

## Polarisation dynamique dans un système de heisenberg unidimensionnel, le tanol

Y. Barjhoux, J.-P. Boucher, F. Devreux, F. Ferrieu, M. Nechtschein

### ▶ To cite this version:

Y. Barjhoux, J.-P. Boucher, F. Devreux, F. Ferrieu, M. Nechtschein. Polarisation dynamique dans un système de heisenberg unidimensionnel, le tanol. Journal de Physique, 1975, 36 (9), pp.859-875. 10.1051/jphys:01975003609085900. jpa-00208324

## HAL Id: jpa-00208324 https://hal.science/jpa-00208324

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 8.514 — 8.664 — 8.670

### POLARISATION DYNAMIQUE DANS UN SYSTÈME DE HEISENBERG UNIDIMENSIONNEL, LE TANOL (\*)

#### Y. BARJHOUX, J.-P. BOUCHER, F. DEVREUX, F. FERRIEU et M. NECHTSCHEIN

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

(Reçu le 11 mars 1975, accepté le 17 avril 1975)

**Résumé.** — On a effectué des expériences d'effet Overhauser sur un monocristal du radical libre nitroxyde TANOL. L'augmentation de la polarisation nucléaire est fortement anisotrope. Pour certaines orientations du cristal dans le champ magnétique on observe des signaux polarisés de forme complexe. Ces faits expérimentaux sont interprétés à l'aide d'un modèle qui considère 10 réservoirs nucléaires, connectés entre eux par les termes de cross-relaxation nucléaire, et couplés aux spins électroniques par les interactions hyperfines. Un accord quantitatif est obtenu pour l'augmentation globale de la polarisation nucléaire aux différentes orientations. Il est montré que l'on peut créer une situation où des polarisations de signes opposés coexistent au sein d'une même molécule. Le caractère unidimensionnel des interactions d'échange dans le TANOL joue un rôle très important. En tenant compte des corrélations électroniques croisées entre deux spins appartenant à la même chaîne d'échange, on établit que la direction de ces chaînes, qui était jusqu'alors inconnue, est suivant l'axe c.

Abstract. — Overhauser experiments were performed on single crystals of the nitroxyde free radical TANOL. The enhancement of the nuclear polarisation is strongly anisotropic. For some orientations of the crystal in the magnetic field, enhanced signals of complex shape are observed. The experimental results are interpreted with a model including 10 nuclear reservoirs, connected to each other by cross-relaxation terms and connected to the electronic spins by hyperfine couplings. A quantitative agreement is obtained for the global nuclear polarization enhancement for the different orientations. It is shown that one can induce a situation where polarizations of opposite signs coexist within the same molecule. The unidimensionality of exchange interactions in TANOL plays a crucial role. When account is taken of the pair-correlations between two electronic spins of the same exchange chain, one can establish that the previously unknown direction of these chains is along the c axis.

1. Introduction. — L'effet Overhauser s'observe dans des échantillons contenant à la fois des spins nucléaires et des spins électroniques en interaction dynamique. Il consiste en une modification de l'amplitude du signal nucléaire lorsque la raie de résonance électronique est saturée. C'est essentiellement un problème à trois réservoirs : le réservoir Zeeman électronique, le réservoir Zeeman nucléaire et un réservoir de mouvement [1]. Ces trois réservoirs sont couplés entre eux par les interactions entre les spins électroniques et les spins nucléaires. Les quanta hyperfréquences  $\hbar \omega_e$ ,  $\omega_e$  étant la fréquence de Larmor électronique, qui saturent la raie électronique, sont transférés à la fréquence de Larmor nucléaire  $\omega_N$  dans le système des spins nucléaires. La polarisation nucléaire est modifiée. Le transfert énergétique est possible à la condition que le réservoir de mouvement possède dans son spectre des composantes à

#### $\hbar(\omega_{\rm e} \pm \omega_{\rm N})$

— soit sensiblement  $\hbar\omega_e$  — de manière à ce que l'énergie globale puisse être conservée. L'effet Overhauser revêt ainsi un double aspect : un aspect *thermodynamique*, mis en évidence par le modèle des réservoirs ; et un aspect *dynamique*, puisque le réservoir de mouvement joue un rôle essentiel. Différents types de mouvement peuvent être envisagés. Dans le cas des radicaux libres en phase solide qui nous intéresse ici, le mouvement correspond à la modulation de l'orientation des spins électroniques par suite de leurs interactions mutuelles d'échange.

<sup>(\*)</sup> Ce travail constitue une partie de la thèse de 3<sup>e</sup> cycle de Y. Barjhoux (Grenoble, mai 1974).

s'agissait d'une part de vérifier expérimentalement les valeurs théoriques prévues pour la polarisation nucléaire. Il s'agissait d'autre part d'obtenir des informations sur les densités spectrales électroniques dans un système de Heisenberg unidimensionnel. Dans le TANOL les spins électroniques sont en effet couplés par interactions d'échange suivant des chaînes linéaires [2]. Cet échantillon présente également certains avantages. Dans le cristal toutes les molécules sont parallèles entre elles [3], ce qui facilite les études d'anisotropie. Les couplages électron-proton ont été étudiés [4]. Ils sont principalement de type dipolaire. Ceci a deux conséquences sur l'augmentation de la polarisation nucléaire obtenue par effet Overhauser. Cette dernière est d'une part négative (effet Underhauser). Elle est d'autre part fortement anisotrope [5]. L'anisotropie de l'effet Overhauser est très intéressante car elle permet une confrontation théorie-expérience pour chaque orientation, donc particulièrement sévère. Ajoutons à ces caractéristiques du TANOL la possibilité d'obtenir d'assez gros monocristaux, ainsi que de saturer - au moins partiellement — la raie de RPE avec des puissances hyperfréquence raisonnables.

Un premier travail concernant la dynamique de spin dans le TANOL a déjà été publié [6], [7]. Nous présentons ici une étude quantitative de l'effet Overhauser. Puisque dans le TANOL tout est en principe connu — couplages hyperfins et densités spectrales électroniques — on doit être capable de retrouver par le calcul les valeurs des polarisations nucléaires observées expérimentalement. En fait nous verrons qu'il est indispensable de considérer aussi bien l'aspect thermodynamique que l'aspect dynamique de l'effet Overhauser. Les deux points suivants rendent l'étude à la fois plus compliquée et plus attrayante.

Premièrement, pour certaines orientations du champ magnétique par rapport au cristal on observe un signal polarisé de forme complexe. Ce signal semble résulter de la superposition d'une raie d'absorption et d'une raie d'émission. Ce qui signifierait que simultanément coexistent dans l'échantillon — et même au sein de chaque molécule — des polarisations nucléaires de signes opposés. Nous avons construit un modèle qui considère plusieurs réservoirs Zeeman nucléaires, donc plusieurs températures nucléaires. Plus précisément, nous définissons un réservoir pour chaque groupe de protons équivalents. Par exemple à l'ensemble des protons de la liaison hydrogène nous faisons correspondre un réservoir ou encore à l'ensemble des protons du groupement méthyle C<sub>4</sub>. Ce point de vue permet d'utiliser le modèle des réservoirs pour décrire les effets observés, bien que le concept de réservoir thermique ne puisse pas s'appliquer strictement. En effet au sens thermodynamique on ne peut pas associer un réservoir à, par exemple,

l'ensemble des protons de la liaison hydrogène : car ces protons sont moins couplés entre eux qu'ils ne le sont avec les autres protons voisins. Cependant, comme ils ont tous rigoureusement le même environnement, ils ont un comportement statistique identique. Ce comportement est décrit par un paramètre que nous appellerons *température*, mais précisons bien que ce terme n'aura pas d'autre signification que celui de population.

Le deuxième point important est qu'il s'avère nécessaire de tenir compte des processus de relaxation nucléaire faisant intervenir deux spins électroniques. On est amené à considérer des fonctions de corrélation électroniques croisées. Ces fonctions ne sont non nulles que si elles se rapportent à deux spins électroniques appartenant à la même chaîne d'échange. Or, si l'on sait que dans le TANOL les spins électroniques sont bien couplés suivant des chaînes, on ignore la direction de ces chaînes. Les considérations de structures ne permettent pas de trancher. Plus précisément, trois directions de chaîne sont possibles a priori : l'axe a qui correspond à la direction suivant laquelle les molécules sont liées par liaisons hydrogène; l'axe c qui donne la plus courte distance entre les spins électroniques; et enfin la direction  $\mathbf{a} + \mathbf{c}$  qui est approximativement parallèle aux orbitales 2p, des électrons non appariés. Nous avons effectué les calculs successivement avec ces trois hypothèses. Il apparaît que les valeurs des polarisations nucléaires dépendent nettement de la direction choisie pour l'échange. Comme nous le verrons les résultats expérimentaux s'accordent bien avec une direction, et une seule.

