Résonance nucléaire dans les métaux monovalents

Jacques-Michel Winter

► To cite this version:

Jacques-Michel Winter. Résonance nucléaire dans les métaux monovalents. Journal de Physique, 1963, 24 (12), pp.1127-1134. 10.1051/jphys:0196300240120112700 . jpa-00205715

HAL Id: jpa-00205715

<https://hal.science/jpa-00205715>

Submitted on 1 Jan 1963

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

RÉSONANCE NUCLÉAIRE DANS LES MÉTAUX MONOVALENTS

Par JACQUES-MICHEL WINTER,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, C. E. N., Saclay.

Résumé. — Dans cet article les différentes applications de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de la structure des métaux sont passées en revue. La discussion est volontairement limitée au cas des métaux monovalents cristallisant dans un système cubique. On essaie de tenir compte des termes non scalaires dans l'interaction électron-noyau, des interactions électron-électron ainsi que de la forme de la surface de Fermi. Les différents résultats expérimentaux sont discutés.

Abstract. — The application of nuclear magnetic resonance to the study of the structure of metals is discussed. The emphasis is on monovalent metals with cubic symmetry. Several effects are taken into account such as : non-scalar terms in the electron-nucleus coupling, interaction terms between electrons and shape of the Fermi surface. Various experimental results are discussed.

1. Introduction. — Cet article a pour but l'étude détaillée des renseignements apportés par la résonance magnétique nucléaire à la structure des métaux. Afin de ne pas accumuler les complications, la discussion sera limitée aux métaux alcalins et aux métaux nobles. Ces métaux fournissent un électron par atome à la bande de conduction, et cristallisent dans un système cubique. Ils ne présentent pas de transition à l'état supraconducteur. Nous négligerons également les effets liés à l'existence d'un moment quadropolaire. Nous chercherons à améliorer les calculs usuels [1], [2] en prenant en considération les effets suivants : nous discuterons l'influence des termes autres que le terme de contact dans l'énergie d'interaction entre le moment nucléaire et les moments électriques, nous discuterons l'influence de la forme de la surface de Fermi et enfin celle des interactions électron-électron.

Énumérons d'abord les phénomènes qui sont liés à l'existence d'une structure métallique.

Dans la résonance nucléaire des métaux, au champ extérieur s'ajoute le champ moyen produit par les moments électroniques, c'est le déplacement de Knight [3]. Il existe également un déplacement de la résonance électronique de spin produit par le champ créé par les noyaux [1], [4].

Le temps de relaxation T_1 des moments nucléaires est produit par les fluctuations des champs créés par les électrons [5], et fournit une deuxième information sur la structure métallique ; à cet effet, nous pouvons rattacher l'existence et la grandeur de l'effet Overhauser [6]. Il s'agit d'une augmentation de la polarisation des noyaux qui se produit quand la résonance électronique de spin est saturée.

Il existe, entre deux moments nucléaires placés dans le métal, une interaction indirecte qui est due à la perturbation apportée au nuage électronique par la

présence des moments nucléaires, l'interaction de Ruderman-Kittel [7].

Enfin le coefficient de corrélation δ [8], qui est le rapport entre les temps de relaxation pour l'énergie Zeeman et pour une interaction entre deux moments nucléaires, nous renseigne sur les fonctions de corrélation des spins électroniques en des points différents.

Nous discuterons la valeur de chacune de ces quantités et nous passerons en revue les résultats expérimentaux.

2. L'interaction électron-noyau [1]. — L'interaction magnétique entre le moment nucléaire $\mu_n = \gamma_n \hbar \mathbf{I}$ et les électrons peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = -\mu_n \cdot H_e$$

$$H_e = -g\beta \left[\frac{\mathbf{I}}{r^3} - \frac{S}{r^3} + \frac{3r(S \cdot r)}{r^5} + \frac{8\pi}{3} S \delta(r) \right] \quad (1)$$

γ_n est le rapport gyromagnétique nucléaire, β le magnéton de Bohr ; le noyau est pris comme origine des coordonnées ; $\mathbf{I}$ est l'opérateur moment orbital calculé à partir de l'origine, S est l'opérateur spin électronique au point r . Le premier terme dans H_e est le couplage orbital, les deux suivants décrivent l'interaction dipolaire entre le moment nucléaire et le moment de spin ; enfin le dernier terme est l'interaction de contact, qui est généralement prédominante. Il faut encore compléter cette interaction par les termes de couplage entre le champ extérieur H_0 et les moments orbitaux et de spins des électrons, ainsi qu'avec le moment nucléaire.

Dans le cas étudié, les électrons occupent incomplètement une seule bande d'énergie. Nous écrirons les fonctions d'onde à un électron sous la forme :

$$U_{K,\alpha}(r) = e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \Phi_{K,\alpha}(r)$$

K étant le vecteur d'onde, α un indice de spin, $\Phi_{K,\alpha}$ est une fonction périodique normalisée dans le volume de l'échantillon. Il sera parfois plus commode d'employer la fonction $\psi_{K,\alpha}$:

$$\psi_{K,\alpha} = \sqrt{V/\Omega} \Phi_{K,\alpha}$$

où V est le volume de l'échantillon et Ω le volume atomique ; $\psi_{K,\alpha}$ est normalisé dans le volume atomique. Ce qui interviendra le plus souvent, ce sera la valeur des fonctions ayant pour énergie l'énergie de Fermi E_F . On suppose fréquemment que la surface de Fermi est une sphère, c'est une bonne approximation pour le sodium, le rubidium et le potassium, c'est déjà moins bon pour le lithium et le césium, c'est très discutable dans le cas des métaux nobles [9].

