



**HAL**  
open science

## Temps de relaxation nucléaire $T_{1D}$ et $T_{1\rho}$ en présence de mouvement de spins électroniques

F. Devreux, J.-P. Boucher, M. Nechtschein

► **To cite this version:**

F. Devreux, J.-P. Boucher, M. Nechtschein. Temps de relaxation nucléaire  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  en présence de mouvement de spins électroniques. *Journal de Physique*, 1974, 35 (3), pp.271-285. 10.1051/jphys:01974003503027100 . jpa-00208149

**HAL Id: jpa-00208149**

**<https://hal.science/jpa-00208149>**

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.

Classification  
 Physics Abstracts  
 8.664

## TEMPS DE RELAXATION NUCLÉAIRE $T_{1D}$ ET $T_{1\rho}$ EN PRÉSENCE DE MOUVEMENT DE SPINS ÉLECTRONIQUES

F. DEVREUX, J.-P. BOUCHER et M. NECHTSCHHEIN

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Département de Recherche Fondamentale,  
 Section de Résonance Magnétique  
 BP 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 13 août 1973, révisé le 24 octobre 1973)

**Résumé.** — Les expressions théoriques du temps de relaxation dipolaire  $T_{1D}$  et du temps de relaxation dans le référentiel tournant  $T_{1\rho}$  sont établies à l'aide d'un formalisme thermodynamique, dans le cas où la relaxation nucléaire provient de la modulation du champ hyperfin par le mouvement des spins électroniques. Il apparaît que  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  sont sensibles à des mouvements à très basse fréquence ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Une confrontation expérimentale est effectuée dans le cas de systèmes présentant des interactions d'échange linéaire.

**Abstract.** — The theoretical expressions of the dipolar relaxation time  $T_{1D}$  and of the relaxation time in the rotating frame  $T_{1\rho}$  are derived from a thermodynamical formalism for the case of nuclear relaxation controlled by electronic spin dynamics. It is showed that  $T_{1D}$  and  $T_{1\rho}$  are influenced by very low frequency motions ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Experimental results obtained in linear exchange paramagnets agree with theoretical calculations.

**Introduction.** — L'extension du concept de température de spin [1] et le développement des méthodes de RMN à impulsions [2] sont à l'origine d'un renouveau d'intérêt pour l'étude par relaxation nucléaire des mouvements dans les solides : au *classique* temps de relaxation Zeeman  $T_{1Z}$ , sont venus s'ajouter les temps de relaxation de l'énergie dipolaire  $T_{1D}$  et de l'énergie Zeeman dans le référentiel tournant  $T_{1\rho}$ . La mesure de ces temps de relaxation permet d'abaisser d'environ trois ordres de grandeur la limite des fréquences accessibles dans l'étude des mouvements moléculaires [3]. Par ailleurs la relaxation nucléaire devient également une méthode d'étude du *mouvement* des spins électroniques dans les solides. Sous le vocable *mouvement des spins électroniques* nous désignons de manière générale toutes les fluctuations des champs magnétiques microscopiques créés par les spins électroniques, quelle qu'en soit l'origine : déplacement d'électrons de conduction ou d'états excités paramagnétiques, modulation de l'orientation de spins électroniques fixes par suite d'interactions spin-spin (interactions d'échange et interactions dipolaires), création-annihilation d'excitons triplets... Tous ces processus apportent une contribution prépondérante à la relaxation des spins nucléaires. Précisons que nous ne discuterons dans cet article que le cas où la relaxation nucléaire est *directement* provoquée par les spins électroniques. En d'autres termes nous

supposons que le processus de la diffusion de spin nucléaire n'intervient pas dans le mécanisme de relaxation. Cette condition est réalisée lorsque les spins électroniques sont fortement concentrés. Elle peut l'être également lorsque les spins électroniques se déplacent rapidement dans le cristal.

Dans la plupart des cas considérés jusqu'à présent, le temps de corrélation du mouvement était très court devant la période de Larmor nucléaire. Par suite les mesures de  $T_{1\rho}$  et  $T_{1D}$  n'apportaient pas d'informations supplémentaires. Cependant des travaux récents ont montré qu'il pouvait exister des mouvements électroniques *lents*. Citons d'abord les études de dynamique de spin dans les systèmes de Heisenberg unidimensionnels, où le processus de diffusion de spin conduit à une divergence des densités spectrales en  $\omega^{-1/2}$  [4]. Cette divergence vers les basses fréquences est liée à la dimensionalité du système. Un comportement analogue a été observé pour le mouvement de déplacement des excitons le long de chaînes linéaires dans des sels de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) [5]. Dans ces sels également, un autre type de mouvement, encore plus *lent*, a été mis en évidence par des mesures de  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$ , alors qu'aucun effet n'était détecté sur  $T_{1Z}$  [6]. Il s'agit vraisemblablement du processus de création et d'annihilation des excitons.

Le présent travail s'inscrit dans cette perspective :

il a pour but de permettre une utilisation quantitative des mesures de  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  dans des études de dynamique de spins.

Les temps de relaxation nucléaire  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  sont les constantes de temps de retour à l'équilibre thermique de l'énergie dipolaire pour  $T_{1D}$  et de l'énergie Zeeman des spins quantifiés dans le champ radiofréquence pour  $T_{1\rho}$ . Il est donc indiqué pour traiter ce problème d'échange énergétique d'adopter un point de vue thermodynamique. Nous utiliserons le modèle du réseau de réservoirs qui a été développé pour interpréter l'ensemble des effets de polarisation dynamique dans les solides [7], et dont ce travail constitue un prolongement. Les concepts et le formalisme de ce modèle seront rappelés dans la première partie.

La dynamique des spins électroniques est décrite par les fonctions de corrélation :

$$F_{\lambda\lambda}^{\alpha}(t) = \langle s_{\lambda}^{\alpha}(t) s_{\lambda}^{\alpha*}(0) \rangle$$

où la variation temporelle de la composante  $\alpha$  du spin  $s_{\lambda}$  est due à la modulation par l'hamiltonien total du système. L'hamiltonien des spins électroniques se décompose en un terme Zeeman — proportionnel à la composante  $S^z$  du spin total — et un terme  $M$ , qui contient tous les autres degrés de liberté des spins électroniques. Nous désignerons ce terme par *hamiltonien du mouvement*. Nous conserverons au problème toute sa généralité en ne précisant pas la nature du mouvement. Les calculs exposés dans cet article sont cependant effectués dans une hypothèse un peu restrictive : il est supposé que  $M$  commute avec  $S^z$  :  $[M, S^z] = 0$ . Il est alors possible de définir un *réservoir de mouvement*, distinct du réservoir Zeeman électronique, et dont nous établirons le réseau des connections avec les autres réservoirs du système. En même temps que ce découplage thermodynamique on peut effectuer un découplage dynamique, qui permet de décrire la modulation des spins à l'aide du seul mouvement  $M$  :

$$s_{\lambda}^{\alpha}(t) = e^{iMt/\hbar} s_{\lambda}^{\alpha} e^{-iMt/\hbar}$$

Notons que la condition de commutation  $[M, S^z] = 0$  est effectivement remplie par la plupart des mouvements usuels : interactions d'échange de type Heisenberg ou Ising, mouvement de transfert, collisions, création-annihilation d'excitons... Par contre la partie non séculaire des interactions dipolaires entre spins électroniques ne vérifie pas cette condition. Lorsque  $[M, S^z] \neq 0$ , il faut considérer que la variation temporelle de  $s_{\lambda}^{\alpha}$  provient à la fois du mouvement et de l'hamiltonien Zeeman électronique. Les fonctions de corrélation qui en résultent ne sont plus spécifiques du mouvement  $M$  seul. Nous indiquerons dans la partie 5 comment ce cas, plus général mais *moins pur*, peut être traité.

Dans les parties 2 et 3 les expressions théoriques de  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  sont établies. Une forme condensée des expressions est donnée de manière à permettre une

comparaison avec le temps de relaxation Zeeman habituel : alors que la mesure de  $T_{1Z}$  fournit une information sur le spectre du mouvement  $M$  aux fréquences de Larmor nucléaire (usuellement de  $10^6$  à  $10^8$  s<sup>-1</sup> pour les protons) et électronique (de  $10^9$  à  $10^{11}$  s<sup>-1</sup>), les mesures de  $T_{1D}$  et  $T_{1Z}$  élargissent considérablement cette gamme vers les basses fréquences :

— le réservoir Zeeman dans le référentiel tournant échange des quanta à la fréquence de Larmor dans le champ radiofréquence ( $10^5$  s<sup>-1</sup> pour un champ tournant de 24 G pour des protons),

— le réservoir dipolaire nucléaire possède un spectre qui est un continuum, et par suite il n'échange pas de quanta monochromatiques avec le réservoir  $M$ . Cependant l'essentiel des transferts se fait autour de l'énergie dipolaire moyenne ; c'est-à-dire, typiquement, à des fréquences de l'ordre de  $10^4$  s<sup>-1</sup>.

Dans la dernière partie les expressions théoriques de  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  sont confrontées à des résultats expérimentaux. Les mesures concernent des échantillons où le mouvement des spins électroniques provient d'interactions d'échange unidimensionnelles.

### 1. Hamiltonien et réseau de réservoirs du problème.

Nous définissons les termes de l'hamiltonien qui constituent des réservoirs thermiques, puis ceux qui créent des couplages entre ces réservoirs. Nous rappelons les équations d'évolution sous l'action de ces couplages ; la forme générale de l'expression des temps de relaxation en résulte.

Dans un champ statique  $\mathbf{H}_0$  parallèle à  $Oz$ , l'hamiltonien complet des spins électroniques et nucléaires peut être représenté par le réseau de réservoirs de la figure 1. Il comprend les cinq termes principaux suivants :

a) L'hamiltonien Zeeman électronique :

$$Z_e = \hbar\omega_e S^z,$$

où  $S^z = \sum s_{\lambda}^z$  est la résultante de la composante selon  $\mathbf{H}_0$  des spins individuels  $s_{\lambda}$ , et  $\omega_e$  la pulsation de Larmor électronique dans le champ  $\mathbf{H}_0$ .

b) Le *mouvement* des spins électroniques  $M$  ; ce terme est supposé satisfaire aux conditions :

$$[M, S^z] = 0 ; \quad [M, s_{\lambda}] \neq 0.$$

C'est une généralisation des interactions spin-spin ; nous en avons donné quelques exemples dans l'introduction. Dans les cas où la condition  $[M, S^z] = 0$  n'est pas respectée, on doit inclure dans un même réservoir l'énergie Zeeman et le mouvement des spins électroniques (voir partie 5).

c) L'hamiltonien Zeeman nucléaire :

$$Z_N = \hbar\omega_N I^z ; \quad \text{où } I^z = \sum_{\mu} i_{\mu}^z ;$$

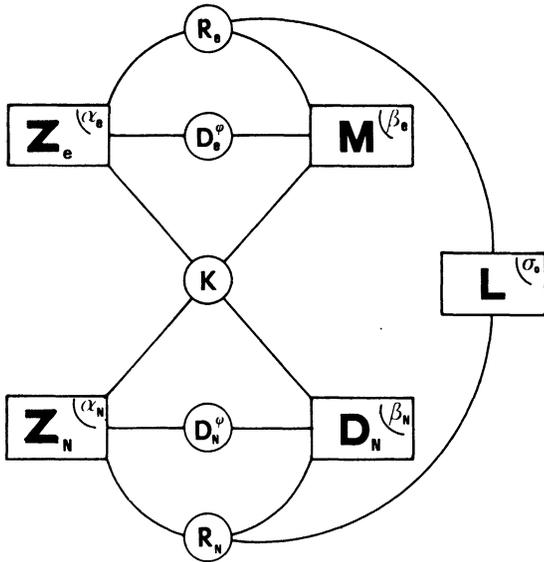


FIG. 1. — Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien des spins électroniques et nucléaires en interaction dans un champ magnétique extérieur.