2. Le TANOL. — Le TANOL ou tétraméthyl 2,2,6,6, pipéridinol 4, oxyle 1 est un radical libre nitroxyde. Chaque molécule contient une valence non saturée, répartie entre un atome d'oxygène et un atome d'azote. Le spin  $S = \frac{1}{2}$  de l'électron non apparié est responsable des propriétés magnétiques qui sont rappelées en 2.2. Examinons d'abord les caractéristiques géométriques d'un cristal de TANOL.

2.1 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE [3]. — La molécule, représentée sur la figure 1, est formée d'un cycle de 5 carbones et un azote, en conformation chaise. Elle possède un plan de symétrie qui contient le groupement alcool CHOH et la liaison N—O. Outre les deux protons du groupement alcool, le cycle carboné porte 16 autres protons répartis symétriquement en 2 groupements méthylènes et 4 groupements méthyles (les méthyles *axiaux* pointant perpendiculairement au plan C-N-C et les méthyles équatoriaux dont les axes sont approximativement contenus dans le plan C-N-C).

Le groupe d'espace est Cm; le plan miroir est le plan de symétrie de la molécule. La maille élémentaire est monoclinique, de paramètres a = 7,10 Å, b = 14 Å, c = 5,84 Å,  $\beta = (\mathbf{a}, \mathbf{c}) = 119,8^{\circ}$ . Elle contient deux molécules se déduisant l'une de l'autre par la translation  $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ . On retiendra que dans le cristal



FIG. 1. — La molécule de TANOL, tétraméthyl 2, 2, 6, 6, pipéridinol 4, oxyle 1. On utilise ici les notations de Berliner [3].

Proton

toutes les molécules sont parallèles entre elles (cf. Fig. 2).



FIG. 2. — Projection sur le plan (**a**, **c**) de la structure cristallographique du TANOL. Les cycles en conformation *chaise* sont reliés par des liaisons hydrogène.

2.2 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — La chaleur spécifique d'origine magnétique présente un maximum assez plat vers 4 K et un pic très aigu à 0,49 K [8]. Le maximum s'interprète à l'aide d'un hamiltonien d'échange antiferromagnétique, du type Heisenberg unidimensionnel [2] :

$$E = -2 J \sum_{\lambda} \mathbf{s}_{\lambda} \cdot \mathbf{s}_{\lambda+1}$$
(1)

en prenant pour l'intégrale d'échange J la valeur

le journal de physique. --- t. 36, nº 9, septembre 1975

J/k = -4,15 K. Le pic de chaleur spécifique correspond à l'ordre magnétique tridimensionnel qui apparaît à  $T_{\rm N} = 0,49$  K, sous l'influence de faibles interactions d'échange entre les chaînes [7].

Les couplages hyperfins des protons ont été étudiés en mesurant les déplacements paramagnétiques des raies de RMN d'un monocristal à 4,2 K [4]. Les déplacements sont bien décrits en utilisant des couplages hyperfins calculés à partir du modèle suivant : la partie irréductible de chaque tenseur est calculée en considérant les interactions dipolaires entre le spin du proton considéré et les spins électroniques qui l'entourent ; la position de chaque proton est connue [3] et la répartition spatiale de l'électron est décrite par un modèle à 4 points (cf. Fig. 3). Les parties scalaires des couplages sont données dans le tableau 1.

#### TABLEAU I

#### Constantes de couplage scalaire des protons du TANOL

# Constante d'interaction scalaire en gauss

H(01)	$-2,0 \pm 0,1$	
H(1)	$0,3 \pm 0,1$	
H(2-1)	$-0,5 \pm 0,3$	
H(2-2)	$-1,3 \pm 0,7$	
H(4-1)	$\sim -0.8 \pm 0.5$	
H(4-2)	- 0,3	méthyles axiaux
H(4-3)	$-1,0 \pm 0,3$	,
H(5-1)	~ 0,0 }	
H(5-2)	$-1,0 \pm 0,3$	méthyles équatoriaux
H(5-3)	2.0 + 0.2	



FIG. 3. — Modèle à quatre points décrivant la répartition électronique autour de la liaison nitroxyde (N—O) [4]. L'axe de chaque orbitale 2p appartient au plan (**a**, **c**). Les densités électroniques sur les différents points valent :  $d_1 = d_2 = 0,135$ ;  $d_3 = d_4 = 0,365$ .

3. Expériences et résultats. — 3.1 LE TEMPS DE RELAXATION NUCLÉAIRE  $T_1$ . — Il a été mesuré sur des monocristaux de TANOL à température ambiante, à l'aide de séquences d'impulsions  $\pi$ ,  $\pi/2$ . On a choisi une fréquence suffisamment élevée pour obtenir une bonne précision : fréquence de Larmor nucléaire  $v_N = \omega_N/2 \pi = 32$  MHz. Les valeurs de  $1/T_1$  pour différentes orientations du champ magnétique  $H_0$ par rapport aux axes cristallins sont présentées sur les figures 4 et 5. Pour les deux plans explorés, le plan (**a**, **c**) et le plan perpendiculaire à **c**, l'anisotropie est assez faible. La valeur moyenne de  $1/T_1$  est d'environ



FIG. 4. — Probabilité de relaxation nucléaire des protons du TANOL. Le champ magnétique  $H_0$  balaie le plan (**a**, **c**). La courbe théorique ne tient compte que des processus de relaxation monoélectronique (cf. 5-1).





FIG. 5. — Probabilité de relaxation nucléaire des protons du TA-NOL. Le champ magnétique  $H_0$  balaie le plan perpendiculaire à l'axe c. La courbe théorique a été calculée comme pour la figure 4.

3.2 L'EFFET OVERHAUSER. — Les mesures ont été effectuées sur des monocristaux. La température est régulée dans la zone 150-300 K. Nous avons opéré dans un champ magnétique de 1 kG environ, ce qui correspond à une fréquence de Larmor électronique  $v_e = \omega_e/2 \pi = 2,9$  GHz. L'échantillon est placé dans une cavité résonnante de type réentrant [5]. Une puissance hyperfréquence d'une dizaine de watts permet d'obtenir un champ tournant de l'ordre de 4 G. Cette puissance se dissipant dans l'échantillon, il est nécessaire de le refroidir énergiquement par un jet d'azote gazeux. La température est régulée et mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au cœur de l'échantillon.

Simultanément, le signal de RMN est observé à l'aide d'une bobine de résonance placée directement autour de l'échantillon, à l'intérieur de la cavité. La fréquence d'observation est balayée autour de la fréquence de Larmor nucléaire  $v_N = 4,4$  MHz. Les signaux d'absorption nucléaire sont observés après détection synchrone. Des formes types de signaux sont présentées sur la figure 6 pour différentes orientations du champ magnétique  $H_0$  dans le plan (a, c). L'amplitude et la forme du signal polarisé sont très anisotropes.

Pour l'orientation  $H_0 \not/\!/ c$  (120° dans le plan (**a**, **c**)), le signal a une grande amplitude et une forme simple, c'est la dérivée d'une raie d'émission. Sa largeur est la même que celle du signal naturel. Le rapport de



FIG. 6. — Exemples de signaux nucléaires polarisés obtenus sur un monocristal de TANOL, pour différentes orientations du champ magnétique  $H_0$  dans le plan (a, c).

polarisation avec le signal nucléaire naturel est ici  $P/P_0 = -25$ .

Pour les orientations où l'amplitude du signal est minimum, on observe une forme complexe. Cette forme semble résulter de la superposition d'une raie d'absorption large et d'une raie d'émission plus étroite (orientation 40 à 70° du plan (a, c)).

L'augmentation de polarisation  $P/P_0$  a été déterminée pour chaque orientation par double intégration numérique des signaux. Les résultats sont portés sur les figures 7 et 8 pour les deux plans explorés. Le rapport  $P/P_0$  passe de + 2 pour l'orientation 50° du plan (**a**, **c**) à - 25 pour H<sub>0</sub> // **c**. La variation d'amplitude des signaux polarisés avec la puissance hyperfréquence indique qu'on est assez loin de la saturation totale de la raie de RPE.



FIG. 7. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan (a, c). La zone hachurée représente l'ensemble des orientations pour lesquelles le signal polarisé a une forme complexe. La courbe théorique a été calculée à l'aide du modèle à un seul réservoir nucléaire, en ne considérant que les processus de relaxation monoélectronique (cf. 5-1).

Nous nous proposons dans œ qui suit :

 a) de rendre compte quantitativement de l'augmentation de polarisation aux différentes orientations,
 b) d'expliquer les formes complexes des signaux polarisés.

4. Les bases de l'interprétation. — Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, l'effet Overhauser revêt un double aspect. Il s'agit d'abord d'un phénomène d'échange d'énergie entre des systèmes de spins — électroniques et nucléaires — en interaction : c'est l'aspect thermodynamique. Le modèle des réservoirs thermiques permet d'en donner une représentation commode. Les contacts thermiques entre les systèmes



FIG. 8. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan perpendiculaire à l'axe c. La courbe théorique a été calculée comme pour la figure 7.

de spins se font au niveau de chaque spin individuel et mettent en jeu leurs mouvements microscopiques. L'aspect dynamique de spin est donc également essentiel. Dans le cas du TANOL, le mouvement des spins électroniques provient d'interactions d'échange le long de chaînes linéaires. Ce type d'interactions confère au mouvement des spins un comportement très particulier. Nous examinons successivement ces deux aspects.