3. **Le déplacement de Knight** [3]. — Le déplacement de Knight est le déplacement de la fréquence de résonance nucléaire produit par le champ moyen créé par les électrons. Ce champ est égal à :

$$\langle H_e \rangle = \sum_{E_{K,\alpha} < E_F} \langle k, \alpha | H_e | k, \alpha \rangle$$

la somme étant prise sur tous les états dont l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi.

Considérons d'abord le terme de contact. En présence du champ extérieur H_0 les niveaux d'énergie

FIG. 1.

correspondant au vecteur d'onde k mais aux deux orientations possibles du spin par rapport à H_0 , sont séparés par une énergie $g\beta H_0$ (voir fig. 1).

$\langle H_e \rangle$ peut s'écrire

$$\left[\langle H_e \rangle = -\frac{8\pi}{3} g\beta \left[\sum_{E_{K\uparrow} < E_F} \frac{1}{2} \langle k\uparrow | \delta(r) | k\uparrow \rangle - \sum_{E_{K\downarrow} < E_F} \frac{1}{2} \langle k\downarrow | \delta(r) | k\downarrow \rangle \right] \right]$$

Les seuls vecteurs d'onde qui contribuent sont ceux qui conduisent à des énergies voisines de l'énergie de Fermi. Il suffit alors de calculer la valeur moyenne de $\langle k | \delta(r) | k \rangle$ pour les vecteurs d'onde à la surface de Fermi.

$$\langle H_e \rangle = -\frac{8\pi}{3} g\beta |\overline{U_K(0)}|^2 (n_{K\uparrow} - n_{K\downarrow}) \quad (2)$$

$n_{K\uparrow}$ désignant le nombre d'électrons ayant le spin le long du champ. La quantité $n_{K\uparrow} - n_{K\downarrow}$ est reliée à la partie de la susceptibilité statique due aux spins électroniques χ_p . On obtient alors la formule habituelle pour le déplacement de Knight :

$$K = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{8\pi}{3} V \gamma_n \hbar |\overline{U_K(0)}|^2 \chi_p$$

ou

$$K = \frac{8\pi}{3} \Omega \gamma_n \hbar \chi_p |\overline{\psi_K(0)}|^2 \quad (3)$$

χ_p est mesuré par unité de volume.

Un calcul semblable peut être effectué pour la partie dipolaire. Il fait apparaître la quantité

$$\langle k | \frac{1}{r^3} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right) | k \rangle ;$$

si l'on fait la moyenne sur toutes les valeurs de k à la surface de Fermi, cette quantité devient nulle à cause de la symétrie cubique.

Examinons l'influence du terme orbital. Kubo et Obata [10] ont montré qu'il existait une contribution orbitale à la susceptibilité faisant intervenir un mélange avec les bandes excitées. Ce même mécanisme amène une contribution au déplacement de Knight.

Le terme d'interaction entre le moment orbital et le champ extérieur mélange les fonctions d'onde de la bande considérée avec celles des bandes excitées. La perturbation étant uniforme, le vecteur d'onde k est conservé. On obtient :

$$\tilde{\Phi}_{K,n} = \Phi_{K,n} + \sum_{n'} \frac{nk|\beta H_0 l_z|n'k\rangle}{E_{n'K} - E_{nK}} \Phi_{Kn'}$$

$\Phi_{K,n}$ est la fonction d'onde dans la bande de conduction non perturbée, n' désigne les autres bandes d'énergie, $\tilde{\Phi}_{K,n}$ est la nouvelle fonction d'onde dans la bande de conduction. Si maintenant on calcule le champ produit au noyau par le terme orbital on trouve :

$$H_0 = -g\beta^2 H_0 \sum_{\substack{K,n' \\ E_{n'K} \text{ occupé} \\ E_{nK} \text{ inoccupé}}} \langle k, n | \frac{l}{r^3} | k, n' \rangle \langle k, n' | l_z | n, k \rangle / (E_{n'K} - E_{nK})$$

La somme est maintenant étendue sur tous les états occupés et pas seulement sur les états au voisinage de la surface de Fermi. L'évaluation exacte de ce terme est difficile, elle nécessiterait une bonne connaissance de toutes les fonctions d'onde. Dans leur article, Kubo et Obata arrivent à la conclusion que la susceptibilité orbitale χ_0 peut être du même ordre de grandeur que la susceptibilité de spin, ceci est dû à la faible valeur de cette dernière. En admettant ce résultat, on trouve que, pour le déplacement de Knight, la contribution orbitale est vraisemblablement plus faible car :

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)_0 \sim \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \chi_0 \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\Delta v}{v}\right)_0 \left/ \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_S \right. \sim \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle / |\dot{U}_K|^2.$$

L'existence de ce terme dans le déplacement de Knight a été suggérée par Jaccarino et al. [11] pour expliquer le comportement des composés du type V^3X dans l'état supraconducteur. Dans les supraconducteurs la théorie de B. C. S. [12] prévoit que la susceptibilité de spin et donc le déplacement de Knight disparaissent. Le terme orbital, lui, n'ayant aucune raison de disparaître, son existence peut expliquer les anomalies rencontrées dans l'étude du déplacement de Knight dans les supraconducteurs [13], [14]. Le passage à l'état supraconducteur permet donc une séparation des deux contributions. Dans les cas que nous étudions, la transition n'étant pas observée, on ne peut séparer ces contributions.

Dans le cas où l'on observe une résonance électronique étroite, on peut obtenir des informations sur $\langle |\psi_K(0)|^2 \rangle$ et χ_p .

