

Orsay

N° d'ordre :

2343

FRANC-TH-480

FRIEDEL

1

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

CRISTIAN URBINA

SUJET DE LA THESE :

COUPLAGE THERMIQUE EN BAS CHAMP ENTRE SPINS ELECTRONIQUES
ET NUCLEAIRES DANS CaF_2 DOPE AU Tm^{2+} .

Soutenu le 28 Octobre 1977 devant la commission d'Examen

J. FRIEDEL

Président

A. ABRAGAM

A. BLANDIN

M. GOLDMAN

{ Examineurs

Orsay
N° d'ordre :
2343

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

CRISTIAN URBINA

SUJET DE LA THESE :

COUPLAGE THERMIQUE EN BAS CHAMP ENTRE SPINS ELECTRONIQUES
ET NUCLEAIRES DANS CaF_2 DOPE AU T_m^{2+} .

Soutenue le 28 Octobre 1977 devant la commission d'Examen

J. FRIEDEL

Président

A. ABRAGAM

A. BLANDIN

M. GOLDMAN

{ Examineurs

Cette thèse résulte d'une année de travail en étroite collaboration avec Jacques François Jacquinot. Je voudrais lui exprimer ici toute ma gratitude pour la patience dont il a su faire preuve.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur A. Abragam, qui m'a accueilli dans son laboratoire, d'avoir éclairé de son expérience mes premiers pas dans la recherche scientifique.

Monsieur M. Goldman a dirigé ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici mes remerciements pour m'avoir introduit par son enseignement clair au monde de la Résonance Magnétique.

L'aide efficace de Monsieur A. Landesman, m'a été précieuse pour mon insertion au laboratoire. Je lui en suis très reconnaissant.

J'ai bénéficié dans le travail expérimental de la longue expérience de Monsieur J. Vaissière. C'est un plaisir pour moi de l'en remercier ici.

Madame Dany Bunel a dactylographié cette thèse dans un délai remarquablement court. Puisse-t-elle trouver ici mes remerciements sincères.

Je remercie enfin, tout le personnel du laboratoire, pour l'aide qui m'a été prodiguée tout au long de cette année. J'ai bénéficié en particulier de discussions très enrichissantes avec Michel Devoret et F.I.B. Williams.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - SPECTRE D'ENERGIE DE L'ION T_m^{2+} DANS UNE MATRICE DE CaF_2	4
CHAPITRE 2 - REFROIDISSEMENT DES SPINS ELECTRONIQUES PAR LES SPINS NUCLEAIRES EN BAS CHAMP	7
A) Mise en évidence du refroidissement du T_m^{2+} Par les noyaux de ^{19}F en bas champ	7
B) Variation de la température T_e du T_m^{2+} en fonction de la température T_F du ^{19}F	9
CHAPITRE 3 - DEPLACEMENT ET RETRECISSEMENT DU SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE EN BAS CHAMP DE L'ION T_m^{2+} DANS CaF_2	13
A) Introduction	13
B) Interprétation qualitative du déplacement et du rétrécissement des raies de T_m^{2+} en bas champ	13
C) Résultats expérimentaux	15
D) Modèles théoriques	16
CHAPITRE 4 - PEUPELEMENT DE L'ETAT SINGULET	28
A) Introduction	28
B) Principe des expériences et résultats expérimentaux	29
CHAPITRE 5 - MONTAGE ET METHODES EXPERIMENTALES	35
A) Montage expérimental	35
B) Méthodes expérimentales	40
CONCLUSION	45
APPENDICE - CALCUL DE LA LARGEUR ET DU DEPLACEMENT DES RAIES ELECTRONIQUES A PARTIR DE LA FORME DE RAIE A HAUTE TEMPERATURE	a.1

INTRODUCTION

Depuis quelques années, des états ordonnés de spins nucléaires ont pu être produits et étudiés en détail dans un cristal particulièrement simple : la fluorine CaF_2 . (Abragam, A 60, A 62 ; Goldman et al. G 74 ; Chapellier et al. C 69 ; Goldman G 77). Les interactions responsables de l'ordre nucléaire nous sont parfaitement connues : ce sont les interactions dipolaires magnétiques entre les spins des noyaux de ^{19}F (ceux-ci forment un réseau cubique). La théorie de l'ordre magnétique nucléaire dans CaF_2 apparaît ainsi comme la résolution d'un problème modèle de mécanique statistique où n'entre aucun paramètre ajustable et dont les prédictions doivent, du moins en principe et sous réserve de surmonter des difficultés purement mathématiques, pouvoir être confrontées à l'expérience sans aucune ambiguïté.

La production d'un état ordonné dans des systèmes de spins nucléaires sujets à des interactions dipolaires, nécessite, à cause de la faiblesse de ces dernières, des températures extrêmement basses (inférieures au microdegré Kelvin dans CaF_2), ou pour employer un langage moins spectaculaire mais mieux adapté au problème, que l'entropie du système dynamique constitué par les interactions dipolaires entre spins, soit portée à une valeur nettement inférieure à $k_B \log(2I+1)$ par spin, qui est la valeur de l'entropie de spin pour un état complètement désordonné (température infinie).

Cette réduction d'entropie est réalisée par polarisation dynamique des noyaux dans un champ magnétique élevé H_0 , au moyen de la méthode dite de "l'effet solide" (Abragam et Proctor AP 58). Dans CaF_2 , des polarisations de ^{19}F de l'ordre de 90 %, correspondant à des entropies inférieures à $0.3 k_B \lg 2$, ont pu être réalisées.

L'ordre nucléaire est ensuite créé par une désaimantation isentropique du système de spins. Cette désaimantation peut s'effectuer soit par la réduction du champ appliqué H_0 jusqu'à une valeur nulle (désaimantation dans le référentiel du laboratoire), soit à l'aide d'un champ de radiofréquence sans toucher au champ H_0 (désaimantation dite "dans le référentiel tournant"). Pour des raisons de simplicité théorique et de commodité expérimentale, seule la deuxième méthode a été appliquée jusqu'aujourd'hui. Cependant il n'y a pas, semble-t-il, des difficultés insurmontables à ce qu'un ordre nucléaire soit également observé en champ nul, où il doit avoir des propriétés sensiblement différentes de celles observées en champ élevé.

La méthode de polarisation dynamique par effet solide exige qu'une certaine proportion d'ions paramagnétiques soit délibérément introduite dans le cristal étudié. Leur concentration quoique faible ne peut être réduite indéfiniment sous peine d'aboutir à des polarisations nucléaires limites trop faibles ou à des temps de polarisation trop longs. Il s'agit dans notre cas d'un échantillon de CaF_2 dopé au Thulium divalent (T_m^{2+}), la concentration relative (T_m^{2+}/F) étant $C \sim 1,6 \times 10^{-5}$. Chacune de ces impuretés, par le champ local qu'elle produit, crée autour d'elle une région anormale où l'ordre magnétique nucléaire peut être perturbé. Si ces perturbations ne semblent pas affecter qualitativement les résultats expérimentaux, il n'en est pas moins vrai que le problème de l'ordre dipolaire nucléaire y perd un peu de sa belle qualité de modèle. On est naturellement amené à se demander s'il ne serait pas possible de se débarrasser de ces impuretés après les avoir utilisées comme agents réducteurs de l'entropie nucléaire.

Il se trouve que dans le cas particulier du T_m^{2+} dans CaF_2 , une solution simple est envisageable dans des conditions de bas champ (Abragam A 76). L'ion Thulium possédant lui-même un noyau de spin $1/2$ (^{169}Tm), en champ nul les niveaux d'énergie du système, ion plus son noyau, se décomposent à cause de l'interaction hyperfine, en un triplet et un singulet non-magnétique. Le problème de faire "disparaître" ces impuretés serait alors résolu, si on arrivait à les mettre toutes dans ce niveau non magnétique. Il deviendrait alors possible d'étudier l'ordre magnétique nucléaire en champ nul, en absence d'impuretés paramagnétiques (contrairement à la situation en haut champ). Cependant, le temps de relaxation de ces états ordonnés risque d'être beaucoup plus court que dans le référentiel tournant, car l'influence des impuretés paramagnétiques présentes dans le cristal sur la relaxation

des noyaux doit être beaucoup plus importante en bas champ qu'en haut champ (il s'agit ici d'impuretés autres que le T_m^{2+} , dont on connaît l'existence ; leur nature est inconnue et leur concentration probablement beaucoup plus faible que celle de T_m^{2+}).

Ce travail présente quelques résultats expérimentaux, relatifs, d'une façon générale, au comportement magnétique en bas champ de l'ion T_m^{2+} dans une matrice de CaF_2 (lorsque les noyaux de ^{19}F sont polarisés), ainsi que quelques idées simples visant à l'expliquer, du moins qualitativement.

Le travail expérimental a été réalisé avec les techniques habituelles de la résonance magnétique. La polarisation dynamique se fait dans un champ de 27 kGauss. Les spins de ^{19}F sont observés dans ce même champ avec un système de détection à 107 MHz. Ce même système est utilisé pour l'observation du T_m^{2+} en bas champ.

Le premier chapitre est un bref exposé des propriétés du spectre d'énergie de l'ion T_m^{2+} dans CaF_2 .

Les deux chapitres suivants, traitent des différentes particularités dans le comportement des impuretés en bas champ lorsque les noyaux de ^{19}F sont plus ou moins froids.

Le quatrième chapitre traite du peuplement sélectif de l'état singulet.

Enfin, un dernier chapitre présente les techniques et méthodes expérimentales utilisées.

CHAPITRE 1 - SPECTRE D'ENERGIE DE L'ION T_m^{2+} DANS UNE MATRICE DE CaF_2

La fluorine, CaF_2 , est un cristal ionique particulièrement simple dans lequel tous les ions, aussi bien positifs que négatifs, se trouvent dans un environnement cubique. Cette situation reste inchangée si une impureté ionique doublement chargée est substituée à un ion Ca^{2+} . C'est le cas dans notre échantillon, où des impuretés de Thulium doublement ionisé (T_m^{2+}) ont été délibérément introduites.

La configuration électronique de l'ion libre T_m^{2+} à l'état fondamental est elle aussi très simple, avec juste un trou dans la couche 4f ($l=3, s=1/2$). Compte tenu du couplage spin orbite, $\xi \vec{l} \cdot \vec{s}$, cette configuration donne lieu à un état fondamental $j = 7/2$ et un état excité $j = 5/2$ séparés en énergie de $7/2 \xi$ ($\xi = 9000 \text{ cm}^{-1}$).

Dans un champ cristallin à symétrie cubique, l'état $j = 7/2$ se scinde en un quadruplet Γ_8 et deux doublets, Γ_6 et Γ_7 , ce dernier étant l'état fondamental. Etant donné le grand écart énergétique entre ces différents niveaux ($\geq 1,5 \times 10^4 \text{ GHz}$) par rapport à l'énergie magnétique de l'ion à l'état fondamental dans les champs magnétiques utilisés ($\sim 4,83 \text{ GHz}$ pour $H \sim 1 \text{K Gauss}$) on peut considérer l'ion T_m^{2+} dans CaF_2 comme étant un spin $s = 1/2$ (doublet de Kramers). (Hayes & Twidell, HT 61).

L'isotope abondant ($\sim 100\%$), ^{169}Tm , possède un spin nucléaire $i = 1/2$. L'Hamiltonien de spin d'un tel doublet de Kramers dans un champ magnétique extérieur \vec{H} , s'écrit sous la forme simple :

$$H = h (\gamma_s \vec{s} \cdot \vec{H} + A \vec{s} \cdot \vec{I} + \gamma_i \vec{H} \cdot \vec{I}) \quad (1)$$

cù $-2\pi \gamma_s$ et $-2\pi \gamma_i$ sont les rapports gyromagnétiques électronique et nucléaire et A la constante d'interaction hyperfine.

D'après les mesures de Hayes & Twidell (HT 61) et de Besant et Hayes (BH 65), les valeurs suivantes ont été retenues :

$$\begin{aligned} \gamma_s &= 4,83 \text{ MHz/Gauss} \\ A &= -1100 \text{ MHz} \end{aligned} \quad (2)$$

Etant donné l'ordre de grandeur des moments magnétiques électroniques et nucléaires ($\frac{\gamma_i}{\gamma_s} \sim 10^{-3}$), nous négligeons dans ce qui suit, le terme Zeeman nucléaire dans l'Hamiltonien, qui en unités de fréquence devient alors :

$$H = \gamma_s \vec{s} \cdot \vec{H} + A \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3)$$

Le calcul des valeurs et états propres de cet hamiltonien est classique et nous n'en donnons que le résultat.

Pour des champs magnétiques tels que $|A| \geq \gamma_s H$, les niveaux d'énergie sont un singulet et un triplet. Le tableau n° 1 donne l'expression des états propres en fonction des états de base $|m_s, m_l\rangle$, ainsi que les énergies correspondantes en fonction du champ magnétique extérieur.

Tableau n°1 : Etats et énergies propres de l'ion T_m^{2+} dans CaF_2 en fonction des états de base $|m_s, m_l\rangle$ et du champ magnétique extérieur H .

Etats	Energies (en unités de fréquence)
$ ++\rangle = 1\rangle$	$\frac{A}{4} + \frac{\gamma_s H}{2}$
$\frac{1}{(1+\alpha^2(H))^{1/2}} \left\{ -\rightarrow\rangle + \alpha(H) +\rightarrow\rangle \right\} = T\rangle$	$-\frac{A}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2}$
$ --\rangle = -1\rangle$	$\frac{A}{4} - \frac{\gamma_s H}{2}$
$\frac{1}{(1+\alpha^2(H))^{1/2}} \left\{ +\rightarrow\rangle - \alpha(H) -\rightarrow\rangle \right\} = S\rangle$	$-\frac{A}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2}$

avec $\alpha(H) = \frac{1}{A} \left\{ \gamma_s H - \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2} \right\}$

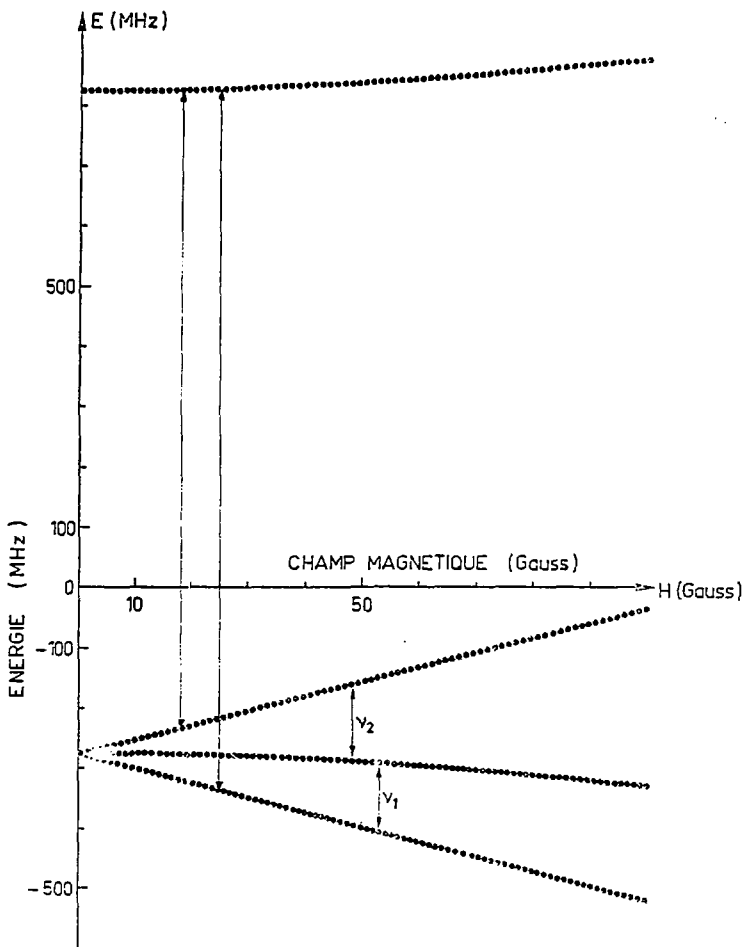


FIGURE 1 - Niveaux d'énergie (en MHz) en fonction du champ magnétique extérieur H (Gauss)

La figure 1 présente ces niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique H, ainsi que les transitions qui peuvent être induites par un champ de radiofréquence perpendiculaire au champ extérieur \vec{H} . Pour les champs de radiofréquence que nous utilisons ($\nu \sim 107$ MHz), et pour des champs H inférieurs à 100 Gauss, les seules transitions permises sont celles entre niveaux du triplet. Leurs fréquences $\nu_1(H)$ et $\nu_2(H)$ (voir fig. 1) sont données par :

$$\nu_1(H) = -\frac{A}{2} + \frac{\gamma_s H}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2} \quad (4)$$

$$\nu_2(H) = \frac{A}{2} + \frac{\gamma_s H}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2}$$

Les probabilités (W_1, W_2) associées à ces transitions sont différentes. En effet :

$$W_1 \propto |\langle T | \gamma_s s_x | - \rangle|^2 = \frac{\gamma_s^2}{4} \frac{\alpha^2(H)}{1 + \alpha^2(H)} \quad (5)$$

$$W_2 \propto |\langle + + | \gamma_s s_x | T \rangle|^2 = \frac{\gamma_s^2}{4} \frac{1}{1 + \alpha^2(H)}$$

En fait nos observations sont réalisées à fréquence constante et non pas à champ constant. Il en résulte que les deux raies doivent être vues à des champs différents, H_0^1 et H_0^2 . Dans notre cas précis, où la détection se fait à $\nu \sim 107$ MHz, on aura :

$$H_0^1 = 50 \text{ Gauss} \quad (6)$$

$$H_0^2 = 41 \text{ Gauss}$$

et

$$\frac{W_1}{W_2} = 1,5$$

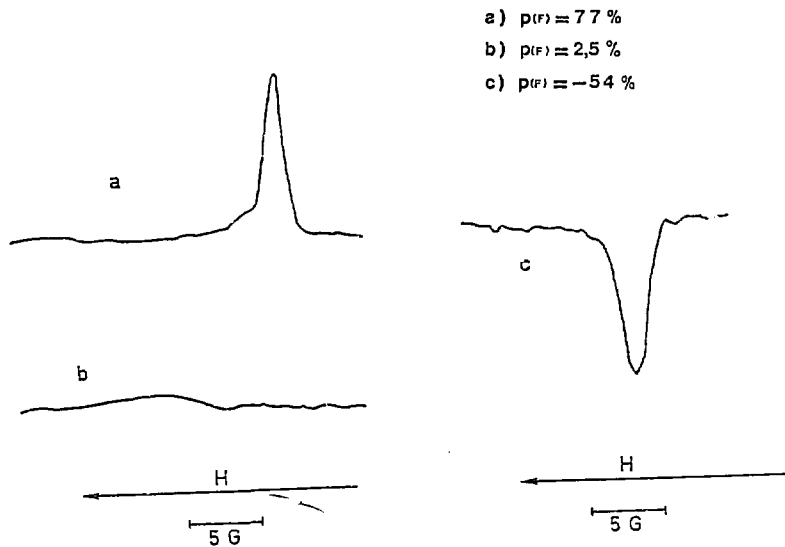


FIGURE 2 - Signaux de résonance magnétique du T_m^{2+} en bas champ pour différentes polarisations $p(F)$ des noyaux de ^{19}F .

