



La Relaxation des spins électroniques avec le réseau (Théorie élémentaire et méthodes de mesure du temps T1)

Jacques Pescia

► To cite this version:

Jacques Pescia. La Relaxation des spins électroniques avec le réseau (Théorie élémentaire et méthodes de mesure du temps T1). Journal de Physique, 1966, 27 (11-12), pp.782-800. 10.1051/jphys:019660027011-12078200 . jpa-00206474

HAL Id: jpa-00206474

<https://hal.science/jpa-00206474>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

MISE AU POINT

LA RELAXATION DES SPINS ÉLECTRONIQUES AVEC LE RÉSEAU (Théorie élémentaire et méthodes de mesure du temps T_1)

Par JACQUES PESCIA,

Laboratoire de Physique du Solide Faculté des Sciences de Toulouse ⁽¹⁾,

Résumé. — Dans une première partie, on définit le phénomène de relaxation, puis on précise les notions de température de spins et de réseau. On décrit ensuite les principaux processus de relaxation et l'on explicite le calcul des Temps T_1 .

Dans une seconde partie, après avoir indiqué les ordres de grandeur des Temps de relaxation à mesurer, et l'origine des procédés de mesure, on passe en revue les techniques actuelles. Pour chaque méthode de mesure, on rappelle le principe sur lequel est fondée cette mesure, puis on décrit l'appareillage utilisé pour sa réalisation et l'on discute les performances obtenues.

Abstract. — In the first part, the relaxation phenomenon is described and the question of the existence of spin temperature is discussed. Calculation of spin-lattice relaxation time is explained for the different processes.

In the second part, we list the various measurement techniques. For each method, the basic principle is brought out, and a description of the apparatus is presented.

THÉORIE ÉLÉMENTAIRE

I. Introduction. — I-1. — Une image très simple due à Bloembergen [43] permet de se faire une première idée du phénomène de relaxation spin-réseau.

Cette image est la suivante : Une boucle d'un fil conducteur est immergée dans un liquide isolant et non électrolysable (de l'huile par exemple). Un générateur radioélectrique fait circuler un courant dans ce conducteur. La boucle, initialement à la température du bain, s'échauffe par effet Joule et transmet de l'énergie calorifique au milieu qui l'entoure. Après un certain temps de fonctionnement, un régime d'équilibre s'établit, la chaleur produite dans la boucle étant absorbée par le bain de liquide. Le bain, dont la capacité calorifique est grande, conserve sa température initiale ; la boucle acquiert une température constante, supérieure à celle du bain.

Cette description correspond très grossièrement au phénomène de relaxation spin-réseau, tel qu'il se présente dans les expériences de résonance magnétique : la boucle représente les spins d'un échantillon à la résonance, le bain de liquide figure le réseau cristallin.

I-2. — On pourra définir la relaxation spin-réseau avec plus de précision de la façon suivante (les spins seront pris égaux à $1/2$ pour simplifier le

raisonnement, qui est cependant applicable à des spins de valeur plus élevée) : Un champ radiofréquence excite des transitions entre les deux niveaux de spins. Si aucune interaction n'existe entre les spins et le milieu qui les entoure, la population du niveau supérieur — initialement faible — va croître indéfiniment et tendre vers celle du niveau inférieur, créant ainsi un état dit de saturation.

A cette égalité des populations correspondra, d'après la loi de Boltzmann [3] :

$$N^+/N^- = \exp(-E/kT_s) \approx 1 + E/kT_s. \quad (1)$$

où

$\left\{ \begin{array}{ll} N^+ \text{ et } N^- & : \text{représentent les populations respectivement des niveaux supérieur et inférieur,} \\ E & : \text{la valeur de l'énergie qui sépare les niveaux,} \\ k & : \text{la constante de Boltzmann,} \\ T_s & : \text{la température des spins,} \end{array} \right.$

une température infinie pour les spins. (En admettant qu'une telle température existe, problème délicat que nous aborderons plus loin.)

L'expérience montre cependant l'existence d'une interaction spin-phonon qui limite la durée de vie des spins dans l'état excité et permet le transport de l'énergie acquise par les spins vers le réseau.

Un régime d'équilibre peut ainsi s'instaurer : la

⁽¹⁾ 118, Route de Narbonne, 31 — Toulouse 04.

température du réseau, dont la capacité calorifique est en général très grande, reste constante. La température des spins acquiert, elle aussi, une valeur constante et supérieure à celle du réseau.

Le phénomène est caractérisé quantitativement par la probabilité de transition, par unité de temps, du niveau supérieur vers le niveau inférieur. L'inverse de cette probabilité sera défini — à un coefficient près — comme le temps de relaxation spin-réseau ou T_1 . On montre que, d'une façon très générale, celui-ci a pour expression [4]

$$T_1 = - \frac{2}{J} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{\text{Tr } [\mathcal{H}, \mathcal{H}]^2} \quad (2)$$

$\mathcal{H}$: hamiltonien de l'ion considéré.

$\mathcal{H}'$: perturbation introduite par la relaxation.

J : constante dépendant du processus de relaxation.

Notre théorie élémentaire se décomposera en trois parties, consacrées respectivement :

- au système de spins ;
- au réseau ;
- aux processus de relaxation.

II. Le système de spins. — II-1 : Les spins électroniques d'un échantillon, dont nous étudions la relaxation avec le réseau, ne sont pas indépendants les uns des autres. Ils sont au contraire couplés par les interactions spins-spins. Ces interactions sont responsables de l'établissement d'un équilibre thermique au sein du système de spins. Il est donc intéressant de les connaître pour aborder l'étude de la relaxation spin-réseau. Ces interactions sont également responsables de la largeur et de la forme de la raie de résonance magnétique.

Elles peuvent se classer en deux catégories :

- Les interactions magnétiques : interaction dipolaire et interaction hyperfine (magnétique).
- Les interactions électriques : interaction d'échange et interaction quadrupolaire.

II-2. L'INTERACTION DIPOLAIRE : [3], [43], [68], [72], [50], [70].

L'énergie d'interaction de deux dipôles magnétiques — en l'occurrence deux spins — distants de r est, en ordre de grandeur, égale à : μ^2/r^3 (μ : moment d'un dipôle).

Cette interaction engendre un élargissement des niveaux des spins qui donne une largeur à la raie de résonance. Un modèle classique de cette interaction est le suivant : Le spin i placé au point M est soumis à deux champs magnétiques : Le champ extérieur ou champ Zeeman et le champ créé en M par les autres spins. Ce deuxième champ porte le nom de champ local. Son ordre de grandeur est le suivant :

$$|H_{\text{loc.}}| \approx \mu/r^3. \quad (3)$$

La condition de résonance s'écrit alors :

$$h\nu = g\beta(H_0 + H_{\text{loc.}}) \quad (4)$$

(β : magnéton de Bohr ; g : facteur de Landé).

Il apparaît une largeur de raie en μ/r^3 . Étant donnée cette expression en $1/r^3$, il est évident que seule l'interaction sur i de ses proches voisins apporte une contribution effective.

L'interaction dipolaire peut encore être due à un autre mécanisme appelé flip-flop. Soient deux spins i et j ; les spins étant à la résonance, précessionnent autour de H_0 , à la fréquence de Larmor. j exerce donc sur i un champ fluctuant à cette fréquence, champ équivalent à un petit champ radiofréquence qui peut induire des transition en i . Bien entendu pour la conservation de l'énergie il est nécessaire qu'à une transition supérieure de i corresponde une transition inférieure de j , d'où le nom de flip-flop donné à ce mécanisme ⁽¹⁾.

La durée de vie du spin i dans l'état excité étant $\approx hr^3/\mu^2$ il en résulte un élargissement correspondant des niveaux d'énergie et de la raie de résonance.

Bloch [42] a introduit le temps $T_2 = hr^3/\mu^2$ pour caractériser l'interaction dipolaire. Ce temps représente également la durée de vie de la composante transversale de l'aimantation macroscopique, ou si l'on préfère, des éléments non diagonaux de la matrice densité.

II-3. L'INTERACTION HYPERFINE. — On appelle ainsi l'interaction d'un spin électronique avec un spin nucléaire. Elle produit un partage dit « hyperfin », des niveaux d'énergie.

II-4. L'INTERACTION D'ÉCHANGE. — Elle est due à des forces électrostatiques ; elle modifie la position des électrons et altère ainsi — indirectement — l'interaction dipolaire. Quand elle agit sur des spins équivalents, ce qui est pratiquement toujours le cas pour des spins électroniques, elle provoque un rétrécissement de la raie, analogue au rétrécissement par mouvement brownien observé en résonance nucléaire des liquides. Le mouvement brownien exerçant un effet de moyenne sur les interactions dipolaires, possède en effet la propriété de les réduire.

II-5. FORMES DE RAIE. — Si l'interaction dipolaire est seule responsable de la largeur de raie, on observe une raie de forme gaussienne, correspondant à l'équation :

$$f(\omega) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\Delta^2} \right). \quad (5)$$

(Δ et ω_0 : constantes).

⁽¹⁾ Le premier mécanisme est dû à la composante longitudinale du champ local, le second à la composante transversale.

Si une interaction d'échange entre en jeu, la raie présente un rétrécissement au centre et un élargissement aux ailes. La forme est alors plutôt lorentzienne et assez sensiblement décrite par l'équation :

$$f(\omega) = \frac{\delta}{\pi} \times \frac{1}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad (6)$$

(δ et ω_0 : constantes).

Pour connaître la forme de la raie avec précision, il est nécessaire de connaître les moments, quantités M_n définies par l'équation [50] :

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n \cdot f(\omega) \cdot d\omega \quad (7)$$

Pour une gaussienne les moments d'ordre impair sont nuls et le second moment fournit la largeur de raie à quelques pour cent près.

L'interaction d'échange affecte, elle, essentiellement le quatrième moment.

II-6. ÉLARGISSEMENTS HOMOGÈNE ET HÉTÉROGÈNE [40], [41]. — L'élargissement de la raie sera dit homogène s'il est dû à des causes intérieures au système de spins. On rangera parmi ces causes : l'interaction dipolaire ; l'interaction avec le champ radiofréquence ; l'interaction d'échange.

Le rubis, le sulfate de gadolinium octohydraté, l'alum de chlore, fournissent des raies présentant un élargissement homogène [17].

L'élargissement de la raie sera dit, au contraire, hétérogène s'il est dû à des causes extérieures au système de spins. On rangera parmi ces causes : l'interaction hyperfine ; l'hétérogénéité du champ H_0 ; l'interaction dipolaire entre spins présentant des fréquences de Larmor différentes.

Les charbons, le sel de Tutton de cuivre, le fluorure de lithium irradié, fournissent des raies de R. P. E. présentant un élargissement hétérogène.

L'observation expérimentale de telles raies fournit, en fait, l'enveloppe d'un ensemble de raies plus étroites et indiscernables appelées par Portis [40] « paquets de spins ». Chacun de ces paquets présente un élargissement homogène.

Un spin i pris au hasard d'un échantillon, est soumis à un champ magnétique qu'on peut décomposer en la somme de trois termes :

— Un premier terme représentant le champ appliqué.

— Un deuxième terme représentant le champ local dipolaire habituel.

— Un troisième terme représentant un champ local particulier dû aux causes extérieures.

La valeur de ce dernier varie de façon discrète quand on passe d'un paquet de spins à un autre.

On définira ici encore un temps T_2 pour un paquet de spins, de la même façon que précédemment, un paquet représentant une raie homogène. Mais on introduira un nouveau paramètre T_2^* dont

l'inverse mesurera la largeur de la raie globale, expérimentalement observée.

II-7. CROSS-RELAXATION [9], [73]. — Nous définirons la cross-relaxation comme le renversement simultané de deux spins non équivalents, l'énergie Zeeman étant pratiquement conservée dans cette opération.