$i_\mu$  est un spin nucléaire individuel et  $\omega_N$  est la pulsation de Larmor nucléaire dans le champ  $H_0$ .

d) La partie adiabatique des interactions dipolaires entre spins nucléaires :

$$D_N = \sum_{\mu\mu'} d^{\mu\mu'} (i_\mu^z i_{\mu'}^z - \frac{1}{4}(i_\mu^+ i_{\mu'}^- + i_\mu^- i_{\mu'}^+)). \quad (1)$$

La somme est à prendre sur  $\mu$  et  $\mu'$  différents. On a introduit :

$$d^{\mu\mu'} = \frac{\hbar^2 \gamma_N^2}{2 r_{\mu\mu'}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{\mu\mu'}) \quad (2)$$

où  $r_{\mu\mu'}$  est le vecteur qui joint les noyaux  $\mu$  et  $\mu'$  et  $\theta_{\mu\mu'}$  l'angle entre  $r_{\mu\mu'}$  et  $Oz$ .

e) L'hamiltonien du réseau L ; il ne contient pas d'opérateur de spins.

Ces cinq termes commutent entre eux. Chacun est supposé posséder un mécanisme interne qui tend à compenser tout écart à la répartition de Boltzman en un temps très court devant le temps caractéristique de l'évolution due aux interactions avec l'extérieur ; ces termes constituent des réservoirs thermiques auxquels on affecte un paramètre de température  $\alpha = 1/kT$  ; nous les noterons :

- $\alpha_e$  et  $\beta_e$  pour les réservoirs électroniques,
- $\alpha_N$  et  $\beta_N$  pour les réservoirs nucléaires et
- $\sigma_0$  pour le réseau.

L'interaction hyperfine est représentée par  $K$  ; ce terme contient des opérateurs de spins électroniques  $s_\lambda$  et nucléaires  $i_\mu$ . Il ne commute pas avec les termes de réservoirs  $Z_e$ ,  $Z_N$ ,  $D_N$  et  $M$  ; c'est un couplage qui permet des échanges énergétiques entre les réservoirs et aura pour effet de faire évoluer conjointement leurs températures.

L'interaction hyperfine peut être décomposée en une somme de couplages élémentaires qui entretiennent des relations de commutation caractéristiques avec les autres termes de l'hamiltonien :

$$K = K_0 + K_1 + K_2 + K_{3+} + K_{3-}$$

chaque  $K_i$  est un opérateur hermitique :  $K_i = k_i + k_i^*$

$$\begin{aligned} k_0 &= \sum_{\lambda\mu} k_0^{\lambda\mu} s_\lambda^z i_\mu^z \\ k_1 &= \sum_{\lambda\mu} k_1^{\lambda\mu} s_\lambda^z i_\mu^+ \\ k_2 &= \sum_{\lambda\mu} k_2^{\lambda\mu} s_\lambda^+ i_\mu^z \\ k_{3+} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3+}^{\lambda\mu} s_\lambda^+ i_\mu^+ \\ k_{3-} &= \sum_{\lambda\mu} k_{3-}^{\lambda\mu} s_\lambda^+ i_\mu^- \end{aligned} \quad (3)$$

Le couplage hyperfin est la somme d'interactions dipolaires et scalaires (interaction de contact). Du fait de leur caractère dipolaire, les  $k_i^{\lambda\mu}$  se transforment comme des tenseurs sphériques d'ordre deux. Seuls les termes  $K_0$  et  $K_{3-}$  contiennent en plus l'interaction scalaire (voir éq. (30)).

Les relations de commutation sont les suivantes :

$$\begin{aligned} [Z_e, k_i] &= \begin{cases} 0 & \text{pour } i = 0 \text{ et } 1 \\ \hbar\omega_e k_i & \text{pour } i = 2, 3+ \text{ et } 3- \end{cases} \\ [Z_N, k_i] &= \begin{cases} 0 & \text{pour } i = 0 \text{ et } 2 \\ \hbar\omega_N k_i & \text{pour } i = 1 \text{ et } 3+ \\ -\hbar\omega_N k_i & \text{pour } i = 3- \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

Aucun de ces couplages élémentaires ne commute avec les opérateurs  $M$  et  $D_N$ .

Du fait de leur grande capacité calorifique et de leur fort couplage avec le réseau, les réservoirs électroniques ne voient pas leur température modifiée par échange d'énergie avec les spins nucléaires ; ils restent en équilibre avec le réseau :  $\alpha_e = \beta_e = \sigma_0$ .

Le couplage direct des spins nucléaires avec le réseau  $R_N$  est faible devant  $K$  ; ceci traduit le fait que dans les problèmes considérés les spins nucléaires relaxent essentiellement vers les électrons. Enfin la partie non séculaire des interactions dipolaires nucléaires est inefficace, car elle couple deux réservoirs  $D_N$  et  $Z_N$  qui ne peuvent échanger d'énergie directement (résonance en champ élevé).

Il résulte de ces considérations que l'hamiltonien que nous utiliserons se réduit à :

$$\mathcal{H} = Z_e + M + Z_N + D_N + K = \mathcal{H}_0 + K. \quad (5)$$

La figure 2 montre comment les composantes  $K_0, K_1, K_2$  et  $K_3$  de l'interaction hyperfine connectent les quatre réservoirs thermiques qui correspondent à l'hamiltonien principal  $\mathcal{H}_0$ .

On distingue des couplages binaires connectant deux réservoirs (tel  $K_0$ ), des couplages ternaires entre

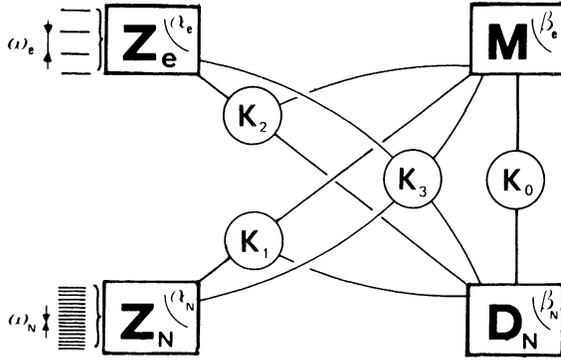


FIG. 2. — Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien (5) et aux relations de commutation (4).

trois réservoirs ( $K_1$  et  $K_2$ ) et des couplages quaternaires ne commutant avec aucun des quatre réservoirs ( $K_3$ ). Les couplages ternaires peuvent être décomposés en trois couplages pseudo-binaires connectant deux à deux les réservoirs; de même les couplages quaternaires donnent lieu à six couplages pseudo-binaires. Ils restent distincts des vrais couplages binaires car la règle de conservation de l'énergie des quanta échangés porte sur l'ensemble des trois (ou quatre) réservoirs (Fig. 3).

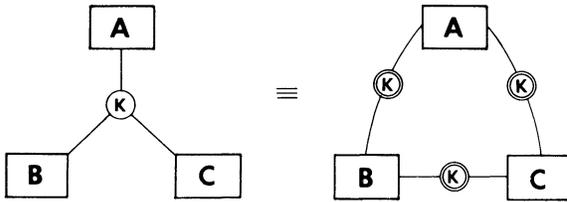


FIG. 3. — Equivalence d'un couplage ternaire et de trois couplages pseudo-binaires; la règle de conservation des quanta échangés reste :  $\omega_A + \omega_B + \omega_C = 0$ .

En traitant les couplages  $K_i$  entre réservoirs  $A_n$  en calcul des perturbations au premier ordre, on peut montrer [7] que dans l'hypothèse des hautes températures, les paramètres de température  $\alpha_n$  des réservoirs obéissent aux équations d'évolution :

$$\frac{d\alpha_n}{dt} = \sum_{m(\neq n)} W_{A_n A_m}^{K_i} (\alpha_m - \alpha_n)$$

avec

$$W_{A_n A_m}^{K_i} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (A_n)^2 \}} \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) [A_n, k_i] \times \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) [k_i^*, A_m] \right\}. \quad (6)$$

$W_{A_n A_m}^{K_i}$  est la probabilité de relaxation de  $A_n$  vers  $A_m$  par l'intermédiaire du couplage  $K_i$ . Nous verrons dans la suite du calcul comment cette probabilité de transition prend la forme plus physique du produit d'un

facteur géométrique dépendant de l'intensité du couplage  $K_i$  et d'une densité spectrale.

Si tous les réservoirs  $A_m$  ( $m \neq n$ ) sont à l'équilibre thermique ( $\alpha_m = \sigma_0$ ), le paramètre  $\alpha_n$  évoluera vers  $\sigma_0$  avec une constante de temps qui est le temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_n} = \sum_{m(\neq n)} W_{A_n A_m}^{K_i}. \quad (7)$$

Le calcul du temps de relaxation  $T_{1Z}$  du réservoir Zeeman nucléaire a été effectué à l'aide de ce formalisme [8];  $Z_N$  relaxe vers  $Z_e$  par l'intermédiaire de  $K_3$  et vers  $M$  par  $K_3$  et  $K_1$ . Les formules pour  $T_{1Z}$  sont rappelées dans la quatrième partie à titre de comparaison avec les formules correspondantes de  $T_{1\rho}$  et de  $T_{1D}$  que nous allons établir.

**2. Temps de relaxation dipolaire  $T_{1D}$ .** — Il s'agit de calculer les différents termes de l'éq. (7). Nous commençons par montrer que  $D_N$  ne relaxe pas vers  $Z_N$  et  $Z_e$ , c'est-à-dire que les constantes d'évolution  $W_{D_N Z_N}^{K_i}$  et  $W_{D_N Z_e}^{K_i}$  sont nulles. Ce résultat avait déjà été prévu [7]. Nous en donnons une nouvelle démonstration au cours de laquelle nous sommes conduits à définir des grandeurs qui reviendront souvent par la suite.

Calculons à titre d'exemple  $W_{D_N Z_N}^{K_1}$ . D'après l'expression générale (6) :

$$W_{D_N Z_N}^{K_1} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (D_N)^2 \}} \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) [D_N, k_1] \times \exp\left(\frac{-i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) [k_1^*, Z_N] \right\}.$$

On utilise les relations de commutation (4), les définitions de  $k_1$  et  $k_1^*$  données par l'expression (3), ainsi que celles de  $\mathcal{H}_0$  (5). En séparant les traces sur l'espace des spins électroniques et celui des spins nucléaires, il vient :

$$W_{D_N Z_N}^{K_1} = \frac{-\hbar\omega_N}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (D_N)^2 \}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_1^{\lambda\mu} (k_1^{\lambda'\mu'})^* \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Tr}_s \left\{ \exp\left(\frac{iMt}{\hbar}\right) s_\lambda^z \exp\left(\frac{-iMt}{\hbar}\right) s_{\lambda'}^z \right\} e^{i\omega_N t} \times \text{Tr}_I \left\{ \exp\left(\frac{iD_N t}{\hbar}\right) [D_N, i_\mu^+] \exp\left(\frac{-iD_N t}{\hbar}\right) i_{\mu'}^- \right\}. \quad (8)$$

Posons quelques définitions :

a) La fréquence dipolaire nucléaire  $\omega_D$

$$\hbar^2 \omega_D^2 = \frac{\text{Tr}_I \{ (D_N)^2 \}}{\text{Tr}_I \{ (I^z)^2 \}}.$$

En calculant le numérateur et le dénominateur, il vient :

$$\hbar^2 \omega_D^2 = \frac{i(i+1)}{N_1} \sum_{\mu, \mu'} (d^{\mu\mu'})^2 \quad (9)$$

où  $N_1$  est le nombre total de spins nucléaires et  $d^{\mu\mu'}$  est défini en (2).

b) Les fonctions de corrélation normées des spins électroniques modulés par le mouvement  $M$  :

$$f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(t) = \frac{\text{Tr}_s \left\{ \exp\left(\frac{iMt}{\hbar}\right) s_{\lambda}^{\alpha} \exp\left(\frac{-iMt}{\hbar}\right) s_{\lambda'}^{\alpha*} \right\}}{\text{Tr}_s \{ s_{\lambda}^{\alpha} s_{\lambda'}^{\alpha*} \}} \quad (10)$$

Dans l'approximation des hautes températures, la fonction de corrélation définie dans l'introduction se ramène à cette expression.