4.1 ASPECT THERMODYNAMIQUE : MODÈLE DES RÉSER-VOIRS. — Les différents effets de polarisation dynamique dans les solides peuvent être représentés par un modèle de réservoirs thermiques [1], [6]. Nous appliquons ici ce modèle à l'effet Overhauser. Soit donc un échantillon solide, placé dans un champ magnétique  $H_0$ , contenant des spins nucléaires  $i_{\mu}$  et des spins électroniques  $s_{\lambda}$ . Les spins électroniques sont fortement couplés entre eux par des interactions d'échange E et des interactions dipolaires D. Ils sont également couplés aux spins nucléaires par les interactions hyperfines K. En considérant de plus l'hamiltonien du réseau L et la relaxation des spins électroniques vers le réseau par le couplage R, l'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = Z_{N} + Z_{e} + F + L + D'' + K + R \quad (2)$$

où  $Z_{\rm N}$  et  $Z_{\rm e}$  représentent respectivement les énergies Zeeman, nucléaire et électronique, F représente la partie séculaire des interactions entre spins électroniques, soit : F = E + D' où D' est la partie séculaire des interactions dipolaires. La partie non séculaire est notée D''.

Aux quatre premiers termes de l'hamiltonien (2),

termes qui commutent entre eux,  $(Z_N, Z_e, F \text{ et } L)$ nous associons des réservoirs thermiques. Les termes restants (D'', K et R) sont traités comme des perturbations. Ils introduisent des couplages entre les réservoirs. La topologie des connections est déterminée par les relations de commutation des termes de couplage avec les termes de réservoir. On fait ainsi correspondre à l'hamiltonien (2) le réseau de réservoirs de la figure 9. A chaque réservoir thermique est associée une température. On distingue :

• Le réseau L. Son paramètre de température est  $\sigma_0 = 1/kT_0$ , où  $T_0$  est la température du réseau cristallin.

• Le réservoir Zeeman électronique  $Z_e$ . Son paramètre de température est  $\alpha_e$ . En irradiant la raie de RPE, on transfère dans ce réservoir des quanta d'énergie  $\hbar\omega_e$ . On modifie ainsi sa température :  $\alpha_e \neq \sigma_0$ .

• Le réservoir des interactions spin-spin électroniques F (échange + dipolaire séculaire). Dans les conditions de l'effet Overhauser, le paramètre de température correspondant reste toujours égal à  $\sigma_0$ , principalement à cause du couplage très efficace Rentre le réservoir F et le réseau L.

• Le réservoir Zeeman nucléaire  $Z_N$ . Son paramètre de température est  $\alpha_N$ . Cette quantité est directement proportionnelle à l'aimantation nucléaire. C'est donc la grandeur observable au cours d'une expérience de relaxation nucléaire ou d'effet Overhauser.



hauser : modèle à un seul réservoir nucléaire.

On cherche à calculer la valeur que prend  $\alpha_N$  sous l'influence des interactions hyperfines K qui couplent le réservoir  $Z_N$  aux réservoirs électroniques  $Z_e$  et F. Seules sont efficaces les interactions hyperfines élémentaires qui mettent en jeu le retournement d'un spin nucléaire :

$$k_1 = \sum_{\lambda\mu} k_1^{\lambda\mu} s_{\lambda}^z i_{\mu}^+$$
 et  $k_{3\pm} = \sum_{\lambda\mu} k_{3\pm}^{\lambda\mu} s_{\lambda}^+ i_{\mu}^{\pm}$ ,

où  $s_{\lambda}^{z}$  et  $s_{\lambda}^{+} = s_{\lambda}^{x} + is_{\lambda}^{y}$  sont les composantes du spin de l'électron  $\lambda$  dans un repère lié au champ magnétique  $\mathbf{H}_{0}$  (la direction z est prise parallèle à  $\mathbf{H}_{0}$ ).

 $i^+_{\mu}$  et  $i^-_{\mu}$  sont les composantes du spin du proton  $\mu$  dans le même repère.

 $k_1^{\lambda\mu}$  et  $k_{3\pm}^{\lambda\mu}$  sont donnés par :

$$k_{1}^{\lambda\mu} = -\frac{3}{2} \frac{\hbar^{2} \gamma_{e} \gamma_{N}}{r_{\lambda\mu}^{3}} \sin \theta_{\lambda\mu} \cos \theta_{\lambda\mu} e^{-i\varphi_{\lambda\mu}}$$

$$k_{3+}^{\lambda\mu} = -\frac{3}{4} \frac{\hbar^{2} \gamma_{e} \gamma_{N}}{r_{\lambda\mu}^{3}} \sin^{2} \theta_{\lambda\mu} e^{-2i\varphi_{\lambda\mu}} \qquad (3)$$

$$k_{3-}^{\lambda\mu} = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^{2} \gamma_{e} \gamma_{N}}{r_{\lambda\mu}^{3}} (1 - 3\cos^{2} \theta_{\lambda\mu}) + \frac{a^{\lambda\mu}}{2}$$

 $\theta_{\lambda\mu}$  et  $\varphi_{\lambda\mu}$  sont les angles polaires du vecteur  $\mathbf{r}_{\lambda\mu}$  qui joint l'électron  $\lambda$  au proton  $\mu$  et  $a^{\lambda\mu}$  est la constante de couplage scalaire correspondante.

Le paramètre de température nucléaire  $\alpha_N$  obéit à chaque instant à l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha_{\rm N}}{dt} = - (W_{Z_{\rm N}F}^{k_1} + W_{Z_{\rm N}F}^{k_3}) (\alpha_{\rm N} - \sigma_0) - W_{Z_{\rm N}Z_{\rm e}}^{k_3} (\alpha_{\rm N} - \alpha_{\rm e})$$
(4)

où  $W_{Z_NX}^{k_q}$  est la constante d'évolution du réservoir  $Z_N$  vers le réservoir X (X = F ou  $Z_e$ ) sous l'action du couplage  $k_q(q = 1 \text{ ou } 3)$ . On a noté :

$$W_{Z_NX}^{k_3} = W_{Z_NX}^{k_{3+}} + W_{Z_NX}^{k_{3-}}$$

Les constantes d'évolution sont données par :

$$\begin{cases} W_{Z_{N}Z_{e}}^{k_{3\pm}} = \mp \frac{\omega_{e}}{\omega_{N}} W^{k_{3\pm}} \\ W_{Z_{N}F}^{k_{3\pm}} = \pm \frac{\omega_{e} \pm \omega_{N}}{\omega_{N}} W^{k_{3\pm}} , \end{cases}$$
(5)

avec :

$$W^{k_{3\pm}} = \frac{2 \pi}{\hbar^2 N_I} \sum_{\mu=1}^{N_I} \sum_{\lambda\lambda'}^{\lambda\mu} k_{3\pm}^{\lambda\mu} (k_{3\pm}^{\lambda'\mu})^* \Phi_{\lambda\lambda'}^+(\omega_e \pm \omega_N) ,$$

et

$$W_{Z_{N}F}^{k_{1}} = \frac{2\pi}{\hbar^{2} N_{I}} \sum_{\mu=1}^{N_{I}} \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'} k_{1}^{\lambda\mu} (k_{1}^{\lambda'\mu})^{*} \Phi_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega_{N})$$

Dans ces formules,  $\frac{1}{N_I} \sum_{\mu=1}^{N_I}$  représente la moyenne sur les  $N_I$  protons du corps étudié (pour le TANOL,  $N_I = 18$ ). La sommation sur les indices  $\lambda$  et  $\lambda'$  s'étend à tous les électrons de l'échantillon.  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\sigma}(\omega)$  est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation électronique

$$G^{\alpha}_{\lambda\lambda'}(t) = \frac{\operatorname{Tr}\left\{\exp\left(i\frac{F}{\hbar}t\right)s^{\alpha}_{\lambda}\exp\left(-i\frac{F}{\hbar}t\right)s^{\alpha^{+}}_{\lambda'}\right\}}{\operatorname{Tr}\left\{s^{\alpha}_{\lambda}s^{\alpha^{+}}_{\lambda}\right\}}$$

$$\operatorname{avec} \alpha = z \operatorname{ou} + . \quad (6)$$

Les constantes d'évolution se présentent donc sous la forme de produits de facteurs géométriques par des densités spectrales électroniques. Ces fonctions sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre.

A partir de l'éq. (4) on déduit les expressions du





temps de relaxation nucléaire  $T_1$  et de l'augmentation de polarisation nucléaire par effet Overhauser  $P/P_0$ .

