ID} , égal à 1,45 ms dans le polystyrène sec, est passé à 220μ s dans les billes en suspension. Cette valeur est tout à fait comparable à ce que prévoit la théorie du mouvement Brownien, compte tenu de la viscosité de l'eau et du diamètre des billes.

La théorie du mouvement Brownien de rotation a été utilisée dès le début de la Résonance Magnétique Nucléaire pour rendre compte de la relaxation nucléaire des molécules d'un liquide, mais cette théorie manque de rigueur dans la mesure où les chocs produisant la rotation d'une molécule déterminée se produisent entre des molécules de même taille.

Pour des particules en suspension, l'étude expérimentale du mouvement Brownien de rotation présente des difficultés évidentes. Elle a déjà été effectuée, par diffusion de la lumière laser, mais uniquement sur des particules non sphériques (des virus de la mosaïque du tabac). L'expérience en cours, qui illustre la capacité du Magnétisme Nucléaire à étudier les mouvements lents, ouvre la voie à une vérification détaillée de la théorie du mouvement Brownien de rotation. En offrant une mesure de la viscosité locale des fluides sur une échelle de distances comparable à la taille des particules elle pourrait constituer un outil nouveau dans les études hydrodynamiques.

(D. ESTÈVE, C. URBINA.)

f) *Etude de l'hélium trois solide*

On a entrepris l'étude de la désaimantation adiabatique nucléaire de ^3He en phase cubique centrée. L'intérêt de ce processus est que, partant d'une polarisation d'équilibre thermique élevée en champ fort et à basse température de réseau, la température de l'interaction d'échange en champ faible pourrait être suffisamment basse pour conduire à la formation de l'état magnétique ordonné.

La connaissance préalable nécessaire du temps de couplage Zeeman-échange et du temps de relaxation spin-réseau du réservoir commun Zeeman + échange a été acquise par les mesures effectuées l'an dernier en fonction de la température, à champ élevé et pour différents volumes molaires.

Des expériences préliminaires ont été réalisées, pour mesurer l'augmentation d'entropie résultant d'une désaimantation suivie d'une réaimantation entre un champ élevé et un champ moyen (6,2 T et 0,46 T). Les résultats sont encore insuffisants pour estimer la faisabilité pratique de la méthode de refroidissement de l'échange envisagée.

Une autre expérience, dont la mise en œuvre est à l'étude, consisterait à mesurer à volume constant la pression dans un échantillon solide de ^3He , en fonction de la polarisation nucléaire, à température beaucoup plus élevée que la température de transition magnétique. L'expression théorique de la pression dépend de la forme de l'Hamiltonien d'échange, et la mesure de la pression devrait permettre en principe de mettre en évidence l'existence d'interactions d'échange à quatre spins.

(M. BERNIER.)

PUBLICATIONS DES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE

L. QUIROGA, J. VIRLET et M. GOLDMAN, *Adiabatic and sudden variation of the nuclear dipolar interactions by multipulses* (*J. Magn. Res.*, 51, 540, 1983).

EL ALAMI ARIBA, *Relaxation spin-réseau et conversion d'espèces de spin dans CH_4 solide* (Thèse de 3^e cycle, Orsay, 1982).

EL ALAMI ARIBA et H. GLÄTTLI, *Spin-lattice relaxation in partially converted CH_4 above 0.3 K* (*J. Physique*, à paraître).

H. GLÄTTLI et J. COUSTHAM, *Spin-dependent scattering and absorption of thermal neutrons on dynamically polarised nuclei* (*J. Physique*, à paraître).

M. DEVORET, *Mise en évidence d'un ordre orientationnel de type vitreux dans l'hydrogène et le deutérium solides* (Thèse de Doctorat, Orsay, 1982).

D. ESTÈVE, *Mise en évidence par RMN d'un verre orientationnel dans un système de quadropoles en présence de désordre, les mélanges solides azote-argon* (Thèse de Doctorat, Orsay, 1983).

D. ESTÈVE et N.S. SULLIVAN, *NMR pulse studies of molecular solids : $^{15}\text{N}_2$ and H_2 ; I. Solid echoes and orientational ordering* (*J. Phys.*, C 15, 4881, 1982).

N.S. SULLIVAN, D. ESTÈVE et M. DEVORET, *NMR pulse studies of molecular solids : $^{15}\text{N}_2$ and H_2 ; II. Stimulated echoes and slow rotational motions* (*J. Phys.*, C 15, 4895, 1982).

D. ESTÈVE, N.S. SULLIVAN et M. DEVORET, *Orientalional ordering in a dilute system of classical interacting quadropoles : (N_2 -Ar) solid mixtures* (*J. Physique Lettres*, 43, L 793, 1982).

M. DEVORET et D. ESTÈVE, *Evidence for cooperativity in quadropolar glass freezing from Monte Carlo simulations* (*J. Phys.*, C 16, 1827, 1983).

M. BERNIER et G. GUERRIER, *High frequency NMR in bcc solid ^3He* , *AIP Conf. Proc. (Proc. of the 1983 Symposium on Quantum fluids and solids, à paraître)*.