Dans l'éq. (8), c'est la fonction  $f_{\lambda\lambda'}^z(t)$  qui intervient ; nous aurons aussi l'occasion d'utiliser  $f_{\lambda\lambda'}^+(t)$ . Dans le cas d'un hamiltonien  $M$  isotrope, ces deux fonctions sont identiques.

Nous noterons  $f_{\lambda\lambda'}^z(\omega)$  et nous appellerons densité spectrale ou simplement spectre du mouvement  $M$ , les transformées de Fourier de ces fonctions de corrélation :

$$f_{\lambda\lambda'}^z(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} f_{\lambda\lambda'}^z(t) .$$

Il existe des densités spectrales d'autocorrélation ( $\lambda = \lambda'$ ) et de corrélation croisée ( $\lambda \neq \lambda'$ ).

c) Les fonctions de corrélation des spins nucléaires modulés par  $D_N$  et les densités spectrales correspondantes :

$$g_{\mu\mu'}^{\gamma}(\omega) \xleftrightarrow{\text{TF}} g_{\mu\mu'}^{\gamma}(t) = \frac{\text{Tr}_I \left\{ \exp\left(\frac{iD_N t}{\hbar}\right) i_{\mu}^{\gamma} \exp\left(\frac{-iD_N t}{\hbar}\right) i_{\mu'}^{\gamma*} \right\}}{\text{Tr}_I \{ i_{\mu}^{\gamma} i_{\mu'}^{\gamma*} \}} .$$

Dans l'éq. (8), il apparaît la dérivée de  $g_{\mu\mu'}^+(t)$  dont la transformée de Fourier est :

$$\text{TF} \frac{d}{dt} g_{\mu\mu'}^+(t) = -i\omega g_{\mu\mu'}^+(\omega) . \quad (11)$$

En appliquant le théorème de convolution :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt f(t) g(t) e^{i\omega t} = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' f(\omega - \omega') g(\omega') \quad (12)$$

à l'éq. (8), on obtient :

$$W_{D_N Z_N}^{K_1} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \frac{\omega_N}{\omega_D^2} \frac{1}{N_1} \sum_{\lambda\lambda'} \frac{k_1^{\lambda\mu} (k_1^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega f_{\lambda\lambda'}^z(\omega_N - \omega) g_{\mu\mu'}^+(\omega) . \quad (13)$$

La fréquence caractéristique de la densité spectrale nucléaire  $g(\omega)$  est

$$\omega_D = \frac{\omega_D}{2\pi} \simeq 10^4 \text{ s}^{-1} .$$

Les fréquences des mouvements électroniques, notamment l'échange sont usuellement beaucoup plus élevées. Il en résulte que le spectre de  $M$  varie peu sur une largeur  $\omega_D$  autour de la fréquence  $\omega_N$ . On peut donc sortir  $f_{\lambda\lambda'}^z(\omega_N)$  de l'intégrale. La densité spectrale  $g_{\mu\mu'}^+(\omega)$  étant paire dans l'hypothèse des hautes températures — largement vérifiée pour  $D_N(kT \gg \hbar\omega_D)$  — l'intégrale de l'expression (13) est nulle et  $W_{D_N Z_N}^{K_1} = 0$ .

Des calculs très semblables montreraient qu'il en va de même de la relaxation de  $D_N$  vers  $Z_N$  et  $Z_e$  par  $K_2$ ,  $K_{3+}$  et  $K_{3-}$ , pourvu que le spectre du mouvement électronique reste blanc sur une largeur  $\omega_D$  autour des fréquences  $\omega_e$  pour  $K_2$ ,  $\omega_e \pm \omega_N$  pour  $K_{3\pm}$ .

*Remarque.* — Le fait que  $D_N$  et  $Z_N$  n'échangent pas d'énergie permet de justifier la mesure de  $T_{1D}$  par la méthode de Jeener [2]. En effet dans cette méthode, l'aimantation Zeeman est transférée dans le réservoir dipolaire si bien que les conditions initiales à partir desquelles on observe la relaxation dipolaire sont telles que :  $\alpha_N \neq \sigma_0$ . Par suite  $\langle Z_N \rangle$  va évoluer également. Mais comme  $Z_N$  et  $D_N$  n'échangent pas d'énergie, cette évolution n'aura pas d'influence sur la mesure de  $T_{1D}$ .

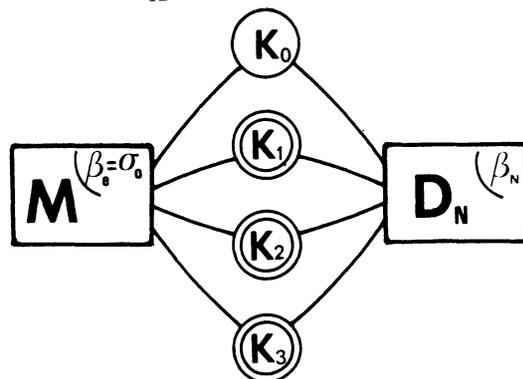


FIG. 4. — Couplages effectifs connectant  $D_N$ .

Le réservoir dipolaire nucléaire n'est donc couplé effectivement qu'à  $M$  (Fig. 4). Il ne nous reste à calculer que les constantes de couplage avec  $M$ ,  $W_{D_N M}^{K_i}$  ( $i=0, 1, 2, 3+, 3-$ ). Prenons l'exemple de  $K_{3+}$ . La formule générale (6) donne :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (D_N)^2 \}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp\left(\frac{i\mathcal{C}_0 t}{\hbar}\right) [D_N, k_{3+}] \exp\left(\frac{-i\mathcal{C}_0 t}{\hbar}\right) [k_{3+}^*, M] \right\}.$$

On développe cette expression comme précédemment :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (D_N)^2 \}} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^* \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega_e + \omega_N)t} \text{Tr}_s \left\{ \exp\left(\frac{iMt}{\hbar}\right) s_{\lambda'}^+ \exp\left(\frac{-iMt}{\hbar}\right) [s_{\lambda'}^-, M] \right\} \text{Tr}_I \left\{ \exp\left(\frac{iD_N t}{\hbar}\right) [D_N, i_{\mu'}^+] \exp\left(\frac{-iD_N t}{\hbar}\right) i_{\mu'}^- \right\}.$$

Il apparaît les dérivées des fonctions de corrélation électronique et nucléaire  $f_{\lambda\lambda'}^+(t)$  et  $g_{\mu\mu'}^+(t)$  dont les transformées de Fourier sont données par l'éq. (11). En appliquant le théorème (10), on obtient une convolution à la fréquence  $\omega_e + \omega_N$  :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{-8\pi}{3} s(s+1) \frac{1}{N_I} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2 \omega_D^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega (\omega_e + \omega_N - \omega) f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N - \omega) g_{\mu\mu'}^+(\omega).$$

L'intégrale se sépare en deux parties, l'une contenant  $\omega(\omega_e + \omega_N)$  et l'autre  $-\omega^2$ ; dans l'hypothèse où le spectre du mouvement électronique est blanc sur une largeur  $\omega_D$  autour de  $\omega_e + \omega_N$ , la première partie s'annule et la seconde donne :

$$W_{D_N M}^{K_{3+}} = \frac{8\pi}{3} s(s+1) \frac{1}{N_I} \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{M_{2\mu\mu'}^+}{\omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N). \quad (14)$$

$M_{2\mu\mu'}^+$  est le second moment de la densité spectrale nucléaire. Il est facile de le calculer à partir de la dérivée seconde à l'instant  $t = 0$  de la fonction de corrélation :

$$M_{2\mu\mu'}^y = - \frac{\text{Tr}_I \{ [D_N, i_{\mu}^y] [D_N, i_{\mu'}^{y*}] \}}{\hbar^2 \text{Tr}_I \{ i_{\mu}^y i_{\mu'}^{y*} \}}.$$

On doit distinguer le cas des fonctions d'autocorrélation ( $\mu = \mu'$ ) et des fonctions de corrélation croisée ( $\mu \neq \mu'$ ) :

$$M_{2\mu\mu}^+ = \frac{5}{3} i(i+1) \frac{(D^\mu)^2}{\hbar^2} \quad M_{2\mu\mu}^z = \frac{2}{3} i(i+1) \frac{(D^\mu)^2}{\hbar^2} \\ M_{2\mu\mu'}^+ = \frac{4}{3} i(i+1) \frac{(d^{\mu\mu'})^2}{\hbar^2} \quad M_{2\mu\mu'}^z = -\frac{2}{3} i(i+1) \frac{(d^{\mu\mu'})^2}{\hbar^2}$$

$d^{\mu\mu'}$  est défini par l'expression (2) ; on a introduit :

$$(D^\mu)^2 = \sum_{\mu' (\neq \mu)} (d^{\mu\mu'})^2$$

$D^\mu$  est l'interaction dipolaire du spin  $\mu$  avec tous les autres spins nucléaires.

Les calculs sont analogues pour  $K_0, K_1, K_2$  et  $K_{3-}$  ; ils aboutissent à des formules du type de l'expression (14). Les modifications portent sur l'indice ( $\alpha$ ) et la fréquence du spectre du mouvement des spins électroniques ainsi que sur l'indice ( $\gamma$ ) du second moment de la densité spectrale nucléaire (on a :  $\gamma = z$  pour  $K_0$  et  $K_2$ ). Le temps de relaxation dipolaire s'écrit donc

$$\frac{1}{T_{1D}} = \sum_i W_{D_N M}^{K_i} \quad (i = 0, 1, 2, 3+, 3-)$$

avec

$$W_{D_N M}^{K_0} = \frac{4\pi}{9} i(i+1) s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_0^{\lambda\mu} (k_0^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{(D^\mu)^2 - (d^{\mu\mu'})^2}{N_I \hbar^2 \omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^z(\omega_D)$$

$$\begin{aligned}
W_{D_{NM}}^{K_1} &= \frac{4\pi}{9} i(i+1) s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_1^{\lambda\mu}(k_1^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^\mu)^2 + 4(d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^z(\omega_N) \\
W_{D_{NM}}^{K_2} &= \frac{8\pi}{9} i(i+1) s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_2^{\lambda\mu}(k_2^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{(D^\mu)^2 - (d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e) \\
W_{D_{NM}}^{K_{3+}} &= \frac{8\pi}{9} i(i+1) s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_{3+}^{\lambda\mu}(k_{3+}^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^\mu)^2 + 4(d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N) \\
W_{D_{NM}}^{K_{3-}} &= \frac{8\pi}{9} i(i+1) s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{k_{3-}^{\lambda\mu}(k_{3-}^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \frac{5(D^\mu)^2 + 4(d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e - \omega_N).
\end{aligned} \tag{15}$$

Les termes

$$\sum_{\mu} \frac{(D^\mu)^2 - (d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2} \quad \text{et} \quad \sum_{\mu} \frac{5(D^\mu)^2 + 4(d^{\mu\mu'})^2}{N_1 \hbar^2 \omega_D^2}$$

sont, d'après l'éq. (9), des facteurs sans dimension et de l'ordre de l'unité. Les probabilités de relaxation apparaissent essentiellement comme le produit d'un coefficient de couplage ayant les dimensions d'une fréquence au carré  $|k_i|^2/\hbar^2$  par le spectre du mouvement des spins électroniques aux fréquences  $\omega_D$ ,  $\omega_N$  et  $\omega_e$ .