4.1.1 Le temps de relaxation nucléaire  $T_1$ . — C'est le temps caractéristique de retour à l'équilibre de  $\alpha_N$ après une préparation du système qui impose  $\alpha_N \neq \sigma_0$ à l'instant t = 0:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{N}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T_{\mathrm{1}}} \left( \alpha_{\mathrm{N}}(t) - \sigma_{\mathrm{0}} \right).$$

Comparons cette équation à l'éq. (4) dans laquelle on fait  $\alpha_e = \sigma_0$  (les spins électroniques restent à l'équilibre thermique). On obtient :

$$\frac{1}{T_1} = W_{Z_NF}^{k_1} + W_{Z_NF}^{k_3} + W_{Z_NZ_e}^{k_3},$$

ou encore, en explicitant les constantes d'évolution,

$$\frac{1}{T_{1}} = \frac{2 \pi}{N_{I} \hbar^{2}} \sum_{\mu=1}^{N_{I}} \sum_{\lambda\lambda'} \left\{ \frac{1}{2} k_{1}^{\lambda\mu} (k_{1}^{\lambda'\mu})^{*} \Phi_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega_{N}) + \left[ k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu})^{*} + k_{3-}^{\lambda\mu} (k_{3-}^{\lambda'\mu})^{*} \right] \Phi_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_{e}) \right\}.$$
(7)

On a tenu compte du fait que

$$\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega_{\rm e}\pm\omega_{\rm N})\simeq\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega_{\rm e})$$

 $\operatorname{car} \omega_{\mathbf{N}} \leqslant \omega_{\mathbf{e}}.$ 

4.1.2 L'effet Overhauser. — A l'équilibre thermique, en l'absence de champ hyperfréquence de saturation, toutes les températures du réseau de réservoirs sont égales :  $\alpha_N = \alpha_e = \sigma_0$ . Lorsqu'on sature la raie de RPE, on obtient un nouvel équilibre caractérisé par  $\alpha_e \neq \sigma_0$  et  $\alpha_N \neq \sigma_0$ . L'intensité *P* du signal de RMN, proportionnelle à  $\alpha_N$ , est modifiée. On obtient le rapport de polarisation nucléaire en résolvant l'éq. (4) en régime permanent ( $d\alpha_N/dt = 0$ ) :

$$\frac{P - P_0}{P_0} = \frac{\alpha_N - \sigma_0}{\sigma_0} = \left(1 - \frac{\alpha_e}{\sigma_0}\right) \times \frac{W_{Z_N Z_e}^{k_3}}{W_{Z_N F}^{k_1} + W_{Z_N F}^{k_3} + W_{Z_N Z_e}^{k_3}}.$$
 (8)

Soit, en explicitant les constantes d'évolution :

$$\frac{P - P_{0}}{P_{0}} = \left(1 - \frac{\alpha_{e}}{\sigma_{0}}\right) \frac{\omega_{e}}{\omega_{N}} \times \frac{\sum_{\mu=1}^{N_{I}} \sum_{\lambda\lambda'} \left[k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu})^{*} - k_{3-}^{\lambda\mu} (k_{3-}^{\lambda'\mu})^{*}\right] \Phi_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_{e})}{\sum_{\mu=1}^{N_{I}} \sum_{\lambda\lambda'} \left\{ \left[k_{3+}^{\lambda\mu} (k_{3+}^{\lambda'\mu})^{*} + k_{3-}^{\lambda\mu} (k_{3-}^{\lambda'\mu})^{*}\right] \Phi_{\lambda\lambda'}^{+}(\omega_{e}) + \frac{1}{2} k_{1}^{\lambda\mu} (k_{1}^{\lambda'\mu})^{*} \Phi_{\lambda\lambda'}^{z}(\omega_{N}) \right\}}.$$
(9)

1

4.2 ASPECT DYNAMIQUE : LE TANOL, SYSTÈME UNI-DIMENSIONNEL DE HEISENBERG. - L'évolution de la température nucléaire (eq. (4)) dépend des fonctions de corrélation de spin  $G^{\alpha}_{\lambda\lambda'}(t)$  (eq. (5), (6)). Ces dernières reflètent les caractéristiques de l'hamiltonien de mouvement F, et en particulier de son terme principal, l'échange E(1). Il n'existe pas de calcul exact des fonctions de corrélation dans le cas général. Dans la limite hydrodynamique  $(t \rightarrow \infty, \omega \rightarrow 0, \omega)$ grandes longueurs d'onde) les fluctuations de spin à haute température dans un système de Heisenberg sont bien représentées à partir d'une hypothèse de diffusion de spin [9]. Dans le cas d'un système unidimensionnel le processus de diffusion conduit à des fonctions de corrélation qui décroissent comme  $t^{-1/2}$ . A cette très lente décroissance temporelle correspond une divergence des densités spectrales lorsque  $\omega \rightarrow 0$ . Comme nous nous intéressons aux valeurs des densités spectrales  $\Phi_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\omega)$  à deux fréquences  $\omega_{\rm N}$  et  $\omega_{\rm e}$  qui sont

beaucoup plus petites que la fréquence d'échange  $\omega_x = J/\hbar \ (\omega_N \sim 10^7, \omega_e \sim 10^{10}$ 

t 
$$\omega_x \simeq 5.4 \times 10^{11} \text{ rad/s}$$
,

il est très important de tenir compte de ce comportement. On notera que pour les temps longs  $(t \ge \omega_x^{-1})$ les fonctions de corrélation croisée  $G_{\lambda\lambda}^{\alpha}(t)$  (avec  $\lambda \ne \lambda'$ ) rejoignent la fonction d'autocorrélation  $G_{\lambda\lambda}^{\alpha}(t)$ (Fig. 10). Il est donc également important de tenir



FIG. 10. — Fonctions de corrélation spatio-temporelle pour un système de Heisenberg unidimensionnel. Courbes calculées par la méthode de la diffusivité généralisée [9].

<sup>(&</sup>lt;sup>1</sup>) Notons tout de suite que le caractère isotrope de l'échange de Heisenberg entraîne que les fonctions de corrélation relatives aux différentes composantes du spin ( $\alpha = z$ , +) sont égales. Nous omettrons donc l'indice  $\alpha$ .

compte des fonctions croisées. Toutefois, il n'y a lieu de considérer ces dernières que lorsqu'elles se rapportent à deux spins  $\lambda$  et  $\lambda'$  appartenant à la même chaîne d'échange. Nous avons utilisé dans ce travail des valeurs de densité spectrale calculées par la méthode de la diffusivité généralisée, dont la validité n'est pas limitée à la région des basses fréquences — temps longs [9].

Dans les systèmes réels les corrélations sont interrompues au bout d'un certain *temps de coupure*  $\tau_c$ . Une manière simple de rendre compte de l'effet de coupure consiste à multiplier les fonctions de corrélation par un facteur de coupure exponentiel :  $e^{-t/\tau_c}$  [6]. Ceci revient pour les densités spectrales à effectuer la convolution du spectre initial — obtenu dans notre cas par la méthode de la diffusivité généralisée [9] — par une Lorentzienne de demi-largeur  $\omega_c = \tau_c^{-1}$ . Ainsi la divergence des  $\Phi_{\lambda\lambda'}(\omega)$  se trouve tronquée pour  $\omega < \omega_c$ . On appelle  $\omega_c$  la fréquence de coupure. Le paramètre  $\omega_x/\omega_c$  permet de définir complètement les fonctions  $\Phi(\omega)$ . Pour  $\omega = 0$ , ces fonctions prennent maintenant des valeurs finies qui sont reliées à la fréquence de coupure :

$$\omega_{\rm x} \Phi(0) \sim (\omega_{\rm x}/\omega_{\rm c})^{-1/2}$$

La valeur de  $\Phi(0)$  peut être déterminée expérimentalement à partir de mesures de temps de relaxation nucléaire. La variation de  $1/T_1$  mesurée en fonction de la fréquence sur une poudre de TANOL a conduit à  $\omega_x/\omega_c \simeq 50$  [7]. Comme nous le détaillerons plus loin, la variation de  $1/T_1$  en fonction de l'orientation sur un monocristal permet également une détermination du paramètre de coupure. Par cette deuxième méthode nous avons obtenu une valeur voisine :

$$\omega_{\rm x}/\omega_{\rm c}\simeq 20$$
.

Différentes causes peuvent être à l'origine de l'effet de coupure : impuretés dans les chaînes, couplages interchaînes, interactions dipolaires intrachaînes... Dans le cas du TANOL, il a été montré [7] que les interactions d'échange interchaînes (J') sont vraisemblablement responsables de la coupure. Ces mêmes interactions sont également responsables de l'ordre magnétique tridimensionnel qui apparaît à

$$T_{\rm N} = 0,49 \; {\rm K} \; [8] \; .$$

5. Les différents modèles. — L'interprétation quantitative des résultats expérimentaux nous a amené à construire des modèles de plus en plus complets.

