



HAL
open science

DYNAMIQUE DE L'AIMANTATION DANS LES SOLUTIONS HELIUM3-HELIUM4 HYPERPOLARISEES

Nathalie Piegay

► **To cite this version:**

Nathalie Piegay. DYNAMIQUE DE L'AIMANTATION DANS LES SOLUTIONS HELIUM3-HELIUM4 HYPERPOLARISEES. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT : . tel-00003086

HAL Id: tel-00003086

<https://theses.hal.science/tel-00003086>

Submitted on 4 Jul 2003

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.

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE



LABORATOIRE KASTLER BROSSSEL

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI
spécialité : Physique

présentée par
Nathalie PIEGAY

pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

DYNAMIQUE DE L'AIMANTATION
DANS LES SOLUTIONS HELIUM³-HELIUM⁴
HYPERPOLARISÉES

Soutenue le 14 Juin 2002 devant la commission d'examen :

M.	P. JACQUIER	Examineur
M.	H. GODFRIN	Rapporteur
Mme	G. GUILLOT	Rapporteur
M.	P.J. NACHER	Directeur de thèse
M.	E. ROLLEY	Examineur

Table des matières

Introduction	5
I Montage et techniques expérimentales	9
I.1 Préparation des échantillons liquides d' ^3He polarisé dans l' ^4He . . .	9
I.1.1 Pompage optique de l' ^3He	12
I.1.2 Système de contrôle des flux de gaz	15
I.1.3 Cellules à robinet et enduit de césium	19
I.1.4 Cryogénie	23
I.1.5 Procédure expérimentale	28
I.1.6 Détermination de la concentration molaire en ^3He (c_3) dans les solutions ^3He - ^4He	31
I.2 Détection de l'aimantation par Résonance Magnétique Nucléaire .	37
I.2.1 Quelques rappels de RMN	37
I.2.2 Description du dispositif RMN	39
I.2.3 Calibration de la polarisation des échantillons liquides ^3He - ^4He	47
II La relaxation nucléaire longitudinale dans les solutions polarisées ^3He-^4He	49
II.1 Introduction	49
II.2 Etude de la relaxation dipolaire dans les solutions ^3He - ^4He : moti- vation et contexte	50
II.2.1 Enjeu	50
II.2.2 Contexte théorique	51
II.2.3 Résultats expérimentaux antérieurs	52
II.3 Autres processus de relaxation longitudinale dans les liquides pola- risés ^3He - ^4He	54
II.3.1 Relaxation due à la diffusion dans un gradient de champ magnétique	54
II.3.2 Relaxation paroi	54

II.4	Détermination expérimentale de T_1	56
II.5	Résultats et analyse	59
II.5.1	Généralités	59
II.5.2	Mesures de T_1 à 1 K dans les mélanges ^3He - ^4He liquides : dépendance en concentration d' ^3He	61
II.5.3	Etude complémentaire sur du gaz d' ^3He : sonder la relaxa- tion paroi	65
II.5.4	Modélisation de la relaxation longitudinale dans mes expériences sur les liquides ^3He - ^4He à 1 K	71
II.5.5	Mesures de T_1 en fonction de la température dans les mélanges ^3He - ^4He liquides	80
II.5.6	Discussion	80
 III Effets du champ dipolaire sur la dynamique de l'aimantation dans les solutions fortement polarisées 87		
III.1	Evolution de l'aimantation transverse après une impulsion RMN .	87
III.2	Différentes manifestations du champ dipolaire : d'un spectre modifié aux instabilités	89
III.3	Deux approches pour étudier les instabilités	92
III.3.1	Calcul analytique dans un milieu infini	93
III.3.2	Le modèle numérique	96
III.4	Première série d'expériences : Impulsion RMN avec un angle de basculement de 90°	98
III.4.1	Système et conditions expérimentales	98
III.4.2	Analyse des données expérimentales	99
III.4.3	Dépendance en aimantation sans gradient de champ magnétique	101
III.4.4	Influence d'un gradient de champ magnétique	106
III.4.5	Etude de la décroissance initiale du signal	109
III.4.6	Discussion	116
III.5	Deuxième série d'expériences : séquence d'écho de spin 90° - 180° . .	118
III.5.1	Principe des échos de spin en RMN standard	118
III.5.2	Résultats expérimentaux	120
III.5.3	Discussion	127
 IV Mesures du coefficient de diffusion de spin par une technique d'échos de spin 131		
IV.1	Introduction	131
IV.2	Technique expérimentale	133