L'hypothèse d'un spectre de  $M$  blanc sur un intervalle  $\omega_D$  a été nécessaire pour obtenir les expressions (15). En fait cette condition n'est guère contraignante dans le cas des couplages  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ ; en effet, si le spectre du mouvement est suffisamment large pour avoir des composantes à  $\omega_N$  et  $\omega_e$  l'hypothèse sera certainement vérifiée.

Par contre pour  $K_0$  nous devons revenir à une étape intermédiaire du calcul :

$$\begin{aligned}
W_{D_{NM}}^{K_0} &= \frac{2\pi}{3} s(s+1) \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \mu\mu'}} \frac{1}{N_1} \frac{k_0^{\lambda\mu}(k_0^{\lambda'\mu'})^*}{\hbar^2} \times \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_D}\right)^2 f_{\lambda\lambda'}^z(\omega) g_{\mu\mu'}^z(-\omega). \tag{16}
\end{aligned}$$

On doit intégrer le produit du spectre  $M$  par une fonction d'origine nucléaire qui est nulle pour  $\omega = 0$  et rapidement décroissante pour  $\omega > \omega_D$ . Si  $f_{\lambda\lambda'}^z(\omega)$  reste à peu près constant sur cet intervalle, on obtient la première équation du système (15), où l'on a convenu de prendre le spectre de  $M$  à la fréquence  $\omega_D$ .

Pour les mouvements lents — tels que le spectre de  $M$  varie beaucoup entre les fréquences 0 et  $\omega_D$  — on s'attend à avoir :  $1/T_{1D} \simeq W_{D_{NM}}^{K_0}$ ; il n'y aura plus de composantes spectrales à  $\omega_N$  et  $\omega_e$ . On doit alors laisser le résultat final sous la forme (16), en remarquant toutefois que la mesure de  $T_{1D}$  donne toujours une information sur le spectre de  $M$  autour de la fréquence angulaire  $\omega_D$ .

**3. Temps de relaxation dans le référentiel tournant :**  $T_{1\rho}$ . — Avant de faire le calcul des constantes d'évo-

lution (6), il faut opérer un changement de repère de l'hamiltonien et établir le réseau des réservoirs dans le référentiel tournant.

Soumis à un champ  $H_1$  tournant à la fréquence de Larmor nucléaire  $\omega_N$ , le système de spins évolue sous l'influence de l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = Z_e + M + \hbar\omega_N I^z + \frac{\hbar\omega_1}{2} (I^+ e^{-i\omega_N t} + I^- e^{i\omega_N t}) + K$$

où  $\omega_1 = -\gamma_N H_1$ .

On a négligé l'énergie dipolaire devant l'interaction des spins nucléaires avec le champ radiofréquence ( $\omega_1 \gg \omega_D$ ). On passe dans le référentiel tournant en appliquant la transformation :

$$R = \exp(i\omega_N(I^z + S^z)t).$$

Dans ce repère, le système évolue sous l'influence de l'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}' = Z'_e + M + Z_\rho + K(t)$$

avec

$$Z'_e = \hbar(\omega_e - \omega_N) S^z \quad \text{et} \quad Z_\rho = \hbar\omega_1 I^x;$$

$Z_\rho$  est l'hamiltonien Zeeman dans le référentiel tournant dont nous allons étudier le temps de relaxation  $T_{1\rho}$ .

L'interaction hyperfine  $K$  dépend maintenant sinusoidalement du temps :

$$\begin{aligned}
k_0(t) &= k_0 \\
k_1(t) &= k_1 e^{i\omega_N t} \\
k_2(t) &= k_2 e^{i\omega_N t} \\
k_{3+}(t) &= k_{3+} e^{2i\omega_N t} \\
k_{3-}(t) &= k_{3-}
\end{aligned} \tag{17}$$

Le formalisme des réservoirs permet de faire dis-

paraître la dépendance en temps d'un couplage de la forme :

$$K_i(t) = k_i e^{i\omega t} + k_i^* e^{-i\omega t}.$$

On fait intervenir un réservoir de photons  $P$  à température infinie ( $\alpha_p = 0$ ) et on remplace  $k_i e^{i\omega t}$  par  $k'_i = k_i p$ ;  $p$  étant un opérateur qui agit dans l'espace des photons.

Le caractère monochromatique du spectre de  $P$  est exprimé par la relation de commutation :

$$[P, p] = \hbar\omega p. \quad (18)$$

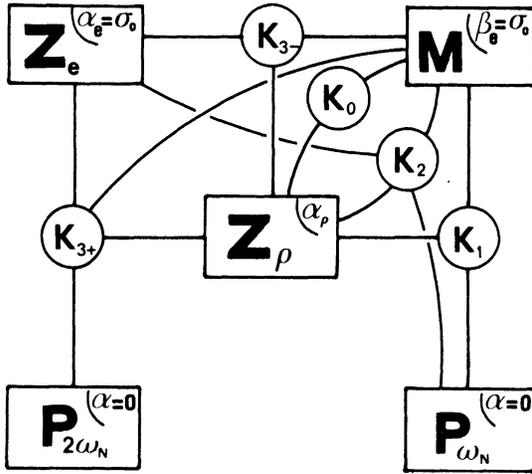


FIG. 5. — Le réseau de réservoirs associé à l'hamiltonien (19) et aux relations de commutation (4) et (18).

Dans ces conditions, le réseau des réservoirs du problème est celui de la figure 5 et l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}' = Z'_e + M + Z_\rho + P_1 + P_2 + K' \quad (19)$$

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_0 + P_1 + P_2 + K'$$

$K'$  est devenu un couplage indépendant du temps auquel on peut appliquer les formules générales rappelées dans la première partie. Notons que les traces qui interviennent dans le calcul des probabilités de transition seront à calculer sur les trois espaces : spins électroniques, spins nucléaires et photons.

On utilisera la norme des opérateurs de photons :

$$\text{Tr}_P \{ pp^* \} = \text{Tr}_P \{ 1 \}. \quad (20)$$

Le calcul des constantes d'évolution s'effectue alors sans difficulté. Prenons l'exemple de la relaxation due à  $K_{3+}$  : ce couplage connecte  $Z_\rho$  à  $Z'_e$ , à  $M$  et à un réservoir  $P_2$  contenant des photons  $2\omega_N$ . Nous aurons donc à calculer  $W_{Z_\rho M}^{K_{3+}}$ ,  $W_{Z_\rho Z'_e}^{K_{3+}}$  et  $W_{Z_\rho P_2}^{K_{3+}}$  qui résultent de ces trois couplages. Rappelons que le découpage en couplages pseudo-binaires qui s'avère utile dans le calcul doit être manié avec précaution. Afin de préserver la condition de conservation de l'énergie, on doit toujours considérer la somme de tous les couplages pseudo-binaires. La quantité physiquement significative est donc :

$$W_{Z_\rho}^{K_{3+}} = W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} + W_{Z_\rho Z'_e}^{K_{3+}} + W_{Z_\rho P_2}^{K_{3+}}.$$

D'après (6) :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (Z_\rho)^2 \}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Tr} \left\{ \exp \left( \frac{i(\mathcal{H}'_0 + P_2)t}{\hbar} \right) [Z_\rho, k'_{3+}] \exp \left( \frac{-i(\mathcal{H}'_0 + P_2)t}{\hbar} \right) [k'_{3+}, M] \right\}. \quad (21)$$

Soit en développant l'expression en produit de traces sur les trois espaces quantiques :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{-1}{\hbar^2 \text{Tr} \{ (Z_\rho)^2 \}} \sum_{\lambda\lambda'} k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^* \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega_e - \omega_N)t} \text{Tr}_s \left\{ \exp \left( \frac{iMt}{\hbar} \right) s_\lambda^+ \exp \left( \frac{-iMt}{\hbar} \right) [s_{\lambda'}^-, M] \right\} \times \\ \times \text{Tr}_I \left\{ \exp \left( \frac{iZ_\rho t}{\hbar} \right) [Z_\rho, i_\mu^+] \exp \left( \frac{-iZ_\rho t}{\hbar} \right) i_\mu^- \right\} \text{Tr}_P \left\{ \exp \left( \frac{iP_2 t}{\hbar} \right) p \exp \left( \frac{-iP_2 t}{\hbar} \right) p^* \right\}.$$

La commutation de  $Z'_e$  avec  $s_\lambda^+$  a fait apparaître  $c^{i(\omega_e - \omega_N)t}$ .

On obtient à l'aide de (18) et (20) :

$$\text{Tr}_P \left\{ \exp \left( \frac{iP_2 t}{\hbar} \right) p \exp \left( \frac{-iP_2 t}{\hbar} \right) p^* \right\} = e^{2i\omega_N t} \text{Tr}_P \{ 1 \} \\ \text{Tr}_I \left\{ \exp \left( \frac{iZ_\rho t}{\hbar} \right) [Z_\rho, i_\mu^+] \exp \left( \frac{-iZ_\rho t}{\hbar} \right) i_\mu^- \right\} = \delta_{\mu\mu'} \hbar\omega_1 i \sin(\omega_1 t) \text{Tr}_I \{ (i_\mu^z)^2 \}.$$

Il reste donc la transformée de Fourier à la fréquence  $\omega_e + \omega_N \pm \omega_1$  de la dérivée de la fonction  $f_{\lambda\lambda'}^+(t)$ ; en appliquant la formule (11), il vient :

$$W_{Z_\rho M}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\lambda\lambda'} \frac{k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu'})^*}{N_1 \hbar^2} \frac{1}{2} \left( \frac{\omega_e + \omega_N + \omega_1}{\omega_1} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N + \omega_1) - \frac{\omega_e + \omega_N - \omega_1}{\omega_1} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N - \omega_1) \right).$$

Un seul changement intervient pour le calcul de  $W_{Z_e P_2}^{K_{3+}}$  et de  $W_{Z_e P_2}^{K_{3+}}$  : le commutateur  $[k'_{3+}, M]$  dans (21) est remplacé par  $[k'_{3+}, Z_e]$  et  $[k'_{3+}, P_2]$  qui font apparaître des quanta  $\hbar(\omega_e - \omega_N)$  et  $2\hbar\omega_N$ ; par contre on obtient directement la fonction de corrélation électronique, au lieu de sa dérivée. Quand on somme les trois expressions il apparaît donc une simplification importante qui est liée à la conservation de l'énergie par le couplage global mais non par les couplages pseudo-binaires :

$$W_{Z_e}^{K_{3+}} = \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\mu} \frac{1}{N_1} \frac{k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2} f_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e + \omega_N).$$

On a négligé dans cette formule finale la variation de la densité spectrale électronique sur une largeur  $\omega_1$  autour de  $\omega_e + \omega_N$ .