Si on reprend l'équation (1) on voit que les noyaux créent un champ magnétique agissant sur les spins électroniques. Le seul terme qui intervient ici c'est le terme de contact, le terme dipolaire ayant une contribution nulle [15].

$$H_n = -\gamma_n \hbar I_z \frac{8\pi}{3} |\overline{U_K(0)}|^2. \quad (4)$$

A l'équilibre, I_z prend une valeur bien déterminée : on peut, en saturant la résonance nucléaire, annuler I_z . La mesure du déplacement de la raie électronique constitue une mesure de $|\psi_K|^2$. Les déplacements sont très faibles et cette méthode n'a été appliquée qu'au sodium [15]. (Nous discuterons les résultats expérimentaux plus loin).

Toujours dans le cas où l'on observe une raie électronique étroite, on peut mesurer directement la susceptibilité paramagnétique χ_p en la reliant à l'aire de la courbe d'absorption [16], [17]. χ_p peut également être obtenue en mesurant la variation d'aimantation que l'on observe quand on sature la résonance électronique [18]. Si l'on admet que les contributions orbitales sont négligeables, on peut alors en déduire $|\psi_K(0)|^2$. Cette méthode a été appliquée au sodium et au lithium. Dans le cas du sodium, la valeur trouvée est en bon accord avec celle mesurée par le déplacement de la raie électronique, ce qui montre que les contributions orbitales sont négligeables dans ce cas. On compare généralement la valeur de la densité électronique au noyau à celle pour l'atome libre définissant ξ par

$$\xi = \frac{|\psi_K(0)|_F^2}{|\psi_A(0)|^2}.$$

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

$$\xi_{Li} = 0,44 \quad \xi_{Na}^{17} = 0,60 \quad \xi_{Na}^{23} = 0,63 \pm 0,03.$$

Ces valeurs ont été calculées théoriquement par Kohn et Kjeldaa [19] : $\xi_{Li} = 0,49 \pm 0,05$, $\xi_{Na} = 0,80 \pm 0,03$. Il y a un sensible désaccord dans le cas du sodium. Discutons maintenant les valeurs des susceptibilités obtenues par ces méthodes.

La susceptibilité pour un gaz d'électrons sans interaction est donnée par la formule :

$$\chi_p = (g\beta)^2 g(E_F) \quad (5)$$

où $g(E)$ est la densité d'états. En réalité de nombreux auteurs ont montré que la susceptibilité paramagnétique était une grandeur très sensible à la présence des interactions entre électrons [20], [21]. Des calculs détaillés ont été effectués pour tenir compte de ces effets par Sampson et Seitz [20] et par Pines [21].

Dans le tableau 1 nous comparons les valeurs expérimentales avec ces diverses prédictions théoriques.

TABLEAU 1

	Li	Na [17], [18]
χ_p expérimental	$2,08 \pm 0,1$ [16] $1,96 \pm 0,1$ [18]	$1,13 \pm 0,05$
χ_p sans interaction	1,17	0,64
χ_p [19]	2,92	1,21
χ_p [20]	1,9	0,85

Les calculs avec interaction conduisent toujours à une augmentation de la susceptibilité, ce qui est confirmé par les valeurs expérimentales. L'accord avec les calculs de Pines est assez bon.

Nous mentionnerons un calcul de la susceptibilité proposé par Wolff [22] qui, bien que moins détaillé, se prête plus facilement à des généralisations et nous sera utile pour l'étude des interactions indirectes. Wolff montre qu'on peut tenir compte des interactions en écrivant la susceptibilité sous la forme :

$$\chi_p = \frac{\chi_L}{1 - \bar{v}g(E_F)}. \quad (6)$$

$\bar{v}$ est défini de la façon suivante : on considère la fonction $v(q)$ qui est la transformée de Fourier de l'interaction $v(r)$ entre électrons. Si, pour $v(r)$, on prend un potentiel coulombien fortement écranté $v(r)$ est une fonction presque ponctuelle, $v(q)$ est alors une fonction presque constante $\bar{v}$. χ_L est la susceptibilité donnée par la formule (5), avec une densité d'états $g(E_F)$ où l'on a tenu compte des corrections apportées à l'énergie par l'existence des interactions entre électrons.

On peut déterminer expérimentalement $g(E_F)$ si l'on connaît la chaleur spécifique du métal à basse température. Dans les cas où χ_p a été mesuré on considérera la quantité $\alpha = \bar{v}g(E_F)$ comme un paramètre.

Si l'on ne considère que l'interaction coulombienne, α est positif et la susceptibilité est supérieure à celle prévue pour les électrons libres. On sait que les interactions électron-phonons conduisent à des interactions attractives entre électrons et que ce paramètre α est

précisément celui qui intervient dans la théorie de B. C. S. [12]. Dans le cas des métaux présentant une transition à l'état supraconducteur, on s'attend donc à une valeur de la susceptibilité paramagnétique inférieure à celle donnée par la formule (5).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} \left(\frac{8\pi}{3} g\beta\gamma_n \hbar \right)^2 \sum_{K,K'} \left| \langle k \downarrow | \delta(r) \frac{S_+}{2} | k' \uparrow \rangle \right|^2 n_{K\downarrow} (1 - n_{K'\uparrow}) \delta(E_{K\downarrow} - E_{K'\uparrow}) \quad (7)$$

$$S_+ = S_x + iS_y.$$

La faible variation d'énergie due aux retournements des spins a été négligée. En effectuant la sommation, on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi^3}{9} (g\beta\gamma_n)^2 \hbar |\overline{\psi_K(0)}|^4 |g(E_F)|^2 kT. \quad (8)$$

Si maintenant on utilise la formule (6) pour χ_D on voit qu'il existe une relation simple entre $1/T_1$ et $\Delta v/v_0$, la relation de Korringa :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2 = \frac{1}{TT_1} \frac{\hbar}{4\pi k} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \quad (9)$$

γ_e étant le rapport gyromagnétique électronique. Cette relation suppose évidemment que seule l'interaction de contact contribue au déplacement de Knight et à la relaxation.