CHAPITRE 2 - REFROIDISSEMENT DES SPINS ELECTRONIQUES PAR LES SPINS NUCLEAIRES
EN BAS CHAMP

A) Mise en évidence du refroidissement du T_m^{2+} par les noyaux de ^{19}F en bas champ : (Jacquinot et al, J 77)

Les impuretés paramagnétiques de T_m^{2+} sont introduites dans le cristal pour diminuer l'entropie du système Zeeman des noyaux de ^{19}F , au moyen de la méthode de polarisation dynamique dite de "l'effet solide" (Abragam et Proctor, AP 58). Celle-ci se fait dans un champ élevé $H_0 = 27$ kGauss, où la fréquence de Larmor électronique est $\nu_0 = \gamma_s H_0 = 130$ GHz, et celle des noyaux ^{19}F est $\nu_F = \gamma_F H_0 = 107$ MHz, ($-2\pi\gamma_F$ est le rapport gyromagnétique des noyaux de ^{19}F , $\gamma_F = 4,005$ kHz/Gauss), en irradiant près de la résonance du T_m^{2+} au moyen d'un champ d'hyperfréquence de fréquence ν telle que $\Delta = (\nu_0 - \nu) = \pm \nu_F$. Le signe de la polarisation, et donc de la température des spins nucléaires est celui de Δ et peut donc être choisi positif ou négatif à volonté.

On définit la polarisation d'un système de spins I, par la relation

$$P = \frac{\langle I_z \rangle}{I} \quad (7)$$

($\langle I_z \rangle$ est une moyenne d'ensemble de la composante de spin le long du champ magnétique extérieur).

Dans un champ $H_0 = 27$ kGauss, et après quelques heures d'irradiation, on aboutit à des polarisations $P(F)$, du système Zeeman nucléaire de l'ordre de 90 %. Si on définit la température Zeeman des noyaux de ^{19}F par la relation :

$$T_F = \frac{h \gamma_F H_0}{2 k_B} \frac{1}{\operatorname{arctanh} [P(F)]} \quad (8)$$

ces polarisations correspondent à une température $T_F \sim 1,5$ m°K.*

*Lors de tout ce processus le réseau reste "chaud" (température du réseau $T_R \geq 0,26^\circ K$).

On coupe alors l'hyperfréquence polarisatrice, et on réduit adiabatiquement le champ H_0 jusqu'à une valeur H_F de quelques dizaines de Gauss, où, selon la relation (8), les spins nucléaires ont une température T_F de l'ordre de quelques microdegrés, et où il est possible de détecter la résonance électronique du T_m^{2+} avec le même appareillage à 107 MHz utilisé pour détecter celle des noyaux ^{19}F en haut champ.

On observe alors un signal électronique important (Fig. n° 2-a) correspondant à une forte polarisation électronique approchant 100 %*.

Nous considérons qu'en bas champ (quelques dizaines de Gauss) le T_m^{2+} se comporte comme un spin $S=1$, de rapport gyromagnétique -2γ , avec $\gamma = \frac{\gamma_S}{2}$ **.

On peut alors définir la température des spins électroniques en bas champ, T_e , à partir de leur polarisation $p(T_m)$, par la relation :

$$T_e = \frac{h}{k_B} \frac{\nu_e}{AB_1[p(T_m)]} \quad (9)$$

où $\nu_e = 107$ MHz et AB_1 est la fonction inverse de la fonction de Brillouin d'ordre 1.

Les fortes polarisations des signaux électroniques obtenus correspondent à des températures T_e inférieures au millidegré Kelvin, c'est-à-dire bien inférieures à celle du réseau ($T_R \sim 0,26^\circ K$). Deux expériences de contrôle permettent d'affirmer que la polarisation électronique n'est pas le souvenir de la polarisation élevée qui existait dans le champ magnétique élevé mais qu'elle résulte d'un contact thermique avec les spins nucléaires de ^{19}F .

**On peut oublier l'état singulet car, comme le montrent certaines expériences discutées plus loin, on peut supposer que cet état est vide juste après la désaimantation, et tant que la relaxation singulet-triplet n'a pas eu le temps de jouer.

* Les méthodes de mesure et calibration des polarisations électroniques et nucléaires, sont présentées dans le dernier chapitre.

a) Si la désaimantation se fait, les noyaux de ^{19}F étant peu polarisés (c'est-à-dire "chauds"), le signal électronique en bas champ est très faible (Figure n° 2-b).

b) Si la désaimantation se fait, les noyaux de ^{19}F étant à une température négative, le signal électronique en bas champ est inversé, c'est-à-dire qu'il correspond à une température électronique T_e également négative (Figure n° 2-c).

Il existe donc en bas champ un contact thermique entre les énergies Zeeman électronique et nucléaire, bien que les fréquences de Larmor dans le champ H_f soient très différentes ($\nu_e \approx 107$ MHz pour les électrons, $\nu_f \approx 215$ kHz pour les noyaux). Ce contact peut s'effectuer en bas champ (contrairement à la situation en champ élevé) par l'intermédiaire de l'énergie d'interaction spin-spin électronique, H_{SS} , qui possède des composantes spectrales non nulles à ces deux fréquences.

Pour obtenir des polarisations électroniques élevées en bas champ, il faut que la capacité calorifique électronique soit faible par rapport à celle des spins nucléaires, ce qui fixe une limite supérieure à la concentration d'impuretés c admissible. Lorsque les polarisations électronique et nucléaire sont toutes deux voisines de l'unité, le rapport des énergies Zeeman électronique et nucléaire est égal à $(c\gamma/\gamma_f)$: ainsi, l'énergie Zeeman électronique sera négligeable devant celle des noyaux si $c \ll \frac{\gamma_f}{\gamma} \approx 2 \times 10^{-3}$.

B) Variation de la température T_e du T_m^{2+} en fonction de la température T_f du ^{19}F :

La polarisation d'un système de spins est proportionnelle à la surface de son signal de résonance magnétique. Dans le dernier chapitre nous présentons les calibrations des polarisations nucléaire et électronique en fonction des surfaces des signaux respectifs. Une fois les polarisations connues, les relations (8) et (9) permettent d'en déduire les températures nucléaire et électronique.

On établit point par point la courbe de variation de T_e en fonction de T_f , en suivant la démarche expérimentale ci-dessous :

i) On mesure la surface d'un signal de ^{19}F en haut champ ($H_0 \sim 27$ kGauss) d'où l'on déduit leur polarisation $p_i(F)$.

ii) On désaimante adiabatiquement jusqu'à un champ H_f (~ 60 Gauss). Des balayages linéaires de champ permettent alors d'enregistrer un signal électronique. On mesure sa surface d'où l'on déduit la polarisation électronique $P(T_m)$ et par la relation (9), la température électronique T_e . On mesure aussi la position en champ, H_1 , du maximum du signal.

iii) On remonte le champ jusqu'à H_0 , et on mesure la surface d'un deuxième signal de ^{19}F , d'où l'on tire la polarisation $p_f(F)$.

On calcule ensuite à l'aide de la relation (8) les températures en bas champ des noyaux de ^{19}F , $T_i(F)$ et $T_f(F)$, correspondant aux polarisations $p_i(F)$ et $p_f(F)$. (On remplace pour ce faire H_0 par H_1 dans la relation (8)).

Les variations de T_e en fonction de $T(F)$ sont présentées dans les figures 3, a et b, dans le cas des températures positives et négatives respectivement. La figure 4 présente la polarisation électronique $P(T_m)$ en fonction de la polarisation nucléaire $p(F)$.

Remarques : 1) Les pertes de polarisation des noyaux dans chaque série de mesures, peuvent être classées en trois groupes :

a) Pertes dues à la non-adiabacité de la désaimantation et la réaimantation. Ces pertes peuvent être négligées si on effectue les modifications du champ suffisamment lentement.

b) Pertes dues à la relaxation Fluors-Réseau. On peut les négliger si H_f est suffisamment grand pour que le temps de relaxation soit beaucoup plus long que le temps passé en bas champ lors de l'enregistrement du signal T_m .

c) Pertes dues au fait que les noyaux doivent refroidir les spins électroniques. Elles sont proportionnellement beaucoup plus importantes pour les faibles polarisations des noyaux à cause de la diminution de leur capacité calorifique au fur et à mesure qu'ils se réchauffent. Il est raisonnable de penser que lors de l'observation du T_m (pas ii)) la polarisation des noyaux est plus proche de $p_f(F)$ que de $p_i(F)$ puisqu'on a pris soin

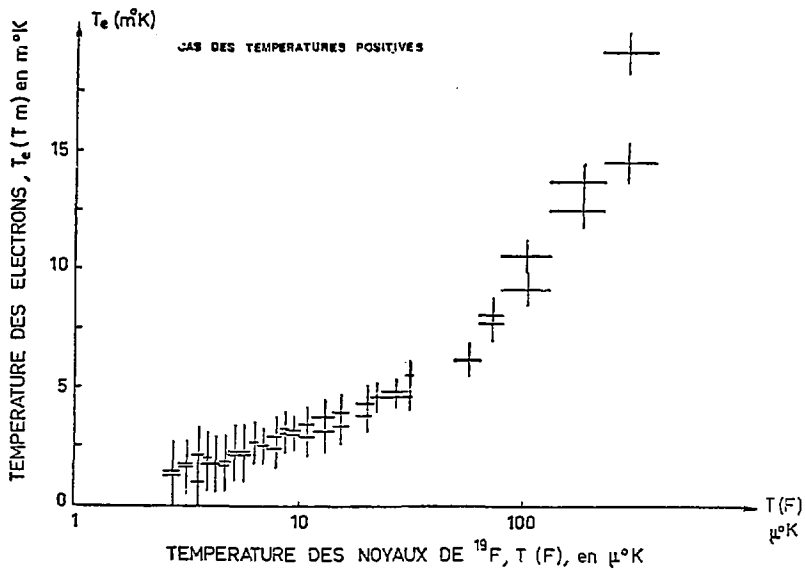


FIGURE 3a - Température électronique $T_e(T_m)$ en m°K en fonction de la température nucléaire $T(F)$ en μK .

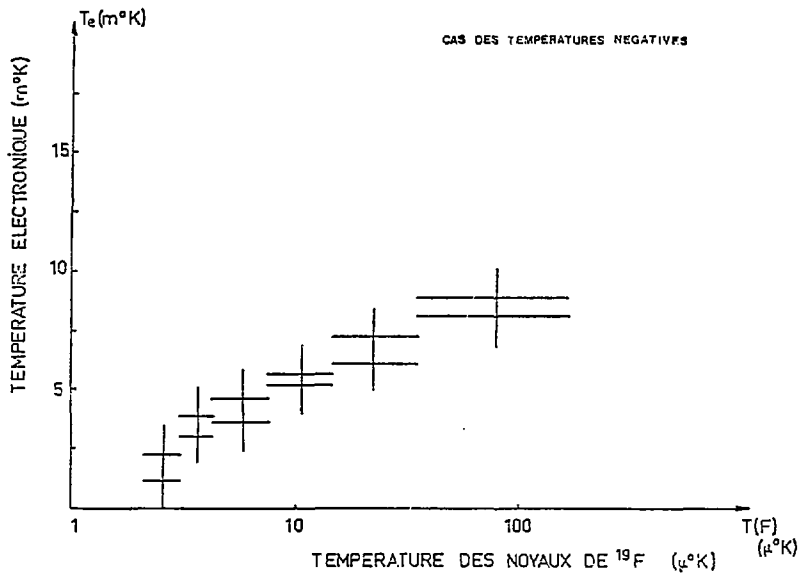


FIGURE 3b - Température électronique T_e (m°K) en fonction de la température nucléaire $T(F)$ (μ°K).

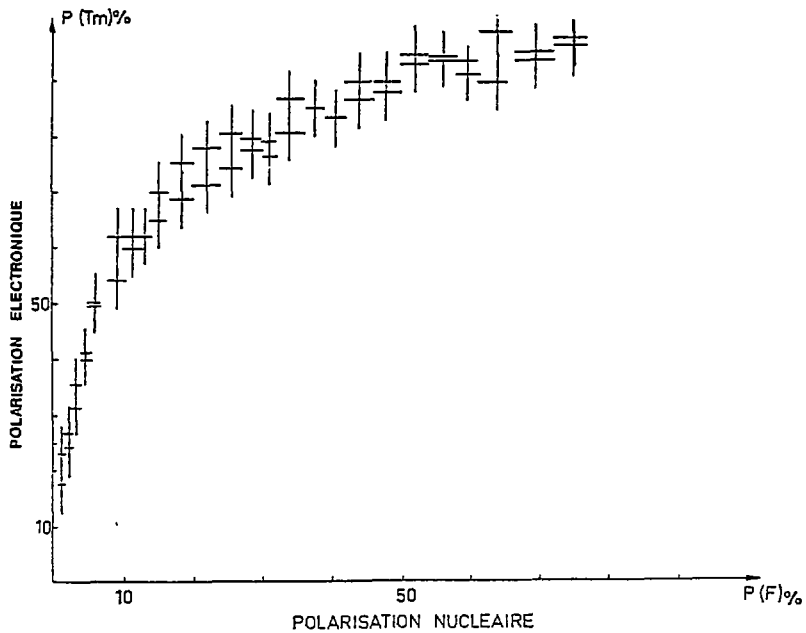
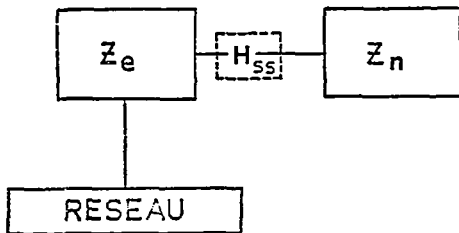


FIGURE 4 - Polarisation électronique $P(T_m)$ en fonction de la polarisation nucléaire $P(F)$.



Z_e : réservoir Zeeman électronique (T_{1e})
 Z_n : réservoir Zeeman nucléaire (^{19}F)
 H_{SS} : interactions spin-spin électroniques

FIGURE 3 - Diagramme de relaxation en bas champ.

d'observer les signaux de T_m lorsqu'ils ont atteint leur valeur maximum après désaimantation.

2) Essai d'interprétation des expériences de refroidissement du T_m en bas champ

La plus simple image physique à laquelle nous puissions faire appel pour essayer de comprendre ce phénomène, consiste à dire que l'énergie Zeeman des électrons est couplée avec deux réservoirs thermiques différents (fig. 5).

- 1) Un réservoir chaud, le réseau ($T_R \sim 0,3^\circ\text{K}$).
- 2) Un réservoir froid, l'énergie Zeeman des noyaux de ^{19}F ($T(F) \sim \mu^\circ\text{K}$).

Ce dernier contact thermique peut se faire en bas champ à travers l'énergie d'interaction spin-spin électronique H_{SS} .

À ce jour, des travaux théoriques sur un couplage entre des interactions Zeeman nucléaire et spin-spin électronique ont été réalisés seulement dans la limite des hautes températures nucléaires (Goldman et al, GCB 74). Le cas des fortes polarisations nucléaires, qui est le nôtre, est bien plus difficile à traiter puisqu'il est impossible d'utiliser des développements linéaires de la matrice densité. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer quantitativement le comportement dynamique de ce système.

3) Evolution dans le temps de la polarisation électronique

On désaimante adiabatiquement le système (les noyaux étant polarisés à 80 %) jusqu'à un champ de 65 Gauss. Ensuite, au moyen de balayages linéaires et symétriques, on échantillonne l'évolution de la polarisation électronique $P(T_m)$ dans le temps. Les points expérimentaux ainsi trouvés sont présentés sur la figure 4'. Initialement la polarisation électronique est voisine de l'unité et décroît lentement : au bout de 10 minutes elle est encore de 80 %. Ensuite, elle décroît plus rapidement, pour disparaître enfin brutalement, au bout d'environ 20 minutes.

Pour interpréter ces résultats nous supposons une relaxation exponentielle pour la polarisation nucléaire $p_F(t)$ (voir chapitre 3, section 3.4) :

$$p_F(t) = p_0 e^{-t/T}$$

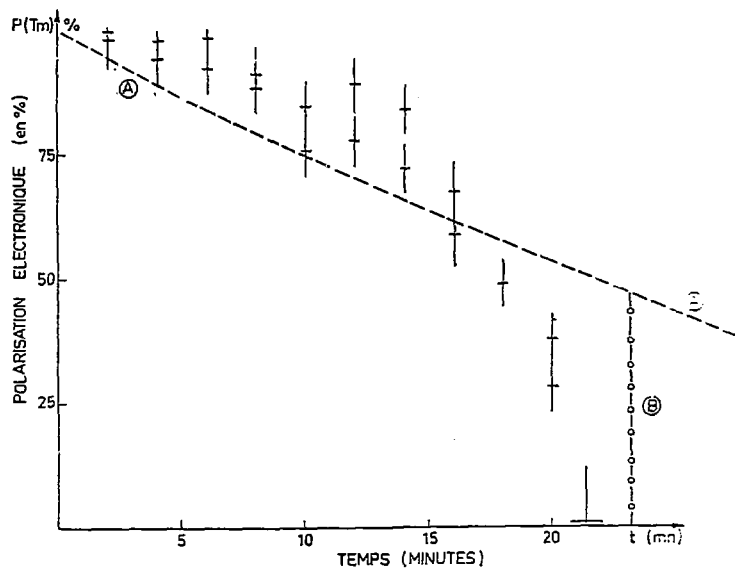


FIGURE 4' - Polarisation électronique $P(T_m)$ en fonction du temps
 $H = 65$ Gauss

Nous prenons ensuite pour $P_{1m}(t)$, la valeur correspondant à $p_F(t)$ d'après les résultats expérimentaux de la figure 4. La courbe (\bar{A}) de la figure 4' présente le résultat de ce calcul simple (on prend $p_0 = 80 \%$, et d'après la figure 18, $T = 500$ secondes). Pour $t \leq 15$ mn, l'accord avec les points expérimentaux est qualitativement correcte. Il est cependant évident, que cette image simple ne peut rendre compte de la décroissance beaucoup plus rapide observée pour $t > 15$ mn. Cependant, si on invoque l'accélération brutale de la relaxation nucléaire que nous avons observée (voir chapitre 5, section B 4) pour des polarisations $p(F)$ de l'ordre de 5 %, on trouve que pour t de l'ordre de 23 minutes, la polarisation électronique doit chûter brusquement (courbe (\bar{B}) de la figure 4'), ce qui se rapproche qualitativement du comportement observé expérimentalement.

Dans ce paragraphe nous avons négligé la relaxation singulet-triplet ; nous verrons au chapitre 4, qu'elle se fait dans des temps de l'ordre de 5 minutes. Il faudrait donc corriger de 25 % (au maximum) les polarisations électroniques prévues par (\bar{A}) sur la figure 4'. Cependant ceci ne changerait en rien l'existence de deux régimes distincts, et très peu les temps caractéristiques correspondants.