Les calculs sont analogues pour  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_{3-}$ ; ils permettent d'obtenir  $T_{1\rho}$  en effectuant la somme :

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \sum_i W_{Z_e}^{K_i}, \quad i = 0, 1, 2, 3+, 3-$$

dans laquelle

$$W_{Z_e}^{K_i} = \varepsilon_i \frac{4\pi}{3} s(s+1) \sum_{\mu} \frac{1}{N_1} \frac{k_i^{\lambda\mu} (k_i^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2} f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\omega_i) \quad (22)$$

avec les conventions suivantes :

$i = 0$	$\omega_i = \omega_1$	$\alpha = Z$	$\varepsilon_i = \frac{1}{2}$
$i = 1$	$\omega_i = \omega_N$	$\alpha = Z$	$\varepsilon_i = \frac{1}{2}$
$i = 2$	$\omega_i = \omega_e$	$\alpha = +$	$\varepsilon_i = 1$
$i = 3\pm$	$\omega_i = \omega_e \pm \omega_N$	$\alpha = +$	$\varepsilon_i = 1$

Dans tous les cas, on a négligé la variation du spectre du mouvement électronique sur une largeur  $2\omega_1$  autour de  $\omega_e$  ou  $\omega_N$ .

**4. Expressions générales des temps de relaxation  $T_{1Z}$ ,  $T_{1\rho}$  et  $T_{1D}$ .** — Nous donnons à titre de comparaison avec les formules de  $T_{1D}$  (15) et  $T_{1\rho}$  (22) l'expression de  $T_{1Z}$ . Le réservoir Zeeman nucléaire  $Z_N$  est couplé à  $M$  par  $K_1$ ,  $K_{3+}$  et  $K_{3-}$  et à  $Z_e$  par  $K_{3+}$  et  $K_{3-}$  (Fig. 2). On a :

$$\frac{1}{T_{1Z}} = W_{Z_N M}^{K_1} + W_{Z_N}^{K_{3+}} + W_{Z_N}^{K_{3-}}$$

où

$$W_{Z_N}^{K_{3\pm}} = W_{Z_N Z_e}^{K_{3\pm}} + W_{Z_N M}^{K_{3\pm}}$$

et

$$W_{Z_N}^{K_j} = \varepsilon_j \frac{8\pi}{3} s(s+1) \sum_{\mu} \frac{1}{N_1} \frac{k_j^{\lambda\mu} (k_j^{\lambda'\mu})^*}{\hbar^2} f_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\omega_j) \quad (23)$$

avec

$j = 1$	$\omega_j = \omega_N$	$\alpha = z$	$\varepsilon_j = \frac{1}{2}$
$j = 3+$	$\omega_j = \omega_e \pm \omega_N$	$\alpha = +$	$\varepsilon_j = 1$

S'il y a un seul spin électronique par maille, tous les spins électroniques sont équivalents et dans les sommations de (22) et de (23) on peut fixer :  $\lambda = 0$ ;  $N_s$  étant le nombre total de spins électroniques ces sommations peuvent s'écrire :

$$\frac{4}{3} s(s+1) \frac{N_s}{N_1} \sum_{\lambda} \left( \sum_{\mu} \frac{k_j^{0\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{\hbar^2} \right) f_{0\lambda}^{\alpha}(\omega_j) = \sum_{\lambda} \Omega_j^{0\lambda} f_{0\lambda}^{\alpha}(\omega_j) \quad (24)$$

où on a défini :

$$\Omega_j^{0\lambda} = \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_1} \sum_{\mu} \frac{k_j^{0\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{\hbar^2} \quad (25)$$

$n_1$  est le nombre de spins nucléaires par spin électronique :  $n_1 = N_1/N_s$ .

La sommation sur  $\lambda$  dans (24) est une sorte de produit scalaire que l'on peut écrire symboliquement :  $\Omega_j f^{\alpha}(\omega_j)$ .

Avec ces notations et en négligeant  $\omega_N$  devant  $\omega_e$  dans les densités spectrales, les temps de relaxation  $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$  s'écrivent de manière condensée :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1Z}} &= 2\pi \left( \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 f^z(\omega_N) + (\Omega_{3+} + \Omega_{3-}) f^+(\omega_e) \right) \\ \frac{1}{T_{1\rho}} &= \pi \left( \frac{1}{2} \Omega_0 f^z(\omega_1) + \frac{1}{2} \Omega_1 f^z(\omega_N) + \right. \\ &\quad \left. + (\Omega_2 + \Omega_{3+} + \Omega_{3-}) f^+(\omega_e) \right). \end{aligned} \quad (26)$$

On peut de même écrire  $T_{1D}$  :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1D}} &= 6\pi \left( \frac{1}{2} \hat{\Omega}_0 f^z(\omega_D) + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 f^z(\omega_N) + \right. \\ &\quad \left. + (\hat{\Omega}_2 + \hat{\Omega}_{3+} + \hat{\Omega}_{3-}) f^+(\omega_e) \right). \end{aligned}$$

Les quantités  $\hat{\Omega}_j$  sont distinctes des  $\Omega_j$  définis par la relation (25) mais du même ordre de grandeur; les formules (15) permettent de les écrire :

— pour  $j = 0$  et  $2$  :

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_j^{0\lambda} &= \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_1} \sum_{\mu} \frac{k_j^{0\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{\hbar^2} \times \\ &\quad \frac{(D^{\mu})^2 - \sum_{\mu'} \left( \frac{k_j^{\lambda\mu'}}{k_j^{\lambda\mu}} \right)^* (d^{\mu\mu'})^2}{9\hbar^2 \omega_D^2 / i(i+1)} \quad (27) \end{aligned}$$

— pour  $j = 1$  et  $3\pm$  :

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_j^{0\lambda} &= \frac{4}{3} s(s+1) \frac{1}{n_1} \sum_{\mu} \frac{k_j^{0\mu} (k_j^{\lambda\mu})^*}{\hbar^2} \times \\ &\quad \frac{5(D^{\mu})^2 + 4 \sum_{\mu'} \left( \frac{k_j^{\lambda\mu'}}{k_j^{\lambda\mu}} \right)^* (d^{\mu\mu'})^2}{9\hbar^2 \omega_D^2 / i(i+1)}. \end{aligned}$$

Dans le cas simple où les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

*H1* : tous les protons voient le même environnement dipolaire :  $D^\mu$  indépendant de  $\mu$ ,

*H2* : les protons suffisamment proches pour être couplés dipolairement ( $d^{\mu\mu'} \neq 0$ ) ont la même interaction hyperfine :  $k^{\lambda\mu} = k^{\lambda\mu'} \forall \lambda$ .

Les quantités  $\hat{\Omega}_j$  (27) se ramènent en utilisant (9) à :

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_j &= 0 & \text{pour } j &= 0 \text{ et } 2 \\ \hat{\Omega}_j &= \Omega_j & \text{pour } j &= 1, 3+ \text{ et } 3- . \end{aligned}$$

Dans ce cas, les formules (26) montrent que l'on a :

$$T_{1Z} = 3 T_{1D} .$$

Il est clair que si ces hypothèses étaient rigoureusement réalisées la mesure de  $T_{1D}$  n'apporterait pas d'information supplémentaire par rapport à celle de  $T_{1Z}$ .

On perdrait notamment l'information à basse fréquence. Nous retiendrons surtout que les hypothèses *H1* et *H2*, qui ne sont pas déraisonnables, nous ont permis de définir des quantités  $\hat{\Omega}_j$  comparables aux expressions (25) de  $\Omega_j$  et de parvenir ainsi aux formules synthétiques (26).

### 5. Cas où le mouvement ne commute pas avec $Z_e$ . —

Dans les calculs effectués jusqu'à présent, nous avons supposé que  $[M, Z_e] = 0$ . Cette hypothèse nous a permis d'introduire un réservoir de mouvement ainsi qu'un spectre du mouvement. Les différents temps de relaxation nucléaire s'expriment à l'aide de fonctions de corrélation qui ne dépendent que de  $M$  :

$$f_{\lambda\lambda'}^\alpha(t) = \frac{\text{Tr}_s \left\{ \exp\left(\frac{iMt}{\hbar}\right) s_\lambda^\alpha \exp\left(\frac{-iMt}{\hbar}\right) s_{\lambda'}^{\alpha*} \right\}}{\text{Tr}_s \{ s_\lambda^\alpha s_{\lambda'}^{\alpha*} \}} .$$

L'ensemble des fonctions  $f_{\lambda\lambda'}^\alpha(t)$  définit le *spectre du mouvement*. Les expressions (26) montrent comment les temps de relaxation nucléaire  $T_{1D}$ ,  $T_{1\rho}$  et  $T_{1Z}$  apportent des informations sur ce spectre aux fréquences  $\omega_D$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_N$  et  $\omega_e$ .

Considérons maintenant le cas :  $[M, Z_e] \neq 0$ . Les fonctions de corrélation que nous devons considérer sont plus compliquées : elles traduisent la modulation totale des spins électroniques par  $M + Z_e$ . Nous les noterons :

$$\begin{aligned} F_{\lambda\lambda'}^\alpha(t) &= \\ &= \frac{\text{Tr}_s \left\{ \exp\left[\frac{i(M+Z_e)t}{\hbar}\right] s_\lambda^\alpha \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp\left[\frac{-i(M+Z_e)t}{\hbar}\right] s_{\lambda'}^{\alpha*} \right\}}{\text{Tr}_s \{ s_\lambda^\alpha s_{\lambda'}^{\alpha*} \}} . \quad (28) \end{aligned}$$

Ces fonctions de corrélation dépendent du champ magnétique (cf. effet 10/3). L'étude du mouvement  $M$

par relaxation nucléaire est moins directe : la relaxation nucléaire apporte maintenant des informations sur la *dynamique des spins perturbés par le champ magnétique*.

Par ailleurs, les réseaux de réservoirs considérés jusqu'à présent se simplifient : ils ne contiennent plus qu'un réservoir électronique, incluant l'hamiltonien Zeeman et le mouvement. Dans le calcul de la probabilité de relaxation  $1/T_{1Z}$  par exemple, on ne considère plus que des couplages binaires unissant  $Z_N$  à  $M + Z_e$ . Ceci conduit pour les différents temps de relaxation aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1Z}} &= 2\pi \left[ \frac{1}{2} \Omega_1 F^z(\omega_N) + (\Omega_{3+} + \Omega_{3-}) F^z(\omega_N) \right] \\ \frac{1}{T_{1\rho}} &= \pi \left[ \frac{1}{2} \Omega_0 F^z(\omega_1) + \frac{1}{2} \Omega_1 F^z(\omega_N) + \right. \\ &\quad \left. + \Omega_2 F^+(\omega_1) + (\Omega_{3+} + \Omega_{3-}) F^+(\omega_N) \right] \quad (29) \\ \frac{1}{T_{1D}} &= 6\pi \left[ \frac{1}{2} \hat{\Omega}_0 F^z(\omega_D) + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 F^z(\omega_N) + \right. \\ &\quad \left. + \hat{\Omega}_2 F^+(\omega_D) + (\Omega_{3+} + \Omega_{3-}) F^+(\omega_N) \right] \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la même notation vectorielle que dans les expressions (26).  $F^\alpha(\omega)$  est le vecteur densité spectrale dont les composantes sont les transformées de Fourier des nouvelles fonctions de corrélation  $F_{\lambda\lambda'}^\alpha(t)$  définies en (28). Les coefficients géométriques qui apparaissent dans les formules (29) ont les mêmes définitions que précédemment (25) et (27).