Cette relation peut être corrigée de façon à tenir

4. Le temps de relaxation nucléaire. — Calculons la probabilité par unité de temps pour qu'un spin nucléaire subisse une transition.

Considérons d'abord l'interaction de contact, on obtient :

compte de la vraie valeur de χ_D et de $g(E_F)$. Pour le sodium et le lithium il existe une détermination de la chaleur spécifique qui permet d'évaluer [23], [24], [25], [26], [27] $g(E_F)$. Si on admet alors la validité de la relation de Korringa, on peut en déduire une détermination de χ_D : on trouve pour le sodium $\chi_D = 1,01$; 1,11 ou 1,06 selon la valeur choisie pour la chaleur spécifique. L'accord avec la valeur expérimentale est bon, montrant ainsi que, pour le sodium, on peut tenir compte de tous les résultats expérimentaux avec la seule interaction de contact. Pour le lithium le même calcul conduit à $\chi_D = 2,3$ valeur sensiblement supérieure à la valeur expérimentale, même si, comme nous le verrons plus loin, on tient compte des contributions orbitales. Dans tous les autres cas, la relation de Korringa est assez mal vérifiée. Une des raisons de ce désaccord réside dans l'existence d'autres mécanismes de relaxation, dus aux termes orbitaux [28] et dipolaires [1] ; évaluons ces contributions :

$$\frac{1}{T_1}_{\text{orbital}} = \frac{4\pi}{\hbar} (g\beta\gamma_n \hbar)^2 \sum_{K,K'} \left| \langle k | \frac{1}{2r^3} (I_x + iI_y) | k' \rangle \right|^2 \delta(E_K - E_{K'}) n_K (1 - n_{K'}) \quad (10)$$

$$\frac{1}{T_1}_{\text{dip}} \sim \frac{4\pi}{\hbar} (g\beta\gamma_n \hbar)^2 \sum_{K,K'} \left| \langle k | \frac{1}{r^3} Y_2^m(\theta) S_{m-1} | k' \rangle \right|^2 \delta(E_K - E_{K'}) n_K (1 - n_{K'})$$

m étant compris entre 2 et 0

$$S_1 = S_+ \quad S_0 = S_z \quad S_{-1} = S_-$$

θ est l'angle du vecteur r avec le champ extérieur H_0 . La détermination de ces grandeurs nécessite la connaissance de la fonction d'onde au niveau de Fermi et plus particulièrement de sa dépendance angulaire. Si les fonctions d'onde étaient purement de nature s , ces contributions seraient nulles. *A priori* les contributions orbitales et dipolaires sont du même ordre de grandeur.

Du point de vue ordre de grandeur, si s est la proportion d'onde s à la surface de Fermi, on obtient

$$\frac{1}{T_1}_{\text{contact}} \sim \frac{s}{1-s} \frac{|U_K|^4}{\langle \frac{1}{r^3} \rangle^2} \frac{1}{T_1}_{\text{orb. ou dip.}}$$

La proportion d'onde s pouvant être assez faible, les contributions dipolaires et orbitales ne sont pas *a priori* négligeables. L'étude de l'effet Overhauser permet de préciser la nature des interactions [6], [1].

Quand on sature la résonance paramagnétique, la polarisation des noyaux change de façon appréciable, elle devient :

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left(1 + s \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \eta \right) \quad (11)$$

I_0 étant la polarisation naturelle des noyaux, s est le facteur de saturation ; il vaut un quand la résonance électronique est complètement saturée, et η est un coefficient qui dépend de la nature de l'interaction électron-noyau ; $\eta = -1$ si la relaxation est produite uniquement par une interaction scalaire, $\eta = 1/2$ si on utilise une interaction purement dipolaire ($\eta = 0$ pour une interaction orbitale, dans ce cas les spins électroniques ne jouent plus aucun rôle). Plus généralement η est donné par la formule :

$$\eta = \frac{-(1/T_1)_{\text{scalaire}} + \frac{1}{2} (1/T_1)_{\text{dipolaire}}}{(1/T_1)_{\text{orbital}} + (1/T_1)_{\text{scalaire}} + (1/T_1)_{\text{dipolaire}}} \quad (12)$$

Là encore la possibilité de saturer la résonance électronique n'existe que pour des raies étroites.

Dans des expériences en bas champ, Redfield [29], [30] a mesuré directement le rapport $\langle I_z \rangle / I_0$. Pour le sodium les résultats correspondent à $\eta = -1$, résultat satisfaisant, et qui confirme le fait que la relaxation provient uniquement du terme de contact. Pour le lithium par contre, les résultats de Redfield indiquent 6 % d'interaction non scalaire. Une autre méthode consiste à mesurer le déplacement de la résonance électronique quand la polarisation est augmentée

par effet Overhauser [31], le déplacement de la résonance électronique peut alors être très important. Dans cette méthode on mesure $\gamma |U_K|^2$.

L'expérience a été faite pour le lithium, le résultat est cohérent avec une interaction purement scalaire. Remarquons toutefois que la détermination de $|U_K|^2$ est moins sûre que dans le cas du sodium, $|U_K|^2$ est déduit de la mesure du déplacement de Knight et de la susceptibilité en admettant qu'il n'y a pas de contributions orbitales au déplacement de Knight.

5. L'interaction indirecte. — Dans les deux paragraphes suivants, nous négligerons les interactions non scalaires. On trouvera, dans l'article de Bloembergen et Rowland, une discussion de l'influence sur l'interaction indirecte des contributions non scalaires [32].