Exemple : Considérons un sel de l'ion Cu^{++} (spin $1/2$). La cellule unité contient deux ions auxquels peuvent correspondre deux orientations différentes du spin nucléaire. Il en résulte que les niveaux de spin correspondant à ces deux ions présentent des écarts qui diffèrent légèrement. Il y aura cross-relaxation, si un spin effectue la transition : $-1/2$, $+1/2$, le voisin effectuant la transition inverse. L'énergie Zeeman est presque conservée puisque les niveaux correspondants sont presque équidistants. Le phénomène de cross-relaxation est décrit par les éléments non diagonaux de l'hamiltonien d'interaction spin-spin, les termes diagonaux traduisant l'interaction dipolaire à laquelle est associé le temps T_2 . Les termes non diagonaux ne sont sensiblement différents de zéro que dans le cas particulier de niveaux de spin presque équidistants. A ces éléments non diagonaux, correspond une probabilité de transition dont l'inverse est, par définition, le temps de cross-relaxation T_{21} .

II-8. LA TEMPÉRATURE DE SPINS [1], [50], [29], [9]. — Notre définition de la relaxation spin-réseau a admis implicitement l'existence d'une température unique pour tous les spins de l'échantillon étudié. C'est là une hypothèse qui fut formulée pour la première fois par Casimir et Dupré [1]. Elle permet d'assimiler l'assemblée des spins à un système thermodynamique dans lequel l'équilibre thermique s'établit par les interactions spin-spin.

Deux difficultés essentielles apparaissent cependant dans la formulation d'une telle hypothèse [50] :

Considérons des spins supérieurs à $1/2$; leurs niveaux d'énergie peuvent fort bien ne pas être équidistants. Dans ce cas, il apparaîtra d'après la loi de Boltzmann [3], non plus une température de spins unique, mais plusieurs températures, correspondant chacune à un écartement particulier de deux niveaux adjacents. Telle est la première difficulté.

La seconde difficulté provient de l'existence d'éléments non diagonaux dans la matrice densité, ou si l'on préfère, de l'existence d'une composante transversale pour l'aimantation. On sait en effet [50] que dans ce cas, la description complète du comportement statistique du système de spins par une température devient impossible.

II-9. DISCUSSION DE L'EXISTENCE D'UNE TEMPÉRATURE DE SPINS. — Pour lever la première difficulté il faudra évidemment se restreindre au cas où

les niveaux de spins, sont soit au nombre de deux (spins $1/2$), soit équidistants.

Pour un spin $1/2$, il n'y a que deux niveaux. Mais s'il existe un spin nucléaire non nul, deux ions différents du cristal, auxquels correspondraient deux orientations différentes du spin nucléaire, présenteront des niveaux d'énergie « presque équidistants » mais dont les écarts différeront cependant d'une petite quantité due à la différence d'interaction hyperfine pour ces deux ions [9].

Nous admettrons dans ce cas que la première

difficulté est levée mais nous devons cependant tenir compte pour la seconde difficulté du phénomène de cross-relaxation.

L'exemple d'une telle situation nous est fourni par Cu^{++} . La distance entre les deux doublets de Kramers peut varier légèrement d'un ion à l'autre si l'orientation du spin nucléaire est différente [9].

Pour un spin (électronique) supérieur à $1/2$, Bleaney [71] a montré que la position des 2S raies de structure fine (qui traduisent physiquement le comportement des niveaux) est donnée par l'équation :

$$H = H_0 - \frac{D}{g\beta} \left(M - \frac{1}{2} \right) \left\{ 3 \frac{g_{\parallel}^2}{g^2} \cos^2 \theta - 1 \right\} + \left(\frac{D}{g\beta} \right)^2 \frac{1}{2H_0} \left\{ \frac{g_{\parallel} g_{\perp} \cos \theta \sin \theta}{g^2} \right\} [4S(S+1) - 24M(M-1) - 9] - \left(\frac{D}{g\beta} \right)^2 \frac{1}{8H_0} \left(\frac{g_{\perp} \sin \theta}{g} \right)^4 \{ 2S(S+1) - 6M(M-1) - 3 \} + \dots \quad (8)$$

(les notations sont celles utilisées habituellement avec l'hamiltonien de spin [412], [32], [68]).

Cette équation montre que :

Les niveaux sont équidistants pour $\theta = 0$ c'est-à-dire pour un champ Zeeman parallèle à l'axe du champ cristallin. Si θ n'est pas nul, les distances entre niveaux diffèrent par des termes en D^2 . Les niveaux seront donc non équidistants ou presque équidistants selon que la valeur de D sera élevée ou faible.

Exemples :

CORPS	D EN cm^{-1}
Sulfate double de Mn	277
Fluosilicate de Ni	0,32

La seconde difficulté qui s'oppose à l'existence d'une température de spins pourra être levée si la durée de vie des éléments non diagonaux de la matrice densité, c'est-à-dire la durée de vie des composantes transversales de l'aimantation macroscopique, est faible devant la durée de vie du spin dans l'état excité, c'est-à-dire devant T_1 .

Ceci revient à poser la condition suivante :

$$T_1 \gg T_2 \quad (\text{en l'absence de cross-relaxation})$$

$$T_1 \gg T_{21} \gg T_2 \quad (\text{en présence de cross-relaxation}).$$

Physiquement, ceci revient à supposer que, grâce aux interactions spin-spin, l'équilibre thermique s'établit beaucoup plus vite au sein du système de spins, qu'entre les spins et les phonons.

L'hypothèse de l'existence d'une température de spins sera valable si les deux difficultés sont levées simultanément.

Exemples :

1° D. P. P. H.

$$S = 1/2 \quad T_1 = T_2 = 8,5 \times 10^{-8} \text{ s [33]}$$

pas de température de spins.

2° $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. $S = 7/2$ $I = 0$ pour le sel concentré on peut définir une température de spins car

$$T_1 = 8 \times 10^{-7} \text{ s à } 300 \text{ °K}$$

$$T_2 = 10^{-10} \text{ s [49]}$$

pour le sel dilué dans $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ on peut encore définir la température de spins pour : $\theta = 0$.

3° Double sulfate de Mn^{++} dilué $\theta \neq 0$.

Pas de température de spins.

$$(D \text{ important} = 277 \text{ cm}^{-1}) \text{ [68].}$$

Difficulté propre aux raies hétérogènes : Dans de telles raies, le champ radiofréquence cède plus d'énergie à un paquet de spins, situé exactement au champ correspondant à la fréquence Larmor, qu'aux autres paquets [9].

Si aucune interaction n'existait entre les paquets, le système total des spins (correspondant à la raie globale hétérogène) ne serait jamais en équilibre thermique. En fait, il existe une interaction entre les paquets.

Si l'on admet que la transmission d'énergie se fait par diffusion, le processus est très lent et l'on ne peut pas définir de température de spins.

Mais on pense en général, que cette transmission a lieu par flip-flop multiples c'est-à-dire par cross-relaxation dans un temps $T_{21} \approx T_2^4/T_2^{*3}$.

La difficulté propre aux raies hétérogènes sera donc levée en même temps que la seconde difficulté indiquée plus haut, si l'on satisfait la condition $T_1 \gg T_{21}$.

III. Le réseau. — III-1 : [111], [13].

Le réseau cristallin sous forme idéale serait constitué par un ensemble d'atomes rangés très régulièrement en un édifice géométrique. Le réseau réel s'écarte de cette description par la présence d'un certain nombre d'irrégularités, de défauts et de lacunes.

Le transport d'énergie thermique à travers le réseau, tel qu'il se présente par exemple dans le phénomène de relaxation spin-réseau, s'effectue au moyen des mouvements de vibration (ou modes) que peuvent prendre les atomes en se déplaçant autour de leurs sites. A ces vibrations correspondent des quanta d'énergie appelés phonons, par analogie avec les photons associés aux ondes lumineuses.

On peut donc se représenter schématiquement, le réseau comme un « gaz de phonons » [111].

Une bonne approximation, habituellement suffisante pour l'étude de la relaxation, consiste à négliger les interactions phonon-phonon. On dit que le réseau est alors représenté par le modèle de Debye. Pour le calcul on considérera alors seulement les modes normaux de vibration du réseau, en assimilant celui-ci à une suite d'oscillateurs harmoniques.

Si, cependant, il devient nécessaire de raffiner davantage le modèle de réseau, on devra tenir compte de l'interaction phonon-phonon et des termes anharmoniques qui lui correspondent. Un essai infructueux de Van Vleck [15] pour expliquer le comportement du réseau à très basse température (quelques °K), utilisait ces termes anharmoniques pour coupler les phonons de très basse fréquence au reste du spectre des phonons.

Dans le modèle de Debye, chaque oscillateur possède une énergie moyenne qui a pour expression :

$$E = (1/2 + \bar{P}) \cdot \delta \quad (9)$$

(où $\bar{P}$ désigne l'excitation moyenne des phonons et δ la largeur de spectre considérée).

III-2. LARGEUR « UTILE » DU SPECTRE DES PHONONS DANS LA RELAXATION. — Le spectre des phonons est très étendu, mais dans les phénomènes de transport de l'énergie thermique seule la branche acoustique du spectre joue un rôle appréciable, l'influence de la branche optique semblant négligeable [111]. Par conséquent dans la suite du texte lorsque nous parlerons de la totalité du spectre, celui-ci sera en fait limité à sa branche acoustique.

III-3. COMPORTEMENT DU RÉSEAU AUX HAUTES TEMPÉRATURES (supérieures à environ 10 °K). — La relaxation s'effectue alors suivant le processus Raman (que nous détaillerons au IV). Un spin échange de l'énergie E avec deux phonons de fréquences ν et ν' , selon l'équation :

$$E = h(\nu - \nu'). \quad (10)$$

(h = Cte de Planck).

Pour E donné (imposé par la distance des sous niveaux Zeeman) il existe une infinité de couples de phonons qui vérifient l'équation ci-dessus : tout le spectre des phonons participe à la relaxation. Dans ces conditions les phonons, très nombreux, transmettent très rapidement au milieu ambiant, l'énergie qu'ils ont reçue des spins. Le réseau ne s'échauffe pas au cours de la relaxation et constitue un véritable thermostat, qui demeure à sa température initiale généralement fixée par un bain de liquide réfrigérant (hélium, hydrogène, ou azote liquides). La relaxation met en jeu deux systèmes thermodynamiques : le système de spins et le système réseau-bain.

III-4. COMPORTEMENT DU RÉSEAU AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES (inférieures à 10 °K). — La relaxation s'effectue maintenant suivant le processus direct (dont nous détaillerons la description au paragraphe IV), et l'échange d'énergie est décrit par l'équation :

$$E = h\nu \quad (11)$$

où intervient seulement le phonon de fréquence ν . Cette équation montre par conséquent que dans ce cas des très basses températures, la largeur « utile » du spectre des phonons sera du même ordre de grandeur que la largeur de la raie de résonance.

En fait, pour être plus précis, on doit distinguer deux cas suivant la nature de l'élargissement de la raie de résonance [76] :

a) *Élargissement hétérogène* : La largeur « utile » du spectre des phonons est sensiblement égale à la largeur de la raie de R. P. E.

$$\Delta\nu_{ph} \approx \Delta\nu_{spins}. \quad (12)$$

En l'absence de défauts ou d'impuretés dans le cristal, les phonons transmettent l'énergie du bain, qui les entoure, uniquement par diffusion à la surface du cristal.

b) *Élargissement homogène* : La largeur utile du spectre des phonons peut alors devenir supérieure à celle de la raie de R. P. E., car les modes correspondant aux « ailes » de la raie jouent alors un rôle important dans la relaxation.

$$\Delta\nu_{ph} \geq \Delta\nu_{spins}. \quad (13)$$

Même dans ce dernier cas, la largeur utile du spectre des phonons demeure faible devant l'étendue totale de ce spectre.

Si le transfert d'énergie des spins aux phonons a lieu assez rapidement, le temps de transport de l'énergie des phonons — alors en petit nombre — au bain réfrigérant peut ne plus être négligeable et dans ce cas le réseau va s'échauffer.

Les « phonons chauds » atteignent une température de l'ordre de la température de spins. Dans ces conditions le réseau ne constituera plus un thermostat.

Le temps de relaxation mesuré sera, alors la somme de deux termes dont l'un représentera le temps de relaxation habituel, et l'autre le temps de relaxation des phonons (fig. 1).