D'après les éq. (29), il semble que les composantes du mouvement à  $\omega_e$  n'interviennent pas dans la relaxation nucléaire. En réalité, les processus mettant en jeu le retournement d'un spin électronique sont maintenant considérés comme internes au réservoir  $M + Z_e$ . De ce fait, ils ne sont plus décomptés dans le bilan des échanges énergétiques entre ce réservoir et les réservoirs nucléaires. C'est pourquoi, il est préférable d'opérer le découplage dynamique entre  $Z_e$  et  $M$ , lorsque c'est possible, de manière à faire apparaître explicitement les composantes spectrales à haute fréquence ( $\omega_e$ ).

**6. Moyenne de poudre.** — Sous certaines hypothèses simplificatrices les temps de relaxation  $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$  mesurés sur des échantillons en poudre s'expriment en fonction de deux coefficients géométriques seulement ; le couplage scalaire moyen et le couplage dipolaire moyen. Avant d'en établir les expressions, précisons ce que nous entendons par *moyenne de poudre*. Dans un monocristal le temps de relaxation  $T_{1i}$  dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins. Par suite, dans un échantillon polycristallin le retour de l'aimantation nucléaire vers sa valeur d'équilibre ne suit pas une simple loi exponentielle. A l'instant  $t$  après une perturbation initiale l'aimantation de l'échantillon  $M(t)$  est donnée par :

$$M(t) = M(\infty) + [M(0) - M(\infty)] \frac{1}{\pi} \times \\ \times \int_0^\pi d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \exp \left[ \frac{-t}{T_{1i}(\theta, \varphi)} \right]$$

où  $M(\infty)$  et  $M(0)$  représentent respectivement l'aimantation à l'équilibre et à l'instant initial. Dans la mesure où on limite l'observation du signal de relaxation aux temps courts ( $t/T_{1i}(\theta, \varphi) \ll 1$ ), on peut assimiler son évolution au début d'une loi exponentielle :

$$M(t) \simeq M(\infty) + [M(0) - M(\infty)] \left( 1 - \frac{t}{\langle T_{1i} \rangle} \right)$$

où la quantité

$$\langle T_{1i} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \frac{1}{T_{1i}(\theta, \varphi)}$$

définit ce que nous entendons par *moyenne de poudre* du temps de relaxation  $T_{1i}$ .

Ce sont les quantités  $\Omega_j^{0\lambda}$  définies en (25) qui portent la dépendance angulaire; nous allons en faire la moyenne spatiale.

Sous réserve des deux hypothèses suivantes :

— les noyaux occupent des positions fixes dans la maille,

— l'électron peut être considéré comme localisé en un seul point, les coefficients du couplage hyperfin (3) s'écrivent :

$$\begin{aligned} k_0^{\lambda\mu} &= - \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} Y_0^2(\theta_{\lambda\mu}, \varphi_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2} \\ k_2^{\lambda\mu} = k_2^{\lambda\mu} &= - \sqrt{\frac{12\pi}{10}} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} Y_{-1}^2(\theta_{\lambda\mu}, \varphi_{\lambda\mu}) \\ k_{3+}^{\lambda\mu} &= - \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} Y_{-2}^2(\theta_{\lambda\mu}, \varphi_{\lambda\mu}) \\ k_{3-}^{\lambda\mu} &= \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{\hbar^2 \gamma_e \gamma_N}{r_{\lambda\mu}^3} Y_0^2(\theta_{\lambda\mu}, \varphi_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2} \end{aligned} \quad (30)$$

où  $a^{\lambda\mu}$  est l'interaction de contact entre l'électron  $\lambda$  et le proton  $\mu$ .  $r_{\lambda\mu}$ ,  $\theta_{\lambda\mu}$  et  $\varphi_{\lambda\mu}$  sont les coordonnées sphériques du rayon vecteur  $\mathbf{r}_{\lambda\mu}$  qui joint l'électron  $\lambda$  au proton  $\mu$  dans le repère où  $\mathbf{H}_0$  est selon  $Oz$ .

D'après les propriétés des harmoniques sphériques  $Y_m^2(\theta, \varphi)$  la moyenne sur les orientations de  $Oz$  de la partie purement dipolaire des  $\Omega_j^{0\lambda}$  est proportionnelle à :

$$\langle Y_m^2(\theta_{0\mu}, \varphi_{0\mu}) Y_m^{2*}(\theta_{\lambda\mu}, \varphi_{\lambda\mu}) \rangle = \frac{1}{4\pi} P_2(\cos \gamma) \quad (31)$$

où  $\gamma$  est l'angle des vecteurs  $\mathbf{r}_{0\mu}$  et  $\mathbf{r}_{\lambda\mu}$  et  $P_2(\cos \gamma)$  le polynôme de Legendre d'ordre deux.

Pour parvenir à un résultat suffisamment simple pour être exploitable, nous devons faire une approxi-

mation qui consiste à négliger les termes contenant les densités spectrales électroniques de corrélation croisée. Nous la désignerons par *modèle auto-électronique*. Elle pourrait être justifiée dans certains cas à partir des considérations suivantes : les coefficients des fonctions d'autocorrélation  $\Omega_j^{00}$  (25) font apparaître des quantités positives  $|k_j^{0\mu}|^2$  qui s'ajoutent ; par contre les termes  $\Omega_j^{0\lambda}$  ( $\lambda \neq 0$ ) portent une dépendance tensorielle  $k_j^{0\mu}(k_j^{\lambda\mu})^*$  et lors de la sommation sur  $\lambda$  (24) les différents termes peuvent se détruire ou du moins apporter une contribution beaucoup plus faible. Dans ces conditions la moyenne (31) se réduit à  $1/(4\pi)$ .

Les valeurs moyennes  $\langle \Omega_j^{00} \rangle$  s'expriment très simplement en fonction des quantités :

$$\begin{aligned} \bar{d}^2 &= \frac{1}{n_i} \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_N^2 \sum_\mu \frac{1}{r_{0\mu}^6} \\ \bar{a}^2 &= \frac{1}{n_i} \sum_\mu \frac{(a^{0\mu})^2}{\hbar^2} \end{aligned}$$

$\bar{d}^2$  et  $\bar{a}^2$  sont les carrés moyens des parties dipolaires et scalaires de l'interaction hyperfine exprimée en unités de fréquence angulaire (rad/s).

Les temps de relaxation dans des poudres  $\langle T_{1N} \rangle$  et  $\langle T_{1\rho} \rangle$  sont finalement donnés par les expressions :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle T_{1Z} \rangle} &= \frac{\pi}{15} s(s+1) [6 \bar{d}^2 f_{00}^z(\omega_N) + \\ &+ (14 \bar{d}^2 + 10 \bar{a}^2) f_{00}^+(\omega_e)] \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle T_{1\rho} \rangle} &= \frac{\pi}{15} s(s+1) \left[ \left( 2 \bar{d}^2 + \frac{5}{2} \bar{a}^2 \right) f_{00}^z(\omega_1) + \right. \\ &+ 3 \bar{d}^2 f_{00}^z(\omega_N) + (13 \bar{d}^2 + 5 \bar{a}^2) f_{00}^+(\omega_e) \left. \right] \end{aligned}$$

où  $f^\alpha(\omega)$  du fait de l'hypothèse auto-électronique, s'identifie avec la densité spectrale d'autocorrélation  $f_{00}^\alpha(\omega)$ .

### 7. Confrontation avec des résultats expérimentaux.

— Les mesures de temps de relaxation que nous rapportons ont été effectuées dans des composés où le mouvement des spins électroniques provient d'interactions d'échange  $E$ ; nous caractérisons ce mouvement par la fréquence d'échange  $\omega_x$  :

$$\omega_x^2 = \frac{\text{Tr} \{ E^2 \}}{\hbar^2 \text{Tr} \{ s^2 \}} = \frac{z^2 J^2}{\hbar^2} \frac{s(s+1)}{3}$$

où  $z$  est le nombre de spins voisins couplés par l'intégrale d'échange  $J$ . Avec des fréquences d'échange de l'ordre de  $10^{12}$  rad/s, la fréquence de Larmor nucléaire  $\omega_N$  ( $\omega_N/2\pi$  est compris entre  $10^6$  et  $10^8$  Hz pour des protons) devient, comme  $\omega_1$  et  $\omega_D$  équivalente à la fréquence nulle :

$$f(\omega_N) = f(\omega_1) = f(\omega_D) = f(0). \quad (33)$$

Les composés étudiés ont la particularité de présenter des chaînes d'échange. Dans ce cas la théorie prévoit que le spectre de l'échange est sensiblement plus intense à fréquence nulle qu'à  $\omega_e$  ( $\omega_e/2\pi$  est compris entre  $10^9$  et  $10^{11}$  Hz) :

$$f(0) \gg f(\omega_e). \quad (34)$$

Cette propriété résulte du comportement diffusif des spins dans un système à une dimension. Si aucune interaction ne vient interrompre le processus de diffusion, on s'attend à une divergence des densités spectrales quand la fréquence tend vers zéro, et par suite à des temps de relaxation infiniment courts. Pour rendre compte de la valeur finie des temps de relaxation mesurés, il faut faire intervenir un effet de coupure dans le processus de diffusion.

On introduit une fréquence de coupure  $\omega_c$  et un paramètre de coupure  $\xi = \omega_x/\omega_c$  qui est une mesure de la perfection de la chaîne [8].

La forme théorique des densités spectrales électroniques peut être prévue, notamment par la méthode de Tahir-Kheli et McFadden [4]. Si l'on donne arbitrairement à la fonction de coupure la forme  $\exp(-\omega_x t/\xi)$ , les densités spectrales effectives des systèmes étudiés s'obtiennent en faisant la convolution des fonctions de Tahir-Kheli et McFadden avec une lorentzienne de largeur  $\omega_x/\xi$  [8], [9].

D'autre part dans les échantillons étudiés, nous connaissons les couplages hyperfins à l'aide d'expériences de RMN à basse température et par le calcul des tenseurs dipolaires. On peut ainsi confronter les valeurs théoriques des temps de relaxation prévues par les expressions (26) et (32) et les valeurs obtenues expérimentalement.

Nos résultats concernent la relaxation des protons dans deux échantillons : le TANOL, pour lequel les mesures ont été effectuées sur une poudre et le TMMC, dont nous avons mesuré la variation du temps de relaxation en fonction de l'orientation du champ magnétique sur des monocristaux.

**7.1 LE TANOL.** — Le TANOL (tétraméthyle 2,2,6,6 pipéridinol-4 oxyde-1) est un radical libre nitroxyde dont les propriétés magnétiques ont fait l'objet de nombreuses études [10], [11], [12], [13]. Les tenseurs hyperfins sont approximativement connus. Ils ont été déterminés à partir des déplacements paramagnétiques des raies de RMN de monocristaux de TANOL à basse température [11]. Les valeurs obtenues pour les carrés moyens des parties dipolaire et scalaire des couplages sont les suivantes :

$$\frac{\bar{d}^2}{\gamma_e^2} = 2 \text{ (gauss)}^2, \quad \frac{\bar{a}^2}{\gamma_e^2} = 1,24 \text{ (gauss)}^2.$$

Des calculs ont montré que l'hypothèse *auto-électronique*, que sous-entendent les formules de poudre (32), était assez bien réalisée dans le TANOL [12].