Le principe de l'interaction indirecte est le suivant : l'interaction de contact au point i,

$$\frac{8\pi}{3} g\beta\gamma_n \hbar S \cdot \mathbf{I}_i \delta(r_i - r)$$

est capable d'exciter un électron d'énergie E_K inférieure à l'énergie de Fermi, dans un état $E_{K'}$ d'énergie supérieure à l'énergie de Fermi ; ce même électron retourne dans son état initial sous l'action de l'interaction de contact au point j. Après sommation sur tous les états k et k' et les indices de spin électronique, on obtient une interaction entre les moments nucléaires aux points i et j.

$$\mathcal{H}_{ij} = \left(\frac{8\pi}{3} g\beta\hbar\gamma_n \right)^2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ K, K' \\ E_{K\beta} > E_F \\ E_{K\alpha} < E_F}} \frac{(k\alpha|\delta(r - r_i) S \cdot \mathbf{I}_i|k'\beta) (k'\beta|\delta(r - r_j) S \cdot \mathbf{I}_j|k\alpha)}{E_{K\alpha} - E_{K'\beta}} + \text{complexe conjugué.}$$

(Nous supposons que la température est nulle ou plus précisément $kT \ll E_F$.)

Les sommations sur les opérateurs de spin peuvent s'effectuer indépendamment et l'on obtient

$$\mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi}{3} g\beta\hbar\gamma_n \right)^2 \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \sum_{\substack{K, K' \\ E_K < E_F \\ E_{K'} > E_F}} \frac{|U_K|^2 |U_{K'}|^2 e^{i(K-K')R_{ij}}}{E_K - E_{K'}} + \text{complexe conjugué.} \quad (13)$$

Les énergies Zeeman ont été négligées.

Les quantités $|U_K|^2$ et $|U_{K'}|^2$ sont des fonctions lentement variables de k , d'autre part les contributions les plus importantes s'obtiendront quand E_K et $E_{K'}$ seront voisins et donc voisins de l'énergie de Fermi ; dans ces conditions on remplacera $|U_K|^2$ et $|U_{K'}|^2$ par leur valeur moyenne à la surface de Fermi et on sortira ces quantités de la sommation. (Cette hypothèse a déjà été faite pour le calcul du déplacement de Knight et du temps de relaxation, elle est plus discutable dans ce calcul, la sommation s'étendant sur tous les états occupés et non occupés.)

Si maintenant on suppose que les électrons occupent une bande parabolique isotrope : $E_K = \hbar^2 k^2 / 2m^*$

donc une surface de Fermi sphérique, le calcul peut être mené jusqu'au bout ; on trouve :

$$\mathcal{H}_{ij} = m^* \left(\frac{8\pi}{3} g\beta\hbar\gamma_n \right)^2 \frac{\Omega^2 |\psi_K(0)|^2}{4(2\pi)^3 \hbar R_{ij}^4} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \left\{ 2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij}) \right\} \quad (14)$$

k_F étant le rayon de la sphère de Fermi.

Nous allons maintenant évaluer les améliorations que l'on peut apporter à cette formule. Nous admettrons toujours que $|U_K|^2$ et $|U_{K'}|^2$ peuvent être remplacés par leur moyenne à la surface de Fermi. Tout le problème réside dans l'évaluation de la quantité

$$\chi(R) = - (g\beta)^2 \sum_{\substack{E_K < E_F \\ E_{K'} > E_F}} \frac{e^{i(K-K')R}}{E_K - E_{K'}} + \text{complexe conjugué.} \quad (15)$$

Cette quantité n'intervient pas seulement dans l'étude de l'interaction indirecte entre moments nucléaires, elle se rencontre chaque fois que l'on étudie les interactions entre moments magnétiques localisés polarisant le gaz d'électrons ou bien si on évalue l'interaction entre des charges électriques ponctuelles distantes de (R).

Il est commode de poser $q = K - K'$ et de récrire $\chi(R)$ sous la forme

$$\chi(R) = - (g\beta)^2 \sum_{\substack{K, q \\ E_K < E_F \\ E_{K+q} > E_F}} \frac{e^{iq \cdot R}}{E_K - E_{K+q}} + \text{complexe conjugué.}$$

Si on définit

$$\chi(q) = - (g\beta)^2 \sum_{\substack{E_K < E_F \\ E_{K+q} > E_F}} \frac{1}{E_K - E_{K+q}}$$

$\chi(q)$ est une généralisation de la notion de susceptibilité. Si on soumet le système à un champ magnétique variable dans l'espace $h_q e^{iq \cdot R}$, il se développe une aimantation variable $M_q e^{iq \cdot R}$. M_q est proportionnel à h_q ; on peut démontrer la relation :

$$M_q = \chi(q) h_q.$$

De la même façon $\chi(R)$ décrit l'aimantation en un point R due à un moment magnétique ponctuel placé à l'origine.

$\chi(q)$ peut encore s'écrire :

$$\chi(q) = - (g\beta)^2 \sum_K \frac{n_K - n_{K+q}}{E_K - E_{K+q}}. \quad (16)$$

Pour un gaz d'électrons libres, on calcule aisément [33]

$$\chi(q) = \frac{\chi_0}{2} \left[1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \text{Log} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right]. \quad (17)$$

Quand q tend vers 0, $\chi(q)$ tend vers la susceptibilité statique χ_0 . $\chi(q)$ est une fonction décroissante de q , qui possède une pente infinie quand $q = 2k_F$. Ce résultat peut se comprendre à l'aide d'un raisonnement géométrique simple [34]. Considérons la surface de Fermi centrée à l'origine dans l'espace des k et la surface de Fermi centrée au point q . La formule (16) montre que l'on doit considérer les états intérieurs à la première surface et extérieurs à la deuxième. A cause du dénominateur, les contributions prépondérantes proviennent de l'intersection des deux surfaces (fig. 2). Quand $q = 2k_F$ les surfaces deviennent tangentes et

FIG. 2.

on s'attend à une décroissance rapide de $\chi(q)$ pour $q > 2k_F$. Ce raisonnement a l'intérêt d'être facilement généralisable à des surfaces de Fermi non sphériques. On rencontre une dérivée infinie pour tous les vecteurs q tels que les deux surfaces deviennent tangentes. Ceci montre que $\chi(q)$ dépendra de l'angle de q avec les axes cristallins et de même la période des oscillations de $\chi(R)$, qui est reliée à la présence d'une pente infinie dans $\chi(q)$ (fig. 3) dépendra de l'angle entre R et les axes cristallins. Si la surface de Fermi est bien connue, on peut donc évaluer $\chi(q)$ puis $\chi(R)$, ce qui détermine l'interaction indirecte [35].