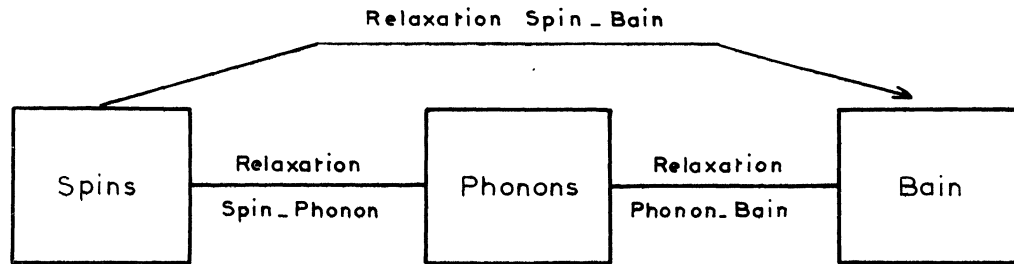


FIG. 1. — Relaxation à très basse température : le système des phonons (réseau) ne constitue plus un thermostat. C'est le bain de liquide réfrigérant (Hélium) lui-même, qui fait alors fonction de thermostat.

$$(T_1)_{\text{mesuré}} = (T_1)_{\text{spin-réseau}} + (T_1)_{\text{réseau-bain (phonons)}}. \quad (14)$$

Cette forme de relaxation connue sous le nom de « goulot d'étranglement des phonons » (phonon Bottleneck), met en jeu trois systèmes thermodynamiques : les spins, les phonons et le bain.

Nous y reviendrons au paragraphe V, consacré aux phénomènes de relaxation mettant en jeu trois systèmes, phénomènes qui peuvent se rencontrer dans des cas autres que celui du goulot des phonons.

IV. Les processus de relaxation entre deux systèmes thermodynamiques. — IV-1. Dans ce paragraphe nous nous limiterons au cas où la relaxation a lieu entre le système de spins et le système des phonons, celui-ci constituant un véritable thermostat, ne s'échauffant pas au cours de la relaxation et conservant une température constante, inférieure à la température de spins et égale à celle du milieu qui entoure le cristal (en général un bain de liquide réfrigérant : azote, hydrogène ou hélium).

Le phénomène de relaxation spin-réseau sera décrit comme résultant de l'action de mécanismes ou processus qui sont au nombre de trois (fig. 2) :

— le processus direct, processus du premier ordre ne faisant intervenir que les deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental ;

— le processus Raman } processus du 2^d ordre
— le processus Orbach } faisant intervenir le premier niveau excité.

A chacun de ces processus correspond une loi de dépendance $T_1(T)$ du temps de relaxation avec la température et $T_1(H)$ du temps de relaxation avec le champ magnétique [6], [14], [2], [31], [20], [21], [22].

L'existence du processus Orbach [20], [21] est subordonnée à la condition :

$$k\theta_D > \Delta_1 \quad (15)$$

(θ_D : température de Debye, Δ_1 : distance entre le niveau fondamental et le premier niveau excité).

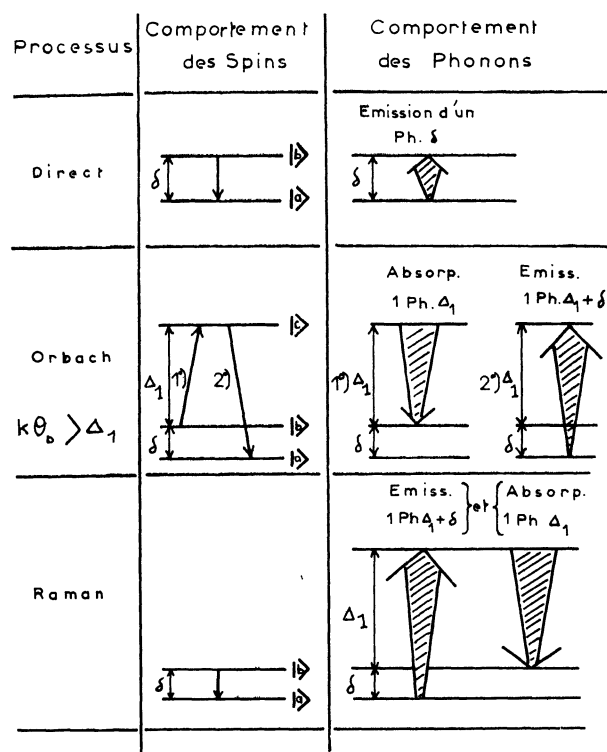


FIG. 2. — Les trois processus de relaxation (Direct, Orbach, Raman). Représentation schématique.

A une température donnée, tous les processus peuvent exister (sous la réserve précédente pour le processus Orbach) mais selon la valeur de cette température l'un ou l'autre de ces trois processus sera prédominant (fig. 3).

La prédominance s'établira de la façon suivante, si l'on fait varier la température de 0 °K à 300 °K :

a) $k\theta_D > \Delta_1$.

D'abord le processus direct, puis le processus Orbach, enfin le processus Raman.

b) $k\theta_D < \Delta_1$.

D'abord le processus direct, puis le processus Raman.

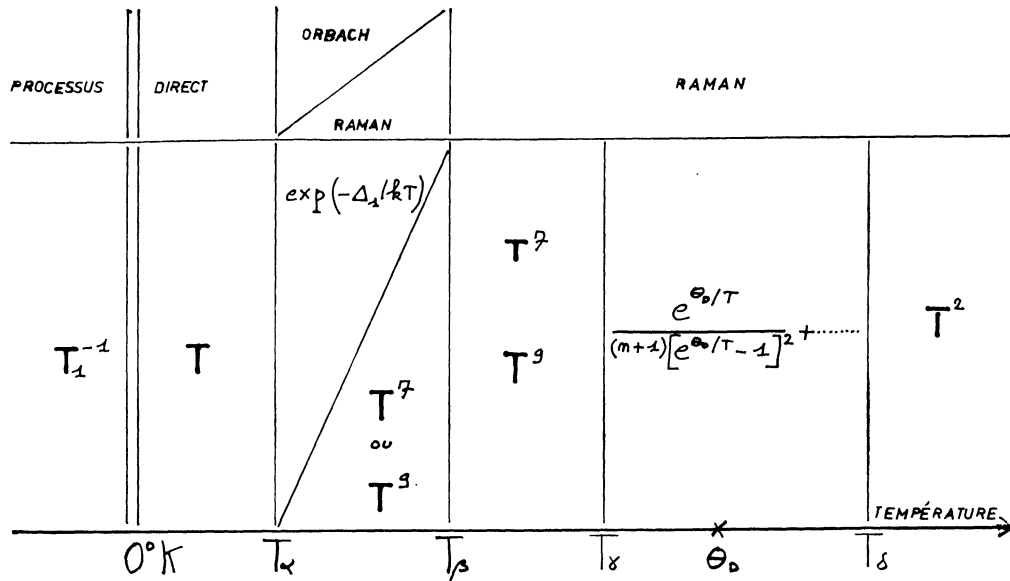


FIG. 3. — Processus de relaxation et lois $T_1(T)$ quand la température T varie. T_α et T_β : températures « frontières » des processus. T_γ et T_δ sont tels que $T_\gamma < \Theta_D < T_\delta$; (Θ_D : Température de Debye).

Exemple : Ion Pr^{3+} dans une matrice de La ; Scott et Jeffries [6] ont déterminé expérimentalement la loi suivante :

$$1/T_1 = 10^3 T + 4,6 \times 10^{10}$$

$$\exp(-54,6/T) + 2,35 T. \quad (16)$$

Le premier terme correspond au processus direct ; il prédomine aux plus basses températures.

Le second terme correspond au processus Orbach et prédomine à des températures intermédiaires.

Le troisième terme enfin, correspond au processus Raman et prédomine aux plus hautes températures.

IV-2. LE PROCESSUS DIRECT. — Le « refroidissement » des spins au cours de la relaxation, ou en d'autres termes l'interaction spin-phonon, provoque une transition des spins de l'état $|b\rangle$ à l'état $|a\rangle$. Cette transition est accompagnée de la création d'un phonon d'énergie δ (fig. 2).

Bien que le processus direct prédomine à basse température, nous restons, dans le présent paragraphe, fidèles à l'hypothèse selon laquelle les phonons ne s'échauffent pas, et constituent un thermostat. Dans ces conditions, $\bar{P}$ excitation moyenne des phonons conserve sa valeur d'équilibre [6] :

$$\bar{P} = \bar{P}_0(\delta) = [\exp(\delta/kT) - 1]^{-1}. \quad (17)$$

Dans l'hypothèse, formulée au § III, le réseau est assimilable à une suite d'oscillateurs harmoniques. Les probabilités de transition par unité de temps, pour la création ou l'annihilation d'un phonon, sont donc celles de l'oscillateur harmonique :

(K désigne une constante indépendante de la température).

$$W_{ba} = K[\bar{P}_0(\delta) + 1] \quad (18)$$

$$W_{ab} = K \cdot \bar{P}_0(\delta) \quad (19)$$

Si N_a et N_b sont les populations des niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ on pose :

$$N_a + N_b = N \quad (20)$$

$$N_a - N_b = n. \quad (21)$$

Sous l'effet de la perturbation $\mathcal{H}'$ due à l'interaction spin-phonon, les populations vont évoluer selon la loi suivante :

$$dN_a/dt = N_b W_{ba} - N_a W_{ab} \quad (22)$$

$$dN_b/dt = N_a W_{ab} - N_b W_{ba}. \quad (23)$$

Or, dans les dispositifs expérimentaux, la quantité effectivement mesurée est une différence de populations :

$$dn/dt = dN_a/dt - dN_b/dt$$

$$= (W_{ab} + W_{ba}) \left[N \frac{W_{ba} - W_{ab}}{W_{ba} + W_{ab}} - n \right] \quad (24)$$

soit :

$$dn/dt = (1/T_1) \cdot (n_0 - n) \quad (25)$$

en posant :

$$1/T_1 = W_{ab} + W_{ba} \quad (26)$$

et :

$$n_0 = N \frac{W_{ba} - W_{ab}}{W_{ba} + W_{ab}} \quad (27)$$

On voit que le retour des spins à l'équilibre thermique suit une loi exponentielle. Les équations (26) et (27) s'écrivent encore :

$$\begin{cases} n_0 = N \cdot \coth(\delta/2kT) \\ 1/T_1 = K \cdot \coth(\delta/2kT). \end{cases} \quad (28) \quad (29)$$

Dans le cas où $\delta \ll 2kT$, ce qui est très souvent réalisé, même à très basse température, on peut faire l'approximation suivante :

$$1/T_1 \approx 2kKT/\delta. \quad (30)$$

Ainsi dans le processus direct, l'inverse du temps de relaxation varie proportionnellement à la température absolue. C'est là un résultat important.

IV-3. LE PROCESSUS RAMAN [14], [6], [14], [22], [21]. — La mise en équation complète du processus direct exigeait un calcul de perturbation au premier ordre.

Nous allons envisager maintenant des processus qui se produisent à température plus élevée, mais qui demandent pour la détermination du temps de relaxation un calcul de perturbation au second ordre.

Nous désignerons par δ la distance entre les deux sous-niveaux Zeeman $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de l'état fondamental et par Δ_1 la distance entre le niveau $|b\rangle$ et le premier niveau excité $|c\rangle$.

Dans le processus Raman, le « refroidissement » des spins se traduit comme pour le processus direct par une transition de l'état $|b\rangle$ à l'état $|a\rangle$, mais la conservation de l'énergie par les phonons s'opère différemment. Le quantum d'énergie δ correspondant à cette transition $|b\rangle \rightarrow |a\rangle$ est « éparpillé » entre deux phonons, la différence d'énergie entre ces phonons étant égale à δ .

Ainsi, à la transition des spins de $|b\rangle$ en $|a\rangle$ correspond, à la fois, l'émission d'un phonon d'énergie $\Delta_1 + \delta$ et l'absorption d'un autre phonon d'énergie Δ_1 (fig. 2).