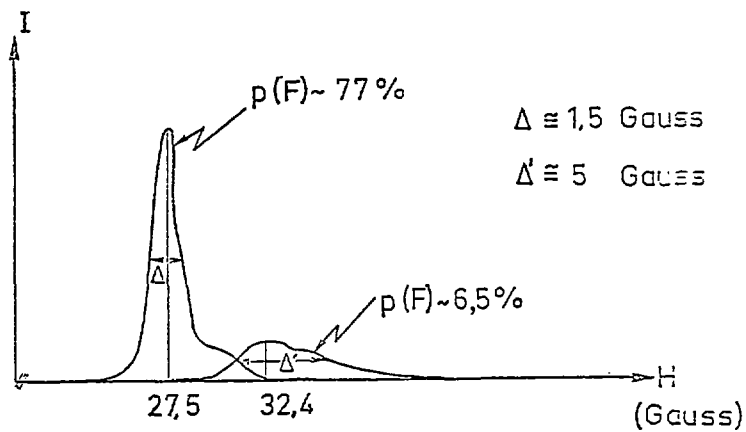


FIGURE 6 - Déplacement et rétrécissement de la raie électronique (cas des $T > 0$, position théorique $H_0^1 = 50$ Gauss).

CHAPITRE 3 - DEPLACEMENT ET RETRECISSEMENT DU SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE
EN BAS CHAMP DE L'ION T_m^{2+} DANS CaF_2

A) Introduction

D'après les résultats du premier chapitre, le spectre de résonance magnétique du T_m^{2+} dans CaF_2 , observé à fréquence constante ($\nu = 107$ MHz) doit être composé de deux raies d'intensités I_1 et I_2 (avec à haute température, $I_2/I_1 = 3/2$), la première se trouvant dans un champ magnétique $H_0^1 = 50$ Gauss, la deuxième dans $H_0^2 = 41$ Gauss.

En fait, aussi bien pour les températures positives que négatives, une seule raie est apparente. La comparaison de la surface du plus grand signal obtenu à température positive, $S_{\max}(T > 0)$, avec celle du plus grand signal à température négative, $S_{\max}(T < 0)$, donne :

$$\frac{S_{\max}(T < 0)}{S_{\max}(T > 0)} = \frac{3}{2}$$

en accord avec le fait que, lors des expériences à $T > 0$ c'est la transition entre les deux états inférieurs du triplet qui est visible, et que c'est celle entre les deux états supérieurs qui l'est pour les $T < 0$ (ν_1 et ν_2 respectivement dans la figure 1).

D'autre part nous observons un décalage important des positions des raies par rapport aux positions théoriques indiquées ci-dessus. Ce décalage (vers les bas champs) dépend de la température des noyaux de Fluor et diminue au fur et à mesure que ceux-ci se réchauffent. (Le décalage maximum est de l'ordre de 25 Gauss).

De même, nous observons un rétrécissement des raies électroniques pour les basses températures nucléaires (voir figure 6).

B) Interprétation qualitative du déplacement et du rétrécissement des raies de T_m^{2+} en bas champ

On peut expliquer, du moins qualitativement, ces propriétés des spectres

électroniques en bas champ, en considérant les interactions magnétiques des impuretés avec les noyaux de fluor voisins. D'après Bessent et Hayes (BH 65), ces interactions comportent fondamentalement une partie dipolaire magnétique, plus une petite contribution scalaire (non négligeable, ~ 20 %, uniquement pour la première couche de noyaux ^{19}F voisins de chaque impureté).

Les noyaux proches des impuretés se quantifient le long du champ magnétique total $\vec{H}_{\text{en}} + \vec{H}_{\text{O}}$, où \vec{H}_{en} est le champ magnétique produit par l'impureté à leur emplacement. Pour des champs extérieurs faibles ($H_{\text{O}} \sim 50$ Gauss) et des noyaux proches voisins, le champ électronique est prépondérant : $|\vec{H}_{\text{en}}| \gg H_{\text{O}}$. Par exemple, pour les premiers voisins et si l'électron est dans l'état $|1\rangle$ ou $|-1\rangle$ du triplet (voir tableau n° 1) $|\vec{H}_{\text{en}}| \sim 2$ kGauss, ce qui donne une énergie d'interaction $T_{\text{m}} - F$ de l'ordre de 8 MHz soit $300 \mu^\circ\text{K}$ en unités de température.

Ainsi à basse température ($T < 300 \mu^\circ\text{K}$) les noyaux proches des impuretés se polarisent le long du champ total ($\vec{H}_{\text{en}} + \vec{H}_{\text{O}} \sim \vec{H}_{\text{en}}$, ce qui revient à dire que les spins nucléaires s'orientent de façon à minimiser leur énergie d'interaction avec l'impureté voisine. Il en résulte que les champs nucléaires H_{ne}^i à l'emplacement de l'impureté sont tous orientés le long de S_z (composante longitudinale du spin électronique), c'est-à-dire parallèlement au champ extérieur \vec{H}_{O} . Ils s'ajoutent donc algébriquement, en se superposant à \vec{H}_{O} , pour donner un champ total \vec{H}_{ne} . Ainsi, le champ magnétique total vu par l'impureté est :

$$\vec{H}_{\text{O}} + \vec{H}_{\text{ne}} = \overrightarrow{(\vec{H}_{\text{O}} + \vec{H}_{\text{ne}})} \quad (10)$$

où

$$\vec{H}_{\text{ne}} = \sum_i \vec{H}_{\text{ne}}^i = \overrightarrow{\left(\sum_i H_{\text{ne}}^i \right)}$$

(où la somme porte sur tous les voisins).

Pour des très fortes polarisations nucléaires le champ $|\vec{H}_{\text{ne}}|$ peut atteindre des valeurs proches de 25 Gauss, ce qui explique le décalage des raies lorsqu'on les observe à fréquence constante.

D'autre part, les niveaux d'énergie du T_n^{2+} étant élargis par les interactions magnétiques avec les noyaux, il ne faut plus raisonner sur

des états purement électroniques $|M\rangle$, mais plutôt sur des états mixtes, produits d'états électroniques et nucléaires $|M, m_{iF}\rangle$ (où m_{iF} dénote une configuration particulière des spins nucléaires). Lors de l'observation des raies électroniques en bas champ, seules les transitions $|M, m_{iF}\rangle \leftrightarrow |M', m_{iF}\rangle$ (c'est-à-dire sans changement de configuration nucléaire) sont importantes. Si les noyaux de ^{19}F sont fortement polarisés, peu de configurations leur sont accessibles et la raie électronique est étroite. Ensuite, la raie s'élargit au fur et à mesure que les noyaux se réchauffent.

C) Résultats expérimentaux

La séquence expérimentale suivie est la même que celle décrite au chapitre précédent.

i) On mesure la surface d'un signal de ^{19}F en haut champ ($H_0 = 27$ kGauss) d'où l'on déduit la polarisation nucléaire $p_i(F)$.

ii) On désaimante adiabatiquement jusqu'à un champ H_f . A partir de là on balaye linéairement le champ tout en irradiant à 107 MHz, ce qui permet d'enregistrer un signal électronique. On mesure sa largeur à mi-hauteur δH et la position H_1 de son maximum.

iii) On remonte le champ jusqu'à H_0 et on mesure la surface d'un deuxième signal de ^{19}F , d'où l'on tire la polarisation des noyaux $p_f(F)$. On calcule ensuite, à l'aide de la relation (8), la température des noyaux de ^{19}F dans le champ H_1 , $T_i(F)$ et $T_f(F)$, correspondant aux polarisations $p_i(F)$ et $p_f(F)$ respectivement.

On mesure à chaque fois, le déplacement δH de la raie électronique par rapport à la position théorique prévue dans le premier chapitre. Ainsi,

- pour les températures positives :

$$(\delta H)_{T>0} = H_1 - H_0^1 \quad (11-a)$$

- pour les températures négatives :

$$(\delta H)_{T<0} = H_1 - H_0^2 \quad (11-b)$$

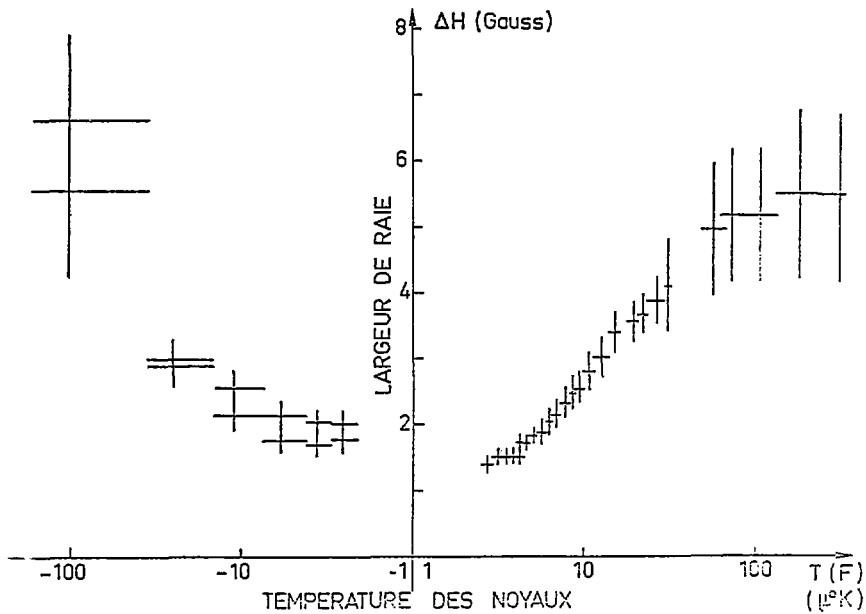


FIGURE 7 - Largeur de la raie électronique ΔH (Gauss) en fonction de la température T (F) ($\mu^\circ\text{K}$) des noyaux.

Les variations expérimentales de la largeur ΔR et du déplacement δH en fonction de la température des noyaux T_F sont présentées dans les figures 7 et 8 respectivement.

D) Modèles théoriques

Nous avons développé deux modèles théoriques différents pour essayer d'expliquer quantitativement le retrécissement et le décalage des raies électroniques en bas champ. Ils sont tous les deux basés sur la même idée physique, à savoir que ces particularités des spectres électroniques sont dues aux interactions magnétiques entre les impuretés électroniques et les noyaux de ^{19}F voisins.

Nous présentons d'abord des considérations générales sur le problème, et quelques approximations qui seront utilisées dans les deux modèles.

1) Généralités

On considère le champ extérieur \vec{H}_0 parallèle à un axe [111], qu'on note axe OZ. Les axes Ox, Oy, Oz, représentent les axes cristallins [100] [010] et [001].

Nous considérons le T_m^{2+} en bas champ comme un spin $S=1$, de rapport gyromagnétique $-2\pi\gamma$, avec $\gamma = \frac{g\beta}{2}$. Les trois états composant le triplet, $|++\rangle$, $|T\rangle$ et $|--\rangle$, (Figure 1), sont remplacés par les états $|S_z = 1\rangle$, $|S_z = 0\rangle$, $|S_z = -1\rangle$ respectivement. Le seul changement ainsi apporté, réside dans le fait que l'on considère l'état $|T\rangle$ (ou $|0\rangle$) comme étant totalement dépourvu de magnétisme, ce qui est une assez bonne approximation au premier ordre.

Chaque impureté paramagnétique se trouve dans un environnement cubique de noyaux de ^{19}F (spin $I = 1/2$). D'après Bessent et Hayes (BH 65), les interactions magnétiques du spin des ions T_m^{2+} avec les spins des noyaux de ^{19}F voisins, comportent une partie scalaire $A_S \vec{S} \cdot \vec{I}$ et une partie anisotrope qu'on peut mettre sous une forme dipolaire. L'Hamiltonien d'interaction H_{SI} (T_m^{2+} - ^{19}F voisins), peut s'écrire sous la forme :

$$H_{SI} = \sum_i H_{SI_i}$$

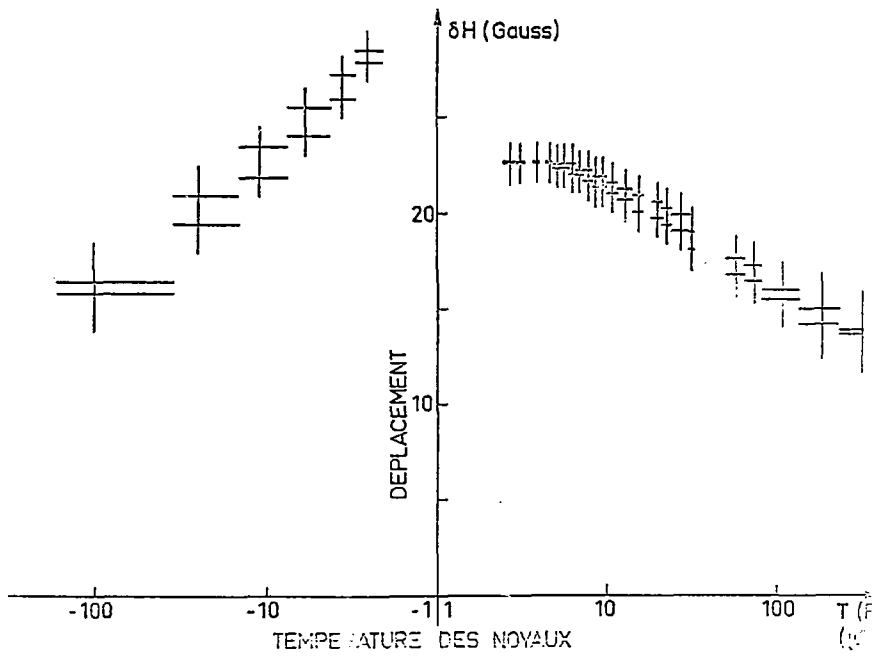


FIGURE 5 - Déplacement δH (en gauss), des raies électroniques, en fonction de la température $T(F)$ (en $^{\circ}K$) des noyaux.

$$H_{SI} = \sum_i A_S^i \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i + \sum_i A_P^i \left\{ \vec{S}_i \cdot \vec{I}_i - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)(\vec{I}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^2} \right\} \quad (12)$$

- où - \vec{I}_i est le spin du i-ème noyau de ^{19}F
 - \vec{r}_i est le vecteur joignant l'impurété au i-ème noyau
 - et la somme s'étend sur tous les voisins.

Le terme A_S représente l'interaction de contact à travers les orbitales 1S et 2S des ions Fluor. Le terme A_P (terme dipolaire), comporte l'interaction dipôle-dipôle, $A_D = \frac{\gamma \gamma_F \hbar}{r_{ij}^3}$, entre la fonction d'onde localisée sur l'impurété et les noyaux de ^{19}F , et les interactions à travers les orbitales pσ et πσ des ions Fluor.

Bessent et Hayes (BH 65) donnent les valeurs expérimentales de A_S^i et A_P^i pour les différentes couches de noyaux voisins des impurétés (Tableau 2). D'après ce tableau, les contributions aux interactions magnétiques provenant des recouvrements des fonctions d'onde, sont seulement importantes pour la première couche de noyaux de ^{19}F autour des impurétés.

Etant donné la faiblesse de ces paramètres par rapport à l'énergie Zeeman du T_m^{2+} dans les conditions expérimentales de champ, nous ne retenons de l'hamiltonien H_{SI} que la partie H_{SI}^1 qui commute avec S_z (le rapport $\langle H_{SI}^1 \rangle / \gamma H_0$ est au maximum, dans les conditions les plus favorables, de l'ordre de 15 %).

L'hamiltonien d'interaction $T_m^{2+} - ^{19}\text{F}$ devient :

$$H_{SI}^1 = \sum_i \left\{ (A_S^i + A_P^i) S_z \hat{I}_i - 3 A_P^i S_z r_{iZ} \frac{\vec{r}_i}{r_i^2} \right\} \cdot \vec{I}_i \quad (13)$$

On définit le champ \vec{H}_{ei} , créé par l'impureté à l'emplacement du i-ème noyau par la relation :

$$\vec{H}_{ei} = \frac{S_Z}{\gamma_F} \left\{ (A_s^i + A_p^i) \hat{z} - 3 A_p^i r_{iZ} \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right\} \quad (14)$$

La relation évidente :

$$\hat{z} = \frac{\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}}{\sqrt{3}}$$

permet de calculer le module de ce champ. On obtient :

$$|\vec{H}_{ei}| = \left| \frac{S_Z}{\gamma_F} \right| (A_s^i + A_p^i) \left\{ 1 + 3 \frac{A_p^i (A_p^i - 2A_s^i)}{(A_p^i + A_s^i)^2} \cos^2 \theta_i \right\}^{1/2} \quad (15)$$

où θ_i est l'angle que forment le vecteur \vec{r}_i avec le champ extérieur (c'est-à-dire avec la direction \hat{z}).

Les valeurs indiquées dans le tableau 2 permettent de calculer $|\vec{H}_{ei}|$ pour les noyaux des ^{19}F formant la première couche voisine de l'impureté.

$$|\vec{H}_{ei}|_{\text{première couche}} = |S_Z| \times 1,85 \times [1 + 1,2 \cos^2 \theta_i]^{1/2} \times 10^3 \text{ Gauss} \quad (16)$$

La première couche voisine de l'impureté est constituée de huit noyaux disposés sur les arêtes d'un cube. Si le champ \vec{H}_0 est le long de $[111]$, deux de ^{19}F ont $\cos^2 \theta_i = 1$, les six autres $\cos^2 \theta_i = 1/9$.

Tableau n° 2 : Valeurs expérimentales (d'après Bessent et Hayes) des paramètres d'interaction magnétique pour les différentes couches de noyaux autour des impuretés électroniques.

Couche	Nbre de noyaux	A_s^i (MHz) exp.	A_p^i (MHz) exp.	A_D^i (MHz) calculé
1	8	1,292	6,142	4,9
2	24	0,005	0,693	0,699
3	24	0,000	0,306	0,307
4	32	0,000	0,183	0,181

Si nous supposons l'impureté dans un état $|S_z| = 1$, les deux premiers noyaux de ^{19}F verront un champ électronique $|H_{ei}| \sim 2740$ Gauss, les six autres $|H_{ei}| \sim 1970$ Gauss. Pour les voisins proches, le champ électronique $|H_{ei}|$ est bien supérieur aux champs extérieurs, H_o , utilisés dans les expériences ($H_o \sim 30$ Gauss). Les spins nucléaires se polarisent donc, le long de $(\vec{H}_{ei} + \vec{H}_o) \sim \vec{H}_{ei}$, et non pas le long du champ extérieur \vec{H}_o .

Si on définit \vec{z}'_i comme le vecteur unitaire le long du champ \vec{H}_{ei} vu par le i -ème noyau, l'hamiltonien d'interaction impureté-noyaux voisins devient :

$$\begin{aligned}
 H'_{SI} &= \sum_i \gamma_F \vec{H}_{ei} \cdot \vec{I}_i \\
 &= \sum_i \gamma_F \frac{S_z}{|S_z|} |H_{ei}| I_{iz}'_i
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

avec :

$$I_{iz}'_i = \pm 1/2$$

On peut également écrire cet hamiltonien sous la forme :

$$H'_{IS} \approx \gamma \left(\sum_i H_{nei} \right) S_Z \quad (18)$$

où H_{nei} est le champ créé par le i -ème noyau à l'emplacement de l'impureté. Cette relation montre que les noyaux ajoutent linéairement leurs contributions au déplacement des niveaux d'énergie de l'impureté.