FIG. 3.

Wolff [22] a calculé les corrections à apporter à $\chi(q)$ si l'on veut tenir compte des interactions électron-électron. Dans l'hypothèse d'une interaction ponctuelle il a démontré la formule :

$$\chi(q) = \frac{\chi_L(q)}{1 - \frac{\alpha}{\chi_L(0)} \chi_L(q)} \quad (18)$$

qui généralise la formule (6) pour $\chi(0)$. $\chi_L(q)$ est défini par

$$\chi_L(q) = - (g\beta)^2 \sum_K \frac{n_K}{E_K} \frac{n_{K+q}}{E_K - E_{K+q}}$$

où E_{K+q} et E_K sont les énergies d'un électron, compte tenu de l'existence de l'interaction. Les corrections qu'il faut apporter à l'interaction indirecte sont donc du même ordre de grandeur que celle calculée pour la susceptibilité statique. Si on connaît χ_0 , donc α , et que l'on néglige les corrections, d'ailleurs assez faibles, sur E_K et E_{K+q} , on peut donc corriger toute la courbe $\chi(q)$. Comme $\chi(q)$ est devenu plus étroit, $\alpha > 0$ $\chi(R)$ a une portée plus étendue. $\chi(q)$ possède toujours une pente infinie pour $q = 2k_F$ et la période des oscillations demeure la même.

En pratique, à cause de la rapide décroissance de $\chi(R)$ on ne mesure l'interaction indirecte qu'entre proches voisins, ce qui renseigne sur les valeurs de $\chi(q)$ pour d'assez grandes valeurs de q .

Il existe fort peu de déterminations expérimentales de l'interaction indirecte pour les métaux nobles et alcalins. Dans le cas du sodium ou du lithium, où les paramètres χ_0 et $|U_K|^2$ sont bien connus, l'interaction indirecte est masquée par les interactions dipolaires entre moments nucléaires. L'interaction indirecte a été mesurée dans le cas de l'argent [36], [37], [38] ; une comparaison sérieuse avec la théorie est rendue délicate par l'absence de mesure de χ_0 et $|U_K|^2$. La valeur citée par Sogo et Jeffries était en bon accord avec un calcul basé sur un modèle d'électron libre, à surface de Fermi sphérique. Les déterminations récentes sont en moins bon accord, ce qui n'a rien de surprenant étant donné la forme de la surface de Fermi de l'argent.

6. Le coefficient de corrélation. — Considérons une situation telle que l'énergie Zeeman des spins nucléaires soit du même ordre que l'énergie d'interaction entre spins nucléaires (interactions dipolaires ou scalaires), par exemple en nous plaçant dans un champ magnétique faible. Dans l'hypothèse de l'existence d'une température de spin [39], on est amené à se demander comment évoluent les deux composantes de l'énergie du système de spins. On montre que la valeur moyenne de l'énergie d'interaction obéit à l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{H}_{II} \rangle &= -\frac{1}{T_1'} \{ \langle \mathcal{H}_{II} \rangle \} \\ \langle \mathcal{H}_{II} \rangle &= \text{Tr} [\rho \mathcal{H}_{II}] \end{aligned} \quad (19)$$

ρ étant la matrice densité du système, $\partial/\partial t$ indique que l'on n'a écrit que la partie de la variation de $\langle \mathcal{H}_{II} \rangle$ due à la relaxation. Le calcul de T_1' se fait d'une façon analogue au calcul de T_1 , temps de relaxation de l'énergie Zeeman [1], [8].

Si on considère l'interaction entre deux moments nucléaires placés en des points R_i et R_j on trouve [40] :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1'} &= \frac{2 + \varepsilon}{T_1} & \text{si l'interaction est dipolaire et} \\ \frac{1}{T_1'} &= \frac{2 - 2\varepsilon}{T_1} & \text{si l'interaction est purement scalaire.} \end{aligned} \quad (20)$$

ε étant défini par l'équation :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sum_{K, K'} \langle k | S_+ \delta(r - R_i) | k' \rangle \langle k' | S_- \delta(r - R_j) | k \rangle \delta(E_K - E_{K'}) n_K (1 - n_{K'})}{\sum_{K, K'} \langle k | S_+ \delta(r - R_i) | k' \rangle \langle k' | S_- \delta(r - R_j) | k \rangle \delta(E_K - E_{K'}) n_K (1 - n_{K'})} \quad (21)$$

ε dépend de la corrélation qui existe entre les champs créés par les spins électroniques aux points R_i et R_j . Dans les métaux ε est compris entre 0 et 1. $\varepsilon = 1$ signifie que les champs sont les mêmes au point R_j et R_i ; l'interaction peut alors s'écrire : $(I_i + I_j) \cdot S$; elle commute avec une interaction scalaire, ce qui explique pourquoi on trouve $1/T_1 = 0$ si $\varepsilon = 1$ pour une interaction scalaire.