IV.2.1 Principe	133
IV.2.2 Calibration du gradient de champ magnétique	136
IV.3 Analyse des données	138
IV.3.1 Résultats	141
IV.3.2 Discussion	146
Conclusion	149
Bibliographie	150

Introduction

Ce travail est consacré à l'étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de ^3He polarisé dans ^4He , dans un régime non dégénéré. Il s'agit donc de situations où la longueur d'onde thermique λ associée aux atomes d' ^3He est inférieure à la distance moyenne entre atomes d' ^3He . En revanche, dans le domaine de température exploré (1-4 K), λ est du même ordre de grandeur que la portée des interactions entre atomes et les effets d'indiscernabilité sont susceptibles de jouer un rôle dans les propriétés hydrodynamiques (de transport) des fluides étudiés.

Ce travail s'inscrit dans la continuité de recherches sur les fluides quantiques polarisés menées dans l'équipe depuis une vingtaine d'années. Après l'étude de ^3He gazeux, et la mise en évidence de propriétés de transport originales pour un système dilué (ondes de spin, transport thermique modifié), et l'étude de propriétés thermodynamiques de systèmes denses (^3He liquide pur et mélanges ^3He - ^4He à pression de vapeur saturante), nous avons entrepris l'étude expérimentale de propriétés liées au mouvement atomique (transport) des systèmes d' ^3He - ^4He non-dégénérés mais denses, sur une large gamme de fraction molaire d' ^3He (0.0034 à 0.337). Le mouvement des atomes dans les solutions ^3He - ^4He est gouverné par les différentes interactions atomiques entre les espèces. Des expressions théoriques ont été obtenues pour les propriétés liées au mouvement des atomes seulement pour des régimes bien particuliers, comme les solutions très diluées d' ^3He dans ^4He superfluide ou encore ^3He pur dégénéré.

Les propriétés des solutions diluées d' ^3He dans ^4He sont habituellement interprétées en considérant le système comme une solution de quasiparticules d' ^3He et d'excitations ^4He (phonons, rotons, ...) dans une mer superfluide. L'intérêt de ce système physique est qu'il présente beaucoup d'analogies avec un système gazeux. En effet, ^4He superfluide constitue pour les atomes d' ^3He un "pseudo-vide". Mais, aux plus fortes concentrations, ce modèle n'est plus valable.

Pour le régime que nous avons étudié, seules des études expérimentales thermodynamiques ont été complètement menées avant mes travaux, ainsi que des études de magnétisme (susceptibilité). Il s'agit là d'informations précieuses, mais insuf-

fisantes pour complètement élucider la structure et les propriétés microscopiques de ces fluides denses, quantiques, mais non dégénérés.

Le moyen que nous avons choisi pour étendre notre connaissance de ces fluides est d'étudier la dynamique de l'aimantation des solutions polarisées. En particulier, deux grandeurs macroscopiques, mesurables avec des techniques de RMN, sont liées au mouvement des atomes : le temps de relaxation longitudinale intrinsèque qui correspond au retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale et le coefficient de diffusion de spin, qui intervient dans l'amortissement des inhomogénéités spatiales de l'aimantation. De plus, dans le régime particulier des liquides denses classiques, ces deux grandeurs sont proportionnelles. Dans les solutions ^3He - ^4He le processus de relaxation intrinsèque est dû aux interactions dipolaires entre les noyaux d' ^3He qui couplent l'orientation des spins avec le mouvement thermique des atomes. Le temps de relaxation associé est difficile à mesurer expérimentalement à cause de la relaxation paroi qui peut être très rapide aux basses températures. De grandes précautions sont nécessaires pour réduire au maximum la relaxation paroi. Pour ces deux grandeurs, aucune étude systématique et précise n'avait pu être réalisée avant notre travail.