Tout se passe comme si les spins effectuaient une transition virtuelle $|b\rangle \rightarrow |c\rangle$ suivie d'une seconde transition virtuelle $|c\rangle \rightarrow |a\rangle$. Comme nous l'avons déjà dit la totalité du spectre des phonons participe à ce processus puisqu'il existe une infinité de couples de phonons dont la différence des énergies est égale à δ .

Loi : $T_1(T)$.

Le calcul, qui part du même principe que pour le processus direct, est ici beaucoup plus compliqué. La théorie de la relaxation donnée ici ayant volontairement un caractère élémentaire nous n'explicitons pas ce calcul dont on pourra trouver le détail dans les références [14], [31], [6]. Nous nous contenterons d'en donner les résultats [10] :

$1/T_1$ est prop. I_n où I_n est l'intégrale suivante :

$$I_n = \int_0^{k\theta_D/h} \left\{ \left[v^n \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \right] / \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^2 \right\} d\nu. \quad (31)$$

Cette intégrale a été calculée dans les trois cas particuliers suivants (n : sera pris égal à 6 pour des doublets non de Kramers et à 8 dans le cas de doublets de Kramers [14]).

1° $T \ll \theta_D$

$$1/T_1 \text{ prop. } I_n = n!(kT/h)^{n+1}. \quad (32)$$

Compte tenu des valeurs à prendre pour n , il vient

$1/T_1 \text{ prop. } T^7$ (Doublets non de Kramers)

$1/T_1 \text{ prop. } T^9$ (Doublets de Kramers). (33)

Dans les deux cas T_1 est indépendant du champ magnétique.

Ce cas $T \ll \theta_D$ correspond à la majorité des expériences actuellement réalisées. Le cas des doublets non de Kramers est le moins intéressant. Les doublets non de Kramers correspondent en effet à un nombre pair d'électrons paramagnétiques (3d, 4f, etc...). L'effet Jahn-Teller lève en général la dégénérescence et la raie de résonance n'existe pas. Ceci se produit en particulier pour les ions du groupe du fer. Il en est cependant autrement des terres rares où l'effet Jahn-Teller est plus faible, la couche 4f étant une couche interne. On parvient

alors à observer la résonance magnétique de tels doublets et à mesurer le temps de relaxation et sa variation avec la température (Scott et Jeffries [6] ont effectué l'étude de l'ion Pr^{3+} et de sa relaxation).

2° $T \gg \theta_D$

$$1/T_1 \text{ prop. } T^2 \quad [19], [10]. \quad (34)$$

3° $T \approx \theta_D$

$$1/T_1 \text{ prop. } \left(\frac{k\theta_D}{h}\right)^{n+1} \times \left[\frac{e^{\theta_D/T}}{(n+1)(e^{\theta_D/T} - 1)^2} + \frac{\theta_D \cdot (e^{\theta_D/T} + 1) \cdot e^{\theta_D/T}}{(n+1)(n+2)T(e^{\theta_D/T} - 1)^3} + \dots \right]. \quad (35)$$

Ce dernier résultat est très important car il montre la possibilité de lois $T_1(T)$ exponentielles dans le cas du processus Raman et par conséquent à haute température.

De telles lois exponentielles à haute température ont en effet été observées récemment [24], [49], [37].

Signalons enfin l'observation de lois de dépendance différentes [75] de celles décrites ci-dessus. Ces lois seraient dues à de nouveaux processus [24], [23], [25], [104]. Bien entendu la concentration joue

un rôle important [83], [78], [74]. Pour une théorie plus complète de la relaxation, on pourra se reporter aux références suivantes : [87], [88], [89], [90], [91], [79], [100], [101], [93], [26], [27].

IV-4. LE PROCESSUS ORBACH [20], [21], [22]. — Si l'énergie des phonons peut atteindre et même dépasser la valeur du premier niveau excité de l'ion, en d'autres termes si la condition :

$$\Delta_1 < k\theta_D$$

est vérifiée, les phonons d'énergie voisine de Δ_1 seront en mesure d'assurer la conservation de l'énergie correspondant au mécanisme suivant (fig. 3) : Une transition réelle de l'ion de $|b\rangle$ en $|c\rangle$, suivie d'une seconde transition, également réelle, de $|c\rangle$ en $|a\rangle$. En effet, à la première transition pourra correspondre l'absorption d'un phonon d'énergie Δ_1 ; à la seconde, l'émission d'un phonon d'énergie $\Delta_1 + \delta$: c'est le processus Orbach. Ce processus ne met en jeu bien entendu qu'un petit nombre de phonons, ceux dont l'énergie est voisine de Δ_1 . Il se rencontre essentiellement avec les ions de terres-rares qui présentent un partage Δ_1 par le champ cristallin, très inférieur au partage causé par le couplage spin-orbite. Ceci donne à l'hamiltonien une forme qui est compatible avec des transitions réelles à l'état excité.

CALCUL DE T_1 . — Nous allons mettre en équation l'évolution des populations comme nous l'avons déjà fait pour le processus direct.

Les probabilités de transition par unité de temps sont ici :

$$W_{bc} = B_1 \bar{P}_0(\Delta_1) ; \quad W_{cb} = B_1 [1 + \bar{P}_0(\Delta_1)] ;$$

$$W_{ca} = B_2 [1 + \bar{P}_0(\Delta_1 + \delta)] ; \quad W_{ac} = B_2 \bar{P}_0(\Delta_1 + \delta) \quad (36)$$

où B_1 et B_2 sont deux constantes indépendantes de la température.

Nous admettrons [6], [20] qu'on peut supposer que :

$$B_1 \approx B_2 = B.$$

Les équations d'évolution des populations N_a et N_b s'écrivent :

$$dN_b/dt = N_c W_{cb} - N_b W_{bc} \quad (37)$$

$$dN_a/dt = N_c W_{ca} - N_a W_{ac}. \quad (38)$$

Or on peut appliquer la loi Boltzmann pour comparer les populations :

$$N_b/N_c = \exp(\Delta_1/kT) ;$$

$$N_a/N_c = \exp\{(\Delta_1 + \delta)/kT\}. \quad (39)$$

Le processus Orbach ayant lieu en principe à basse température, on peut admettre que les inégalités suivantes sont vérifiées :

$$\delta \ll kT \ll \Delta_1.$$

D'où il résulte que :

$$N_c \ll N_a ; \quad N_c \ll N_b.$$

Dans ces conditions on peut écrire, en posant encore :

$$N_a + N_b = N ; \quad N_a - N_b = n$$

$$dn/dt = dN_a/dt - dN_b/dt \approx N_b W_{bc} - N_a W_{ac} \approx 1/2(W_{bc} + W_{ac}) \left\{ N \frac{W_{bc} - W_{ac}}{W_{bc} + W_{ac}} - n \right\}. \quad (40)$$

On posera ici :

$$1/T_1 = (W_{bc} + W_{ac})/2 \quad (41)$$

Explicitons les probabilités de transition, il vient :

$$1/T_1 = B/2[\bar{P}_0(\Delta_1) + P_0(\Delta_1 + \delta)] \\ \approx B\bar{P}_0(\Delta_1) \approx B \exp(-\Delta_1/kT). \quad (42)$$

Ainsi, dans le processus Orbach, l'inverse du temps de relaxation varie exponentiellement par rapport à l'inverse de la température.

V. PROCESSUS DE RELAXATION ENTRE TROIS SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES. — V-1. — Au paragraphe précédent, nous avons étudié la relaxation décrite comme un phénomène d'échange thermique entre deux systèmes thermodynamiques respectivement constitués par les spins et le réseau. Nous allons

considérer maintenant les principaux cas où la relaxation apparaît comme provoquée par l'interaction de trois systèmes thermodynamiques.

V-2. LE GOULOT D'ÉTRANGLEMENT DES PHONONS OU « PHONON-BOTTLENECK » [6], [7], [76], [45] (fig. 1).

Il s'agit là du phénomène déjà décrit au paragraphe III. A très basse température, seul un petit nombre de phonons participe à la relaxation et constitue un système thermodynamique dont la capacité calorifique, loin d'être infinie, est du même ordre de grandeur que celle des spins. Au contact des spins, les phonons s'échauffent et atteignent une température T_P ; un certain temps leur sera donc nécessaire pour retrouver leur température initiale égale à celle du bain de liquide réfrigérant qui

entoure le cristal. Ce « retard », provoqué par l'échauffement des phonons, sera désigné par T_{1ph} , temps de relaxation des phonons. On dit qu'un « goulot d'étranglement » (phonon-Bottleneck) existe alors entre les phonons et le bain. Bien entendu les phonons ne jouent plus ici le rôle de thermostat, rôle qui échoit alors au bain.

Dans ce processus, trois systèmes thermodynamiques apparaissent :

- le système de spins ;
- le système des phonons (limité à un petit nombre d'entre eux) ;
- le bain de liquide réfrigérant.

Nous suivrons ici les grandes lignes d'un calcul dû à Scott et Jeffries [6]. Les notations sont celles que nous avons déjà utilisées au paragraphe IV-2.

Mise en équation :

Dans le mécanisme décrit ci-dessus $\bar{P}$, excitation moyenne des phonons, s'écarte de sa valeur d'équilibre $\bar{P}_0$ et prend la forme suivante :

$$P(\delta) = [\exp(\delta/kT_p) - 1]^{-1}.$$

Si T_{1d} est le temps de relaxation spins-phonons, la quantité que l'on détermine expérimentalement sera T_b temps de relaxation « total », spin-bain tel que :

$$T_b = T_{1d} + T_{1ph}. \quad (43)$$

L'évolution des spins sera régie par l'équation :

$$dn/dt = -1/T_{1d} \cdot \text{th}(\delta/2kT) [n \times (1 + 2P) - N].$$

Le processus direct demeurant prédominant entre les spins et les phonons, à une transition $|b\rangle > |a\rangle$ des spins correspondra une variation de deux unités du nombre n et une variation de une seule unité du nombre de phonons $P\Delta$ (où Δ désigne la largeur utile du spectre des phonons, largeur approximativement égale à celle de la raie ; $\rho = 3V\delta^2/2\pi^2\hbar^3 v^3$ en désignant par V le volume du cristal et par v la vitesse du son dans ce même cristal).

On admettra, d'autre part que, en l'absence de spins, P tend à reprendre sa valeur d'équilibre suivant une loi de la forme :

$$dP/dt = -\{ (P - P_0)/T_{1ph} \}.$$

On peut alors écrire l'équation d'évolution des phonons, au cours de la relaxation :

$$dP/dt = (1/2\Delta\rho) dn/dt - (P - P_0)/T_{1ph}.$$

En posant

$$\sigma = (T_{1ph}/T_{1d}) \times (n_0/2(P_0 + 1/2)\Delta\rho). \quad (44)$$

On obtient facilement pour n et P les équations :

$$\begin{aligned} dn/dt = & -(1/T_{1d}) (n - n_0) \\ & - (1/T_{1d}) \{ n/(P_0 + 1/2) \} (P - P_0) \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} dP/dt = & -(1/T_{1ph}) \{ \sigma(P_0 + 1/2)/n_0 \} (n - n_0) \\ & - 1/T_{1ph} [(n/n_0)\sigma + 1] (P - P_0). \end{aligned} \quad (46)$$

En supposant que la condition :

$$(n_0 - n) \ll n_0$$

est vérifiée (ce qui correspond à la méthode des impulsions : cf. 2^e partie), on peut obtenir une solution approchée des équations précédentes. Cette solution montre que n et P tendent vers leurs valeurs d'équilibre avec respectivement les constantes de temps T_b et T'_b fournies par cette solution et telles que $T'_b < T_b$.

Si le goulot des phonons existe, et dans l'hypothèse où l'énergie Zeeman est très supérieure à celle des phonons, le mécanisme de relaxation s'avère être le suivant :

Les spins et les phonons atteignent un équilibre thermique après un temps égal à T'_b . Puis spins et phonons voient leur température commune tendre vers celle du bain et l'atteindre au bout d'un temps T_b .

Existence du goulot d'étranglement :

On peut montrer que l'expression du paramètre σ peut prendre la forme :

$$\begin{aligned} \sigma = & (T_{1ph}/T_{1d}) \\ & \times (\text{Énergie Zeeman}/\text{Énergie des phonons}). \end{aligned} \quad (47)$$

Supposons, comme ci-dessus, que l'énergie Zeeman soit très supérieure à celle des phonons.