5.1 UN SEUL RÉSERVOIR NUCLÉAIRE, PROCESSUS DE RELAXATION MONOÉLECTRONIQUE [10]. — On considère un réservoir Zeeman nucléaire unique. On suppose donc que tous les protons d'une molécule de TANOL ont la même température. On sait d'avance que ce modèle ne permettra pas d'expliquer les formes complexes des signaux observés pour certaines directions. On peut cependant espérer rendre compte de l'augmentation de polarisation globale  $P/P_0$ . Nous allons voir de plus, que l'interprétation de  $1/T_1$  peut se satisfaire de ce modèle. Afin de partir d'une description la plus simple possible, on ne tient compte que des termes d'autocorrélation électronique ( $\lambda = \lambda'$ ). Dans ces conditions, il n'y a plus que deux inconnues dans le problème : les valeurs des densités spectrales à  $\omega_{\rm N}$  et à  $\omega_{\rm e}$ . En ce qui concerne la valeur à  $\omega_{\rm N}$ , nous avons pratiquement  $\Phi(\omega_{\rm N}) \simeq \Phi(0)$  car  $\omega_{\rm N}$  est très inférieur aux fréquences de coupure  $\omega_{\rm c}$  qui seront déterminées par la suite. Les deux valeurs  $\Phi(0)$  et  $\Phi(\omega_{\rm e})$  peuvent être déterminées à partir de l'anisotropie de  $T_1$ . En effet, pour chaque orientation  $\theta$ , on a :

$$\frac{1}{T_1(\theta)} = A_1(\theta) \, \Phi(0) + A_3(\theta) \, \Phi(\omega_e) \tag{10}$$

avec

$$A_{1}(\theta) = \frac{1}{18} \frac{2\pi}{\hbar^{2}} \sum_{\mu=1}^{18} \sum_{\lambda} \frac{1}{2} |k_{1}^{\lambda\mu}(\theta)|^{2}$$

$$A_{3}(\theta) = \frac{1}{18} \frac{2\pi}{\hbar^{2}} \sum_{\mu=1} \sum_{\lambda} \times \left\{ |k_{3+}^{\lambda\mu}(\theta)|^{2} + |k_{3-}^{\lambda\mu}(\theta)|^{2} \right\}.$$

. .

Ainsi la mesure de  $T_1$  en fonction de l'orientation  $\theta$ permet en principe de déterminer  $\Phi(0)$  et  $\Phi(\omega_e)$  sans ambiguïté. Les facteurs géométriques

$$k_a^{\lambda\mu}(\theta) (q = 1, 3 +, 3 -)$$

sont calculés à partir des formules (3). La position de chaque proton  $\mu$  est connue [3] et la répartition spatiale de chaque électron  $\lambda$  est décrite à l'aide du modèle à 4 points qui est rappelé au chapitre 2. Nous avons tenu compte pour chaque proton  $\mu$  de ses couplages avec les 11 électrons plus proches voisins. Les courbes théoriques de  $1/T_1$  en fonction de l'orientation qui sont représentées sur les figures 4 et 5, correspondent aux valeurs suivantes des paramètres :

$$\omega_{x} \Phi(0) = 0.55$$
$$\omega_{x} \Phi(\omega_{x}) = 0.35 \quad (avec \omega_{x} = 0.24 \omega_{x}).$$

Elles donnent un assez bon accord d'ensemble avec les points expérimentaux (notons toutefois que l'anisotropie calculée est un peu trop prononcée).

La valeur à fréquence nulle correspond à un paramètre de coupure :  $\omega_x/\omega_c \simeq 20$ , ce qui est comparable au résultat déduit de la variation de  $T_1$  en fonction de la fréquence sur une poudre :  $\omega_x/\omega_c \simeq 50$  [7]. La mesure de  $T_1$  ayant été faite à 32 MHz, on a

$$\omega_{\mathbf{e}} = 0,24 \, \omega_{\mathbf{x}};$$

donc  $\omega_{\rm e} \sim 5 \text{ à } 10 \omega_{\rm c}$ . Cette valeur est suffisamment élevée pour que l'effet de coupure sur  $\Phi(\omega_{\rm e})$  soit négligeable. Dans ces conditions on peut comparer directement notre valeur :  $\omega_x \Phi(0,24 \omega_x) = 0.35$  à la valeur théorique prévue par la méthode de la diffusivité généralisée, sans coupure [9]; soit 0.21. Compte tenu principalement de l'imprécision du modèle à quatre points, on peut considérer que ces deux valeurs sont en bon accord.

Intéressons-nous maintenant à l'effet Overhauser. Dans le cadre du présent modèle, l'augmentation de polarisation ne dépend que du rapport des densités spectrales  $x = \Phi(0)/\Phi(\omega_e)$ . L'expression (9) donne :

$$\frac{P}{P_{0}}(\theta) = 1 + \left(1 - \frac{\alpha_{e}}{\sigma_{0}}\right) \frac{\omega_{e}}{\omega_{N}} \times \frac{\sum_{\mu=1}^{18} \sum_{\lambda} \left\{ |k_{3+}^{\lambda\mu}|^{2} - |k_{3-}^{\lambda\mu}|^{2} \right\}}{\sum_{\mu=1}^{18} \sum_{\lambda} \left\{ |k_{3+}^{\lambda\mu}|^{2} + |k_{3-}^{\lambda\mu}|^{2} + \frac{1}{2} x |k_{1}^{\lambda\mu}|^{2} \right\}}. (11)$$

Les expériences de polarisation dynamique ont été effectuées à une fréquence nucléaire de 4,4 MHz. La fréquence de Larmor électronique correspondante est maintenant de l'ordre de la fréquence de coupure :  $\omega_{e} \sim \omega_{c}$ . On a donc  $\Phi(\omega_{e}) \leq \Phi(0)$ .

En prenant  $\omega_e = 0.033 \,\omega_x$  et  $\omega_c = \omega_x/20$ , nous avons calculé, comme il est expliqué en 4.2, la valeur  $x = \Phi(0)/\Phi(\omega_e) = 1,1$  que nous avons ensuite reportée dans l'expression (11). Comme précédemment, nous avons tenu compte des couplages de chaque proton  $\mu$  avec les 11 électrons. Le calcul de  $P/P_0$  en fonction de l'orientation du champ magnétique conduit aux courbes théoriques des figures 7 et 8. Le paramètre de saturation  $\alpha_e/\sigma_0$  a été ajusté de manière à retrouver l'amplitude de  $P/P_0$  observée dans la direction  $\mathbf{H}_0 \ll \mathbf{c}$ ; soit  $\alpha_e/\sigma_0 \simeq 0.8$  ce qui correspond à une saturation de 20 %.

Nous voyons sur la figure 7 que ce modèle le plus simple conduit déjà à un accord qualitatif avec les résultats expérimentaux de la polarisation globale  $P/P_0$  obtenus dans le plan (**a**, **c**). Cependant l'accord est mauvais dans le plan perpendiculaire à l'axe **c**. (Fig. 8).

5.2 UN SEUL RÉSERVOIR NUCLÉAIRE, TERMES DE CROSS-CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE. — Nous incluons désormais dans les calculs les termes de corrélation électronique croisée jusqu'à l'ordre 2 :  $\lambda' = \lambda \pm 1$ ,  $\lambda \pm 2$  (cf. formules (7) et (9)). Ces termes représentent des processus de relaxation nucléaire faisant intervenir deux spins électroniques. Nous avons déjà indiqué que, dans le domaine des temps longs, les fonctions de corrélation électronique croisée ( $\lambda \neq \lambda'$ ) devraient avoir une importance comparable à celle de la fonction d'autocorrélation ( $\lambda = \lambda'$ ), à condition toutefois que les spins  $\lambda$  et  $\lambda'$  appartiennent à la même chaîne dans le TANOL. Or nous ignorons la direction des chaînes du TANOL. Soit X cette direction. Nous avons dans tout ce qui suit effectué les différents

calculs dans chacune des trois hypothèses possibles a priori : X = a, X = c et X = a + c.

Pour une description complète du modèle, nous aurions besoin de 6 valeurs de densités spectrales : — les 3 valeurs à fréquence nulle :

$$\Phi_{\lambda\lambda}(0), \Phi_{\lambda\lambda\pm 1}(0)$$
 et  $\Phi_{\lambda\lambda\pm 2}(0);$ 

— les 3 valeurs à  $\omega_{e}$  :

$$\Phi_{\lambda\lambda}(\omega_{\rm e}), \Phi_{\lambda\lambda\pm 1}(\omega_{\rm e})$$
 et  $\Phi_{\lambda\lambda\pm 2}(\omega_{\rm e})$ .