Pour obtenir des solutions ^3He - ^4He polarisées, il existe plusieurs voies. Les mesures antérieures de relaxation et de diffusion ont souvent été réalisées dans les solutions polarisées obtenues à partir de la technique dite de "Force Brute", qui crée une polarisation à l'équilibre. Cette technique nécessite de forts champs magnétiques. Aux températures correspondant aux solutions non-dégénérées (au dessus du Kelvin) elle ne permet pas d'obtenir de forts taux de polarisation (typiquement, avec un champ de 1 Tesla, la polarisation à l'équilibre pour un échantillon à 1 K est de 0.08%) et les signaux RMN sont obtenus avec un faible rapport signal/bruit, surtout pour les faibles concentrations en ^3He . La méthode développée depuis quelques années au sein du laboratoire est basée sur la polarisation de l' ^3He ou des mélanges ^3He - ^4He gazeux par pompage optique suivie de la liquéfaction à basse température du gaz polarisé. Le pompage optique peut produire des taux de polarisation nucléaire élevés dans un gaz d'hélium à température ambiante et à faible pression (\sim mbar) jusqu'à 80%, et cela ne nécessite pas l'application d'un fort champ magnétique. Pour réduire la relaxation paroi, les échantillons sont contenus dans des cellules en verre dont les parois intérieures sont recouvertes d'un enduit de césium. Avec une telle méthode, des taux de polarisation de plusieurs pourcents sont atteints facilement dans les solutions ^3He - ^4He et des temps de relaxation paroi de plusieurs heures ont pu être obtenus. Au cours de cette thèse, nous avons développé et caractérisé un dispositif expérimental relativement proche de celui utilisé habituellement au laboratoire, mais amélioré de façon à

obtenir des solutions avec des concentrations arbitraires et précises pour l'étude systématique de la relaxation longitudinale et de la diffusion de spin. Après une description dans une première partie des différentes techniques mises en oeuvre et du montage expérimental utilisé, les mesures du temps de relaxation longitudinale T_1 et du coefficient de diffusion de spin D seront présentées dans les parties II et IV respectivement.

Depuis quelques années, dans un nombre grandissant de situations expérimentales, il a été observé que la dynamique de l'aimantation transverse dans les échantillons fortement polarisés peut être fortement affectée par le champ dipolaire. Des échos de spin multiples [Deville 79], des durées de vie du signal de précession RMN dépendant de l'angle de basculement [Owers-Bradley 00] ont été observés dans des liquides ou solides d' ^3He polarisés dans un fort champ magnétique. Les liquides polarisés obtenus par pompage optique introduisent une nouvelle classe d'échantillons denses avec de fortes densités d'aimantations, obtenues indépendamment du champ magnétique appliqué. La dynamique de l'aimantation peut alors être sondée dans un régime où le champ dipolaire domine les variations du champ extérieur sur l'échantillon. Nous présenterons dans la partie 3, l'étude expérimentale que nous avons effectuée sur l'évolution de l'aimantation transverse moyenne en présence ou pas d'un gradient de champ magnétique appliqué. Nous montrerons en particulier que dans certaines conditions le comportement inhabituel de l'aimantation est susceptible de fausser la mesure du coefficient de diffusion par des méthodes standard (spin écho).