La fréquence d'échange a pour valeur

$$\omega_x = 5,4 \times 10^{11} \text{ rad/s}$$

et le spin  $s = \frac{1}{2}$ . Ces données permettent de calculer les densités spectrales pour une chaîne idéale selon la méthode de Tahir-Kheli et McFadden [4]. Le paramètre de coupure a été évalué à l'aide de mesures de polarisation dynamique et en étudiant la variation de  $T_{1Z}$  en fonction de la fréquence [8]. La valeur retenue est  $\xi = 50$ . Cette fréquence de coupure a été reliée récemment aux interactions interchaînes et à l'ordre tridimensionnel [13]. Nous disposons ainsi des éléments pour calculer les valeurs de la densité spectrale d'autocorrélation aux fréquences 0 et  $\omega_e$ . L'utilisation des formules (32) nous conduit à des valeurs théoriques de  $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$ , qui sont confrontées aux résultats expérimentaux dans le tableau I.

TABLEAU I

TANOL;  $\omega_N/2\pi = 54$  MHz

	$T_{1Z}$ $\mu$ s	$T_{1\rho}$ $\mu$ s	$T_{1D}$ $\mu$ s
Expérimental	680	620	310
Théorique	670	690	

Les mesures ont été effectuées à la fréquence  $\omega_N/2\pi = 54$  MHz. La valeur de la densité spectrale d'auto-corrélation  $f_{00}^+(\omega_e)$  est calculée en considérant la fréquence réduite correspondante :

$$\omega_e^* = \frac{\omega_e}{\omega_x} = 658 \frac{\omega_N}{\omega_x};$$

soit  $\omega_e^* = 0,41$ .

L'accord entre les valeurs théorique et expérimentale de  $T_{1Z}$  résulte directement du fait que la valeur du paramètre  $\xi$ , utilisée dans le calcul des densités spectrales, a été ajustée à partir de mesures de  $T_{1Z}$  [8]. Pour  $T_{1\rho}$  l'accord obtenu est satisfaisant. L'écart de 10 % est explicable par l'incertitude sur la détermination des couplages hyperfins et par les approximations contenues dans les formules de poudre (32).

Pour la relaxation dipolaire, on ne possède pas de formule suffisamment simple pour les poudres. On se contentera d'une comparaison qualitative entre  $T_{1Z}$  et  $T_{1D}$  à l'aide des formules (26) et du modèle simplifié de la quatrième partie. Les valeurs expérimentales donnent :  $T_{1Z} \approx 2 T_{1D}$ ; l'écart peut être expliqué par l'existence d'interactions scalaires relativement importantes qui individualisent fortement les couplages des protons; de ce fait l'hypothèse *H2* se trouve partiellement infirmée.

Des mesures de  $T_{1Z}$  et de  $T_{1D}$  ont été effectuées également sur une poudre de CTS ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Les propriétés de dynamique de spins du CTS sont voisines de celles du TANOL. A  $\omega_N/2\pi = 34$  MHz, nous avons mesuré :  $T_{1Z} = 300 \mu$ s et  $T_{1D} = 120 \mu$ s. Ces résultats confirment que le modèle simplifié est

une première approximation assez correcte : on doit s'attendre à une relaxation dipolaire deux à trois fois plus rapide que la relaxation Zeeman.

7.2 LE TMMC. — Ce composé, de formule  $(CH_3)_4NMnCl_3$ , est le meilleur exemple actuellement connu d'échantillon présentant des chaînes linéaires de spins [14]. Les variations avec l'orientation des temps de relaxation  $T_{1Z}$ ,  $T_{1\rho}$  et  $T_{1D}$  sont représentées sur les figures 6, 7 et 8. Nous nous proposons de retrouver les résultats expérimentaux à partir des expressions théoriques (26). Ces expressions impliquent la connaissance de deux types de grandeurs : les facteurs géométriques et les densités spectrales. Pour les facteurs géométriques, nous disposons d'un modèle dipolaire ponctuel qui sera exposé brièvement. Les densités spectrales électroniques ont été étudiées récemment à l'aide de mesures de  $T_{1Z}$  [15]; nous utiliserons les résultats de cette étude. Autrement dit, notre confrontation repose sur la démarche suivante : en utilisant les valeurs des densités spectrales ajustées sur les mesures de  $T_{1Z}$ , il s'agit de prévoir les valeurs de  $T_{1D}$  et de  $T_{1\rho}$  pour différentes orientations.

7.2.1 Structure et couplages hyperfins. — La structure cristallographique est hexagonale [14]. Les spins électroniques  $s = \frac{5}{2}$  portés par les ions  $Mn^{++}$  sont couplés par interaction d'échange le long de l'axe  $c$ . La fréquence d'échange est  $\omega_x = 34 \times 10^{11}$  rad/s. Les spins électroniques étant très localisés sur les ions  $Mn^{++}$ , il est raisonnable de négliger les interactions de contact avec les protons.

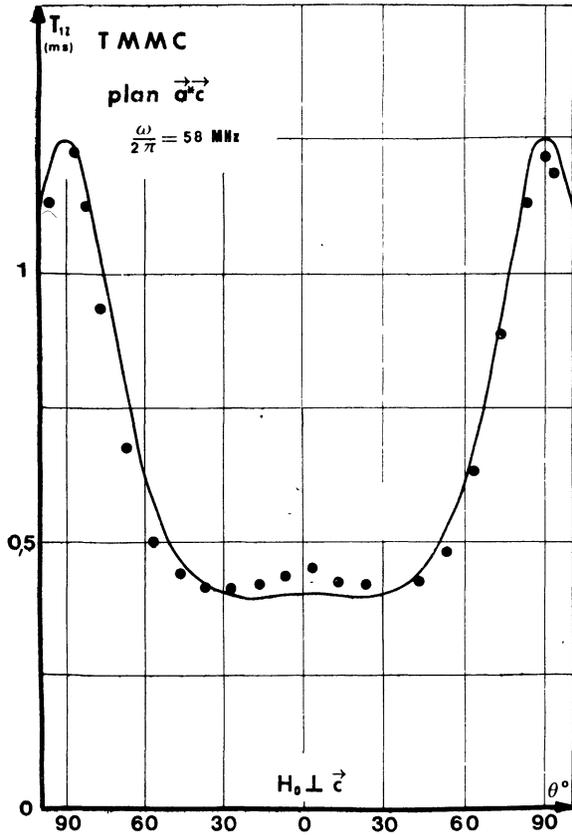


FIG. 7. — Points expérimentaux et courbe théorique de la variation en fonction de l'orientation de  $T_{1Z}$  dans le TMMC à  $\omega_N/2\pi = 58$  MHz.

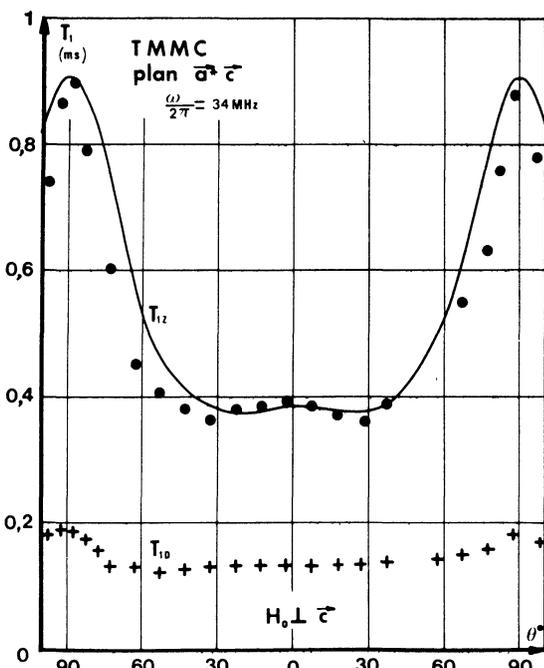


FIG. 6. — Variation en fonction de l'orientation de  $T_{1Z}$  et  $T_{1D}$  dans le TMMC à  $\omega_N/2\pi = 34$  MHz : points expérimentaux et courbe théorique pour  $T_{1Z}$ .

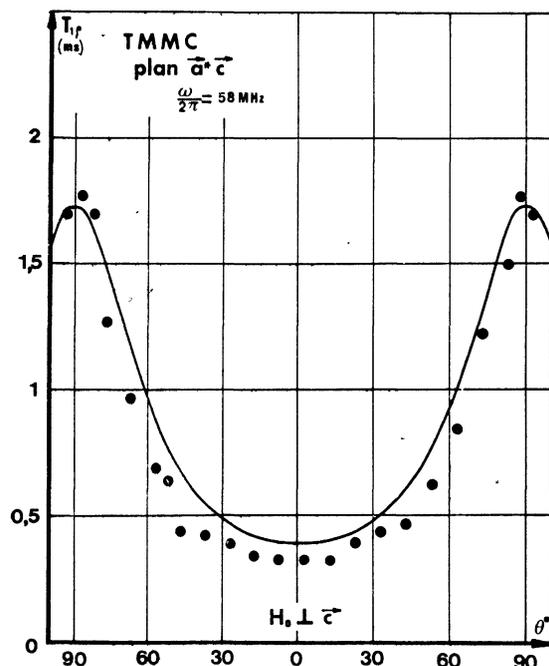


FIG. 8. — Points expérimentaux et courbe théorique de la variation en fonction de l'orientation de  $T_{1\rho}$  dans le TMMC à  $\omega_N/2\pi = 58$  MHz.

Les tenseurs hyperfins ont donc simplement été calculés [15] en utilisant l'expression de l'interaction dipolaire (30). En l'absence de données cristallographiques, les protons des groupements méthyles ont été placés sur les cercles définis par la rotation de ces groupements autour de leur axe ternaire. Les positions des protons sur ces cercles ont été choisies de manière à ce que les liaisons C—H soient en position trans par rapport aux liaisons N—C des trois autres méthyles de l'ion  $N(CH_3)_4^+$ . Pour calculer les  $\Omega_j^{0\lambda}(\theta)$  définis en (25) en fonction de l'orientation  $\theta$  du champ magnétique  $H_0$  dans le plan  $(c, a^*)$ , on tient compte des couplages d'un proton avec six ions  $Mn^{++}$  de chacune des trois chaînes voisines. Les termes résultant d'un couplage avec des spins électroniques plus éloignés sont négligeables du fait de la décroissance en  $1/r^3$  de l'interaction hyperfine. On est conduit à effectuer deux moyennes successives des couplages : la première sur les trois positions occupées par un proton d'un groupement méthyle, la seconde sur les deux configurations symétriques des ions  $N(CH_3)_4^+$ .

Les coefficients géométriques présentent une propriété remarquable : lorsque  $H_0$  est parallèle à la direction de la chaîne ( $\theta = 0^\circ$ ), on a :

$$\sum_{\lambda} \Omega_1^{0\lambda}(0^\circ) = \sum_{\lambda} \Omega_2^{0\lambda}(0^\circ) = 0.$$

Ce résultat est particulièrement intéressant pour  $\Omega_1$  ; en effet, les densités spectrales d'autocorrélation et de corrélation croisée à  $\omega_N$  (c'est-à-dire à fréquence nulle) sont à peu près égales ; il en résulte que dans les expressions des temps de relaxation (26) :

$$\Omega_1(0^\circ) f^z(\omega_N) \simeq 0 \quad \text{lorsque} \quad H_0 \parallel c.$$

La principale contribution à la relaxation Zeeman dans cette direction est alors  $\Omega_3 f^+(\omega_e)$ , qui est beaucoup plus faible (éq. (34)). Ceci est à l'origine de la forte anisotropie des temps de relaxation (Fig. 6, 7 et 8).