Pour $\sigma \ll 1$, T_{1ph} est inférieur à T_{1d} il n'y a pas de goulot d'étranglement.

Pour $\sigma \gg 1$ au contraire, T_{1ph} est très supérieur à T_{1d} . Le goulot d'étranglement des phonons est alors très net.

V-3. RELAXATION EN PRÉSENCE D'UNE FORTE INTERACTION D'ÉCHANGE [8], [10]. — En présence d'une forte interaction d'échange, la relaxation mettra encore en jeu trois systèmes thermodynamiques : les spins ; le réservoir d'échange (que nous allons définir) ; le réseau.

Le mécanisme de la relaxation est le suivant ; l'interaction d'échange module l'interaction dipolaire. Il en résulte une transformation de l'énergie des spins en énergie d'échange. Cette transformation s'effectue en un temps T_{1a} voisin de T_2 , inverse de la largeur de raie. Ne faisant pas intervenir les phonons elle est indépendante de la température. De plus, la chaleur spécifique attachée à l'énergie d'échange est grande devant la chaleur spécifique des spins. L'énergie d'échange représente donc un système ou « réservoir » d'énergie qui tient lieu de relai thermique entre les spins et le réseau.

L'énergie d'échange est elle-même modulée par les vibrations du réseau ; ainsi l'énergie thermique, après être passée des spins au réservoir d'échange, va passer maintenant de ce réservoir au réseau. À ce processus de relaxation entre le réservoir d'échange et le réseau correspond un temps de relaxation T_{1b} .

Le processus est, cette fois, fonction de la température.

Expérimentalement la grandeur mesurable est la somme :

$$(T_1)_{\text{eff}} \approx T_{1a} + T_{1b}.$$

Ce modèle de relaxation a permis à Goldsborough, Mandel et Pake [8] d'expliquer la relaxation du DiPhényl-Picryl-Hydrazyl (D. P. P. H.), de la façon suivante :

En présence d'échange on peut écrire :

$$1/T_{1a} \approx (1/T_2) \times \exp(-\omega_Z^2/\omega_E^2) \quad (48)$$

(où ω_E est la pulsation d'échange, grandeur qui caractérise quantitativement l'importance de l'interaction ; ω_Z est la pulsation Zeeman).

On fait varier la concentration en D. P. P. H. à l'aide de solutions solides dans du polyéthylène. Ceci permet donc de faire varier la grandeur de l'interaction d'échange.

a) Pour un échantillon très concentré en D. P. P. H., l'interaction d'échange, est forte, on a donc :

$$\omega_E \gg \omega_Z.$$

L'expression de T_{1a} fournit alors :

$$T_{1a} \approx T_2.$$

Si de plus, $T_{1a} \gg T_{1b}$ on aura : $(T_1)_{\text{eff.}} \approx T_2$ quantité indépendante de la température.

b) Pour un échantillon de concentration moyenne, ω_E est plus faible et l'on aura :

$$T_1(\text{eff.}) \approx T_{1a} > T_2$$

$(T_1)_{\text{eff.}}$ varie légèrement avec la température.

c) Pour un échantillon faiblement concentré, l'interaction d'échange devient négligeable. On retrouve :

$$T_1 \gg T_2.$$

la relaxation s'effectue par le processus direct ou le processus Raman et dépend fortement de la température.

IV-4. RELAXATION DES CHARBONS EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE. — Ingram et Tapley [114] et Uebersfeld et Erb [115] ont montré que la relaxation d'un charbon qui a adsorbé des molécules d'oxygène, s'effectue par l'intermédiaire de celles-ci qui constituent un réservoir d'énergie thermique entre les spins et le réseau. Ce réservoir est assez voisin du

réservoir d'échange envisagé au paragraphe précédent.

Ce modèle a permis à Herve et à l'auteur [38], [33], de donner une interprétation de la loi de variation du temps de relaxation avec la température de carbonisation des charbons en présence d'oxygène et d'évaluer approximativement le temps de relaxation des molécules d'oxygène qui sont, rappelons-le, paramagnétiques.

V-5. RELAXATION PAR DIFFUSION SPECTRALE DANS LES RAIES HÉTÉROGÈNES [18], [9], [116], [51], [117]. — Considérons une raie inhomogène. Nous avons vu (II-6) qu'elle était formée d'un certain nombre de paquets de spins. Mais un seul de ces paquets est situé exactement à la fréquence de résonance. Ce paquet « privilégié » reçoit donc davantage d'énergie venant du champ radiofréquence que les autres paquets de spins.

La relaxation s'effectue donc de la manière suivante : le paquet privilégié reçoit de l'énergie. Il la transmet par diffusion spectrale aux autres paquets, qui la transmettent à leur tour au réseau. La relaxation met donc en jeu trois systèmes respectivement constitué par :

- les spins du paquet privilégié,
- les spins des autres paquets,
- le réseau.

La transmission d'énergie entre le paquet privilégié et les autres paquets s'effectue en un temps τ dit de diffusion spectrale. La transmission d'énergie entre ces autres paquets et le réseau ayant lieu en un temps τ' .

La relaxation spin-réseau se produit donc en un temps :

$$T_1 = \tau + \tau'. \quad (49)$$

Si l'on a $\tau \ll \tau'$ on retrouve la relaxation habituelle à deux systèmes. C'est le cas le plus fréquent avec les échantillons utilisés en résonance magnétique.

La transmission d'énergie aux paquets non privilégiés s'effectuant par flip-flop multiples, τ s'identifie au temps de cross-relaxation $T_{21} \approx T_2^4/T_2^{*3}$. C'est le cas par exemple du sel de Tutton de cuivre [9].

Il existe cependant des cas pour lesquels on peut avoir : $\tau \gg \tau'$ ou même $\tau \gg \tau'$ comme c'est le cas pour la résonance des donneurs dans le silicium [18]. Le modèle de relaxation à trois systèmes prend alors tout son intérêt.

MÉTHODES DE MESURE DE T_1

I. Introduction. — I-1. ORDRES DE GRANDEURS DES T_1 A MESURER. — Il convient tout d'abord de classer les T_1 des spins électroniques en deux groupes :

a) Les T_1 supérieurs à 10^{-8} s pour lesquels

l'interaction spin-phonon n'introduit pas d'élargissement appréciable de la raie de résonance.

b) Les T_1 inférieurs à 10^{-8} s pour lesquels l'interaction spin-phonon élargit la raie au point de la rendre inobservable pour T_1 inférieur à 10^{-16} s.

De semblables T_1 n'ont d'ailleurs jamais été mesurés, faute de méthode appropriée. Cependant, ils s'avèrent assez nombreux. En effet, à la température ambiante, et même à celle de l'azote liquide, on sait [68] que beaucoup de raies de résonance sont inobservables en raison de l'élargissement spin-réseau considérable qu'elles présentent. On peut citer comme exemple plusieurs sels du groupe du fer : Sels de Co^{++} , de Fe^{++} et la majeure partie des sels de terres rares. On peut cependant se faire une idée des limites extrêmes de la gamme des temps de relaxation électroniques de la manière suivante :

On sait qu'à 20 °K, SO_4Fe présente une raie qui disparaît dès que la température s'élève d'une dizaine de degrés K.

Si l'on admet donc, ce qui semble raisonnable d'après ces données, que T_1 (20 °K) = 10^{-8} s, si l'on admet d'autre part la loi en T^{-7} de Van Vleck (il s'agit d'un sel non de Kramers), on doit avoir :

$$T_1(300 \text{ °K}) = T_1(20 \text{ °K}) \times (20/300)^7 \approx 10^{-17} \text{ s.}$$

En fait, il est vraisemblable que la température de Debye de ce corps n'est pas très grande devant 300 °K et que, en conséquence, la loi de décroissance de T_1 quand la température augmente est moins rapide que T^{-7} . On peut donc donner comme limite raisonnable aux T_1 électroniques (compte tenu du fait que SO_4Fe , dont le niveau fondamental orbital est un triplet, présente certainement un des T_1 les plus courts) : $T_1 > 10^{-15}$ s.

A l'autre bout de la gamme, c'est évidemment aux très basses températures, qu'on rencontre les T_1 les plus longs, la valeur maximale semblant se situer au voisinage de la seconde.

Exemple : Rubis à 1,4 °K (transition 1 — 4), $T_1 = 0,296$ s [45].

Dans la majeure partie des expériences de R. P. E. qui correspondent évidemment à des raies observables, les T_1 sont compris entre 10^{-2} et 10^{-8} s, c'est-à-dire beaucoup plus courts que les T_1 nucléaires.

On remarquera enfin que, parmi les sels des éléments de transition, la nature du niveau fondamental orbital influe considérablement sur la longueur du temps de relaxation. Aux triplets correspondent les T_1 les plus courts. Au contraire aux états S, correspondent les T_1 les plus longs [32].

I-2. ORIGINE DES MÉTHODES DE MESURE. —

Les premières mesures de T_1 furent réalisées par Gorter et ses élèves, à l'aide de méthodes non résonnantes [5], [60], [61], [62]. Après la découverte du phénomène de résonance magnétique, les mesures de T_1 furent développées presque exclusivement en R. M. N. Il s'agissait là de T_1 toujours supérieurs à 10^{-4} s. Les méthodes de mesure furent conçues pour ces valeurs. Les principales méthodes étaient les suivantes :

- la méthode directe d'observation de la recroissance de l'aimantation [3] ;
- la méthode de saturation [3], [36] ;
- la méthode des échos de spins [63], [3], [36] ;
- la méthode de Hubbard et Rowland [65].

Quelques années plus tard, on chercha à effectuer des mesures de T_1 en R. P. E. [52]. On se contenta d'abord d'appliquer à la R. P. E. les méthodes imaginées et mises au point pour la R. M. N. Malheureusement les T_1 rencontrés en R. P. E. s'avéraient beaucoup plus courts et la transposition pure et simple des méthodes de la R. M. N. ne permit d'atteindre que les T_1 les plus longs. Deux méthodes furent surtout utilisées :

- la méthode de saturation ;
- la méthode dite « des impulsions », dérivée de la méthode d'observation directe de la recroissance de l'aimantation.

Ces deux méthodes ne purent s'appliquer qu'aux T_1 supérieurs à 10^{-6} s.

Récemment [24], [37], on a cherché à déterminer T_1 en mesurant l'élargissement de la raie provoqué par l'interaction spin-phonon. Enfin, Hervé et nous mêmes, avons développé une méthode spécifique des T_1 compris entre 10^{-6} et 10^{-8} s. [66], [33].

Nous allons maintenant décrire et discuter ces différentes méthodes.

II. Principes et techniques de mesure. —

II-1. MÉTHODE DE SATURATION [39], [40], [41], [53], [98], [99], [116].

Principe : La méthode consiste à mesurer le facteur de saturation :

$$1/(1 + (1/4) \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2) \quad (50)$$

(γ : rapport gyromagnétique de l'électron ; H_1 : champ hyperfréquence), et ce, pour différentes valeurs de H_1 . De ces mesures, on peut déduire T_1 , si T_2 et H_1 sont connus par des expériences annexes.

Nous traiterons d'abord le cas où la raie de résonance présente un élargissement homogène. Le cas où cet élargissement est inhomogène sera analysé ensuite.

Cas d'un élargissement homogène. A l'aide d'un spectrographe approprié, on peut mesurer l'amplitude y d'un signal de résonance. On montre que y a pour expression :

$$y = \chi'' \cdot H_1 = A \cdot \frac{H_1}{1 + (H_1/H_{1/2})^2} \quad (51)$$

(où A est une constante et où $H_{1/2} = \frac{2}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$).