Cependant nous avons simplifié le problème en considérant que les rapports  $\Phi_{\lambda\lambda\pm 1}(\omega)/\Phi_{\lambda\lambda}(\omega)$  et  $\Phi_{\lambda\lambda\pm 2}(\omega)/\Phi_{\lambda\lambda}(\omega)$  sont connus, leurs valeurs étant calculées à partir de la méthode de diffusivité généralisée. Il suffit donc de connaître deux valeurs de densités spectrales, soient  $\Phi_{\lambda\lambda}(0)$  et  $\Phi_{\lambda\lambda}(\omega_e)$ . Comme précédemment, nous en effectuerons une détermination expérimentale à partir de nos résultats de  $1/T_1$  en fonction de l'orientation. Ceci est montré sur les figures 11 et 12 où les courbes théoriques correspondent aux valeurs de densités spectrales données dans les colonnes 1 et 2 du tableau II. On notera que les valeurs ainsi obtenues pour la fonction d'autocorrélation sont les mêmes que dans le modèle précédent. Seules les valeurs à fréquence nulle  $\Phi_{11}(0)$ dépendent effectivement de la fréquence de coupure  $\omega_{\rm c}$ . Le meilleur accord correspond à  $\omega_{\rm x}/\omega_{\rm c} \simeq 20$ .

On constate sur les figures 11 et 12 que l'influence des processus à 2 électrons n'est pas négligeable mais

FIG. 11. — Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan (a, c). Les courbes théoriques ont été calculées en tenant compte des processus de relaxation à deux électrons, pour chacune des 3 directions de chaînes possibles *a priori* : X = a, X = c et X = a + c(cf. 5-2).





FIG. 12. — Probabilité de relaxation nucléaire dans le plan perpendiculaire à l'axe c. Les courbes sont calculées dans les mêmes conditions que pour la figure 11.

#### TABLEAU II

Densités spectrales de corrélation électronique dans le TANOL. Les valeurs à basse fréquence (colonnes 1 et 3) correspondent au paramètre de coupure

$$\omega_{\rm x}/\omega_{\rm c}\simeq 20$$
.

reste faible : les hypothèses de direction de chaînes  $\mathbf{X} = \mathbf{a}, \mathbf{c}$  et  $\mathbf{a} + \mathbf{c}$  donnent des courbes très voisines entre elles, et qui s'écartent peu de la courbe calculée sans tenir compte de ces processus (cf. Fig. 4 et 5), toutes choses égales par ailleurs. Seule la courbe  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$  se détache légèrement des autres autour de l'orientation  $\mathbf{H}_0 \not/\!/ \mathbf{c}$ , donnant une anisotropie moins marquée, donc meilleure, mais cependant encore un peu trop forte.

Considérons maintenant l'effet Overhauser. Nous avons calculé le rapport de polarisation  $P/P_0$  (formule (9)) en utilisant les valeurs de densités spectrales à  $\omega_e = 0.033 \,\omega_x$  données dans le tableau II, 3<sup>e</sup> colonne. Ces valeurs ont été calculées en utilisant le paramètre de coupure  $\omega_x/\omega_e = 20$ . Les résultats sont représentés sur les figures 13 et 14 pour les différentes hypothèses concernant la direction de la chaîne. Le paramètre de saturation est pris égal à 0,8, comme précédemment. On constate que l'influence des processus à 2 électrons est importante : les 3 hypothèses de direction des



FIG. 13. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan (**a**, **c**). Les courbes théoriques correspondent au modèle à un seul réservoir nucléaire et tiennent compte des processus de relaxation à deux électrons pour X = a, X = c et X = a + c (cf. 5-2).



FIG. 14. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan perpendiculaire à l'axe c. Les courbes théoriques correspondent à celles de la figure 13.

chaînes conduisent à des courbes nettement différentes. L'hypothèse  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$  donne des prévisions qui sont en assez bon accord avec les points expérimentaux, notamment en ce qui concerne l'allure générale de l'anisotropie de  $P/P_0$ . Les hypothèses  $\mathbf{X} = \mathbf{a}$  et  $\mathbf{X} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$  conduisent à des écarts importants avec les points expérimentaux. Il semble donc, dans le cadre de ce modèle, que la polarisation globale par effet Overhauser confirme le résultat suggéré par

l'anisotropie du temps de relaxation nucléaire, à savoir que la direction de l'échange serait suivant l'axe c. Nous avons vérifié enfin que les deux valeurs  $\omega_x/\omega_c = 20$  et  $\omega_x/\omega_c = 50$  donnent des résultats numériques très voisins pour l'effet Overhauser et conduisent à la même conclusion :  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$ .

Nous abordons maintenant l'étude de modèles à plusieurs réservoirs nucléaires pour tenter d'interpréter les signaux polarisés de forme complexe.

5.3 PLUSIEURS RÉSERVOIRS NUCLÉAIRES INDÉPEN-DANTS [12]. — La forme complexe du signal nucléaire polarisé, que l'on observe lorsque H<sub>o</sub> est voisin de la direction a\*, suggère de considérer plusieurs réservoirs Zeeman nucléaires, dont les températures pourront prendre des valeurs différentes. Comme la molécule de TANOL contient 18 protons, on pourrait a priori introduire 18 réservoirs  $Z_N$ . Cependant les trois protons de chaque groupement méthyle, compte tenu du fait que ces groupements sont en rotation rapide, seront inclus dans un même réservoir. On ramène ainsi le nombre de réservoirs à 10. De plus, lorsque le champ magnétique est dans le plan miroir, on définit un même réservoir pour deux protons qui se correspondent par symétrie. Il reste alors 6 réservoirs distincts que nous avons notés de la manière suivante :

 $Z_{\rm N}^{(1)}$  associé au proton de la liaison hydrogène H(01),

 $Z_{N}^{(2)}$  associé au proton du carbone 1 H(1),

 $Z_{\rm N}^{(3)}$  associé aux 2 protons méthylène H(2-1),

 $Z_{\rm N}^{(4)}$  associé aux 2 protons méthylène H(2-2),  $Z_{\rm N}^{(5)}$  associé aux 6 protons des méthyles axiaux,  $Z_{N}^{(6)}$  associé aux 6 protons des méthyles équatoriaux.

Au réservoir  $Z_{\rm N}^{(i)}$  est associé le paramètre de température  $\alpha_N^{(i)}$ . Lorsque le champ magnétique n'est pas dans le plan de symétrie les réservoirs  $Z_N^{(3)}$ ,  $Z_N^{(4)}$ ,  $Z_N^{(5)}$ et  $Z_{\rm N}^{(6)}$  se dédoublent.

On peut s'interroger sur la validité du concept de réservoir thermique dans l'application que nous en faisons. En effet, une condition nécessaire pour la définition d'un réservoir thermique est qu'il existe un mécanisme de relaxation interne qui compense tout écart à la répartition de Boltzmann en un temps  $T_2$ beaucoup plus court que la constante de temps d'évolution due au couplage avec l'extérieur. Cette condition n'est pas réalisée au sens strict. Considérons, pour fixer les idées, ce que nous avons appelé le réservoir  $Z_{\rm N}^{(1)}$  qui est associé au proton de la liaison hydrogène. Il est constitué par l'ensemble de tous les protons du cristal qui sont en position H(01). Un proton quelconque de cet ensemble est moins couplé avec les autres protons du même ensemble qu'il ne l'est avec les protons de sa propre molécule; ce qui est en contradiction avec la condition énoncée précédemment. Cependant, puisque chaque proton de l'ensemble voit rigoureusement le même environnement, on peut définir un opérateur densité, qui est de la forme :

$$\rho_{\rm N}^{(1)} = e^{-\alpha_{\rm N}^{(1)} Z_{\rm N}^{(1)}} / \operatorname{Tr} \left\{ e^{-\alpha_{\rm N}^{(1)} Z_{\rm N}^{(1)}} \right\}.$$

Le paramètre  $\alpha_N^{(1)}$  caractérise les populations des niveaux d'énergie du sous-système considéré. Les populations suivent bien une loi de Boltzman car aucun mécanisme dans notre problème ne peut les en écarter (rappelons qu'il s'agit de transitions magnétiques entre les niveaux d'un système de spins  $\frac{1}{2}$ ). Nous avons donc affaire à un problème de même structure que si l'on pouvait véritablement définir des réservoirs au sens thermodynamique. Les quantités  $\alpha_N^{(i)}$  se comportent comme des paramètres de température, bien qu'il ne s'agisse en fait que de paramètres de population. Nous conserverons donc le terme de réservoirs, ainsi que le formalisme, par commodité.

En supposant pour le moment que les réservoirs nucléaires ne sont pas couplés entre eux, on définit pour chaque réservoir  $Z_N^{(i)}$  un temps de relaxation  $T_1^{(i)}$  et un rapport de polarisation  $P^{(i)}/P_0^{(i)}$ . Ces quantités sont calculées à l'aide de formules analogues à (7) et (9), mais en limitant la sommation sur les protons  $\mu$  à l'intérieur du réservoir  $Z_N^{(i)}$  considéré. La probabilité de relaxation globale  $1/T_1$  est la moyenne pondérée des probabilités de relaxation des différents réservoirs (2). On retrouve alors l'expression (7) : un modèle à un seul réservoir et un modèle à plusieurs réservoirs indépendants conduisent au même temps de relaxation car les protons relaxent indépendamment. Il n'en n'est pas de même de la polarisation nucléaire globale dont la variation en fonction de l'orientation est représentée sur les



FIG. 15. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan (a, c). Cas du modèle à 10 réservoirs nucléaires indépendants (cf. 5-3).