**7.2.2 Densités spectrales électroniques.** — Dans le TMMC le modèle *auto-électronique* n'est pas suffisant pour expliquer la relaxation nucléaire. Il faut faire intervenir les fonctions de corrélation électronique croisée, au moins jusqu'au troisième voisin ( $f_{0\lambda}^z(\omega)$  avec  $\lambda = 0, 1, 2, 3$ ). L'effet de coupure dans le processus de diffusion de spin est assez complexe [15]. Il dépend de l'orientation ( $\theta$ ) du champ magnétique ainsi que de son intensité ( $H_0$ ). De plus il faut distinguer les effets de coupures sur les fonctions  $f^z(\omega)$  et sur les fonctions  $f^+(\omega)$ . Cependant dans les conditions de nos mesures (champ magnétique élevé) ces différents effets n'ont pas à être considérés. Un seul paramètre de coupure doit être introduit pour rendre compte de la valeur finie des  $f^z(0)$ . Il traduit essentiellement l'influence des interactions interchaînes. La valeur du paramètre de coupure tirée des mesures de  $T_{1z}$  est  $\xi = 1\,350$ . En utilisant cette valeur, on calcule par la méthode indiquée au début de cette

septième partie les densités spectrales à  $\omega_N^* = \omega_N/\omega_x = 0$  et à  $\omega_e^* = \omega_e/\omega_x$ . Les figures 6 et 7 montrent que la variation en fonction de l'orientation de  $T_{1z}$  pour  $\omega_N/2\pi = 34$  MHz ( $\omega_e^* = 0,04$ ) et  $\omega_N/2\pi = 58$  MHz ( $\omega_e^* = 0,07$ ) est très bien reproduite par la courbe théorique.

**7.2.3 Comparaison de  $T_{1D}$  et de  $T_{1z}$ .** — Dans le cas de  $T_{1D}$ , la comparaison restera qualitative à cause de la complexité des expressions (15). La variation de  $T_{1D}$  avec l'orientation du champ magnétique dans le plan  $(c, a^*)$ , mesurée à  $\omega_N/2\pi = 34$  MHz est donnée sur la figure 6. Elle peut être comparée à celle de  $T_{1z}$ . Deux particularités du TMMC suggèrent que les hypothèses du modèle simplifié de la quatrième partie sont assez bien réalisées :

— les protons des groupements méthyles échantent leur position ; ceci permet de justifier un environnement dipolaire nucléaire identique pour chaque proton,

— à cause du caractère dipolaire de l'interaction hyperfine, la condition *H2* est sans doute mieux vérifiée que dans le TANOL ou le CTS.

La figure 6 montre en effet que dans une région de  $\pm 50^\circ$  autour de la direction  $a^*$ , on a sensiblement :  $T_{1z} = 3 T_{1D}$ . Par contre lorsque le champ magnétique devient parallèle à  $c$ ,  $T_{1z}$  augmente rapidement à cause de l'annulation du terme  $\Omega_1(0^\circ) f^z(\omega_N)$ . Pour  $T_{1D}$  il reste une composante à fréquence nulle :

$$\frac{1}{T_{1D}} = 6\pi \left( \frac{1}{2} (\hat{\Omega}_0 + \hat{\Omega}_1) f^z(0) + (\hat{\Omega}_2 + \hat{\Omega}_{3+} + \hat{\Omega}_{3-}) f^+(\omega_e) \right).$$

Bien que le coefficient  $\hat{\Omega}_0 + \hat{\Omega}_1$  soit également plus faible dans cette direction ( $\hat{\Omega}_0 \simeq 0$  et  $\hat{\Omega}_1 \simeq \Omega_1$  d'après le modèle simplifié), il ne s'annule pas rigoureusement. De ce fait la variation de  $T_{1D}$  est moins importante que celle de  $T_{1z}$ .

**7.2.4 Confrontation des valeurs expérimentale et théorique de  $T_{1\rho}$ .** — Pour  $T_{1\rho}$  nous pouvons effectuer une comparaison quantitative en calculant sa variation avec l'orientation à l'aide des expressions théoriques (22). Le calcul des coefficients géométriques  $\Omega_j^{0\lambda}(\theta)$  est effectué sur ordinateur selon la méthode définie au paragraphe 7.2.1. Nous utilisons les caractéristiques des densités spectrales  $f_{0\lambda}^z(\omega)$  déterminées par l'étude de  $T_{1z}$  :  $\xi = 1\,350$ . Les mesures ont été effectuées à  $\omega_N/2\pi = 58$  MHz soit  $\omega_e^* = 0,07$ . La variation de  $T_{1\rho}$  en fonction de l'orientation dans le plan  $(c, a^*)$  est représentée sur la figure 8, ainsi que la courbe théorique correspondante. Dans ce cas, nous avons pu mener les calculs jusqu'au bout sans approximation notable, et nous obtenons un accord remarquable entre prévisions théoriques et résultats expérimentaux. Ceci constitue un test tout à fait positif des expressions que nous avons calculées.

**Conclusion.** — Le comportement dynamique des spins est actuellement un domaine très étudié du point de vue théorique et expérimental. Les expressions des temps de relaxation nucléaire que nous avons établies ouvrent de nouvelles possibilités d'études expérimentales des mouvements électroniques, notamment des mouvements *très lents*.

Le temps de relaxation dipolaire  $T_{1D}$  est d'une utilisation un peu délicate à cause de la complexité de son expression théorique. Cependant pour des temps de relaxation assez longs, la mesure de  $T_{1D}$  par la méthode de Jeener est plus facile à mettre en œuvre que celle de  $T_{1\rho}$ , qui nécessite la présence d'un champ radio-fréquence pendant une durée au moins égale à  $T_{1\rho}$ .

L'expression du temps de relaxation dans le référentiel tournant  $T_{1\rho}$  est aussi simple que celle du temps de relaxation Zeeman habituel  $T_{1Z}$  et permet une confrontation quantitative aussi précise. La mesure conjointe de  $T_{1Z}$  et  $T_{1\rho}$  donne deux informations indépendantes sur le spectre du mouvement des spins électroniques à trois fréquences très différentes :  $\omega_1$ ,  $\omega_N$  et  $\omega_e$ . Dans la pratique, ce nombre se réduit souvent à deux :

— pour les mouvements *rapides* (de fréquence caractéristique supérieure ou de l'ordre de  $\omega_e$ ),  $\omega_1$  et  $\omega_N$  sont équivalents à la fréquence nulle,

— pour les mouvements *lents* (de fréquence très inférieure à  $\omega_e$ ), les composantes spectrales à  $\omega_e$  sont négligeables.

Ainsi dans la dernière partie, nous avons examiné — surtout à titre de comparaison expérimentale — le cas des composés à échange linéaire, intéressants par la richesse de leur spectre à fréquence nulle. Nous avons constaté un accord quantitatif très satisfaisant entre prévisions théoriques et résultats expérimentaux. Dans ces systèmes, le comportement aux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_D$  n'est pas différent de celui à  $\omega_N$ .

Par contre, d'autres types de mouvements sont à l'étude, notamment ceux des excitons paramagnétiques dont le spectre de fréquence se déforme avec la température et présente des particularités à très basse fréquence. Seules des mesures de  $T_{1D}$  et de  $T_{1\rho}$  peuvent détecter ces mouvements très lents.

Insistons sur l'étendue du spectre des mouvements des spins électroniques, désormais accessible par des mesures de relaxation nucléaire. Vers les hautes fréquences un champ magnétique de 75 kG (accessible avec une bobine supraconductrice) permet de sonder le spectre à  $\omega_e/2\pi = 3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (ce qui correspond à une énergie de 10 K). Vers les basses fréquences, les mesures de  $T_{1D}$  et  $T_{1\rho}$  fournissent des informations jusqu'à des fréquences de l'ordre de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ . Une gamme s'étendant sur plus de sept ordres de grandeur est ainsi couverte.

Nous tenons à remercier M. Plaindoux d'avoir mis à notre disposition ses calculs de fonctions de corrélation, ainsi que Y. Barjhoux qui a établi les programmes de calcul des temps de relaxation dans le TMMC.

### Bibliographie

- [1] REDFIELD, A. G., *Phys. Rev.* **98** (1955) 1787.  
 PROVOTOROV, B. N., *Sov. Phys. JETP* **14** (1962) 1126.  
 ANDERSON, A. G. and HARTMANN, S. R., *Phys. Rev.* **128** (1962) 2023.  
 HARTMANN, S. R. and HAHN, E. L., *Phys. Rev.* **128** (1962) 2042.  
 PHILIPPOT, J., *Phys. Rev.* **133A** (1964) 471.  
 JEENER, J., *Advances in Magnetic Resonance* **3** (1968) 205.  
 GOLDMAN, M., *Spin temperature and NMR in solids* (Oxford) 1970.
- [2] JEENER, J., EINSENDRAHT, H. and VAN STEENWINKEL, R., *Phys. Rev.* **33** (1964) 478.  
 JEENER, J., DU BOIS, R. and BROEKART, P., *Phys. Rev.* **139A** (1965) 1959.  
 JEENER, J. and BROEKART, P., *Phys. Rev.* **157** (1967) 232.  
 GOLDMANN, M., *Proceedings of the Ampere International Sommer School* (sept. 71), édité par R. Blinc (Ljubljana).
- [3] Par exemple :  
 SLICHTER, C. P. and AILION, D. C., *Phys. Rev.* **135A** (1964) 1099.  
 VAN STEENWINKEL, R., *Z. Naturforsch.* **24a** (1969) 1526.  
 VIRLET, J., Thèse, Paris (1970).
- [4] TAHIR-KHELI, R. A. and MCFADDEN, D. G., *Phys. Rev.* **182** (1969) 604.  
 MCFADDEN, D. G. and TAHIR-KHELI, R. A., *Phys. Rev. B* **1** (1970) 3649.
- [5] MARTICORENA, B. et NECHTSCHHEIN, M., 17<sup>e</sup> Colloque Ampère (North-Holland publ. Co) 1973, p. 505.
- [6] DEVREUX, F. et NECHTSCHHEIN, M., *Phys. Lett.* **46A** (1973) 49.  
 [7] BOUCHER, J. P. et NECHTSCHHEIN, M., *J. Physique* **31** (1970) 783.  
 [8] BOUCHER, J. P., Thèse, Grenoble (1972). Rapport CEA-R (1973) 4371.  
 [9] BOUCHER, J. P., FERRIEU, F. et NECHTSCHHEIN, M., 17<sup>e</sup> Colloque Ampère (North-Holland publ. Co) 1973, p. 369.
- [10] LEMAIRE, H., REY, P., RASSAT, A., DE COMBARIEU, A. and MICHEL, J. C., *Mol. Phys.* **14** (1968) 201.  
 VEYRET, C. and BLAISE, A., *Mol. Phys.* **25** (1973) 873.
- [11] FERRIEU, F. et NECHTSCHHEIN, M., *Chem. Phys. Lett.* **11** (1971) 46.
- [12] FERRIEU, F., Thèse, Grenoble (1972).
- [13] BOUCHER, J. P., NECHTSCHHEIN, M. and SAINT-PAUL, M., *Phys. Lett.* **42A** (1973) 397.  
 BOUCHER, J. P., FERRIEU, F. et NECHTSCHHEIN, M., à paraître dans *Phys. Rev. B*.
- [14] DIETZ, R. E., MERRIT, F. R., DINGLE, R., HONE, D., SILBERNAGEL, B. G. and RICHARDS, P. M., *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 1186.  
 DINGLE, R., LINES, M. E. and HOLT, S. L., *Phys. Rev.* **187** (1969) 643.  
 HUTCHINGS, M. T., SHIRANE, G., BIRGENEAU, R. J. and HOLT, S. L., *Phys. Rev.* **B5** (1972) 1999.
- [15] AHMET-BAKEIT, M., BARJHOUX, Y., FERRIEU, F., NECHTSCHHEIN, M. et BOUCHER, J. P., soumis à *Solid State Commun.*