Nous avons remplacé l'état $|T\rangle$ de l'impureté par un état $S_Z = 0$; il en résulte d'après l'équation (17), que l'état intermédiaire du triplet n'est pas modifié par l'interaction avec les noyaux. Le déplacement maximum des niveaux $S_Z = \pm 1$, s'obtient lorsque chaque noyau voisin s'oriente parallèlement au champ \vec{H}_{ei} créé à son emplacement par l'impureté, c'est-à-dire quand $I_{zi} = +1/2$. Dans ce cas, le niveau $S_Z = -1$ voit son énergie abaissée de $\delta\nu$ et le niveau $S_Z = +1$ la sienne augmentée de la même quantité avec :

$$\delta\nu = \sum_i \frac{\gamma_F}{2} |\vec{H}_{ei}| \quad (19)$$

Si on ne considère que les 8 premiers voisins :

$$\delta\nu \sim 35 \text{ MHz}$$

ce qui équivaut à un déplacement en champ (aussi bien pour la raie à $T > 0$ que celle à $T < 0$) de :

$$\delta H = - \frac{\delta\nu}{\gamma} \sim - 14,5 \text{ Gauss}$$

Ce résultat est loin des déplacements maxima expérimentaux ($\delta H_{\max} \sim -23$ Gauss pour $T > 0$, $H_{\max} \sim -28$ Gauss pour $T < 0$). Il faut donc tenir compte des voisins plus lointains que les premiers. Toutefois, la somme \sum_i doit être limitée aux seuls noyaux qui voient un champ électronique $|H_{ei}| > H_0$. En effet, tous ceux pour lesquels cette condition n'est pas remplie, préfèrent s'orienter le long de \vec{H}_0 , plutôt que le long de \vec{H}_{ei} . Ils créent ainsi loin de l'impureté, une aimantation uniforme, et, l'échantillon étant sphérique, ils ne contribuent pas à l'énergie d'interaction avec les impuretés, et donc non plus au déplacement des raies.*

Dans le cas de la raie à $T > 0$, nous limitons la somme à ceux des noyaux pour lesquels $|H_{ei}| > 27$ Gauss. (Le champ d'observation de la raie pour les températures les plus basses). On trouve alors :

$$\begin{aligned} \delta\nu_{\max_{T>0}} &\sim 62 \text{ MHz} \\ \delta H_{\max_{T>0}} &\sim -25,5 \text{ Gauss} \end{aligned} \tag{20}$$

Pour la raie à $T < 0$, on limite la somme à ceux des noyaux pour lesquels $|H_{ei}| > 13$ Gauss. (Champ d'observation de la raie pour les températures les plus basses). On trouve alors :

$$\begin{aligned} \delta\nu_{\max_{T<0}} &\sim 68 \text{ MHz} \\ \delta H_{\max_{T<0}} &\sim -28 \text{ Gauss} \end{aligned} \tag{21}$$

ce qui est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux (voir figure 8).

* En fait l'ensemble des noyaux qui voient un champ électronique supérieur au champ extérieur ne forment pas une région sphérique, et en toute rigueur le champ magnétique créé à l'emplacement de l'impureté par la zone d'aimantation uniforme n'est pas nul. Un calcul approché montre cependant qu'il est négligeable devant le champ créé par les noyaux voisins de l'impureté.

2) Modèle du champ de Weiss local

Ce premier modèle vise à expliquer seulement la variation du déplacement δH des raies électroniques avec la température des noyaux ^{19}F .

L'hamiltonien total décrivant les spins nucléaires s'écrit :

$$H_m = \sum_i \gamma_F (\vec{H}_O + \vec{H}_{ei}) \cdot \vec{I}_i \quad (22)$$

(où l'on néglige l'interaction des noyaux entre eux). Les fluors ^{19}F se polarisent le long du champ total $\vec{H}_{\text{tot}} = \vec{H}_O + \vec{H}_{ei}$; la valeur moyenne de leur aimantation peut alors s'écrire :

$$\langle I_i \rangle = \frac{1}{2} \frac{\vec{H}_{\text{tot}}}{|\vec{H}_{\text{tot}}|} \text{th} \left(\frac{h \gamma_F |\vec{H}_{\text{tot}}|}{2 k_B T(F)} \right) \quad (23)$$

où $T(F)$ est la température des noyaux de Fluor.

L'approximation de Weiss consiste à calculer l'énergie d'interaction électrons-noyaux H'_{SI} (17), en remplaçant \vec{I}_i par sa valeur moyenne d'équilibre thermique (23) :

$$\begin{aligned} H'_{SI} &= \sum_i \gamma_F \vec{H}_{ei} \cdot \langle \vec{I}_i \rangle \\ &= \frac{\gamma_F}{2} \sum_i \frac{\vec{H}_{ei} \cdot (\vec{H}_{ei} + \vec{H}_O)}{|\vec{H}_{ei} + \vec{H}_O|} \text{th} \left[\frac{h \gamma_F |\vec{H}_{ei} + \vec{H}_O|}{2 k_B T(F)} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

Cette énergie d'interaction représente le déplacement des différents niveaux du T_m^{2+} , et donc le déplacement des deux raies si les électrons sont polarisés à 100 %, chose que nous supposons dans ce qui suit.

Pour calculer le déplacement $\delta_1 H(T(F))$ de la raie à $T > 0$, on fait $H_0 = 30 \text{ Gauss}^*$ dans (24), et on somme sur tous les noyaux ; en fait, cette somme converge assez vite (nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe précédent), et il suffit de la limiter jusqu'à la 8ème couche de noyaux voisins. Les résultats obtenus, ainsi que quelques points expérimentaux, sont présentés sur la figure 9. Pour calculer le déplacement $\delta_2 H(T(F))$ de la raie à $T < 0$, on fait $H_0 = 15 \text{ Gauss}^*$ dans (24) et on somme également sur huit couches de noyaux. Les résultats obtenus, ainsi que quelques points expérimentaux, sont présentés sur la figure 9 également.

Remarques :

i) Sur la figure 9, les points expérimentaux représentent le déplacement des raies en fonction de la température des noyaux de ^{19}F dont la raie de résonance n'est pas déplacée par l'interaction avec les impuretés, c'est-à-dire les noyaux se trouvant loin des impuretés et voyant en conséquence un champ électronique inférieur au champ créé à leur emplacement par les noyaux voisins**. Nous appelons ces noyaux les "Fluors normaux".

Par contre, la courbe théorique représente le déplacement des raies en fonction de la température des noyaux proches des impuretés (tels que $|H_{en}| \geq H_0$), que nous appelons "Fluors anormaux".

Si la concentration d'impuretés est faible les noyaux normaux sont majoritaires.

**C'est-à-dire les noyaux qui voient un champ électronique inférieur à la largeur de raie nucléaire.

* En fait, d'après les expériences (fig.8a et b), H_0 passe de 27 à 36 Gauss (13 à 25 Gauss pour $T < 0$). au fur et à mesure que les noyaux se réchauffent. Un calcul rigoureux devrait tenir compte de ceci.

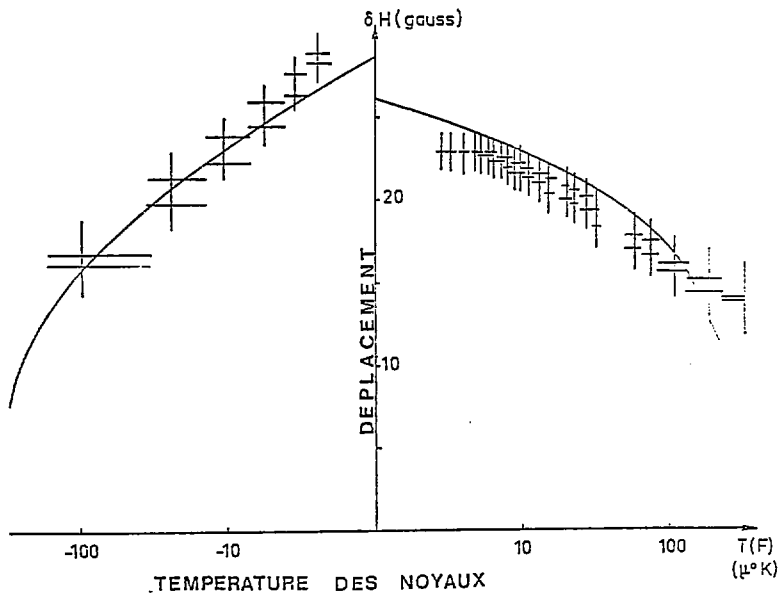


FIGURE 9 - Déplacement des raies électroniques en fonction de la température des noyaux :

- + points expérimentaux
- modèle de champ de Weiss

ii) L'accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions de ce modèle appelle les remarques suivantes.

Nous avons supposé dans ces calculs, les impuretés polarisées à 100 %.

Il peut alors paraître surprenant que même lorsque la polarisation électronique diffère sensiblement de l'unité le modèle reste valable (sur la figure 9 pour des températures des noyaux supérieures à 50 $\mu^{\circ}\text{K}$). En particulier, si l'hypothèse (que nous utiliserons dans le modèle suivant) d'une thermalisation des fluors anormaux dans le champ moyen de l'impureté était valable, le modèle devrait surestimer les effets de déplacement. En effet, cette hypothèse revient à réduire l'interaction fluors- T_m par un facteur $P(T_m)$. On pourrait essayer de compenser cette réduction en supposant des températures extrêmement basses pour les fluors anormaux. Cependant on aboutirait à la situation absurde où les fluors anormaux seraient plus froids que les fluors normaux, qui constituent eux, le réservoir froid dans le système.

Par contre on peut montrer que nos résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une thermalisation des fluors anormaux dans le champ instantané de l'impureté. En plus, si tel est le cas, on conclut que la température des fluors anormaux est proche de celle des fluors normaux.

3) Modèle à partir de la forme de raie à haute température

Ce modèle vise à expliquer quantitativement les variations du déplacement et de la largeur des raies électroniques en fonction de la température des noyaux de ^{19}F . Nous n'en donnerons ici que les idées fondamentales. Le détail des calculs est présenté en appendice.

La forme des raies électroniques est déterminée par les interactions magnétiques électrons-noyaux voisins. Chaque raie électronique est constituée par la somme de plusieurs sous-raies, correspondant chacune à un paquet de spins électroniques voyant tous la même configuration des noyaux voisins. Lorsque les noyaux sont à température infinie toutes les configurations sont équiprobables et les raies électroniques sont symétriques et non déplacées.

Ce modèle consiste à calculer la forme des raies électroniques à partir de la forme à température infinie, en pondérant la contribution de chaque paquet de spins par un facteur de Boltzman. Au fur et à mesure que les spins nucléaires se refroidissent, les configurations les plus énergétiques sont moins probables* et les raies électroniques se déforment et se déplacent.

La forme de raie à température infinie est déterminée essentiellement par les huit premiers noyaux voisins de chaque impureté**. On calcule alors les niveaux d'énergie du système {spin électronique - huit premiers ^{19}F voisins} : les niveaux $S_2 = \pm 1$ s'élargissent en donnant chacun naissance à 21 sous-niveaux. Au premier ordre en H_0 , le niveau $S_2 = 0$ ne s'élargit pas.

Pour tenir compte de l'effet des voisins plus lointains, on suppose que chacun de ces sous-niveaux est élargi de façon gaussienne. La largeur de ces gaussiennes est fixée de façon à retrouver le second moment total de la raie.

Nous avons déjà expliqué que les noyaux lointains ne contribuent pas au déplacement des raies électroniques. Il est donc nécessaire de tronquer les gaussiennes utilisées dans ce modèle si on veut retrouver des déplacements finis. La distance de coupure est le seul paramètre ajustable du modèle : elle est choisie de façon à retrouver le déplacement maximum observé expérimentalement.***

On suppose une distribution de Boltzman des populations des trois niveaux triplet électronique, à la température T_e . A l'intérieur de chacun de ces niveaux élargis, on suppose également une distribution de Boltzman des populations, mais à une température différente $T(F)$. Dans le calcul de cette distribution, nous supposons que les spins électroniques effectuent très

*** On traite ici le cas des températures positives. Le cas $T < 0$ peut être traité de la même façon, mais ne présente pas d'intérêt supplémentaire.

** Ils apportent la plus grande contribution, 95 %, au second moment de la raie.

* Ceci à $T > 0$. A $T < 0$, ce sont les configurations les moins énergétiques qui se dépeuplent.

fréquentement des flip-flop*, et qu'alors les noyaux anormaux ne se thermalisent que dans le champ électronique moyen (si la thermalisation des noyaux anormaux se fait par diffusion de spin, elle sera beaucoup plus lente que les flip-flop électroniques. Si on tient compte de la barrière de diffusion autour des impuretés, la thermalisation sera encore plus lente).

Il est simple de calculer ensuite l'intensité des deux raies en fonction du champ extérieur, pour différentes valeurs de $T(F)$ et de T_e . (On choisit pour ces deux paramètres, les valeurs expérimentales de la figure 3a). Les figures 10 et 11 présentent les variations prévues par ce modèle pour la largeur et le déplacement des raies respectivement, en fonction de la température des fluors anormaux $T(F)$. Quelques points expérimentaux permettent une comparaison avec l'expérience.

Remarques :

i) Le fait qu'aux très basses températures nucléaires, on retrouve le déplacement maximum observé, n'est dû qu'au choix ad-hoc du seul paramètre ajustable de ce modèle. (La distance de coupure des gaussiennes). Il ne faut donc pas voir là une quelconque preuve de la validité de ce modèle.

ii) Aux très basses températures nucléaires, ce modèle prévoit des largeurs de raie beaucoup plus faibles que celles observées expérimentalement. Une coupure moins brutale des gaussiennes pourrait peut-être éviter ce problème, mais il serait alors impossible de retrouver le déplacement maximum.

iii) Pour les températures plus élevées le modèle prévoit des raies trop larges et des déplacements trop faibles. Ces écarts sont dus à l'approximation de champ moyen qui tend à sous-estimer l'énergie d'interaction électrons-noyaux.

iv) En fait, le principal problème de l'approximation de champ moyen est qu'elle prévoit deux raies distinctes de même largeur et de surfaces comparables pour $T_e > 10 \text{ m}^\circ\text{K}$. Expérimentalement, nous n'avons jamais vu les deux raies en même temps.

*Retournement simultané en sens inverse, de deux spins électroniques, provoqué par les interactions dipolaires spin-spin électronique.

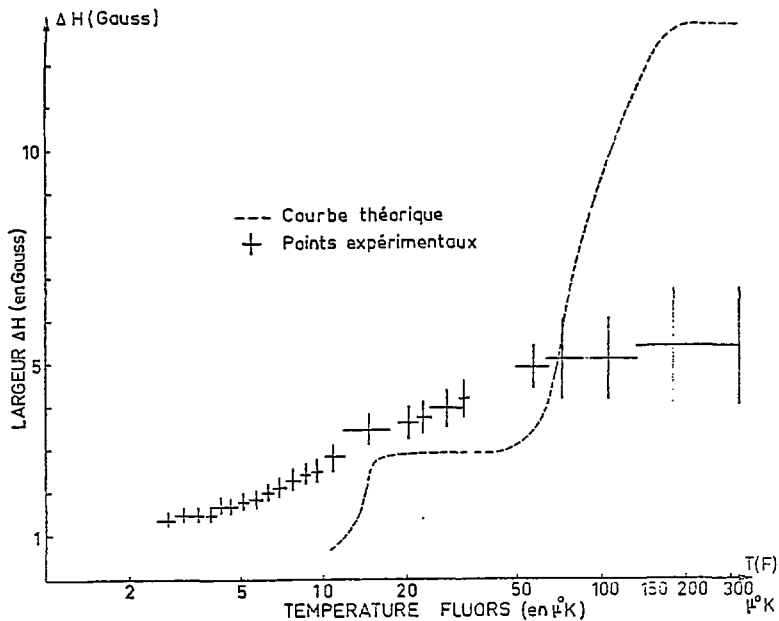


FIGURE 10 - Largeur ΔH (en gauss) de la raie électronique en bas champ en fonction de la température des noyaux $T(F)$ (en $\mu^\circ\text{K}$) (cas. de $T > 0$).

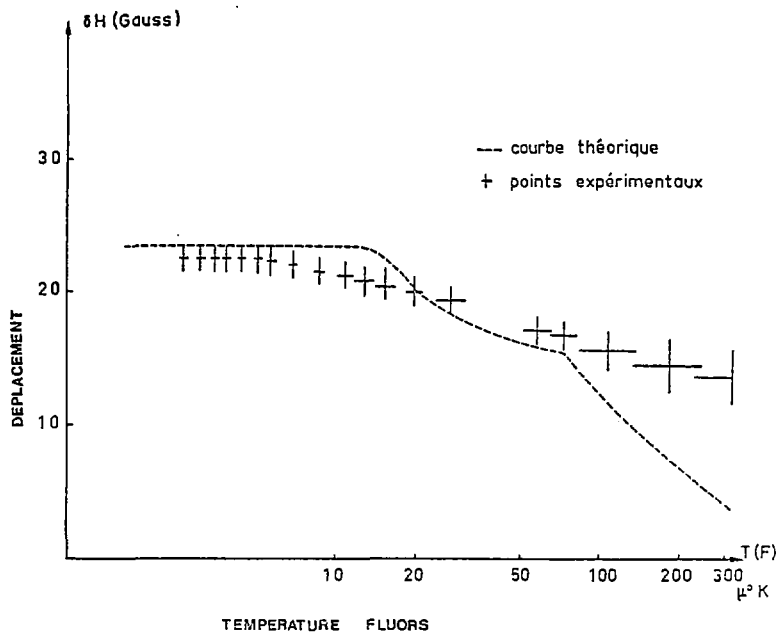


FIGURE 11 - Déplacement δH (en Gauss) de la raie électronique en bas champ, en fonction de la température des noyaux T (en $\mu^\circ\text{K}$) (cas des $T > 0$).

v) Compte tenu de ces remarques et de la remarque analogue faite à propos du modèle de champ de Weiss local, il nous semble important de reprendre le calcul de la forme de $r_{\text{a.e}}$ en faisant l'hypothèse (qui reste à justifier) d'une thermalisation des filons anormaux dans le champ instantané des impuretés.

CHAPITRE 4 - PEUPELEMENT DE L'ETAT SINGULET

A) Introduction

Le spectre en bas champ d'une impureté de T_m^{2+} dans CaF_2 est composé d'un triplet magnétique (état fondamental) et d'un singulet non magnétique à ~ 1,1 GHz au-dessus (voir figure 1).

D'après les résultats du deuxième chapitre, lorsqu'on descend le champ extérieur H_0 , de ~ 27 kGauss à ~ 30 Gauss, les noyaux de ^{19}F étant fortement polarisés (à $T > 0$), les électrons présentent une polarisation voisine de l'unité et sont donc presque tous dans l'état $S_z = -1$ du triplet. Cette situation est favorable au transfert de tous les électrons vers l'état singulet $|S\rangle$ au moyen de la méthode dite du "mélange thermique dans le référentiel tournant".