<sup>(2)</sup> Ceci est vrai tant que l'on considère des temps beaucoup plus courts que chacun des  $T_1^{(i)}$ .

figures 15 et 16. On constate, comme dans le modèle précédent, que les différentes hypothèses de direction de la chaîne donnent des résultats très différents. La *meilleure* direction semble être encore l'axe c, cependant l'accord avec l'expérience est moins bon que dans le modèle précédent.



FIG. 16. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan perpendiculaire à l'axe c. Même modèle que pour la figure 15.

Le modèle à un seul réservoir et le modèle à 10 réservoirs indépendants constituent deux cas limites. Le premier suppose que les couplages entre réservoirs sont infiniment forts, le second les néglige. Nous allons maintenant introduire des couplages entre les réservoirs nucléaires, c'est-à-dire des termes de crossrelaxation nucléaire.

5.4 RÉSERVOIRS NUCLÉAIRES INTERCONNECTÉS [11]. — Il n'a pas été question jusqu'à présent des interactions dipolaires entre les spins nucléaires. Ces interactions sont en effet beaucoup plus faibles que l'énergie Zeeman nucléaire. Cependant, en provoquant des cross-relaxations nucléaires, elles homogénéisent les températures des différents réservoirs nucléaires. Les termes actifs sont ceux qui mettent en jeu le retournement simultané de deux spins nucléaires  $\mu$  et  $\mu'$  n'appartenant pas au même réservoir, tout en conservant l'énergie Zeeman totale :

$$d_{N_{ij}} = \sum_{\substack{\mu \in \mathbb{Z}_{N}^{(i)} \\ \mu' \in \mathbb{Z}_{N}^{(j)}}} d_{\mu\mu'} i_{\mu}^{+} i_{\mu'}^{-}$$
  
avec  $d_{\mu\mu'} = -\frac{1}{4} \frac{\hbar^{2} \gamma_{N}^{2}}{r_{\mu\mu'}^{3}} (1-3 \cos^{2} \theta_{\mu\mu'}) .$  (12)

Ces termes donnent lieu à un couplage entre les réservoirs  $Z_N^{(i)}$  et  $Z_N^{(j)}$  (cf. Fig. 17) [11]. Ils permettent



FIG. 17. — Réseau de réservoirs thermiques : modèle à plusieurs réservoirs nucléaires interconnectés (cf. 5-4). Pour des raisons de simplicité, on n'a représenté que deux réservoirs Zeeman nucléaires.

des échanges d'énergie entre les 2 réservoirs et tendent à égaliser leurs températures.

Les paramètres de température sont maintenant solution d'un système de 10 équations couplées telles que :

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_{N}^{(i)}}{\mathrm{d}t} = W_{Z_{N}^{(i)}F}(\alpha_{N}^{(i)} - \sigma_{0}) - W_{Z_{N}^{(i)}Z_{e}}(\alpha_{N}^{(i)} - \alpha_{e}) - \sum_{j} W_{Z_{N}^{(i)}Z_{N}^{(j)}}(\alpha_{N}^{(i)} - \alpha_{N}^{(j)}). \quad (13)$$

Il apparaît dans cette expression les constantes de cross-relaxation  $W_{Z_N^{(i)}Z_N^{(j)}}$  qu'il s'agit d'évaluer. Ces dernières sont proportionnelles au recouvrement des raies des spins  $\mu$  et  $\mu'$  appartenant respectivement aux réservoirs  $Z_N^{(i)}$  et  $Z_N^{(j)}$ . En supposant pour les spins  $\mu$  une forme de raie gaussienne de second moment  $\sigma_{\mu}^2$  et centrée en  $\omega_{\mu}$ , on obtient :

$$W_{Z_{N}^{(i)}Z_{N}^{(j)}} = \frac{1}{\hbar^{2} N_{i}} \sum_{\mu \in Z_{N}^{(i)}} \sum_{\mu' \in Z_{N}^{(j)}} |\langle d_{\mu\mu'} \rangle|^{2} \times \sqrt{\frac{2 \pi}{\sigma_{\mu}^{2} + \sigma_{\mu'}^{2}}} \exp\left(-\frac{(\omega_{\mu} - \omega_{\mu'})^{2}}{2(\sigma_{\mu}^{2} + \sigma_{\mu'}^{2})}\right). \quad (14)$$

Les diverses quantités figurant dans cette expression dépendent de l'orientation.

Considérons d'abord les déplacements des raies par rapport à la fréquence de résonance du proton libre. Soit pour le proton  $\mu : \Delta_{\mu} = \omega_{\mu} - \omega_{0}$ . Nous n'avons tenu compte d'un tel déplacement que pour les protons des groupements méthylène CH<sub>2</sub>. Dans ces groupements en effet les 2 protons sont fixes et relativement proches l'un de l'autre ( $r_{12} = 1,8$  Å). Ils subissent donc une interaction dipolaire importante qui donne lieu à un déplacement :

$$\Delta = \pm \frac{3}{4} \hbar \gamma_{\rm N}^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{12}}{r_{12}^3}$$

où  $\theta_{12}$  est l'angle entre le champ magnétique et le vecteur joignant les 2 protons. On prévoit ainsi pour le méthylène axial un déplacement maximum de 4,7 G dans la direction (**a**, **H**<sub>0</sub>) = 10° du plan (**a**, **c**). Cette prédiction est à rapprocher de la bosse que l'on

observe dans cette direction sur le signal polarisé à environ 6 G du champ central (voir Fig. 6).

Considérons maintenant les largeurs de raie. Nous avons calculé les divers seconds moments  $\sigma_{\mu}^2$  à partir des approximations suivantes :

— Les raies de tous les protons fixes ont le même second moment, qui est indépendant de l'orientation, et que nous notons  $\sigma_f^2$ .

— Les raies des protons des méthyles ont un second moment  $\sigma_m^2$  qui est la somme de deux contributions : a) Une contribution externe due aux interactions dipolaires avec tous les protons n'appartenant pas au groupement méthyle considéré. Nous supposons que cette contribution est égale à  $\sigma_f^2$ . b) Une contribution due aux interactions entre protons à l'intérieur du méthyle, soit  $\sigma_r^2$ . On a donc :

$$\sigma_{\mathrm{m}}^2 = \sigma_{\mathrm{f}}^2 + \sigma_{\mathrm{r}}^2$$
 .

On calcule  $\sigma_r^2$  par :

$$\sigma_{\rm r}^2 = \frac{3}{4} \, \hbar^2 \, \gamma_{\rm N}^2 \, I(I+1) \, \frac{1}{3} \, \sum_{\mu \neq \nu}^3 \, \frac{\overline{1 - 3 \, \cos^2 \theta_{\mu\nu}}}{r_{\mu\nu}^6} \, . \tag{15}$$

On peut montrer que la valeur moyenne  $\overline{1-3\cos^2 \theta_{\mu\nu}}$ prise sur les trois positions des protons du méthyle, ne dépend que d'un seul angle : l'angle  $\theta_m$  entre l'axe de rotation du méthyle et le champ magnétique. En prenant  $r_{\mu\nu} = 1,8$  Å, on obtient :

$$\sigma_{\rm r}^2 = 5 \times 10^9 (3 \cos^2 \theta_{\rm m} - 1)^2 \, {\rm rad}^2 / {\rm s}^2$$
.

On détermine la valeur de  $\sigma_f^2$  en considérant la moyenne spatiale — que l'on note  $\langle \rangle$  — des moments. Le second moment de la raie d'une poudre de TANOL a été mesuré expérimentalement. Il vaut

$$\langle \sigma^2 \rangle \simeq 10^{10} \, \mathrm{rad}^2/\mathrm{s}^2$$
.

Il s'exprime d'autre part en fonction de  $\sigma_f^2$  et  $\langle \sigma_r^2 \rangle$  par :

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{1}{18} \left[ 6 \sigma_f^2 + 3 \sum_{i=1}^4 \langle \sigma_{m,i} \rangle^2 \right]$$
 (16)

où l'indice i se réfère aux différents groupements méthyle. Ces considérations nous ont conduit à utiliser dans les calculs, les valeurs suivantes pour les seconds moments :

— pour les protons fixes :

$$\sigma_{\epsilon}^2 = 8 \times 10^9 \text{ rad}^2/\text{s}^2$$

- pour les protons des méthyles :

$$\sigma_{\rm m}^2 = \left[8 + 5(1-3\cos^2\theta_{\rm m})^2\right] \times 10^9 \, {\rm rad}^2/{\rm s}^2 \,. \tag{17}$$

Nous avons alors résolu le système d'éq. (13) en régime permanent, pour les différentes orientations explorées expérimentalement, et pour les trois hypothèses de direction de la chaîne d'échange. Nous avons calculé les paramètres de température  $\alpha_N^{(i)}$  des différents réservoirs ainsi que le rapport de polarisation global  $P/P_0$ .