Chapitre I

Montage et techniques expérimentales

I.1 Préparation des échantillons liquides d' ^3He polarisé dans l' ^4He

La méthode développée depuis quelques années au laboratoire est basée sur la polarisation de l' ^3He ou des mélanges ^3He - ^4He gazeux par pompage optique suivie de la liquéfaction à basse température du gaz polarisé. Le pompage optique peut produire des taux de polarisation nucléaire élevés dans un gaz d'hélium à température ambiante et à faible pression (\sim mbar) jusqu'à 80% [Stoltz 96] et cela indépendamment du champ magnétique. Comme le pompage optique produit une polarisation hors-équilibre, l' ^3He gazeux polarisé est refroidi et liquéfié sans perte notable de polarisation pourvu que la relaxation de la polarisation soit suffisamment faible.

Les premiers échantillons liquides d' ^3He pur polarisé ont été obtenus dans le groupe en utilisant une longue cellule scellée en verre [Tastevin 87] (figure I.1 a/). Une quantité connue d' ^3He est enfermée dans la cellule. Dans la partie supérieure de la cellule (volume A), qui est située à température ambiante, les atomes d' ^3He sont soumis au pompage optique. Ils diffusent à travers un long tube vers le bas de la cellule (volume B) qui est ancré thermiquement au point froid d'un cryostat et maintenu à une température un peu supérieure à la température de liquéfaction. La diffusion des atomes permet une polarisation progressive des atomes dans B. Puis ce volume est refroidi rapidement pour obtenir la condensation de l' ^3He polarisé. Pour réduire la relaxation due aux parois de la cellule, qui est très rapide dans les parties froides de la cellule, les parois intérieures sont recouvertes d'un enduit d'hydrogène. Avec l'utilisation d'une cellule scellée, la quantité totale de gaz est

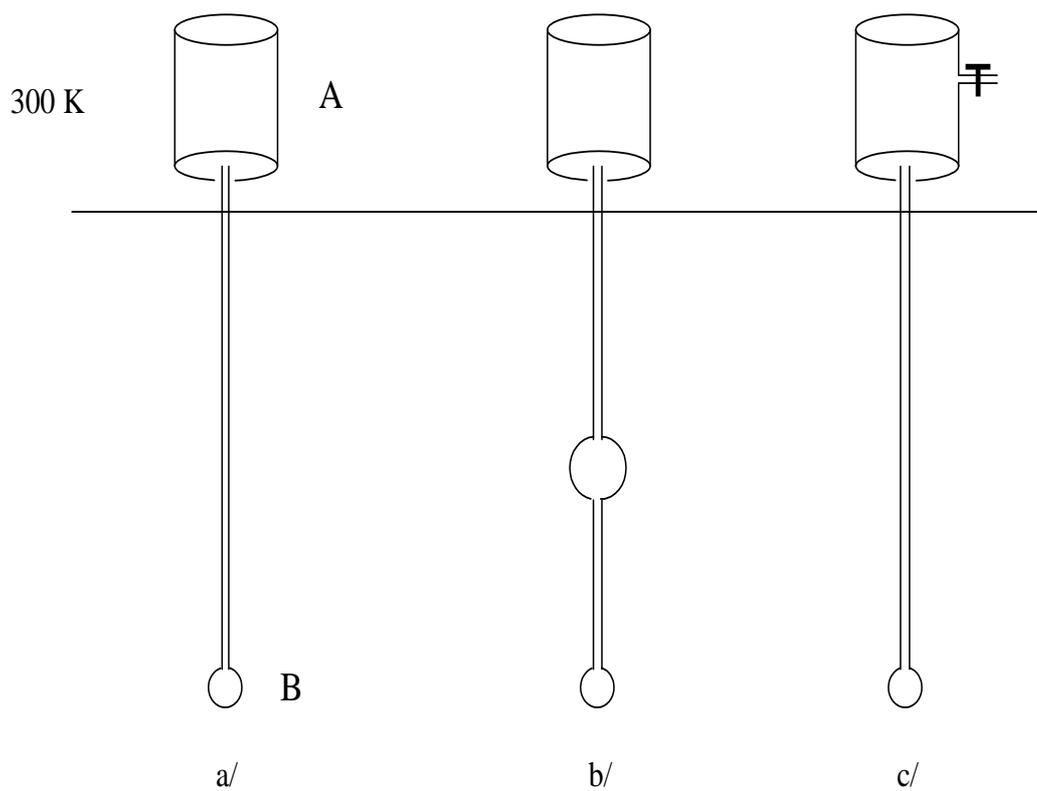


FIG. I.1 – Différentes versions de cellules utilisées dans le groupe pour la préparation des échantillons d'hélium liquide polarisé.