On donne à H_1 une série de valeurs comprises entre les deux limites H'_1 et H''_1 définies par $H'_1 \ll H_1 \ll H''_1$. Pour chaque valeur de H_1 , on

mesure y . La loi $y(H_1)$ étant ainsi connue, on peut tracer, point par point la courbe :

$$z(H_1^2) = \frac{H_1}{y} = \frac{1}{AH_{1/2}^2} \times H_1^2 + \frac{1}{A}. \quad (52)$$

Cette courbe est une droite, dont l'ordonnée à l'origine fournit $1/A$ et la pente à l'origine $1/AH_{1/2}^2$. On obtient ainsi la valeur de $H_{1/2}$ dont on tire, d'après la définition de ce paramètre :

$$T_1 = 4/\gamma^2 T_2 H_{1/2}^2.$$

Cas d'un élargissement hétérogène. On serait tenté de faire le raisonnement suivant : chaque

paquet de spins représentant une raie dont l'élargissement est homogène fournira un signal y correspondant à l'équation (51) du paragraphe précédent. En réintroduisant la fonction $g(\omega - \omega_0)$ d'un paquet il vient :

$$y = \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 \pi \frac{H_1 \cdot g(\omega_0 - \omega)}{1 + \frac{1}{4} \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega_0 - \omega)} \quad (53)$$

$$\left(\text{où } \frac{1}{2} \omega_0 \chi_0 \pi = A \right).$$

L'ensemble des paquets fournira le signal global Y obtenu par l'intégration suivante :

$$Y = \int_{\omega=\omega_0}^{\omega=\infty} \frac{1/2 \cdot \chi_0 \omega_0 \pi g(\omega_0 - \omega) H_1}{1 + \frac{1}{4} \pi \gamma^2 H_1^2 T_1 g(\omega_0 - \omega)} h(\omega_0 - \omega) \cdot d\omega \quad (54)$$

où $h(\omega_0 - \omega)$ représente le pourcentage de spins qui résonnent à la fréquence ω_0 . En admettant qu'il existe un grand nombre de paquets de spins, dont chacun représente une largeur $1/T_2$ faible devant la largeur globale $1/T_2^*$, en admettant de plus une forme de Lorentz pour chaque paquet, il vient :

$$Y \text{ prop. } \frac{H_1}{\sqrt{1 + (H_1/H_{1/2})^2}}. \quad (55)$$

Du tracé de la courbe H_1/Y en fonction de H_1^2 on peut encore déduire, par extrapolation à l'origine, la valeur de $H_{1/2}$ et par conséquent celle de T_1 si H_1^2 et T_2 sont eux-mêmes connus.

Le raisonnement que nous venons de faire et qui est dû à Portis [39] appelle deux critiques :

Tout d'abord il convient de remarquer que, pour établir l'expression finale, nous avons été amenés à utiliser les équations de Bloch (dont la première expression de Y découle immédiatement) et ce à la fois en dehors de la résonance ($\omega \neq \omega_0$) et à la saturation. Or on sait que dans ces conditions les équations de Bloch ne sont en général plus valables [4], [53], [55], [54], [56], [57], [116], ce qui met en cause la validité du résultat obtenu.

D'autre part, nous avons admis que la totalité de la raie « hétérogène » était saturée pendant les mesures, ce qui revient à admettre que le temps de diffusion spectrale est très petit devant T_1 .

La seconde critique peut être levée assez facilement car Bloembergen et ses collaborateurs [9] ont montré que le temps de diffusion spectrale à travers une raie hétérogène devait être de l'ordre de $T_{21} = T_2^*/T_2^3$.

Cette seconde critique disparaît donc si l'on admet la condition :

$$T_1 \gg T_2^*/T_2^3.$$

souvent vérifiée en R. P. E.

La première critique demeure cependant.

Bloembergen et ses collaborateurs [9] ont proposé la solution suivante :

Si la condition ci-dessus est vérifiée, on peut appliquer aux raies « hétérogènes » le résultat obtenu pour les raies « homogènes » sans intégration — ce qui lève la première difficulté — en remplaçant dans l'équation (51) T_2 par T_2^* . Ceci revient à considérer que l'on est en présence de n résonances « en parallèle », où $n = T_2/T_2^*$ est le nombre de paquets de spins. Cette hypothèse a reçu une excellente confirmation dans des expériences réalisées par ses auteurs sur un échantillon de MgO contenant des traces de Cr^{3+} [9].

Bien que le traitement précédent par intégration semble incorrect, il a cependant donné de bons résultats, lorsqu'il a été appliqué aux centres F présents dans les halogénures alcalins [39]. Portis [116] et Redfield [53] ont expliqué cette anomalie en remarquant que l'interaction dipolaire entre centres F est très petite devant l'interaction spin-réseau.

Il n'en reste pas moins que dans le cas général le traitement de Bloembergen semble le seul à retenir.

Discussion. 1) *Avantages* : La méthode présente l'avantage de la simplicité. Elle requiert un appareillage relativement courant. Elle permet donc de déterminer T_1 d'une manière très pratique.

2) *Inconvénients* : La précision obtenue dans la détermination de T_1 dépend de la précision avec laquelle on mesure H_1^2 . Or des mesures, en valeur absolue, de H_1^2 sont très délicates. On doit en effet déterminer : la puissance hyperfréquence, le couplage et la surtension de la cavité de mesure. On peut donc commettre très facilement des erreurs importantes et la précision sur T_1 ne peut guère être meilleure que 10 %.

— La méthode s'applique surtout aux T_1 supérieurs à la microseconde. En effet, les équations (51)

et (52) montrent que si le produit $T_1 T_2$ est très faible, il sera nécessaire de faire varier H_1^2 dans des proportions énormes pour obtenir des variations appréciables de y et de z . Si ces variations sont très faibles, la détermination de T_1 sera très imprécise. Or, du point de vue expérimental, il est difficile de faire varier le champ hyperfréquence dans de larges proportions.

— La méthode ne permet pas de savoir si la recroissance de l'aimantation (retour à l'équilibre) est exponentielle ou non.

— Dans le cas d'une relaxation entre trois systèmes, elle ne permet pas de distinguer les différents temps de relaxation.

— Elle soumet l'échantillon à des champs H_1 assez importants qui réalisent un véritable chauffage haute fréquence. Il en résulte un risque de raccourcissement artificiel du T_1 à mesurer. L'échauffement risque, de plus, de faire varier l'hydratation de l'échantillon et même de le décomposer.

— Pour pallier aux difficultés inhérentes à la mesure de H_1^2 , Eschenfelder et Wiedener [39] ont imaginé une technique plus élaborée fondée sur les équations suivantes :

$$Q_M/Q_L = B.T/g(\nu) + ATT_1 P_i(1 - \Gamma)^2 \\ = (1 - \Gamma)/(\Gamma - \Gamma_0) \quad (56)$$

Q_M et Q_L représentent les valeurs du coefficient de surtension de la cavité, respectivement avec et sans absorption (par R. P. E.). Γ et Γ_0 représentent la valeur du coefficient de réflexion de la cavité, respectivement pour un champ Zeeman égal et très supérieur à celui requis pour l'observation de la résonance. P_i est la puissance incidente et A une constante facilement déduite de Γ_0 . On détermine expérimentalement la loi $\Gamma(P_i)$ de la façon suivante : Γ et Γ_0 sont mesurés à partir des valeurs de la puissance incidente et de la puissance réfléchie comparées sur un Té magique. P_i est mesurée à l'aide d'une thermistance et d'un pont bolométrique. Connaissant Γ_0 et la loi $\Gamma(P_i)$ on en déduit la loi Q_M/Q_L en fonction de P_i . On trace alors la courbe Q_M/Q_L en fonction de $(P_i.(1 - \Gamma)^2)$ qui, d'après (56), doit être une droite dont la pente fournit le produit $T.T_1$.

II-2. MÉTHODE DES IMPULSIONS [46], [35], [17], [44], [45], [6], [108], [109], [110].

a) *Principe* (fig. 4) : On observe un signal de R. P. E. à l'aide d'un klystron de très faible puissance qui n'introduit aucune saturation de la raie. On applique alors une impulsion de champ hyperfréquence délivrée, par exemple, par un magnétron pulsé. Cette impulsion doit posséder une amplitude telle qu'elle sature complètement la raie qui se réduit alors sur l'appareil d'observation à un trait horizontal. Une fois l'impulsion terminée, le klystron étant toujours en marche, le signal recroît peu à peu

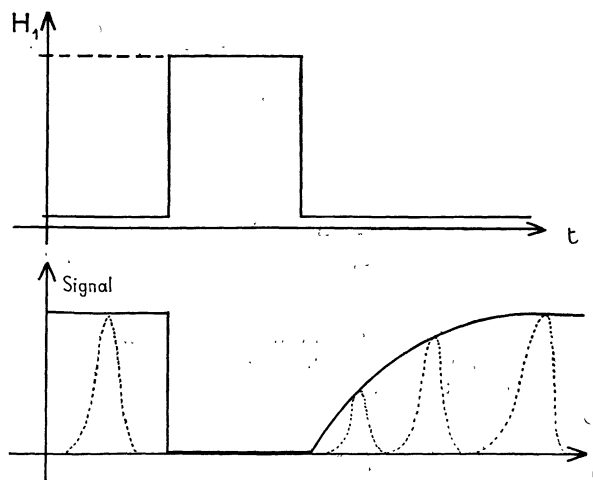


FIG. 4. — Méthode des impulsions : courbes représentant, en fonction du temps, le champ H_1 et le signal de résonance.

jusqu'à sa valeur initiale. L'observation de cette recroissance permet de déterminer le temps T_1 .

b) *Technique* : Premier exemple (fig. 5). L'appareil de Bowers et Mims [44] :

On prend des photographies des courbes de recroissance tracées à l'oscilloscope. La précision atteint 5 %.

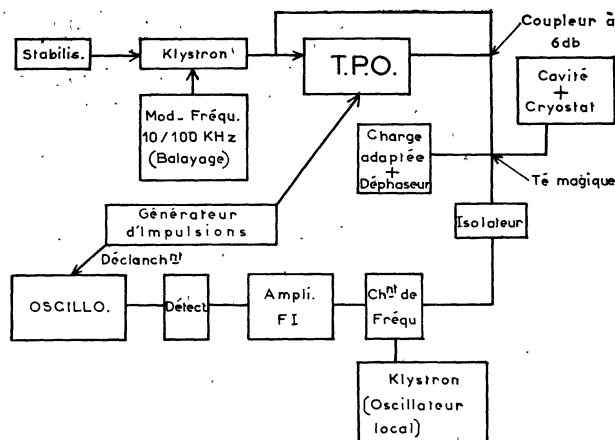


FIG. 5. — Méthode des impulsions : Schéma de principe de l'appareil de Bowers et Mims.

Deuxième exemple (fig. 6). L'appareil de Standley et Wright [45] :

Le klystron à faible puissance et le T. P. O. du montage précédent sont remplacés par un seul klystron de puissance suivi d'un interrupteur à diodes [67], commandé par un générateur d'impulsions. En l'absence d'impulsion, l'interrupteur à diodes transmet sans atténuation la puissance délivrée par le klystron. Quand on introduit une impul-

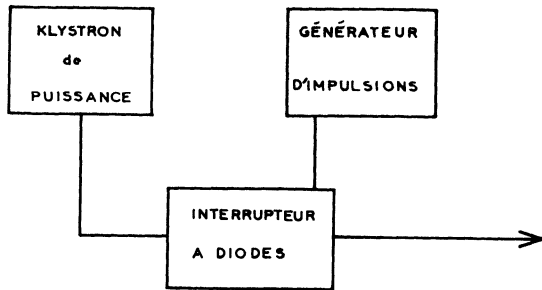


FIG. 6. — Méthode des impulsions : schéma de principe de l'appareil de Standley et Wright utilisant une seule source hyperfréquence.

sion convenable, l'interrupteur provoque une atténuation d'au moins 30 dB.

Cette technique présente un gros avantage :

Les fréquences, à forte puissance (saturation) et à faible puissance (recroissance du signal), sont évidemment les mêmes puisqu'elles sont délivrées par une seule et même source ; la variation de puissance ne provenant que d'un interrupteur à diodes ne provoque pas de variation de fréquence.

L'emploi de ce type d'appareil tend à se généraliser actuellement. Il a été utilisé en particulier par Jeffries et ses collaborateurs [6], [108], [109], [110].