Cette méthode consiste à irradier le système de spins avec un champ d'hyperfréquence, de fréquence ν proche de celle de la transition $S_z = -1 \leftrightarrow |S\rangle$ dans le champ H_0 ($\nu_0 = \nu_0(H_0)$). (On peut alors, avec une bonne approximation négliger les autres niveaux du système et le considérer comme un spin 1/2). Si on passe dans un référentiel tournant à la fréquence ν autour de \vec{H}_0 , les niveaux $S_z = -1$ et $|S\rangle$ se trouvent rapprochés, l'écart en fréquence n'étant plus que de $(\nu_0 - \nu)$. Si l'irradiation se fait à une fréquence un peu supérieure à ν_0 , les deux niveaux sont inversés, le niveau $|S\rangle$ devenant ainsi l'état fondamental (voir figure 12). Si les noyaux de ^{19}F sont fortement polarisés à $T > 0$, et si le T_m^{2+} est toujours en contact thermique avec eux (et donc à $T > 0$), la situation ainsi créée dans le référentiel tournant est une situation de non-équilibre, dans laquelle le niveau excité ($S_z = -1$) est plus peuplé que l'état fondamental ($|S\rangle$). La population du niveau $S_z = -1$ doit donc se vider dans le singulet au bout d'un certain temps d'irradiation.

Pour suivre l'évolution de la population de l'état singulet, nous utilisons les signaux de résonance du triplet, dont la surface diminue au-fur-et-à-mesure que l'état triplet se dépeuple.

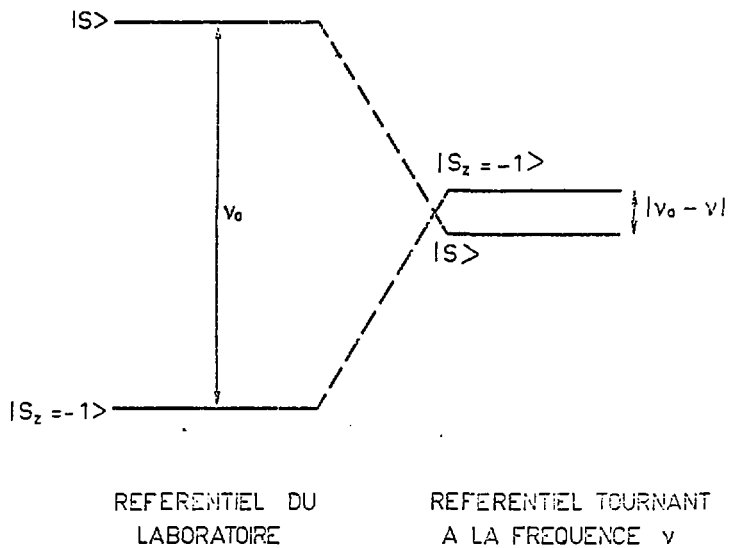


FIGURE 12 - Passage dans le référentiel tournant.

B) Principe des expériences et résultats expérimentaux

1) Fréquence de transition singulet-triplet

Le choix de la fréquence ν d'irradiation, nécessite un certain soin. D'après le calcul présenté au premier chapitre, l'écart en fréquence entre le niveau $S_2 = -1$ du triplet et le singulet est donné par :

$$\nu_0(H) = -\frac{A}{2} + \frac{\gamma_s H}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \gamma_s^2 H^2} \quad (25)$$

avec :

$$A = -1100 \text{ MHz}$$

$$\gamma_s = 4,83 \text{ MHz/Gauss}$$

Le champ magnétique \vec{H} vu par les impuretés est la somme du champ extérieur \vec{H}_f et du champ \vec{H}_{ne} créé à leur emplacement par les noyaux voisins :

$$\vec{H} = \vec{H}_f + \vec{H}_{ne} \quad (26)$$

Nous avons vu au chapitre précédent, que cette relation peut s'écrire algébriquement :

$$H = H_f + H_{ne} \quad (27)$$

Le champ H_{ne} ne dépend pas seulement de la température des noyaux de ^{19}F mais aussi du champ extérieur. En effet, plus le champ extérieur H_f est petit, plus le nombre de noyaux qui voient un champ électronique $H_{en} > H_f$ est grand, et nous avons déjà vu que ce sont ces noyaux là qui contribuent à créer le champ H_{ne} . En définitive :

$$H_{ne} = H_{ne}(T(F), H_f)$$

Le champ magnétique créé par un noyau à l'emplacement de l'électron est de la forme $L(\theta)/r^3$, où $L(\theta)$ est un facteur angulaire et r la distance électron-noyau. Nous remplaçons ce facteur angulaire par sa moyenne dans l'espace : $L(\theta) \rightarrow \eta$. Alors, de façon approchée, le champ nucléaire vu par

l'électron est donné par :

$$H_{ne} \propto \eta \int_{r_1}^{r_2} \frac{r^2 dr}{r^3} = \eta \mathcal{L} \frac{r_2}{r_1}$$

où r_1 est une constante que l'on ajustera empiriquement, et r_2 est défini par :

$$H_f = \frac{\gamma h}{r_2^3}$$

ce qui signifie que nous ne considérons que les noyaux qui voient un champ électronique $\left(H_{en} = \frac{\gamma h}{r^3} \right)$ supérieur au champ extérieur. En définitive :

$$H_{ne} \approx \xi \mathcal{L} (\mathcal{O}/H_f) \quad (28)$$

Nous ajustons les valeurs des deux constantes ξ et \mathcal{O} de façon à retrouver les déplacements maximum (i.e. à T=0) observés expérimentalement. On trouve :

$$\xi = 6,84 \text{ Gauss}$$

$$\mathcal{O} = 779 \text{ Gauss}$$

On suppose alors que le déplacement des raies, dans le champ H_f et à température nulle est donné par (28).

2) Principe des expériences

Les expériences sont faites comme suit :

a) Après avoir polarisé positivement les noyaux de ^{19}F , on descend le champ magnétique jusqu'à $H_R \sim 70$ Gauss. On enregistre un signal de Tm à 107 MHz. On mesure sa surface, S_{avant} , et le déplacement $(\delta H)_{\text{avant}}$ par

*On utilise pour ce faire, un balayage de champ linéaire et symétrique, ce qui évite les pertes de polarisation nucléaire par non-adiabaticité.

rapport à la position théorique de 50 Gauss.

b) On descend le champ pendant Δt secondes jusqu'à une valeur $H_F \sim 18$ Gauss. Nous supposons alors, d'après les approximations que nous venons de discuter, que la fréquence de transition entre $S_Z = -1$ et $|S\rangle$ est donné par la relation (25) avec :

$$H = H_F + \xi \mathcal{L}n \left(\frac{\theta}{H_F} \right) + \{ | \langle \delta H \rangle_{\text{avant}} | - 23 \}$$

Le dernier terme de droite dans cette relation, rend compte de façon approchée de la dépendance en température du champ nucléaire vu par les impuretés.

δt secondes après on irradie pendant $\delta t'$ secondes à une fréquence $\nu_0(H)$.*

c) On remonte le champ jusqu'à H_R . On enregistre alors un deuxième signal de T_m , dont on mesure la surface, S après .

d) On remonte le champ jusqu'à $H_0 \sim 27$ kGauss et on recommence les opérations.

La figure 13 est un schéma de cette suite expérimentale.

3) Résultats expérimentaux

Le rapport S après / S avant est une mesure directe du dépeuplement du triplet (peuplement du singulet) provoqué par l'irradiation.

La figure 14 présente un exemple des signaux obtenus avant et après irradiation. Si la fréquence d'irradiation a été bien choisie on observe une diminution considérable de la surface des signaux (effet de peuplement du singulet pouvant aller jusqu'à $\sim 80\%$), et un déplacement du maximum de la raie vers les champs plus élevés, de l'ordre de 2 Gauss.

* Ces différents intervalles de temps sont ajustés de façon à ce que $\Delta t > (\delta t + \delta t')$ et éviter ainsi d'irradier lorsque le champ monte ou descend.

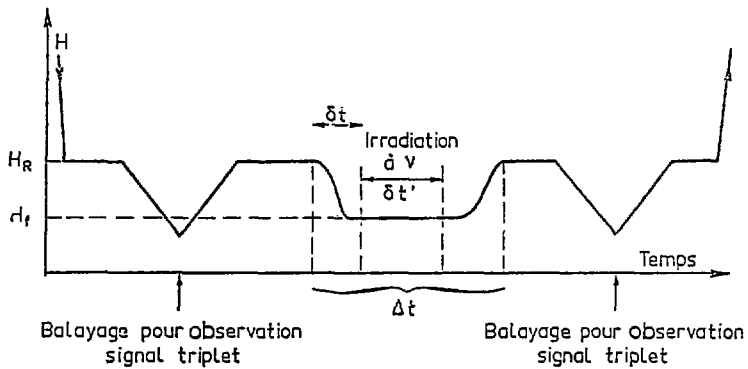


FIGURE 13 - Principe des expériences de peuplement du singulet.

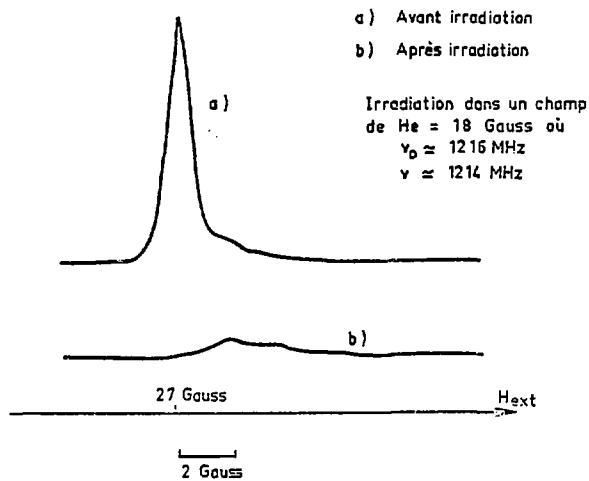


FIGURE 14 - Exemple de signaux électroniques obtenus lors des expériences de peuplement du singulet.

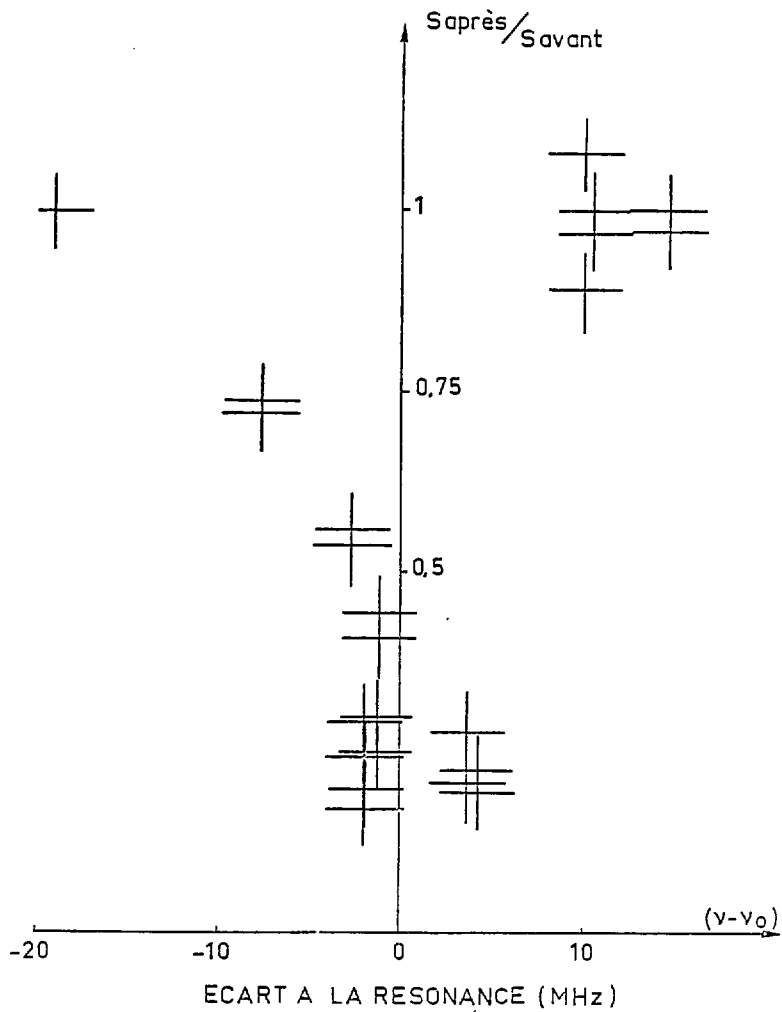


FIGURE 15 - Effet de l'irradiation sur la population du triplet en fonction de l'écart à la résonance.

La figure 15 présente les variations du rapport S après / S avant en fonction de l'écart à la résonance ($\nu - \nu_0$). Tous ces résultats ont été obtenus en descendant le champ magnétique jusqu'à $H_F = 18$ Gauss pendant $\Delta t \sim 5$ secondes et en irradiant pendant $\delta t' \sim 2$ secondes, à une fréquence proche de ν_0 ($\nu_0 \sim 1210$ MHz dans le champ $H_F = 18$ Gauss pour les températures de ^{19}F les plus basses).

g-

Remarques :

i) L'effet maximum de peuplement du singulet se produit lorsqu'on irradie près du maximum de la raie triplet-singulet.

ii) On obtient des effets importants seulement sur une plage de fréquences très étroite (de l'ordre de 10 MHz ce qui est très petit par rapport aux fréquences d'irradiation qui sont elles de l'ordre de 1200 MHz). Cette largeur est comparable à celle du signal du triplet.

iii) Il est possible d'avoir des effets importants de peuplement du singulet pour des temps d'irradiation bien plus courts que 2 secondes. Par exemple, pour $\delta t' = 0,1$ seconde, l'effet est aussi supérieur à 75 %.

iv) Nous avons également réalisé l'expérience inverse : l'état singulet étant peuplé (~ 80 %), nous avons irradié pour le vider dans le triplet. On arrive en effet à "regonfler" le signal du triplet lorsqu'on irradie à des fréquences de l'ordre de 1100 MHz, donc très différentes des fréquences nécessaires pour peupler le singulet), sans toutefois dépasser le signal correspondant à l'équilibre thermique avec les fluors lorsqu'on vient de désaimanter.* Ceci permet de supposer que l'état singulet est bien vide lors des expériences du chapitre 2.

v) La figure 17 montre que lorsque l'état singulet est peuplé, la raie du triplet présente une structure.

* Ces résultats sont seulement qualitatifs. Nous n'avons pas effectué des expériences systématiques sur ce point.

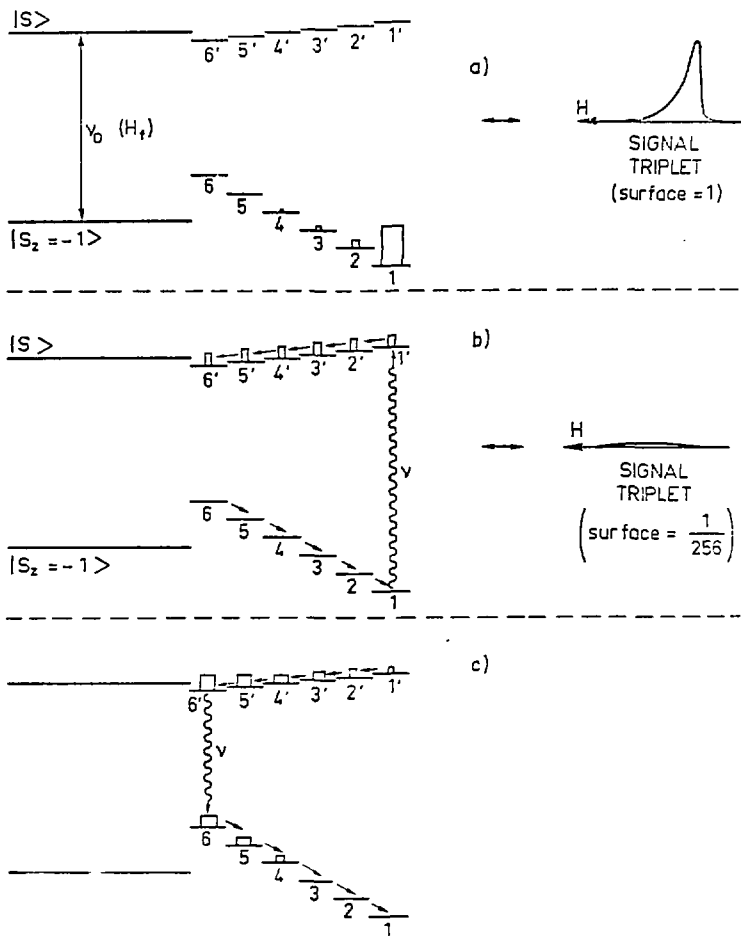


FIGURE 16 - Peuplement et dépeuplement du singulet $|S_0\rangle$.

4) Essai d'interprétation des résultats

Nous allons exposer un modèle qualitatif très simple qui ne fait pas appel à la notion de mélange thermique dans le référentiel tournant. La façon la plus simple de le faire est à travers une suite de diagrammes (voir figure 16).

Dans chacune de ces figures, on représente le niveau $|S_z = -1\rangle$ du triplet et le niveau singulet $|S\rangle$, élargis par l'interaction avec les noyaux de ^{19}F . On considère les sous-niveaux correspondant aux interactions avec les 8 premiers voisins : ils sont au nombre de 21, la dégénérescence totale étant de 256*. Nous n'en avons représenté que 6 d'entre eux (numérotés de 1 à 6). Les sous-niveaux 1 et 6 sont non dégénérés. L'écartement entre sous-niveaux est beaucoup plus grand dans l'état $S_z = -1$ que dans le singulet.

La figure 16a, correspond à la situation de départ. Le singulet est complètement vide. Tous les électrons sont dans l'état $|S_z = -1\rangle$, et les noyaux étant très froids seul le sous-niveau 1 est occupé. Ainsi le signal électronique du triplet est très étroit (largeur de l'ordre de 2 Gauss) et très déplacé (d'environ 23 Gauss).

La figure 16b, représente l'étape suivante. On irradie à une fréquence de l'ordre de 1200 MHz, correspondant à la transition $|S_z = -1,1\rangle \rightarrow |S,1'\rangle$. Normalement, on aboutirait à une situation d'équilibre où les populations des deux niveaux seraient égalisées. Cependant, comme l'écartement entre sous-niveaux du singulet est très faible, on peut s'attendre à voir les électrons se répartir rapidement sur tous ces sous-niveaux. Il est ainsi possible de continuer à pomper sur le niveau $|S_z = -1\rangle$, et compte tenu des dégénérescences indiquées plus haut, on prédit des effets de peuplement de l'état singulet de l'ordre de $\frac{255}{256} = 99,6\%$ (ceci, lorsqu'on irradie sur une plage de fréquences étroite centrée autour du maximum de la raie de résonance singulet-triplet).