fixe dans la cellule et cette quantité est limitée par le pompage optique qui est efficace seulement pour des pressions dans A de l'ordre du mbar à température ambiante. On ne peut alors liquéfier que de faibles quantités de gaz et les volumes liquides obtenus sont légèrement inférieurs au mm^3 .

Une version améliorée a été élaborée en insérant un volume important entre A et B (figure I.1 b/). La quantité d'atomes dans la phase liquide est d'autant plus grande que le nombre d'atomes d' ^3He dans la cellule est grand et donc ce volume supplémentaire constitue une "réserve" de gaz dense polarisé avant la liquéfaction. G. Tastevin a montré l'efficacité de cette technique : elle a pu obtenir du liquide ^3He pur à 450 mK, polarisé à 50% [Tastevin 92a]. Une méthode similaire a été utilisée pour préparer des mélanges liquides ^3He - ^4He polarisés. M. Cornut a obtenu des échantillons macroscopiques (30 mm^3) concentrés à environ 2% et polarisés à environ 16% à 470 mK [Cornut 93]. Dans la même période, il a été montré l'intérêt du césium comme nouvel enduit pour réduire la relaxation paroi [Tastevin 92b].

Une dernière étape importante a été franchie avec l'utilisation de cellules non scellées, munies d'un robinet sur A [Tastevin 96], (figure I.1 c/). Des mélanges gazeux d'hélium, préparés initialement dans une bouteille en verre, sont envoyés progressivement via un capillaire et des vannes dans le volume A. Le pompage optique se fait donc sur un flux de gaz qui se condense directement dans B. Cette nouvelle génération de cellule ne nécessite plus la présence du réservoir et a de nombreux avantages : elle permet de préparer de gros volumes de mélanges liquides (plusieurs centaines de mm^3) et surtout de pouvoir changer l'échantillon et donc la concentration des solutions. Cependant, la concentration des mélanges gazeux, déterminée à partir de mesures de pression, est obtenue avec une précision de 10%. De plus, cette technique n'est pas pratique pour des études systématiques car elle ne permet pas de contrôler précisément les flux dans A pour assurer le maximum d'efficacité du pompage optique.

Au début de cette thèse, nous avons construit un dispositif intégrant des régulateurs de débits électroniques, qui permettent de contrôler avec précision les quantités d' ^3He et d' ^4He accumulées. Relié à une cellule à robinet, ce dispositif permet de préparer de gros volumes ($\sim \text{cm}^3$) de mélanges ^3He - ^4He liquides avec une concentration choisie et précise. Dans un premier temps je vais décrire le dispositif et les techniques expérimentales que nous avons utilisés pour préparer les mélanges liquides polarisés, puis je présenterai la procédure que nous avons mise au point pour préparer des solutions avec des concentrations connues et un maximum de polarisation, et enfin je présenterai la manière dont nous déterminons précisément la concentration molaire en ^3He des mélanges (c_3).

I.1.1 Pompage optique de ^3He

Pour polariser les noyaux des atomes d' ^3He , nous utilisons la méthode du ‘‘Pompage optique par échange de métastabilité’’ mise au point par F.D. Colgrove, L.D. Shearer et G.K. Walters [Colegrove 63]. La méthode combine le pompage optique des atomes d' ^3He dans un état excité métastable et un transfert de polarisation par des processus collisionnels. Une décharge radiofréquence permet d'exciter les atomes d' ^3He et une fraction d'entre-eux vient peupler l'état métastable 2^3S_1 après une cascade radiative. L'état métastable est alors polarisé par pompage optique sur la raie intense $2^3S_1 - 2^3P$ à 1083 nm. L'orientation nucléaire est ensuite transmise aux atomes dans l'état fondamental 1^1S_0 lors de collisions d'échange de métastabilité (collisions entre les atomes dans les états métastable et fondamental).