Le calcul de ε_{ij} pour des électrons libres à surface de Fermi sphérique est facile :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \cdot \mathbf{R}_{ij}} \delta(E_{\mathbf{K}} - E_F) \delta(E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}'})}{\sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \delta(E_{\mathbf{K}} - E_F) \delta(E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}'})}.$$

(Là encore $|U_{\mathbf{K}}|^2$ a été remplacé par sa moyenne à la surface de Fermi.) La longueur de $\mathbf{k}$ et de $\mathbf{k}'$ étant fixée, il ne reste que des intégrations sur les angles à effectuer, on obtient :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(\sin K_F R_{ij})^2}{(K_F R_{ij})^2} \quad (22)$$

ε_{ij} est une fonction décroissante de la distance et n'est appréciable que pour des spins i voisins.

P. A. Wolff [41] a montré qu'il est toujours possible de relier ε à $\chi(q)$ que nous avons défini au paragraphe précédent. Ceci provient du fait que ε est lié à la fonction de corrélation du spin électronique à des temps et positions différents; cette fonction de corrélation peut se calculer à partir des susceptibilités. Nous ne donnerons pas une démonstration générale de cette propriété qui nécessiterait l'introduction de fonctions de Green [42], nous la démontrerons dans le cas particulier qui nous intéresse.

Définissons la fonction $b(q)$:

$$b(q) = (g\beta)^2 KT \sum_{\mathbf{K}} \delta(E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}+q}) \delta(E_{\mathbf{K}} - E_F) \quad (23)$$

ε_{ij} se déduit aisément de $b(q)$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sum_{\mathbf{q}} b(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}}}{\sum_{\mathbf{q}} b(q)}. \quad (24)$$

Nous cherchons une relation entre $b(q)$ et $\chi(q)$. Pour cela $b(q)$ peut s'écrire :

$$b(q) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{KT}{\omega} \sum_{\mathbf{K}} \delta(E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}+q} - \omega) (n_{\mathbf{K}+q} - n_{\mathbf{K}}).$$

En effet nous avons obligatoirement $E_{\mathbf{K}} < E_F$, $E_{\mathbf{K}+q} > E_F$ et $(1/\omega)(n_{\mathbf{K}+q} - n_{\mathbf{K}})$ est une fonction rectangle de hauteur $1/\omega$ et de largeur ω . C'est donc la fonction $\delta(E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}+q})$. Généralisons maintenant la définition de $\chi(q)$ en posant :

$$\chi(q, \omega + i\varepsilon) = (g\beta)^2 \sum_{\mathbf{K}} \frac{n_{\mathbf{K}+q} - n_{\mathbf{K}}}{E_{\mathbf{K}} - E_{\mathbf{K}+q} - \omega - i\varepsilon}.$$

Nous vérifions alors que :

$$b(q) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}} \frac{iKT}{2\pi\omega} [\chi(q, \omega + i\varepsilon) - \chi(q, \omega - i\varepsilon)] \quad (25)$$

$b(q)$ est donc déterminé par la discontinuité de $\chi(q, \omega)$ le long de l'axe réel.

Cette formule s'applique par exemple au calcul de ε_{ij} en présence d'interactions électron-électron. En utilisant la formule (18) on obtient :

$$b(q) = \lim_{\substack{\varepsilon \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow 0}} \frac{iKT}{2\pi\omega} \frac{\chi_L(q, \omega + i\varepsilon) - \chi_L(q, \omega - i\varepsilon)}{\left[1 - \alpha \frac{\chi_L(q, \omega + i\varepsilon)}{\chi_L(0)}\right] \left[1 - \alpha \frac{\chi_L(q, \omega - i\varepsilon)}{\chi_L(0)}\right]}, \quad (26)$$

ou plus simplement

$$b(q) = \frac{b_L(q)}{\left[1 - \alpha \frac{\chi_L(q)}{\chi_L(0)}\right]^2}, \quad (27)$$

$b_L(q)$ se calculant comme pour des électrons sans interaction. On peut par exemple prendre la transformée de Fourier de $\varepsilon(R)$ (22).

On trouve que $b(q)$ est proportionnel à $1/q$ si $q < 2k_F$ et est nul si $q > 2k_F$.

Connaissant α on peut calculer $b(q)$ numériquement puis $\varepsilon_{ij}(R)$. Pour le sodium et le lithium, on obtient ε_{ij} , pour les premiers voisins, de l'ordre de 0,1. Ce résultat est très différent de celui donné par la formule (22). Il se trouve que pour les alcalins la distance a entre les premiers voisins conduit à une valeur de $k_F R$ voisine de π et ε_{ij} pour les électrons libres est voisin de 0,01. La différence entre ces deux résultats provient du fait que $\varepsilon(R)$, transformée de Fourier de $b(q)$, possède des oscillations beaucoup plus floues que celles prévues par la formule (22). L'annulation de $b(q)$ pour $q > 2k_F$ est facile à comprendre. Si on considère à nouveau les surfaces de Fermi centrées à l'origine et au point q , seuls contribuent à $b(q)$ les états à l'intersection des deux surfaces et si $q > 2k_F$ les surfaces ne se coupent plus. Ce raisonnement est généralisable aux surfaces

de Fermi non sphériques. Dans le cas des alcalins, ε a été mesuré par Redfield et Anderson [43], ils ont obtenu $\varepsilon = 0,2$ pour le lithium et $\varepsilon = 0,28$ pour le sodium, valeurs sensiblement supérieures à celles prévues par Wolff. Récemment ε a été mesuré pour le sodium par une technique différente [44]. Le résultat $\varepsilon = 0,15 \pm 0,06$ est en bon accord avec la théorie. Remarquons enfin que la formule (27) pour $b(q)$ permet aussi de calculer l'influence sur le temps de relaxation des interactions électron-électron. En effet $1/T_1$ est lié à $b(q)$ par

$$\frac{1}{T_1} \sim \int b(q) d^3 q = \int \frac{b_L(q) d^3 q}{\left[1 - \alpha \frac{\chi_L(q)}{\chi_L(0)}\right]^2}.$$

Moriya [45] a calculé cette correction. L'influence des interactions est beaucoup plus faible que sur la susceptibilité puisque l'effet maximal se produit pour $q = 0$ alors que $1/T_1$ fait intervenir toutes les valeurs de q . Ce facteur pour les alcalins peut augmenter $1/T_1$ d'environ 20 %.