Discussion. La méthode est applicable aux T_1 supérieurs à 10^{-6} s. Pour les temps T_1 inférieurs, on est limité par le temps de montée (ou de descente) de l'impulsion et le temps de réponse de l'appareil de réception. Ces deux temps doivent être faibles devant T_1 à mesurer mais il est techniquement difficile de les rendre très inférieurs à 10^{-6} s.

Avantages de la méthode. Ils sont multiples.

— La méthode est directe. Elle correspond à la définition même de T_1 .

— On observe la recroissance de l'aimantation et par conséquent on sait immédiatement si elle s'effectue exponentiellement ou non.

— On peut distinguer le cas échéant les T_1 de différentes natures.

— L'échantillon ne s'échauffe pas puisque le temps pendant lequel il reçoit la forte puissance est bref.

— La méthode est précise.

— Elle ne présuppose pas la connaissance de T_2 .

Inconvénients. On est pratiquement limité à des T_1 supérieurs à 10^{-6} s. L'appareillage est complexe et sa réalisation délicate.

A elles seules les deux méthodes de saturation et des impulsions couvrent la grande majorité des expériences de relaxation. Elles ont permis en particulier une étude approfondie de la relaxation des rubis, corps extrêmement précieux pour les masers et lasers. Pour l'importante question de la relaxation de ces rubis, on pourra consulter les références suivantes : [77], [86], [92], [80], [81], [82], [83], [105], [84], [96].

II-3. MÉTHODE NON RÉSONNANTE [5], [10], [61], [62], [107].

a) *Principe* : On soumet l'échantillon à un champ magnétique constant (champ Zeeman) et à un champ radiofréquence dont la particularité est d'être parallèle au champ Zeeman.

Dans ces conditions, on peut déterminer le temps de relaxation spin réseau T_1 à l'aide de mesures de susceptibilités comme le montre la formule suivante :

$$\chi' = \frac{\chi_0 F}{1 + \rho^2 v^2} + \chi_0(1 - F) \quad (57)$$

dans laquelle $\rho = 2\pi T_1$.

v est la fréquence du champ radiofréquence.

χ_0 la susceptibilité statique.

χ' la partie réelle de la susceptibilité complexe ($\chi = \chi' - j\chi''$) le paramètre F s'obtient à partir de l'équation : $F = H_0^2 / (H_0^2 + b/c)$.

H_0 est le champ Zeeman ; c , est la constante de Curie et $b = C_M \cdot T^2$ (T : température absolue de l'échantillon ; C_M : chaleur spécifique à aimantation constante).

b) *Technique* : Elle est si différente des méthodes résonnantes que nous renverrons aux articles originaux [5], [60], [61], [62], [107].

c) *Discussion* : La précision dépend du rapport b/C . Elle peut donc varier beaucoup d'un sel à l'autre. La méthode devient difficile pour les T_1 inférieurs à 10^{-6} s. Mais l'inconvénient le plus important de cette méthode est le suivant :

Étant donné qu'il s'agit d'une méthode non résonnante, la mesure de T_1 s'effectue en soumettant l'échantillon à des conditions expérimentales particulières. Aussi est-il difficile de chercher des recoupements avec les résultats des autres méthodes qui placent l'échantillon dans les conditions requises pour l'observation de la résonance magnétique.

II-4. LA MÉTHODE D'HERVÉ ET PESCIA [33], [38].

— Cette méthode a été imaginée et mise au point pour la gamme des T_1 compris entre 10^{-6} et 10^{-8} s, gamme pour laquelle les méthodes précédentes tombent en défaut.

a) *Principe* : On obtient la R. P. E. de l'échantillon à l'aide d'un champ hyperfréquence assez intense pour pouvoir saturer partiellement la résonance. Ce champ hyperfréquence est de plus modulé en amplitude à une fréquence F que l'on peut faire varier. Dans une bobine captrice placée au voisinage de l'échantillon et coaxiale au champ Zeeman, on détecte une f. e. m. proportionnelle à dM_z/dt (où M_z est la composante selon le champ Zeeman de l'aimantation macroscopique). Après amplification convenable de cette f. e. m., on peut observer un signal de résonance sur un oscilloscope, balayé en synchronisme avec le champ Zeeman. Pour une puissance hyperfréquence donnée, la connaissance de la varia-

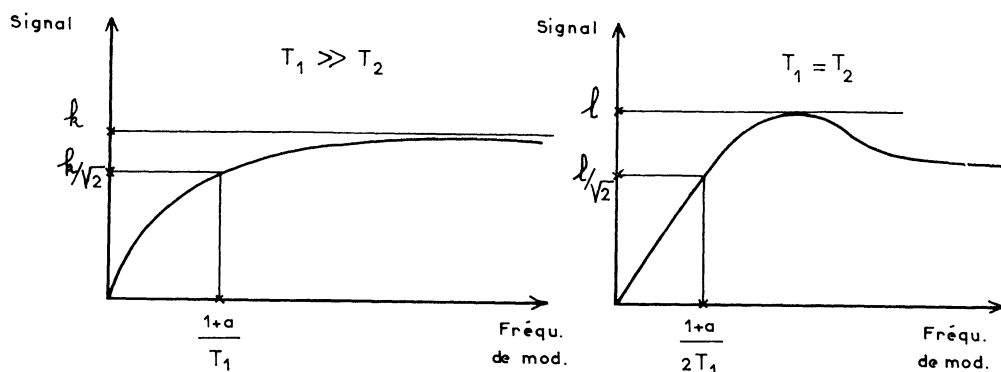


FIG. 7. — Méthode d'Hervé et Pescia : courbes traduisant les variations du signal de résonance (dM_z/dt) en fonction de la fréquence de modulation.

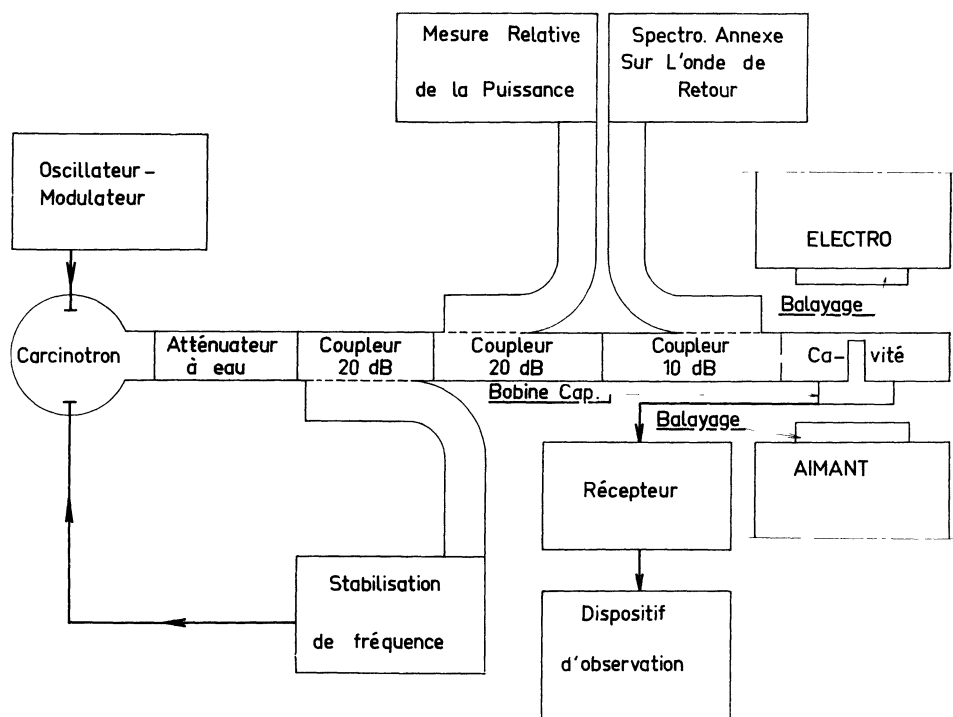


FIG. 8. — Méthode d'Hervé et Pescia : schéma de l'appareil permettant la mise en œuvre de la méthode.

tion de la grandeur de ce signal avec la fréquence de modulation F permet de déterminer le temps T_1 (fig. 7).

b) *Technique.* On a représenté sur la figure 8 le schéma du spectrographe permettant d'appliquer cette méthode.

c) *Discussion.*

Avantages : La méthode est parfaitement adaptée à la gamme 10^{-6} à 10^{-8} s. Elle peut même atteindre des T_1 un peu plus courts.

— La méthode, qui se ramène à des mesures de fréquences, est précise. Les T_1 peuvent être connus avec une précision supérieure à 4 %.

— La méthode ne présuppose pas la connais-

sance de T_2 . Elle s'applique aussi bien aux raies homogènes qu'aux raies hétérogènes [4], [41], [33],

— Elle permet de distinguer des T_1 d'origines différentes (dans le cas où la relaxation s'effectue grâce à un système thermodynamique intermédiaire).

Inconvénients : On peut reprocher à cette méthode son appareillage assez complexe [47]. Il est en effet assez difficile d'obtenir un champ hyperfréquence assez intense, stable et modulé à des fréquences qui peuvent atteindre 30 MHz. Nous travaillons actuellement à réaliser un tel champ avec des méthodes plus simples.

On peut d'autre part reprocher à cette méthode, du fait même qu'elle a été conçue pour les T_1 très

courts, d'être moins adaptée à la mesure des T_1 relativement longs pour lesquels la méthode des impulsions par exemple semble plus adéquate.

II-5. AUTRES MÉTHODES. — a) *La méthode de Bloembergen et Wang* [34], [85] (fig. 9).

Principe : On utilise des impulsions de champ hyperfréquence assez intenses pour saturer complètement la raie. On détecte M_z dans une bobine caprice. Deux cas peuvent se présenter, selon les valeurs respectives de T_1 et de τ (temps de réponse de l'appareillage) :

— $T_1 > \tau$, on observe la décroissance de M_z . On est ramené à peu de chose près, à la méthode habituelle des impulsions.

— $T_1 < \tau$, on a affaire à une méthode de saturation progressive où le champ hyperfréquence est pulsé, ce qui permet d'obtenir des valeurs considérables pour le champ dans la cavité (50 gauss par exemple).

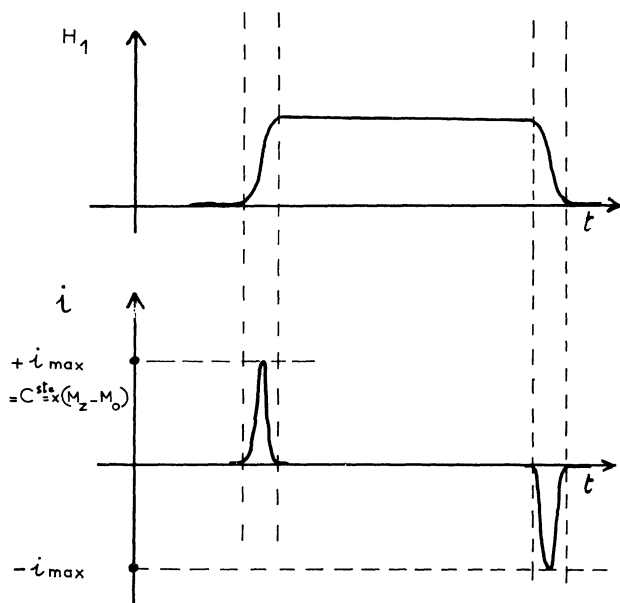


FIG. 9. — Méthode de Bloembergen et Wang : courbes traduisant les variations du champ R. F. et du signal de résonance en fonction du temps.

Technique : Le courant i dans la bobine caprice obéit à l'équation :

$$L \cdot di/dt + Ri = A \cdot dM_z/dt$$

où L et R sont la self et la résistance du circuit d'entrée de l'appareil de réception, la bobine caprice étant comprise dans ce circuit.

Le courant i passe par des extrema proportionnels à : $M_0 - M_z$ (fig. 9).

La mesure de la hauteur du pic de courant i fournit une quantité proportionnelle à : $M_z - M_0$.

Par un étalonnage convenable, on obtient $M_z - M_0$ puis M_z .

H_1 est mesuré au pont bolométrique.