Le dispositif que nous avons utilisé pour le pompage optique de ^3He (dispositif standard) est représenté sur la figure I.2.

Efficacité du pompage optique en statique :

Le pompage optique de ^3He est traditionnellement effectué à 300 K (température pour laquelle la section efficace des collisions d'échange de métastabilité est suffisante pour le transfert de la polarisation de l'état métastable à l'état fondamental). L'efficacité du pompage optique est alors limitée par différents paramètres :

- Pression du gaz. Pour obtenir des taux de polarisation élevés, il faut une forte densité d'atomes métastables et des temps de relaxation de la polarisation nucléaire dans l'état fondamental assez longs. Si la pression du gaz d' ^3He à 300 K est basse ($< \text{mbar}$), la diffusion des atomes métastables vers la paroi est rapide, et par conséquent, le taux de destruction des atomes métastables sur les bords de la cellule est important. Si la pression du gaz est forte, la décharge radiofréquence doit être intense pour obtenir une proportion élevée de métastables. Un nombre important d'espèces différentes sont alors présentes dans le plasma de décharge. Par collision, ces espèces limitent alors la densité absolue des atomes métastables et peuvent entraîner la perte d'orientation nucléaire des atomes dans le niveau fondamental. L'optimum d'efficacité pour un gaz dans une cellule scellée a été trouvé pour des décharges faibles à la limite d'extinction de la décharge et pour des pressions de l'ordre du mbar [Leduc 83]. En particulier, il a été observé [Larat 91] que le taux de polarisation maximal perd un facteur 2 quand la pression du gaz augmente de 1 à 3 mbars.

- Pureté du gaz. Le temps de vie des atomes métastables peut être réduit par la présence d'impuretés. Le taux d'impuretés doit être inférieur au ppm pour avoir un pompage optique efficace.