Cette image physique simple est cohérente avec les remarques i) et ii) du paragraphe précédent. Cependant, elle est en désaccord quantitatif avec la remarque iii), (qui semble indiquer l'existence d'un effet limite de l'ordre de 80 %**) et ne permet pas de comprendre l'existence d'une structure

** Cette limite ne peut être expliquée par la relaxation singulet-triplet, puisqu'elle se fait dans des temps beaucoup plus longs (~ 300 secondes) que le temps d'irradiation (de 0,1 à 2 secondes).

* Voir figure A.1 de l'appendice.

dans la raie du triplet lorsque le singulet est peuplé.

D'autre part, ce modèle simple permet de comprendre la grande différence entre les hyperfréquences nécessaires au peuplement et au dépeuplement du singulet. Comme les sous-niveaux 1' à 6' ne sont pas tout à fait confondus, on conçoit aisément qu'une fois le singulet peuplé il convienne d'irradier la transition $|S,6'\rangle \leftrightarrow |S_z = -1,6\rangle$ pour le dépeupler avec la plus grande efficacité, puisque dans le singulet c'est l'état $|S,6'\rangle$ qui est peuplé à basse température. La transition $|S,6'\rangle \leftrightarrow |S_z = -1,6\rangle$ correspond à des hyperfréquences de l'ordre de 1100 MHz (Figure 16c).

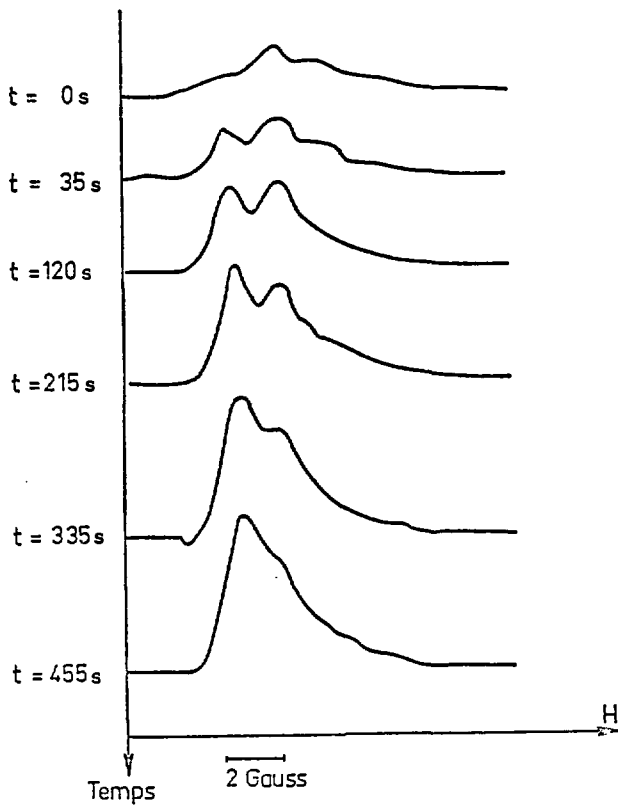
5) Relaxation singulet-triplet

On peuple d'abord l'état singulet en utilisant la méthode décrite précédemment. On observe ensuite l'évolution du signal de résonance du triplet en fonction du temps (Figure 17). Si les noyaux de ^{19}F sont très froids ($T(F) \leq 200 \mu^\circ\text{K}$), la surface du signal croît d'abord vers la valeur discutée au chapitre 2 (Figure 4), correspondant à l'équilibre avec les fluors lorsqu'on vient de désaimanter. Une fois celle-ci atteinte, le signal décroît vers sa valeur d'équilibre avec le réseau, comme sur la figure 4'.

Quand nous parlons de relaxation singulet-triplet c'est au premier régime que nous faisons référence. La surface du signal de résonance croît de façon exponentielle avec un temps caractéristique T_1 qui dépend de la température du réseau (ainsi, dans un champ extérieur $H_0 = 81$ Gauss, $T_1 = 305 \pm 30$ secondes pour $T_R = 0,26^\circ\text{K}$ et $T_1 = 175 \pm 20$ secondes pour $T_R = 0,5^\circ\text{K}$).

D'autre part, le temps de relaxation des noyaux de ^{19}F en bas champ* dépend fortement du champ magnétique extérieur (voir figure 18). En champ nul, il est de l'ordre de la seconde.

* Pour la méthode de mesure voir le dernier chapitre.



Champ extérieur ~ 81 Gauss
 Température du réseau $T_R \sim 0,26$ °K

FIGURE 17 - Relaxation singulet-triplet. Evolution du signal de résonance du T_m après irradiation efficace.

Temps de Relaxation nucléaire en fonction du champ extérieur.

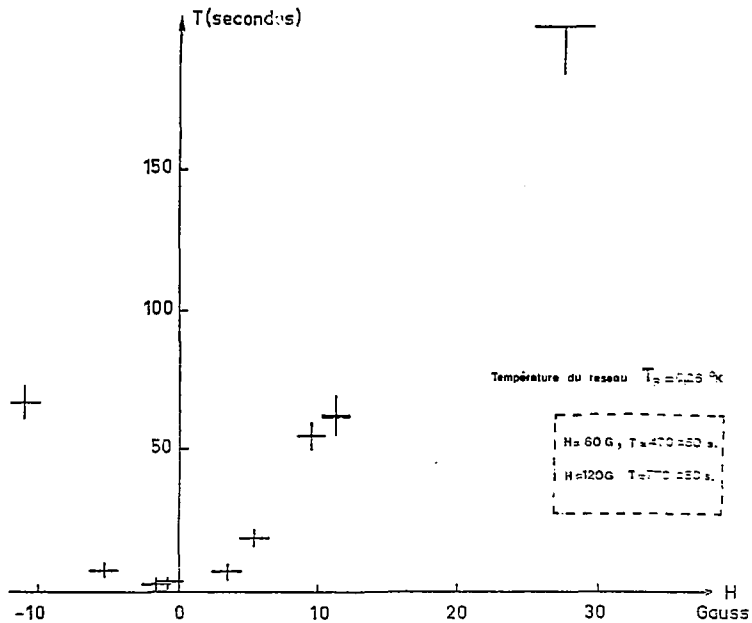


FIGURE 18 - Temps T de relaxation des noyaux de ^{19}F en fonction du champ extérieur H . (Température du réseau $\sim 0,26^\circ\text{K}$).

CHAPITRE 5 - MONTAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

A) Montage expérimental

1) Système cryogénique

L'ensemble cryogénique est composé d'un cryostat à ^4He dans lequel est plongé un cryostat à ^3He . Ce système permet de refroidir l'échantillon jusqu'à des températures de l'ordre de $T_R \sim 0,25^\circ\text{K}$.

Le cryostat à ^4He est métallique à garde d'azote liquide. Le bain d' ^4He (d'un volume de l'ordre de 5 litres) est pompé à une température de l'ordre de $1,1^\circ\text{K}$. La partie inférieure de ce cryostat est une queue cylindrique de 40 mm de diamètre extérieur, qui vient se placer verticalement dans l'entrefer d'un électroaimant. Le diamètre intérieur de cette queue est de 25 mm.

Le cryostat à ^3He est à double paroi en Quartz, et est monté au bout d'un tube de pompage en acier inox. Ce cryostat est fabriqué par la firme Quartex. Par rapport au verre, le quartz présente l'avantage d'absorber beaucoup moins (aux fréquences ~ 130 GHz utilisées), l'hyperfréquence nécessaire à la polarisation dynamique.

Le cryostat à ^3He est raccordé à une pompe primaire à palettes ($12 \text{ m}^3/\text{h}$). Nous utilisons en plus un pompage cryogénique grâce à un "pot" de charbon actif que l'on peut déplacer verticalement à l'intérieur du tube de pompage de l' ^3He . Lorsque le "pot" est en position haute le charbon actif est à la température de l'azote liquide et il adsorbe très peu d' ^3He : c'est sa position de dégazage. Par contre, lorsqu'il est en position basse, il est à la température du bain d' ^4He et il est capable d'adsorber des grandes quantités d' ^3He avant de se saturer. Dans notre cas où le pot contient 10 grammes de charbon actif, il est possible de porter par cette méthode le bain d' $^3\text{He}^*$ à une température de l'ordre de $0,25^\circ\text{K}$ au bout d'une demi-heure. Ce système de pompage cryogénique présente quelques avantages par rapport à un pompage secondaire classique ; on ne risque pas de polluer le cryostat à ^3He comme on peut le faire avec une pompe à diffusion

* D'un volume de l'ordre de 3 cm^3

par suite d'une fausse manoeuvre. Il permet en plus l'arrêt de la pompe primaire et réduit ainsi le bruit microphonique.

Ce système de pompage cryogénique n'est utilisé qu'une fois la polarisation dynamique terminée*. Pendant cette étape on utilise un système de réfrigération en continu. L' ^3He est pompé par la pompe primaire à travers le tube de pompage en inox. L' ^3He au refoulement de la pompe est ensuite recyclé dans le cryostat par l'intermédiaire d'un serpentin en cuivre baignant dans l' ^4He (où l' ^3He se liquéfie), et réinjecté dans le cryostat à travers un fin capillaire en inox ($0,9 \times 0,3$) dont l'extrémité est pincée. Avec ce système de réfrigération en continu on peut maintenir la température du bain d' ^3He autour de $0,7^\circ\text{K}$ pendant la phase de polarisation dynamique. Une fois l'hyperfréquence polarisatrice coupée, on arrête la réinjection d' ^3He , et en descendant le pot de charbon actif on refroidit rapidement le bain d' ^3He jusqu'à $0,25^\circ\text{K}$.

Le cryostat en quartz se termine par une queue cylindrique très fine (diamètre extérieur de 3 mm, diamètre intérieur de 1,5 mm). Une tige en cuivre, portant l'échantillon collé à son extrémité, vient se loger dans cette queue. La tige plonge verticalement dans l' ^3He , et son orientation par rapport au champ magnétique horizontal créé par l'électroaimant, ainsi que sa position verticale, peuvent être modifiées en cours d'expérience, au moyen d'un système mécanique simple contrôlé de l'extérieur.

Une résistance de Carbone (Speer, 470Ω , $1/2 \text{ W}$) logée dans la tige porte échantillon, permet de mesurer la température du bain d' ^3He (Black et al, B 64).

Pour les besoins de la polarisation dynamique un guide d'ondes de 4 mm arrive jusqu'à la queue du cryostat en quartz. Celle-ci passe dans un trou de 4 mm de diamètre percé dans le guide.

La figure 19 est un schéma simplifié de tout le système cryogénique décrit ci-dessus. La figure 20 est une vue détaillée du cryostat en quartz.

* Sauf lors de la mesure de la concentration des impuretés, ou l'on commence le pompage cryogénique avant d'arrêter complètement l'irradiation, pour s'assurer de la polarisation à 100 % des noyaux anormaux.

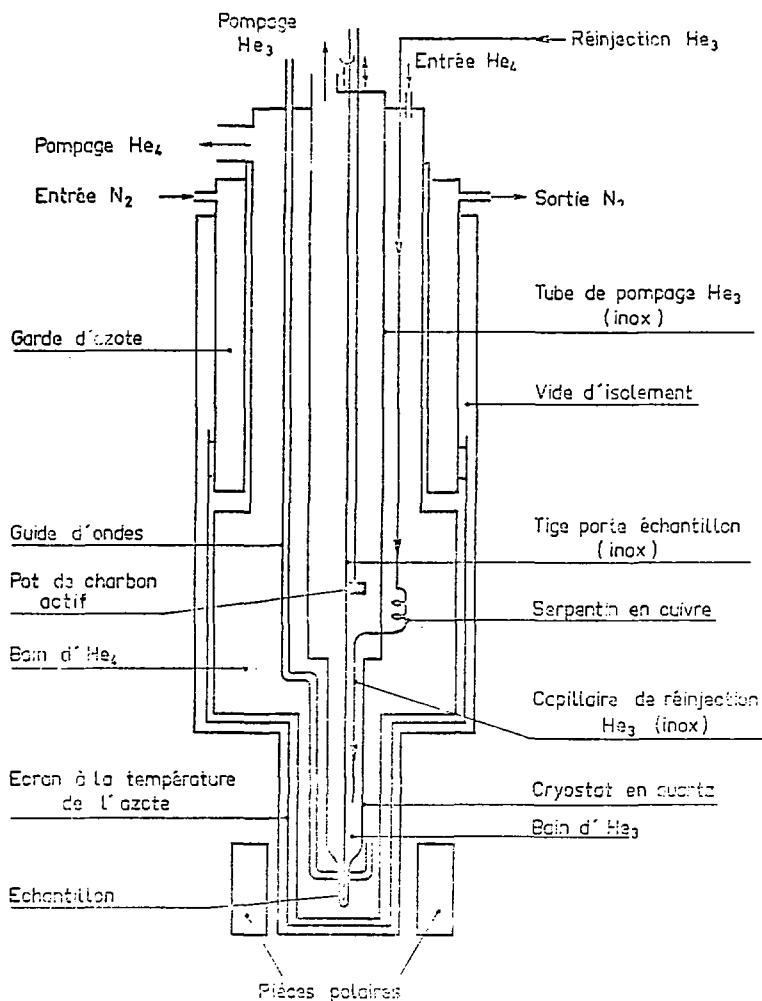


FIGURE 19 - Schéma simple du cryostat.

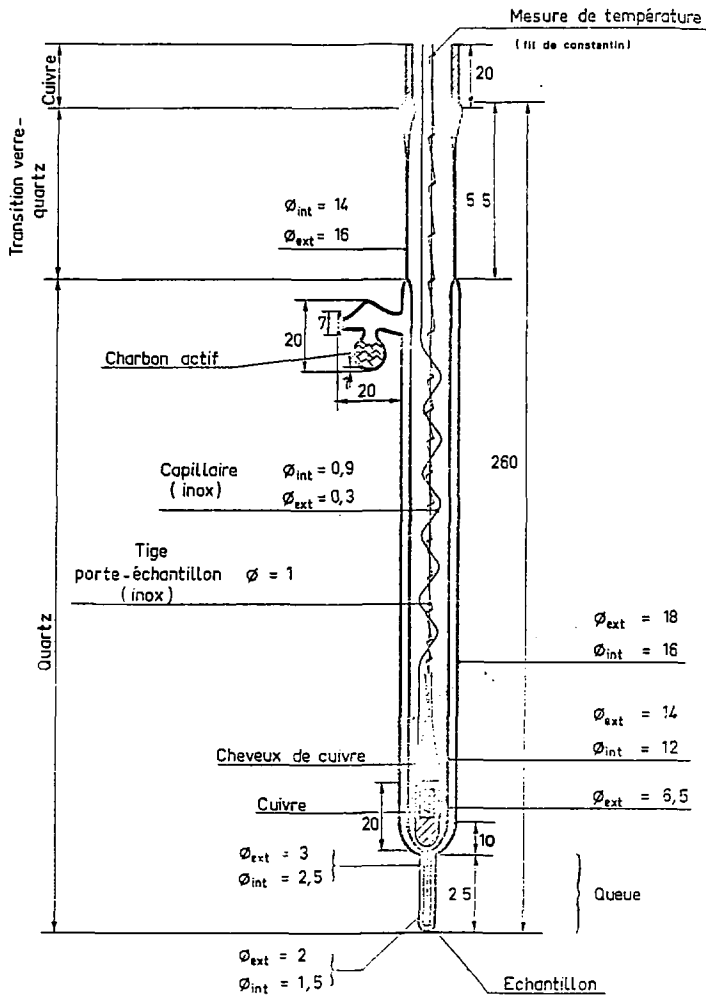


FIGURE 20 - Cryostat en quartz.

2) Champ magnétique

L'électroaimant crée un champ magnétique horizontal pouvant aller jusqu'à 27 kGauss. L'entrefer est de 40 mm.

Les désaimantations se font jusqu'à un champ de 2 kGauss à une vitesse de l'ordre de 450 Gauss/s. Ensuite, une fois l'alimentation de l'électroaimant coupée, le champ passe un peu plus rapidement (~ 1000 Gauss/s) de 2 kGauss à environ 100 Gauss. Le champ met ensuite autour de 30 secondes pour se stabiliser à la valeur du champ rémanent de l'électroaimant (60 Gauss). Les pièces polaires sont équipées de bobines supplémentaires qui permettent de stabiliser le champ à une valeur quelconque autour de 60 Gauss.

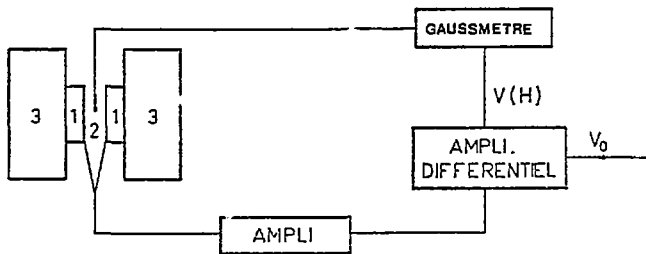
En général, on utilise pour l'observation des signaux de résonance, un système de bobines supraconductrices en position de Helmholtz (diamètre 14 mm, distance entre bobines 7 mm) placé autour de la queue du cryostat en quartz (elles sont fixées sur le guide d'ondes) (voir figure 22).

a) Mesure et régulation du champ magnétique extérieur

Nous utilisons pour la mesure du champ magnétique un Gaussmètre à effet Hall. La sonde de Hall (Siemens, FC 34) est placée dans l'entrefer de l'électroaimant le plus près possible de la position de l'échantillon. Pour être sûr que l'indication de la sonde correspond bien au champ magnétique à l'emplacement de l'échantillon, nous avons remplacé* celui-ci par un cristal de silicium dopé au phosphore ($2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) et observé à 1°K le signal électronique naturel de phosphore à 107 MHz dont la position nous est bien connue (38,2 Gauss). Les résultats ainsi obtenus nous permettent d'affirmer que le champ mesuré par la sonde est, à un gauss près, le champ vu par l'échantillon.

Le gaussmètre permet en plus une régulation du champ extérieur. En effet, il possède une sortie fournissant une tension $V(H)$ proportionnelle au champ H mesuré. Cette tension est comparée avec un amplificateur différentiel à une tension V_0 fixée d'avance. A la sortie de cet amplificateur

* En fait, pour cette mesure nous avons éliminé le cryostat à hélium trois et le guide d'ondes. Une tige sur laquelle était collé l'échantillon plongeait directement dans le bain d'⁴He. Les conditions expérimentales sont donc un peu différentes.



- 1 Bobines extérieures supplémentaires
- 2 Sonde de Hall
- 3 Pièces polaires

FIGURE 21 - Schéma du système de régulation du champ

nous avons donc un signal proportionnel à $(V_0 - V(H))$ qui, après amplification adéquate, est injecté dans les bobines extérieures supplémentaires. En ajustant V_0 il est ainsi possible de fixer le champ magnétique extérieur $H_R(V_0)$ à la valeur voulue. La figure 21 montre le schéma de ce système de régulation, qui permet de fixer et de stabiliser la valeur du champ magnétique extérieur entre - 50 Gauss et 100 Gauss. Une fois le courant coupé dans l'électroaimant le système met autour de 30 secondes pour se stabiliser à cette valeur. Toutes les mesures en bas champ sont réalisées après cette stabilisation.

b) Balayages de champ

Les bobines supraconductrices sont alimentées en courant par un générateur de fonctions TEKELEK AIRTRONIC TE 500 A. Différentes formes sont possibles pour les balayages (dent de scie, triangle). Nous avons retenu des balayages de champ linéaires et symétriques (triangle) pour lesquels les pertes d'entropie des noyaux sont les moindres. La vitesse et l'amplitude des balayages sont réglées à volonté. Comme règle générale nous avons utilisé des balayages de 60 Gauss d'amplitude avec $dH/dt = 550$ Gauss/s. La linéarité de ces balayages est vérifiée en observant le signal de résonance magnétique du bain cryogénique d' ^3He au voisinage de l'échantillon.