Discussion : La méthode présente pour $T_1 < \tau$ les principaux inconvénients de la méthode de saturation. Techniquement, elle permet cependant d'obtenir facilement un champ H_1 très intense d'où une meilleure précision. De plus, l'échantillon n'a pas le temps de s'échauffer et la méthode permet de mesurer des T_1 plus courts que les méthodes classiques. On doit atteindre au moins 5×10^{-8} s.

b) *Méthode des largeurs de raie* [24], [37].

Principe : On sait que l'élargissement de la raie de résonance peut être dû à des causes multiples dont les principales sont :

- l'interaction spin-spin,
- l'interaction d'échange,
- l'interaction hyperfine,
- l'interaction spin-réseau.

On va chercher à mesurer l'élargissement provoqué par l'interaction spin-réseau.

Supposons, pour simplifier, que l'élargissement de la raie soit homogène. On peut écrire, en désignant par ΔH l'élargissement total de la raie :

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{spin-réseau}} \quad (58)$$

où ΔH_0 désigne l'élargissement provoqué par toutes les causes autres que l'interaction spin-réseau.

Si l'on admet, d'autre part, que $\Delta H_{\text{spin-réseau}}$ est proportionnel à $1/T_1$ on voit que l'on peut déduire T_1 d'une mesure de largeur de raie, à condition de connaître par ailleurs ΔH_0 .

La méthode permet des mesures dans la gamme des T_1 compris entre 5×10^{-8} et 10^{-10} s. Elle ne permet malheureusement qu'une précision médiocre de l'ordre de 20 %.

Conclusion. — Nous voici parvenus au terme d'un exposé de synthèse où nous espérons cependant avoir introduit quelques idées originales. Cette mise au point s'adressait aux physiciens connaissant déjà la résonance magnétique, mais non spécialistes de la relaxation. La théorie a donc été exposée volontairement de façon élémentaire. La description des méthodes expérimentales en constituait l'indispensable complément. Nous serions heureux d'avoir piqué la curiosité du lecteur au point de l'amener à lire quelques unes des publications plus spécialisées dont la liste figure en bibliographie. Nous sommes persuadés en effet, que bien qu'elle ait vu le jour il y a quelque trente ans avec le beau travail de Waller [30], la relaxation spin-réseau demeure à l'heure actuelle une question d'actualité. La découverte des masers, puis des lasers, a tout particulièrement remis en lumière l'intérêt de ce domaine de recherche. Il n'est que de consulter notre bibliographie pour noter le nombre important de publications sur ce sujet, parues ces toutes dernières années. Le « goulot des phonons (phonon bottleneck) », la relaxation des rubis et des terres-rares, la mise en évi-

dence de nouveaux processus sont autant de questions qui font en ce moment l'objet des recherches actives de chercheurs nombreux et dont plusieurs sont des maîtres éminents de la physique.

Et pourtant, heureuse perspective pour la recherche, il reste beaucoup à faire sur la relaxation. La complexité des problèmes théoriques est immense et beaucoup demeurent actuellement obscurs. De

son côté, la mesure des temps de relaxation, toujours délicate, s'avère fréquemment irréalisable. La porte est donc ouverte tant aux théories qu'aux techniques nouvelles. Certes la tâche n'est pas aisée, mais elle présente certainement de belles perspectives d'avenir.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CASIMIR et DU PRE, *Physica*, 1938, **5**, 507.
- [2] KRONIG, *Physica*, 1939, **6**, 33.
- [3] ANDREW, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge at the University Press, p. 11 et 107, 1958.
- [4] HEBEL (Jr.), *Solid State Physics*, 1963, **15**, 409.
- [5] GORTER, Paramagnetic Relaxation, Elsevier, Londres, 1947.
- [6] SCOTT et JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 132.
- [7] GIORDMAINE, ALSOP, NASH et TOWNES, *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 302.
- [8] GOLDSBOROUGH, MANDEL et PAKE, *Phys. Rev. Lett.*, 1960, **4**, 13.
- [9] BLOEMBERGEN, SHAPIRO, PERSHAN et ARTMANN, *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 445.
- [10] AL'TSHULER et KOZYREV, Electron Paramagnetic Resonance, Academic Press, New York, 1964, p. 193.
- [11] FAUGHNAN et STRANDBERG, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **19**, 155.
- [12] STRANDBERG, *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 65.
- [13] KLEMENS, *Solid State Phys.*, 1958, **7**, 1.
- [14] VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426.
- [15] VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 724.
- [16] AYANT, Thèse, Paris 1954.
- [17] DAVIS, STRANDBERG et KYHL, *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1268.
- [18] MIMS, NASSAU et MAC GEE, *Phys. Rev.*, 1961, **123**, 2059.
- [19] FIERZ, *Physica*, 1938, **5**, 433.
- [20] ORBACH, *Proc. Roy. Soc.*, 1961, **A 264**, 458.
- [21] FINN, ORBACH et WOLF, *Proc. Phys. Soc.*, 1961, **77**, 261.
- [22] ORBACH, *Proc. Roy. Soc.*, 1961, **A 264**, 485.
- [23] AL'TSHULER, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, Lett. to the editor, 1964, 1637.
- [24] ZVEREV, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 1964, **17**, 1251.
- [25] BASKHIROV, Coll. Paramagnetic Resonance Kazan, 1960, 54.
- [26] LEUSHIN, *Sov. Phys. Solid State*, 1963, **5**, 440.
- [27] LEUSHIN, *Sov. Phys. Solid State*, 1963, **5**, 623.
- [28] HEITLER et TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **155**, 629.
- [29] KRONIG et BOUWKAMP, *Physica*, 1938, **5**, 521.
- [30] WALLER, *Z. Physik*, 1932, **79**, 370.
- [31] MATTUCK et STRANDBERG, *Phys. Rev.*, 1960, **119**, 1204.
- [32] ABRAGAM, Cours à l'I. N. S. T. N., C. E. A., Saclay, 1956, Tome IV.
- [33] PESCIA, Thèse *Ann. Physique*, 1965, **10**, 389.
- [34] BLOEMBERGEN et WANG, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 72.
- [35] MANENKOV et PROKHOROV, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 1961, **13**, 1129.
- [36] GRIVET, La Résonance Paramagnétique Nucléaire, C. N. R. S., Paris, 1955.
- [37] PRYCE, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **A 283**, 433.
- [38] HERVE et PESCIA, *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **256**, 5076.
- [39] ESCHENFELDER et WIENDNER, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 869.
- [40] PORTIS, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
- [41] THEOBALD, Thèse, *Ann. Physique*, 1962, 585.
- [42] BLOCH, *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 460.
- [43] BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND, *Phys. Rev.*, 1948, **79**, 679.
- [44] BOWERS et MIMS, *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 285.
- [45] STANDLEY et WRIGHT, *Proc. Phys. Soc.*, 1964, **83**, 361.
- [46] PACE, SAMPSON et THORP, *Proc. Phys. Soc.*, 1960, **76**, 697.
- [47] PESCIA, *Arc. Sci.*, 1960, 360.
- [48] STEVENS, *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **A 65**, 209.
- [49] CLEMENT et PESCIA, *Cr. Ac. Sci.*, 1965, **260**, 2143.
- [50] ABRAGAM, Principes du magnétisme Nucléaire, Presses Universitaires, Paris, 1960.
- [51] ANDERSON, *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 1002.
- [52] PURCELL et SCHLICHTER, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 466.
- [53] REDFIELD, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1787.
- [54] SCHLICHTER et HOLTON, *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 1701.
- [55] GOLDBURG, *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 831.
- [56] SOLOMON et EZRATY, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 78.
- [57] LURIE et SCHLICHTER, *Phys. Rev. Lett.*, 1963, **10**, 403.
- [58] TRAN VAN HIEP, *Cr. Acad. Sc.*, 1965, **260**, 3041.
- [59] WINTER, *J. Physique*, 1965, **26**, 41.
- [60] DE VRIJER et GORTER, *Physica*, 1952, **18**, 549.
- [61] VAN DEN BROEK, VAN DER MAREL et GORTER, *Physica*, 1959, **25**, 371.
- [62] GORTER, VAN DER MAREL, *Physica*, 1955, **21**, 103.
- [63] HAHN, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580.
- [64] GABILLARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 39.
- [65] HUBBARD et ROWLAND, *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 1275.
- [66] HERVE et PESCIA, *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **251**, 665.
- [67] FELDMAN et MAC AVOY, *Rev. Sc. Instr.*, 1961, **32**, 74.
- [68] INGRAM, Spectroscopy at radio and microwave frequencies, Butterworthes Scientific Publications, London 1955, p. 162 et 175.
- [69] ZVEREV et PROKHOROV, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 1961, **12**, 41.
- [70] VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
- [71] BLEANEY, *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 441.
- [72] HERVE, Thèse, Masson 1958, Paris.
- [73] GENKIN, *Sov. Phys. Sol. State*, 1964, **6**, 295.
- [74] NASH, *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 1500.
- [75] NASH, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **7**, 59.
- [76] GIORDMAINE et NASH, *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 1510.
- [77] DONOHO, *Phys. Rev.*, 1965, **133**, A 1080.
- [78] GILL, *Proc. Phys. Soc.*, 1965, **85**, 119.

- [79] MIMS et MAC GEE, *Phys. Rev.*, 1960, **119**, 1233.
- [80] FAIN, *Sov. Phys. Uspeki*, 1963, **6**, 294.
- [81] ARMSTRONG et SZABO, *Can. J. Physics*, 1960, **38**, 1304.
- [82] NISIDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**, 1519.
- [83] FENG et BLOEMBERGEN, *Phys. Rev.*, 1963, **130**, 531.
- [84] GILL, *Nature*, 1961, **190**, 619.
- [85] DAMON, *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 239.
- [86] BOGLE et GARDNER, *Austr. J. Phys.*, 1961, **14**, 381.
- [87] BLOEMBERGEN et PERSHAW, *Advances in quantum electronics*, Singer, Columbia University Press, New York, 1961, 373.
- [88] VAN VLECK, même volume que [87], p. 388.
- [89] GILL et ELLIOTT, même volume que [87], p. 399.
- [90] HIRONO, *J. Phys. Soc. Jap.*, 1961, **16**, 766.
- [91] KIEL, *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 137.
- [92] GEUZIC, *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 129.
- [93] BLUME, ORBACH, KIEL et GESCHWIND, *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A 314.
- [94] MADAN, *Canad. J. Phys.*, 1964, **42**, 583.
- [95] TAYLOR et FARNELL, *Canad. J. Phys.*, 1964, **42**, 595.
- [96] GESCHWIND, DEVLIN, COHEN et CHINN, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 1087.
- [97] HAYWARD et DUGDALE, *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **12**, 88.
- [98] DIONNE, à paraître au *Canad. J. Phys.*
- [99] KIPLING, SMITH, VANIER et WOONTON, *Canad. J. Phys.*, 1961, **39**, 1859.
- [100] WOONTON, *Advances in Electronics and Electron Phys.*; Ac. Press. Inc. New York, 1961, **15**, 163.
- [101] PETERSON, *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A 1151.
- [102] PETERSON, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 1444.
- [103] RAUBENHEIMER, BOESMAN et STAPLETON, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 1449.
- [104] HUANG, *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A 241.
- [105] DIONNE, à paraître à *Phys. Rev.*,
- [106] BENZIE et COOK, *Proc. Phys. Soc.*, 1950, A **63**, 201.
- [107] VAN DER MAREL, VAN DEN BROEK et GORTER, *Physica*, 1957, **23**, 361.
- [108] RUBY, BENOIT et JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 51.
- [109] RUBY, BENOIT, SCOTT et JEFFRIES, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1961, **6**, 512.
- [110] LEIFSON et JEFFRIES, *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 1781.
- [111] ZIMAN, *Electrons and Phonons*, Oxford at the clarendon Press 1960, chap. 1 et 3.
- [112] ABRAGAM et PRYCE, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **205**, 135.
- [113] LOW, *Solid State Phys.*, 1960, Supp. 2.
- [114] INGRAM et TAPLEY, *Chem. Ind.*, 1955, 568.
- [115] UEBERSFELD et ERB, *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 340.
- [116] PORTIS, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 584.
- [117] WOLF, *Phys. Rev.*, 1966, **142**, A 555