Conclusion. — Nous constatons qu'en ce qui concerne la résonance nucléaire dans le sodium, il a été possible d'obtenir toutes les informations désirées (à part l'interaction indirecte, qui est trop faible) et

d'obtenir un accord satisfaisant utilisant diverses théories. Pour le lithium également, un certain nombre de résultats ont été obtenus. Par contre, les informations obtenues pour les autres alcalins et pour les métaux nobles sont plutôt réduites. Il faut mettre à part le cas du cuivre où l'on observe d'importants effets quadrupolaires. En réalité, on ne peut espérer obtenir beaucoup de résultats que si l'on observe une résonance électronique de spin relativement étroite ; ceci explique l'abondance des résultats pour le sodium et le lithium, et le peu de résultats pour les autres métaux. En particulier, il est difficile de déduire des quantités telles que χ_D et $|U_K|^2$ de la seule mesure du déplacement de

Knight et du temps de relaxation. Une étude plus systématique du coefficient ε qui, lui, ne dépend ni de χ_0 ni de $|U_K|^2$ devrait pouvoir fournir des renseignements sur la forme de la surface de Fermi et sur les interactions électron-électron. Enfin on peut imaginer que l'emploi de monocristaux devrait préciser certains points (anisotropie des $1/T_1$, des interactions indirectes et des coefficients de corrélation).

Remerciements. — Je remercie M. le Professeur A. Abragam pour d'intéressantes discussions sur les problèmes étudiés dans cet article.

Manuscrit reçu le 15 juillet 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ABRAGAM (A.), The principles of nuclear magnetism, Oxford, University Press, en particulier les chapitres VI et IX.
- [2] ROWLAND (J.), Nuclear magnetic resonance in metals, Progress in Metal Physics, Pergamon.
- [3] KNIGHT (W. D.), Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals, Solid State Physics, vol. 2, Academic Press Inc.
- [4] GUERON (M.) et RYTER (Ch.), *Phys. Rev. Letters*, 1959, **3**, 338.
- [5] KORRINGA (J.), *Physica*, 1950, **16**, 60.
- [6] OVERHAUSER (A. W.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 411.
- [7] RUDERMAN (M. A.) et KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1953, **96**, 99.
- [8] HEBEL (L. C.) et SLICHTER (C. P.), *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 1504.
- [9] The Fermi Surface, Harrison and Webb editors.
- [10] KUBO (R.) et OBATA (Y.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1956, **11**, 517.
- [11] CLOGSTON (A. M.), GOSSARD (A. C.), JACCARINO (V.) et YAFFET (Y.), *Phys. Rev. Letters*, 1962, **9**, 262.
- [12] BARDEEN (J.), COOPER (L. N.) et SCHRIEFFER (J. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1175.
- [13] KNIGHT (W. D.) et ANDROES (G. M.), *Phys. Rev.*, 1961, **121**, 779.
- [14] REIF (F.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 208.
- [15] RYTER (C.), *Physics Letters*, 1963, **4**, 69.
- [16] SCHUMACHER (R. T.) et SLICHTER (C. P.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 58.
- [17] SCHUMACHER (R. T.) et VEHSE (W. E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, 297.
- [18] HECHT (R.), A paraître.
- [19] KJELDAAS (T.) et KOHN (W.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 806.
- [20] SAMPSON (J. P.) et SEITZ (F.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 633.
- [21] PINES (D.), Solide State Physics (edited by F. Seitz et U. Turnbull), vol I, p. 367, Academic Press, New York, 1956.
- [22] WOLFF (P. A.), *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 814.
- [23] GAUMER (R. E.) et HEER (C. V.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 955.
- [24] LIEN (W. H.) et PHILLIPS (N. E.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 958.
- [25] MARTIN (D. L.), *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 438.
- [26] ROBERTS (L. M.), Low temperature Physics and Chemistry, University of Wisconsin, University Press, 1958, p. 417.
- [27] MARTIN (D. L.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1961, **263**, 378.
- [28] OBATA (Y.), Communication privée.
- [29] REDFIELD (A. C.), B. A. P. S., New-York Meeting, février 1963.
- [30] REDFIELD (A. C.) et HECHT (R.), A paraître.
- [31] RYTER (C.), *Phys. Rev. Letters*, 1960, **5**, 10.
- [32] BLOEMBERGEN (N.) et ROWLAND (T. J.), *Phys. Rev.*, 1955, **96**, 1679.
- [33] YOSIDA (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 893.
- [34] FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, 501.
- [35] GOUSSELAND (G.), *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, 928.
- [36] SGO (P. B.) et JEFFRIES (C. D.), Cité dans la référence [7].
- [37] KNIGHT (W. D.), Communication privée.
- [38] POITRENAUD (J.) et WINTER (J. M.), *J. Phys. Chem. Solids* (à paraître).
- [39] ABRAGAM (A.) et PROCTOR (W. C.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1441.
- [40] REDFIELD (A. C.), I. B. M. J. Research and Development, 1957, **1**, 19.
- [41] WOLFF (P. A.), *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 84.
- [42] ZUBAREV (D. N.), *Soviet Phys. Uspekhi*, 1960, **3**, 320.
- [43] ANDERSON (A.) et REDFIELD (A. C.), Proc. Int. Conf. on Low Temperatures, Madison, Wisconsin, août 1957.
- [44] JÉROME (D.) et GALLERON, *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, 1557.
- [45] MORIYA (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, 516.