3) Système de RMN et d'irradiation hyperfréquence (figure 22)

Deux bobines de deux tours de fil de cuivre de 11/100 sont enroulées autour de la queue du cryostat en quartz.

La première fait partie d'un Q-mètre résonnant à 107 MHz (alimenté par un oscillateur à Quartz) et est destinée à l'observation des signaux de ^{19}F en haut champ (27 kGauss) et des signaux de T_m^{2+} en bas champ. Les signaux à la sortie de ce Q-mètre sont enregistrés, après amplification, dans un analyseur multicanaux DIDAC 800. Le balayage de champ est déclenché par ce même analyseur. La figure 23 est un schéma de ce dispositif de détection.

La deuxième fait partie d'un Q-mètre résonnant à 86 MHz (semblable au Q-mètre à 107 MHz, sauf l'oscillateur qui est réglable et modulable en fréquence) destiné à l'observation de ^3He . Ce système permet de vérifier la linéarité des balayages de champ, et sert aussi comme contrôle de champ en champ élevé.

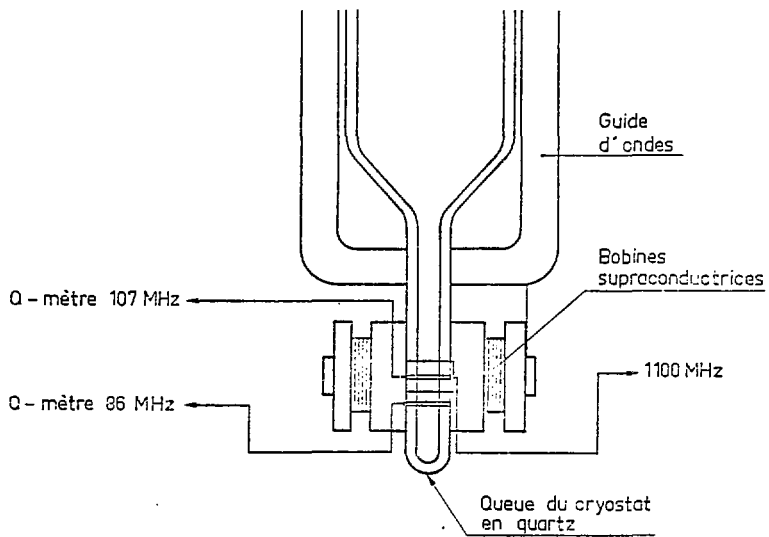


FIGURE 22 - Bobines de détection, d'irradiation et de balayage.

Une troisième bobine de 2 tours (en position de Helmholtz pour avoir des champs d'hyperfréquence homogènes), permet d'irradier le système à des fréquences de l'ordre du GHz lors des expériences de peuplement du singulet. Cette bobine est alimentée par un générateur hyperfréquence FERISOL, qui délivre une puissance de l'ordre de 5 mW. Le champ d'hyperfréquence dans les bobines est de l'ordre du mGauss.

La source d'hyperfréquence pour la polarisation dynamique est un Carcinotron 2 mm THOMSON C.S.F. La puissance dissipée dans le cryostat à ^3He est de l'ordre de 10 mW.

Lors de la phase de polarisation dynamique on amène le cristal en face du guide d'ondes. Ensuite, pour l'observation des signaux et pour les expériences de peuplement du singulet on place l'échantillon au centre des bobines supraconductrices.

4) Echantillon

L'échantillon est un monocristal de CaF_2 dopé au Tm^{2+} , fourni par Anderson et Sabisky de RCA Laboratories. Il a été préparé à partir d'un monocristal de CaF_2 dopé au Tm^{3+} obtenu par solidification d'un mélange de CaF_2 et TmF_3 . Le Tm^{3+} est ensuite réduit à l'état Tm^{2+} en chauffant le cristal vers 800-900°C en présence de vapeur de Calcium, pendant à peu près une heure (Kiss et Yocom, KY 64).

L'échantillon est taillé sous forme d'une sphère de 1,3 mm de diamètre, en la faisant tourner à l'intérieur d'une boîte cylindrique dont les parois sont diamantées.

L'échantillon est monté sur un support vertical dont l'orientation par rapport au champ magnétique horizontal peut être modifiée en cours d'expérience : avec ce montage, il est particulièrement intéressant de placer une des directions [110] du cristal en position verticale ce qui permet d'avoir le champ magnétique le long d'une des trois directions principales [100], [110] et [111]. On commence par coller l'échantillon sur une tête goniométrique avec du saccharose dilué dans de l'eau. On l'oriente alors par rayons X de façon à ce qu'un axe [110] soit vertical. On met alors la tige porte-échantillon (verticalement), en contact avec l'échantillon, que l'on colle avec une colle insoluble dans l'eau (LIMPIDOL). On détache ensuite l'échantillon de la tête goniométrique en dissolvant le saccharose avec de l'eau.

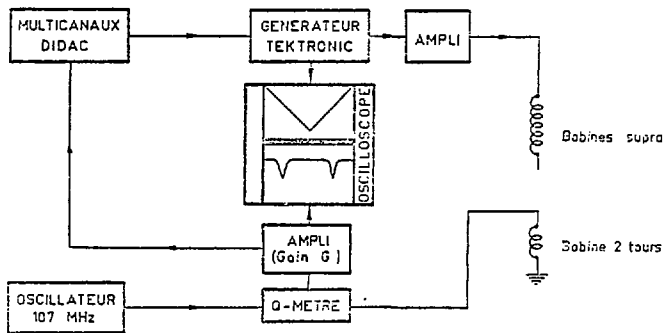


FIGURE 23 - Système d'enregistrement des signaux de ^{19}F et Tm^{2+} .

Pour déterminer l'orientation des axes principaux [100] et [111] dans le plan horizontal, on observe la variation du second moment du signal de RMN des ^{19}F lorsqu'on tourne l'échantillon autour de son axe vertical. Le second moment est maximum le long de [100] et minimum le long de [111]. Nous pouvons déterminer ainsi l'orientation du cristal à 2° près.

B) Méthodes expérimentales

1) Mesure de la polarisation $p(\text{F})$ des noyaux de ^{19}F

Le système de détection présenté dans le paragraphe A.3, (Q-mètre à 107 MHz), permet d'enregistrer sur l'analyseur multicanaux le signal d'absorption $v(\Delta)$ des noyaux de ^{19}F en haut champ (27 kGauss). (Δ est l'écart à la résonance). La relation

$$\int_{-\infty}^{\infty} v(\Delta) d\Delta = \frac{\langle I_z \rangle}{I} = p(\text{F}) \quad (29)$$

(Goldman, G 75), montre que la surface du signal d'absorption est proportionnelle à la polarisation des spins. En fait ce qui est enregistré expérimentalement, est une tension ξv proportionnelle à l'absorption. Le gain de l'enregistreur, c'est-à-dire la valeur numérique de ξ , peut être calibré en enregistrant un signal d'absorption lorsque la polarisation nucléaire $p(\text{F})$ est connue par ailleurs. Ceci peut-être fait de façon absolue, en suivant l'évolution du second moment M_2 de la raie d'absorption (Abragam et al. A 73).

Dans un échantillon sphérique de CaF_2 , sans impuretés, le second moment varie selon :

$$M_2(p) = M_2(0) \times (1-p^2) \quad (30)$$

En présence d'impuretés paramagnétiques, la forme de la raie est modifiée et il apparaît une contribution supplémentaire au second moment. Si on tient compte de ce fait, cette méthode permet une calibration absolue de la polarisation $p(\text{F})$ des noyaux, avec une précision de l'ordre de 3 %.

La surface du signal d'absorption est directement obtenue sur le multicanal DIDAC 800, en intégrant sur une "fenêtre" centrée sur le maximum de la raie. La largeur Δ_0 de la fenêtre est choisie de façon à ce que pour des distances au centre de la raie $|\Delta| \geq \Delta_0/2$ le signal soit nul, du moins indiscernable du bruit.

2) Signaux de Tm en bas champ

a) Mesure de la concentration des impuretés

Les noyaux de fluor proches des impuretés (noyaux "anormaux") voient leur fréquence de résonance déplacée par le champ superhyperfine créé à leur emplacement par les électrons. Le nombre de spins nucléaires voyant un champ électronique donné, est un petit multiple (facilement calculable) du nombre de spins électroniques. La comparaison des surfaces des signaux d'absorption des noyaux voyant un champ électronique déterminé et des noyaux non-déplacés ("normaux") fournit alors directement la concentration $c = T_m^{2+}/F$, si l'on connaît la polarisation des fluors anormaux. Pour ce faire, on commence le pompage cryogénique avant d'arrêter l'irradiation polarisatrice ; le temps de relaxation nucléaire est alors très long, et on peut supposer que lorsque on arrête complètement l'hyperfréquence les noyaux anormaux sont polarisés à 100 %.

Nous trouvons ainsi pour notre échantillon :

$$c \approx 1,65 \times 10^{-5} \pm 15 \%$$

b) Mesure et calibration de la polarisation électronique

Avec le système décrit dans le paragraphe A.2.a de ce même chapitre, on fixe le champ extérieur à une valeur $H_R(V_0)$. On utilise alors le même système de détection que celui utilisé pour les ^{19}F (Fig. 23), en changeant seulement le gain G de l'amplificateur à la sortie du Q-mètre. Nous faisons dix passages sur la résonance électronique, pour améliorer le rapport signal sur bruit. On enregistre ainsi un signal d'absorption $v'(H)$ des impuretés électroniques en bas champ, dont on calcule la surface $S(T_m) = \int v'(H)dH$ (intégrée par rapport au champ magnétique).

La comparaison avec un signal d'absorption des ^{19}F , de surface $S(\text{F})$ et polarisation $p(\text{F})$ connues, permet une calibration de la polarisation $p(\text{Tm})$ des électrons en fonction de la surface de leur signal d'absorption, par la relation :

$$S_i(\text{T}_m) = c' \frac{W_i(\nu_0)}{W_F(\nu_0)} \times \frac{p(\text{T}_m)}{p(\text{F})} \times \frac{Y_F}{Y/2} \times \frac{G(\text{T}_m)}{G(\text{F})} \times S(\text{F}) \quad (31)$$

où $W_i(\nu_0)$ sont les probabilités de transition électronique définies au premier chapitre, $W_F(\nu_0) = \frac{Y_F^2}{4}$ est la probabilité de transition nucléaire, $G(\text{Tm})$ et $G(\text{F})$ sont les gains utilisés lors de l'observation des impuretés et des noyaux respectivement, et c' représente la concentration d'impuretés dans le triplet ($c' \leq c$)*.

Avec la calibration de polarisation des noyaux déjà décrite, et en supposant tous les électrons dans le triplet ($c = c'$), on aboutit pour $P(\text{Tm}) = 100\%$ à des surfaces $S_i(\text{Tm})$ un peu inférieures ($\sim 10\%$) aux plus grandes surfaces mesurées expérimentalement. Nous faisons correspondre ces dernières à des polarisations $p(\text{Tm}) = 100\%$, ce qui est justifié, étant donné la précision de nos mesures de polarisation qui est de l'ordre de 10% .

Remarque :

Le fait de retrouver expérimentalement à 10% près, les surfaces prévues par la relation (31) en prenant $p(\text{Tm}) = 100\%$ et $c = c'$, permet de penser que lors des expériences de refroidissement des électrons par les noyaux l'état singulet est vide (évidemment l'enregistrement des signaux doit se faire quelques secondes après la désaimantation, pour que la

* En toute rigueur $p(\text{Tm})$ n'est pas proportionnelle à la surface $S(\text{Tm})$. Il faudrait pour cela que le T_m^{2+} soit strictement un spin 1 et donc que ses niveaux soient équidistants et toutes les transitions avec $\Delta m = \pm 1$ équiprobables. Ce n'est évidemment pas le cas, mais l'erreur ainsi introduite n'est importante (de l'ordre de $(W_2 - W_1) / 2W_1 \approx 25\%$) que pour les faibles polarisations électroniques, et ne change en rien l'aspect qualitatif important, à savoir que les électrons et les noyaux sont à des températures très différentes.

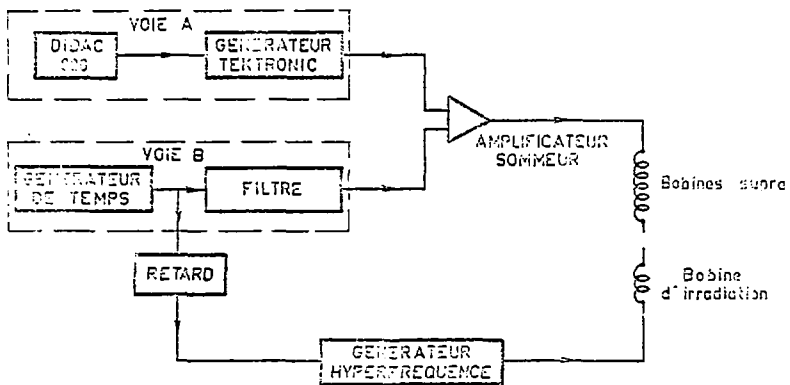


FIGURE 24 - Dispositif expérimental pour les expériences de peuplement du singulet.

relaxation singulet-triplet n'ait pas le temps de jouer.

3) Expériences de peuplement du singulet

La figure 24 est un schéma du dispositif utilisé pour les expériences de peuplement du singulet.

Les deux voies (A et B) sont déclenchées manuellement. Lorsque aucune des deux n'est déclenchée, le courant dans les bobines supra-conductrices produit un champ H_B^0 de l'ordre de 60 Gauss qui vient s'ajouter au champ extérieur $H_R(V_0)$ (sur la figure 13, $H_B^0 + H_R(V_0) = H_R$).

Le déclenchement de la voie A permet le balayage linéaire du champ magnétique, et l'enregistrement des signaux de T_m au DIDAC 800.

Le déclenchement de la voie B fait passer brusquement le champ dans la bobine supraconductrice de H_B^0 à 0, et donc le champ vu par l'échantillon de $H_R = H_R(V_0) + H_B^0$ à $H_F = H_R(V_0)$. En fait, un filtre à la sortie du générateur de crêteaux adoucit cette variation pour éviter les pertes par non-adiabaticité. Une fois que le champ total atteint sa valeur H_F , un générateur d'hyperfréquence déclenché par le générateur de crêteaux avec un certain retard réglable δt , produit un champ d'hyperfréquence dans les bobines d'irradiation (de fréquence ajustée selon la méthode décrite au chapitre 4), pendant un temps $\delta t'$, lui aussi réglable à volonté. Δt secondes après le déclenchement de la voie B, le champ dans les bobines supraconductrices reprend sa valeur H_B^0 . On règle le système de façon à avoir $\Delta t > \delta t + \delta t'$ et éviter ainsi d'irradier lors des variations du champ magnétique. La séquence de champ ainsi obtenue est celle représentée dans la figure 13.

4) Mesure du temps de relaxation des noyaux en bas champ

Le système utilisé est exactement le même que celui que nous venons de décrire dans le paragraphe précédent, mais sans irradiation hyperfréquence.

Les mesures du temps de relaxation en bas champ se font de la façon suivante :

i) On mesure la polarisation $p_i(F)$ des ^{19}F en haut champ (27 kGauss) avec le système de détecteur à 107 MHz.

ii) On descend le champ jusqu'à $H_R = H_R(V_0) + H_B^0$.

iii) On déclenche la voie B de la figure 24. Le champ passe pendant Δt secondes à une valeur $H_F = H_R(V_0)$.

iv) Une fois le délai Δt écoulé, on remonte le champ jusqu'à 27 kGauss, où l'on mesure la nouvelle polarisation des noyaux $p_i(F)$.

En suivant ainsi l'évolution de p_i/p_F en fonction de Δt , on trouve qu'elle se fait de façon exponentielle jusqu'à des polarisations de l'ordre de 5 % (avec un temps caractéristique T), et qu'elle s'accélère ensuite brusquement*.

Comme nous pouvons choisir $H_R(V_0)$, il est possible d'étudier ainsi la variation du temps de relaxation T avec le champ extérieur.

5) Températures négatives

Nous avons dit à propos de la polarisation dynamique (chapitre 2), qu'il est possible de choisir le signe de la température des noyaux, en irradiant d'un côté ou de l'autre de la raie de résonance électronique. En fait, dans notre cas, il est beaucoup plus simple de polariser toujours positivement. Pour obtenir des températures négatives, on retourne ensuite l'aimantation des noyaux par un passage rapide (Goldman, G 70, chap. 2). Celui-ci est réalisé avec un champ de radiofréquence de 27 mGauss à 107 MHz, le champ extérieur étant balayé à travers la résonance à 0,5 Gauss/s.

* Par exemple, dans un champ de 65 Gauss, la polarisation restante disparaît au bout de quelques secondes.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence que, dans un cristal de CaF_2 dopé au Thulium divalent, il existe en bas champ un couplage thermique entre les moments magnétiques électroniques de T_m^{2+} et les moments nucléaires de ^{19}F . Si ceux-ci ont été portés à très basse température par une polarisation dynamique en haut champ suivie d'une désaimantation adiabatique, il en résulte pour ceux-là une polarisation pouvant dépasser leur polarisation d'origine en champ élevé. Nous pensons que ce refroidissement de l'énergie Zeeman électronique par l'énergie Zeeman nucléaire peut être expliqué en invoquant un couplage thermique entre les deux systèmes à travers l'énergie d'interaction spin-spin électronique, mais nous n'avons pas développé de modèle théorique pour expliquer quantitativement la dynamique d'un tel processus.

Nous avons également étudié deux autres propriétés intéressantes du spectre de résonance magnétique du T_m^{2+} en bas champ : la raie de résonance électronique en bas champ se trouve être très déplacée et rétrécie lorsque les noyaux de ^{19}F sont très froids. Nous avons interprété ces particularités des spectres comme étant dues aux interactions magnétiques des impuretés électroniques avec les noyaux de ^{19}F dans leur voisinage. Nous avons développé un modèle théorique (basé sur l'approximation de champ de Weiss local) qui explique assez bien les variations du déplacement du spectre en fonction de la température des noyaux de ^{19}F . Nous avons également développé un deuxième modèle théorique visant à expliquer quantitativement aussi bien le rétrécissement que le déplacement du spectre, mais dont les prévisions sont en désaccord avec les résultats expérimentaux. Cependant, nous pensons qu'il serait possible d'améliorer ce modèle, sans remettre en cause le mécanisme physique invoqué pour expliquer le phénomène, mais en changeant une des hypothèses du calcul.