Les résultats concernant  $P/P_0$  sont portés sur les figures 18 et 19, et confrontés aux points expérimen-



FIG. 18. — Augmentation de la polarisation nucléaire : plan (a, c). Cas du modèle à 10 réservoirs nucléaires interconnectés (cf. 5-4 et Fig. 17).



FIG. 19. — Augmentation de la polarisation nucléaire dans le plan perpendiculaire à l'axe c. Même modèle que pour la figure 18.

872

taux. On constate que les trois directions de chaînes donnent des résultats nettement différents :

Nº 9

- pour  $\mathbf{X} = \mathbf{a}$  et  $\mathbf{X} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ , le rapport de polarisation  $P/P_0$  ne devient jamais positif; le désaccord dans le plan perpendiculaire à c est flagrant,

- par contre pour  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$ , l'anisotropie expérimentale est correctement reproduite dans les deux plans explorés.

Considérons maintenant les polarisations individuelles. Rappelons que les signaux observés dans la zone complexe, qui est représentée par des hachurés sur les figures, semblent provenir de la superposition d'une raie positive large et d'une raie négative étroite.

- Pour X = a (Fig. 20) et X = a + c (Fig. 21), il n'apparaît aucune température positive dans la zone complexe. Ces deux hypothèses sont donc infirmées.



FIG. 20. — Augmentation des polarisations nucléaires individuelles dans le plan (a, c). Cas du modèle à 10 réservoirs interconnectés, dans l'hypothèse où la direction X des chaînes d'échange est suivant l'axe a.

— Pour  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$  (Fig. 22), les paramètres  $\alpha_N^{(5)}$  et  $\alpha_N^{(6)}$  des méthyles deviennent positifs dans la zone complexe. L'estimation des seconds moments correspondants  $\sigma_5^2$  et  $\sigma_6^2$  d'après la formule (17) indique que les raies des méthyles sont relativement larges dans cette zone (Fig. 23). Il doit donc en résulter une raie large positive. D'autre part l'ensemble des six protons fixes donne une raie étroite de polarisation négative. Ces prévisions sont donc en accord qualitatif avec l'aspect du signal observé. Une étude plus quantitative (reconstitution de spectre) demanderait une connaissance beaucoup plus précise des largeurs de raies



- Augmentation des polarisations nucléaires individuelles FIG. 21. dans l'hypothèse  $\mathbf{X} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ .



FIG. 22. — Augmentation des polarisations nucléaires individuelles dans l'hypothèse X = c.

individuelles qui ne sont guères accessibles expérimentalement.

Ainsi, aussi bien en ce qui concerne la polarisation globale  $P/P_0$  que l'explication des signaux polarisés de forme complexe, seule l'hypothèse  $\mathbf{X} = \mathbf{c}$  est satisfaisante.



FIG. 23. — Variation angulaire des seconds moments des raies des groupements méthyles, d'après la formule (17).

En ce qui concerne la relaxation nucléaire, en toute rigueur les termes de cross-relaxation nucléaire ont une influence sur le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire. On pourrait calculer ce dernier en résolvant le système d'éq. (13) en régime dynamique. Cependant, puisqu'on restreint l'observation de l'aimantation nucléaire aux temps courts (inférieurs à  $T_1$ ), les températures des différents réservoirs s'écartent peu de la température initiale ( $-\sigma_0$  après un pulse  $\pi$ ). Elles sont par suite peu différentes les unes des autres. Les termes  $W_{Z_{N}^{(i)}Z_{N}^{(j)}}(\alpha_{N}^{(j)} - \alpha_{N}^{(j)})$  de (13) sont donc négligeables et on est ramené à des équations non couplées, c'est-à-dire aux modèles précédents.

6. Conclusion. — Nous sommes parvenus à interpréter les effets de polarisation dynamique observés sur un monocristal de TANOL. Le modèle final considère 10 réservoirs Zeeman nucléaires, connectés entre eux par les termes de cross-relaxation nucléaire, et couplés aux spins électroniques par les couplages hyperfins. Nous avons tenu compte des mécanismes de relaxation nucléaire faisant intervenir les fonctions d'autocorrélation des spins électroniques ainsi que des fonctions de corrélation croisée (jusqu'à l'ordre 2) entre deux spins situés sur une même chaîne d'échange. Les trois points suivants sont à l'actif du modèle :

6.1 L'augmentation globale de la polarisation nucléaire obtenue par effet Overhauser pour les différentes orientations du cristal dans le champ magnétique est retrouvée quantitativement par le calcul.

6.2 On peut rendre compte de la forme complexe des signaux polarisés observés dans certaines orientations. Ces signaux suggèrent la coexistence de plusieurs températures de spins nucléaires — et même de températures de signes opposés — au sein d'une même molécule de TANOL (nous avons indiqué quel sens nous donnions au terme *température* dans ce cas particulier). Le modèle confirme une telle situation qui, à notre connaissance, n'avait jamais été observée.

6.3 Les résultats expérimentaux ne sont expliqués par le modèle que si l'on admet que les interactions d'échange sont suivant l'axe c. La direction de la chaîne d'échange, jusqu'alors inconnue dans le TANOL, apparaît donc comme un sous-produit de notre étude. Quelle crédibilité peut-on accorder à ce résultat ? Les résultats numériques du modèle dépendent de deux catégories de paramètres initiaux : les couplages électron-proton et les valeurs des fonctions de corrélation électroniques. Nous avons caractérisé ces dernières par une fréquence de coupure  $\omega_c$ que nous avons déterminée à partir de mesures de  $T_1$ . Nous avons vérifié que les différentes déterminations de ce paramètre n'affectaient pas la conclusion. En ce qui concerne l'influence de l'incertitude sur les couplages, il est plus difficile d'être catégorique. Il nous semble hautement improbable que la conclusion quant à la direction de la chaîne, puisse être modifiée en utilisant d'autres valeurs des couplages situées à l'intérieur des fourchettes d'incertitude (cf. tableau 1). Cette question pourrait être tranchée en observant par diffraction neutronique la persistance d'un ordre magnétique unidimensionnel à  $T \gtrsim T_N$ .

On remarquera également que l'effet Overhauser apporte une confirmation au caractère unidimensionnel de l'échange dans le TANOL. L'influence des termes liés aux corrélations électroniques croisées y est beaucoup plus spectaculaire sur l'effet Overhauser que sur la relaxation nucléaire.

Ainsi dans les sytèmes de Heisenberg unidimensionnels, l'effet Overhauser peut permettre de mettre en évidence à haute température les corrélations spatiotemporelles le long des chaînes d'échange.

**Remerciements.** — Nous tenons à remercier M<sup>e11e</sup> P. Baladda et M. D'Assenza qui ont synthétisé les cristaux de TANOL, ainsi que M<sup>me</sup> J. Lajzerowicz pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

#### Bibliographie

- [1] BOUCHER, J. P. et NECHTSCHEIN, M., J. Physique 31 (1970) 783.
- [2] LEMAIRE, H., REY, P., RASSAT, A., DE COMBARIEU, A., MICHEL, J.-C., Mol. Phys. 14 (1968) 201.

KARIMOV, Y., Sov. Phys. JETP 30 (1970) 1062.

YAMAUCHI, J., FUJITO, T., ANDO, E., NISCHIGUCHI, H. et DEGUCHI, Y., J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 1558.

- [3] LAJZEROWICZ-BONNETEAU, J., Acta Crystallogr. B 24 (1968) 196.
- BERLINER, L.-J., Acta Crystallogr. B 26 (1970) 1198. [4] FERRIEU, F., NECHTSCHEIN, M., J. Chem. Phys. Lett. 11 (1971) 46.
- [5] JOUVE, H., Thèse ID Grenoble (1970).
- NECHTSCHEIN, M., JOUVE, H., FERRIEU, F. et BOUCHER, J.-P., Phys. Lett. 36A (1971) 347. BOUCHER, J.-P., JOUVE, H. et NECHTSCHEIN, M., J. Magn.
  - Reson. 6 (1972) 396. CLÉMENT, S., TCHAO, Y. H., J. Physique 34 (1973) 583.
- [6] BOUCHER, J.-P., Thèse, Grenoble (1972).

- BOUCHER, J.-P., FERRIEU, F. et NECHTSCHEIN, M., Proc. of 17th Colloque Ampère (V. Hovi North-Holland Pub. Co.) (1973), p. 369.
- [7] BOUCHER, J.-P., FERRIEU, F. et NECHTSCHEIN, M., Phys. Rev. B9 (1974) 3871.
  [8] BOUCHER, J.-P., NECHTSCHEIN, M., SAINT-PAUL, M., Phys.
- Lett. 42A (1973) 397.
- [9] MAC FADDEN, D. G., TAHIR KHELI, R. A., Phys. Rev. B1 (1970) 3649.
- [10] FERRIEU, F., Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble (1972).
- [11] BARJHOUX, Y., Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble (1974).