Pour terminer, nous avons montré qu'il est possible en bas champ, de se "débarrasser" des impuretés paramagnétiques après les avoir utilisés comme agents de réduction de l'entropie des noyaux de ^{19}F . En effet on arrive à peupler à environ 80 % un état métastable non magnétique de ces impuretés. Le temps de dépeuplement de cet état au profit de l'état fondamental (qui lui est magnétique), est beaucoup plus long que le temps de

relaxation nucléaire en champ nul, et donc beaucoup plus long que le temps de vie des éventuels états ordonnés des spins nucléaires. Il serait alors possible d'étudier l'ordre dipolaire nucléaire en champ nul, en "absence" d'impuretés.

Cependant, le temps de relaxation nucléaire en champ nul, et pour les températures de réseau étudiées (environ 300 m°K), est beaucoup trop court (de l'ordre de la seconde) pour permettre des études des états ordonnés éventuels. Des études sont en cours (avec un nouveau cryostat permettant de refroidir l'échantillon jusqu'à 60 m°K) dans le but de rallonger ce temps de relaxation.

APPENDICE

CALCUL DE LA LARGEUR ET DU DEPLACEMENT DES RAIES ELECTRONIQUES A PARTIR DE LA FORME DE RATE A HAUTE TEMPERATURE

Nous avons déjà présenté dans le chapitre 2, l'image physique sur laquelle repose ce modèle. On ne trouvera ici que le détail des calculs.

a) Second moment de la raie de Tm en bas champ à température infinie

L'Hamiltonien total du système de spins s'écrit :

$$H = \gamma S_z H_0 + H'_{SI}$$

Le second moment (à température infinie des fluors) est donné par (A. Abragam, A 61, Chap. IV):

$$M_2 = - \frac{\text{tr} \{ [H'_{SI}, S_x]^2 \}}{\text{tr} \{ S_x^2 \}}$$

Si on remplace l'expression (17) de H'_{SI} dans cette dernière relation, on obtient :

$$M_2 = \frac{\gamma^2}{4} \sum_i |\vec{H}_{ei}|^2$$

Si on limite la sommation aux 8 premiers voisins, on trouve :

$$M_{2 \text{ premiers voisins}} \approx 153 \text{ MHz}^2$$

Si on somme sur tous les noyaux

$$M_2^{\text{total}} \approx 161 \text{ MHz}^2$$

Les premiers voisins apportent donc la contribution la plus importante (~ 95 %) au second moment de la raie électronique à température infinie. Pour calculer la forme de raie à haute température on tiendra d'abord compte, seulement des noyaux premiers voisins.

b) Calcul du déplacement et de la largeur des raies électroniques en fonction de la température des ^{19}F

On commence par calculer les niveaux d'énergie du système (spin électronique- 8 premiers ^{19}F voisins), en tenant compte de l'énergie Zeeman $\gamma \vec{S} \cdot \vec{H}_0$ de l'impureté et de l'énergie d'interaction électrons noyaux H_{SI}^1 (17). On néglige l'énergie Zeeman nucléaire et l'énergie d'interaction des ^{19}F entre eux.

L'hamiltonien total s'écrit :

$$H = \gamma \vec{S} \cdot \vec{H}_0 + \sum_{i=1}^8 \gamma_F \vec{H}_{ei} \cdot \vec{I}_i$$

qui d'après (16) peut s'écrire

$$H = \gamma H_0 S_z + \gamma_F S_z \sum_{i=1}^8 P(1+Q \cos^2 \theta_i)^{1/2} I_{iz}'$$

avec

$$\begin{aligned} \gamma &= 2,415 \text{ MHz/Gauss} & S_z &= 0, \pm 1 \\ \gamma_F &= 4,005 \text{ KHz/Gauss} & I_{iz}' &= \pm 1/2 \\ P &= 1850 \text{ Gauss} \\ Q &= 1,2 \end{aligned}$$

Si $\vec{H}_0 // [111]$, deux des ^{19}F ont $\cos^2 \theta_i = 1$, les six autres $\cos^2 \theta_i = 1/9$. Les niveaux d'énergie se calculent alors facilement, dans la base d'états propres $|S_z, m_i\rangle$ (m_i : configuration des spins nucléaires).

Les niveaux $S_z = \pm 1$ s'élargissent en donnant chacun naissance à 21 niveaux d'énergie, tandis qu'au premier ordre en H_0 , le niveau $S_z = 0$ ne s'élargit pas.

Sur la figure (A.1) on montre le schéma de niveaux ainsi obtenu pour le niveau $S_z = -1$. On indique pour chacun des niveaux, son énergie Δ_i (en unités de fréquence) et sa dégénérescence ξ_i (on a pris l'énergie Zeeman de l'état $S_z = -1$ comme origine des énergies). L'élargissement du niveau $S_z = +1$ est semblable.

Pour tenir compte de l'effet des voisins plus lointains nous supposons que chacun de ces sous-niveaux est élargi de façon gaussienne. Nous avons vu que les noyaux lointains ne contribuent pas au déplacement ; pour retrouver des déplacements finis il est donc nécessaire de tronquer ces gaussiennes.

Nous avons montré précédemment que la contribution des fluors au-delà de la 1ère couche, au second moment de la raie électronique à haute température est $\Delta M_2 \sim 8 \text{ MHz}^2$. Pour retrouver donc cette contribution avec notre modèle nous prenons des gaussiennes de second moment $\sigma^2 = \Delta M_2 = 8 \text{ MHz}^2$.

On ajuste la distance de coupure de façon à retrouver à $T(F) = 0$ le déplacement maximum observé. Nous traitons le cas des températures positives.* Le déplacement maximum observé à $T > 0$ est :

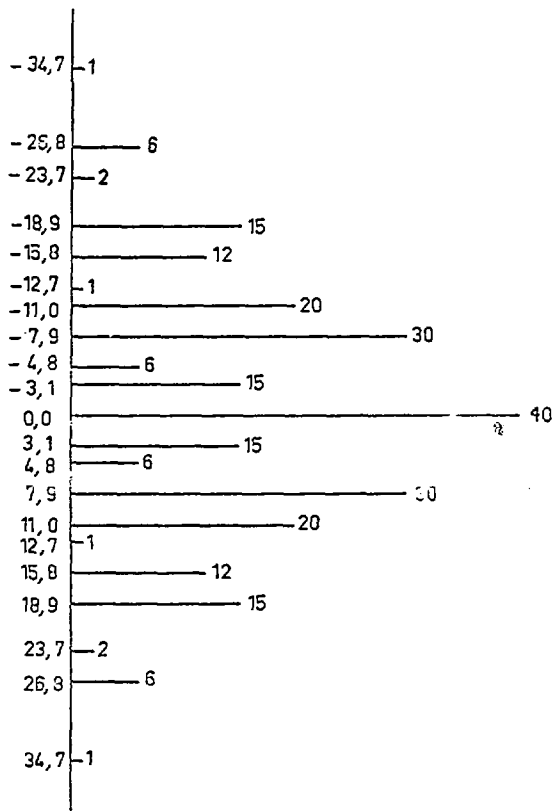
$$\begin{aligned} \delta H &\approx -23 \text{ Gauss} \\ \delta \nu &\approx 58 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Pour retrouver ce chiffre nous tronquons les gaussiennes à 8σ de leur centre.

En définitive, nous supposons que la forme de la raie à haute température est donné par la superposition de 21 gaussiennes tronquées. Le modèle consiste à calculer la forme de raie à basse température en pondérant la contribution de chaque configuration électron-noyaux à la raie à température infinie, par un facteur de probabilité d'occupation d'une telle configuration.

Les calculs sont faits pour un champ déterminé $H_0 = 50 \text{ Gauss}$ (nous

* Le traitement est équivalent pour les $T < 0$. Il suffit de changer la distance de coupure.



ENERGIE Δ_i

DEGENERESCENCE ζ_i

FIGURE A.1 - Niveaux d'énergie $19F_m^{2+}$ premiers voisins.

reviendrons ensuite au cas des observations à fréquence constante). Les fréquences centrales des deux raies sont alors (voir éq.4, chap.1),
 $\nu_1 = 107 \text{ MHz}$ et $\nu_2 = 134 \text{ MHz}$.

On suppose une distribution de Boltzman des populations des 3 niveaux du triplet électronique, à la température T_e (température inverse $\beta_e = \frac{h}{k_B T_e}$) (nous reprenons pour ce qui est du calcul des populations, 3 niveaux non équidistants).

À l'intérieur de chacun de ces niveaux élargis, nous supposons également une distribution de Boltzman des populations, cette fois-ci à la température $T(F)$ (température inverse $\beta_F = \frac{h}{k_B T(F)}$).

D'après l'équation (17), l'énergie d'une configuration donnée $|m_{IF}\rangle$ des 19_F voisins d'une impureté est proportionnelle à S_z (et dépend donc de l'état de l'impureté). Cependant il y a des renversements fréquents (flip-flop) entre les spins de deux impuretés voisines, et le champ électronique est ainsi modulé à la fréquence $1/\tau_{SS}$ (τ_{SS} est le temps caractéristique d'un tel processus de flip-flop). Ce sont les termes de la forme $S_+^i S_-^j$ de l'interaction dipôle-dipôle entre impuretés, qui sont responsables de ces renversements. Un ordre de grandeur de la fréquence de modulation du champ électronique à l'emplacement des noyaux voisins, est donc :

$$\frac{1}{\tau_{SS}} \approx h \gamma^2 \frac{c}{a^3}$$

(où a est la distance entre noyaux voisins, $a = 2,73 \text{ \AA}$, et c la concentration d'impuretés).

D'un autre côté, si l'établissement d'une température de spin pour les noyaux est gouverné par les interactions dipolaires noyaux-noyaux et si tous les noyaux voient le même champ, la vitesse d'établissement d'une température de spin est de l'ordre de $1/T_2$, T_2 étant le temps de flip-flop entre deux noyaux voisins. Cependant, près de l'impureté, les noyaux ne voient pas tous le même champ électronique et les processus de flip-flop nucléaires sont alors beaucoup moins fréquents car ils ne conservent pas l'énergie. Il en résulte que, près des impuretés :

$$v \ll 1/T_2$$

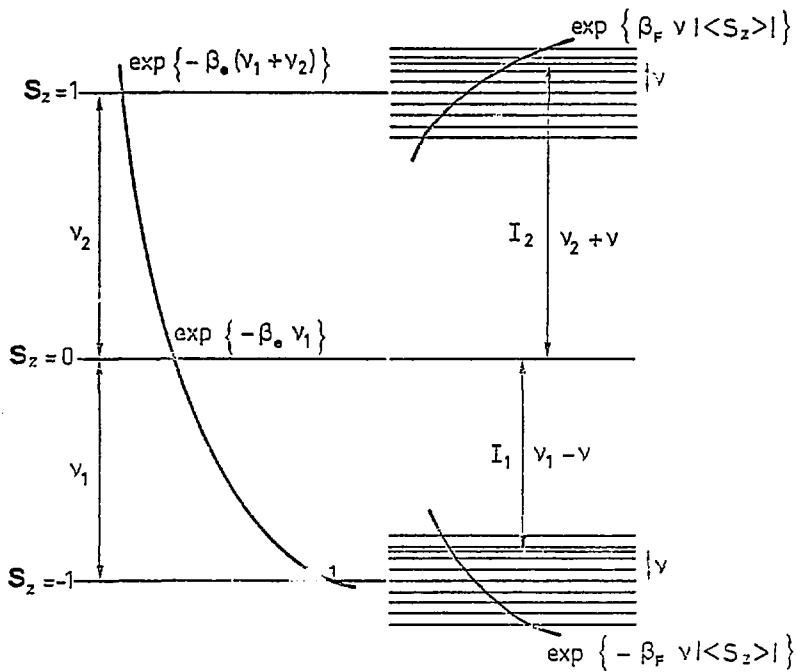


FIGURE A.2 - Populations des niveaux et transitions permises (sans changement de configuration nucléaire).

(où v est la vitesse de mise en équilibre thermique des noyaux voisins).
Comme

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) / \left(\frac{1}{T_{SS}}\right) \sim \frac{\gamma_F^2}{\gamma^2 c} \sim \frac{1}{6}$$

on en déduit que :

$$v \ll \frac{1}{T_{SS}}$$

Nous supposons alors que les noyaux de ^{19}F proches des impuretés se thermalisent dans le champ électronique moyen. On tiendra compte de cet effet en remplaçant S_z par $\langle S_z \rangle$ (moyenne thermique) dans le calcul des populations à l'intérieur de chaque niveau du triplet.

$$\langle S_z \rangle = \frac{-1 + \exp\{-\beta_e(v_1+v_2)\}}{1 + \exp\{-\beta_e v_1\} + \exp\{-\beta_e(v_1+v_2)\}}$$

Nous calculons maintenant l'intensité des raies électroniques. Considérons d'abord une transition entre les états $S_z = -1$ et $S_z = 0$, induite par un champ de radiofréquence perpendiculaire au champ extérieur. Les seules transitions permises sont celles sans changement de configuration des noyaux voisins ($|-1, m_1\rangle \leftrightarrow |0, m_1\rangle$). L'intensité I_1 de cette transition est proportionnelle à la différence de populations entre ces deux niveaux. La figure (A.2) permet de comprendre facilement l'expression suivante :

$$I_1(v_1-v) \propto (1 - e^{-\beta_e v_1}) e^{-\beta_F v} |\langle S_z \rangle|$$

Pour les transitions $S_z = 0 \leftrightarrow S_z = 1$, l'intensité I_2 est :

$$I_2(v_2+v) \propto (e^{-\beta_e v_1} - e^{-\beta_e(v_1+v_2)}) \beta_F v |\langle S_z \rangle|$$

Dans le cadre de notre modèle chacune des deux raies I_1, I_2 est en fait composée de 21 sous-raies I_{1i} et I_{2i} . Nous prenons pour chacune

de ces raies une forme gaussienne tronquée, c'est-à-dire :

$$I_{1i}(v_1 - v) \propto \begin{cases} 0 & \text{si } |v - \Delta_i| > 8\sigma \\ \frac{W_1 \xi_i}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \left\{1 - e^{-\beta_e v_1}\right\} e^{-\beta_F v |<S_Z>} & \text{si } |v - \Delta_i| \leq 8\sigma \end{cases}$$

$$I_{2i}(v_2 + v) \propto \begin{cases} 0 & \text{si } |v - \Delta_i| > 8\sigma \\ \frac{W_2 \xi_i}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \left\{e^{-\beta_e v_1} - e^{-\beta_e (v_1 + v_2)}\right\} e^{\beta_F v |<S_Z>} & \text{si } |v - \Delta_i| \leq 8\sigma \end{cases}$$

où ξ_i et Δ_i sont les dégénérescences et les énergies des sous-niveaux de la figure (A.1) et $\sigma \sim 2,83$ MHz.

En sommant dans chaque cas, les contributions des 21 sous-raies, et en normalisant la population totale à l'unité, on obtient :

$$I_1(v_1 - v) = \frac{W_1 \sum_{i=1}^{21} \xi_i \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \exp\{-\beta_F v |<S_Z>|\} (1 - \exp\{-\beta_e v_1\})}{\sum_{i=1}^{21} \xi_i \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} \exp\{-\beta_F v |<S_Z>|\} (1 + e^{-\beta_e v_1} + e^{-\beta_e (v_1 + v_2)})}$$

$$I_2(v_2 - v) = \frac{W_2 \sum_{i=1}^{21} \xi_i \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} e^{-\beta_F v |<S_Z>} (e^{-\beta_e v_1} - e^{-\beta_e (v_1 + v_2)})}{\sum_{i=1}^{21} \xi_i \exp\left\{-\frac{(v - \Delta_i)^2}{2\sigma^2}\right\} e^{-\beta_F v |<S_Z>} (1 + e^{-\beta_e v_1} + e^{-\beta_e (v_1 + v_2)})}$$

où l'on tient seulement compte des termes pour lesquels $|v - \Delta_i| \leq 8\sigma$.

Pour revenir au cas des observations à fréquence constante (107 MHz)
on fait :

$$\begin{cases} I_1(\nu_1 - \nu) = I_1(H_{\text{ext}}^1(\nu)) \\ I_2(\nu_2 - \nu) = I_2(H_{\text{ext}}^2(\nu)) \end{cases}$$

avec

$$\begin{cases} H_{\text{ext}}^1(\nu) = 50 + \nu/\gamma \text{ Gauss} \\ H_{\text{ext}}^2(\nu) = 41 + \nu/\gamma \text{ Gauss} \end{cases}$$

ce qui revient à dire que le champ nucléaire vu par l'impureté, ν/γ , se superpose au champ extérieur et qu'il faut donc appliquer un contre champ $-\frac{\nu}{\gamma}$ pour maintenir la condition de résonance lorsqu'on travaille à fréquence constante.

On calcule ensuite numériquement $I_1(H_{\text{ext}})$ et $I_2(H_{\text{ext}})$ pour différentes valeurs des paramètres β_e et β_F . Ces valeurs sont choisies d'après les résultats expérimentaux pour T_e et $T(F)$ présentés dans la figure 3.a (chapitre 2).

Les résultats de ce calcul sont présentés et discutés au chapitre 3.

REFERENCES

- A-60 A.Abragam, C.R. Acad.Sc.(Paris), 251, 225 (1960)
- A-61 A.Abragam "Les principes du Magnétisme nucléaire" Presses Universitaires de France (1961)
- A-62 A.Abragam, C.R. Acad.Sc.(Paris), 254, 1267 (1962)
- A-73 A.Abragam, M.Chapellier, J.F.Jacquinot and M.Goldman, J. Magn.Resonance 10, 322, 1973
- A-76 A.Abragam, C.R. Acad.Sc.(Paris), 282, 247 (1976)
- AP-58 A.Abragam et W.G.Proctor, C.R.Acad.Sc.(Paris), 246, 2253 (1958)
- B-64 Black, W.C., Roach, W.R., Wheatley, J.C., Rev. Sci. Inst., 35, 587 (1964)
- BH-65 Bessent R.G. and Hayes W., 1965, Proc. R.Soc. A, 285, 430
- C-69 M.Chapellier, M.Goldman, Vu Hoang Chau and A.Abragam, C.R. Acad.Sc.(Paris) 268, 1530 (1969)
- G-70 M.Goldman : "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids". Oxford University Press, Oxford (1970)
- G-74 M.Goldman, M.Chapellier, Vu Hoang Chau and A.Abragam, Phys. Rev. B, 10, 226 (1974)
- G-75 M.Goldman, J. of Magnetic Resonance 17, 393 (1975)
- G-77 M.Goldman, Physics Reports, volume 32C, number 1 (August 1977)
- GCB-74 M.Goldman, SFJ Cox and V.Bouffard, J. Phys. C. Solid State Phys : vol 7, 2940, 1974
- HT-61 Hayes, W. & Twidell, J.W. 1961 J. Chem. Phys. 35, 1521
- J-77 J.F.Jacquinot, C.Urbina, M.Goldman et A.Abragam, C.R.Acad.Sc.(Paris), 284, 425 (1977)
- KY-64 Z.J.Kiss and P.N.Yocom. 1964, J.Chem.Phys., 41, 2, 1511