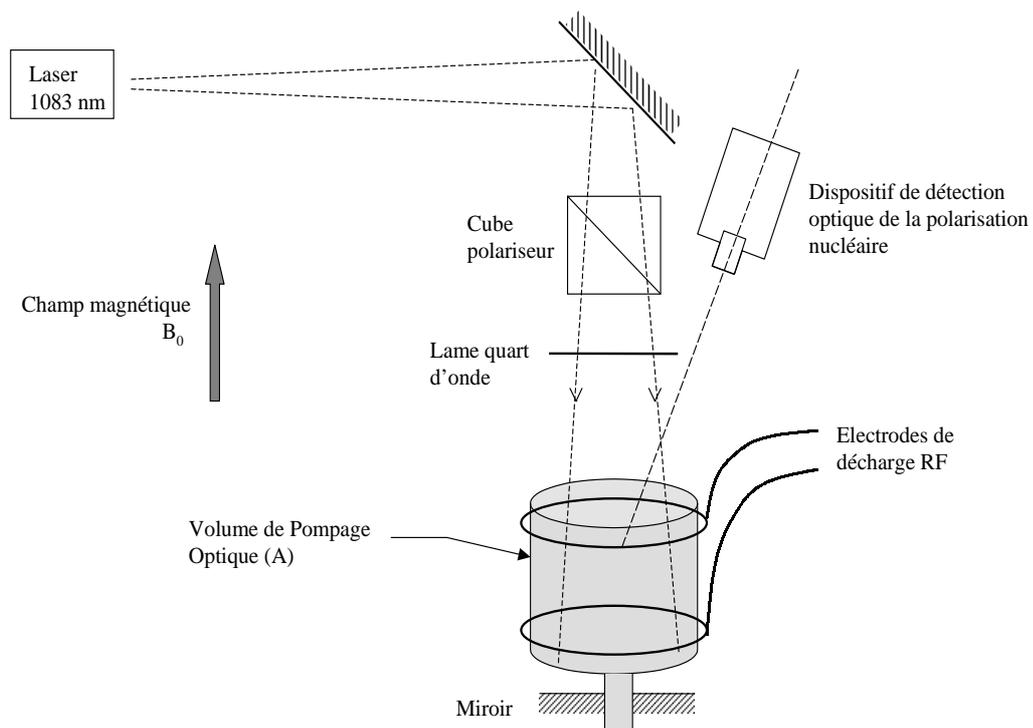


FIG. I.2 – Vue schématique du dispositif de pompage optique. Une faible décharge RF est entretenue grâce à une haute tension appliquée avec des électrodes externes à la cellule. La lumière du faisceau laser est polarisée circulairement à la sortie de la lame quart d’onde. La polarisation de la lumière de fluorescence émise par la décharge est analysée par un polarimètre optique (dispositif de détection) situé à un petit angle par rapport à la verticale. Le miroir placé sous la cellule permet au faisceau laser d’effectuer un double passage au travers du volume A et d’ainsi augmenter l’absorption par le gaz.

- Homogénéité du champ magnétique appliqué. Les inhomogénéités de champ magnétique (gradients résiduels de champ statique) peuvent contribuer à la relaxation de la polarisation car elles se traduisent pour les atomes en mouvement par des fluctuations temporelles du champ subi (susceptibles de désorienter les moments magnétiques alignés par pompage optique). Dans la limite du rétrécissement par le mouvement [Barbé 74], le temps caractéristique associé T_{1m} peut s'écrire

$$T_{1m} = \frac{1 + (\gamma B_0 \tau_D)^2}{\gamma^2 (\delta B_0)^2 \tau_D}$$

où γ est le rapport gyromagnétique nucléaire de l' ^3He , B_0 le champ magnétique longitudinal moyen, τ_D le temps de diffusion d'un atome et δB_0 l'inhomogénéité du champ pour la cellule considérée. Il faut donc placer la cellule dans un champ aussi homogène que possible.

- Source laser. Le taux de polarisation dépend de la puissance laser, mais aussi de la structure de modes de la source [Courtade 01]. En cellule scellée et dans les conditions optimales de pression, pureté et homogénéité du champ, des polarisations de 50% sont facilement obtenues avec des puissances laser de 50 mW [Stoltz 96] et peuvent atteindre 80% avec des puissances laser de 1Watt [Larat 91].

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé 4 sources laser différentes :

- *Laser LNA* Il s'agit d'un laser solide dopé au Néodyme (LNA) où le matériau actif est pompé par des lampes au krypton. Il délivre une puissance de l'ordre de quelques Watts. Cette source a été mise au point au laboratoire [Larat 91].
- *Diodes laser* Ce sont des diodes laser DBR (Distributed Bragg Reflection) monomodes à 1.083 μm , initialement commercialisées par Spectra Diode Laboratories [Major 93]; elles peuvent délivrer une puissance maximale de 50 mW.
- *Lasers à fibres* Nous avons utilisé un amplificateur à base de fibre de silice dopée à l'Ytterbium, commercialisé par IRE polus, injecté par une diode laser DBR. Il délivre une puissance de 0.5 Watt.

Keopsys a récemment développé des sources laser où le laser maître est un oscillateur à fibre également dopée à l'Ytterbium. J'ai utilisé au cours de cette thèse un modèle délivrant 2 Watts.

Efficacité du pompage optique en dynamique :

L'efficacité du pompage optique a été discutée ci-dessus en terme d'optimisation de la polarisation d'équilibre pour des atomes excités et pompés de manière stationnaire. Cependant, pour nos expériences, le pompage optique de l' ^3He est effectué sur un flux d'atomes traversant le volume A de pompage. Dans ce cas, un

autre critère important à considérer est la cinétique du pompage optique (c'est-à-dire le temps de construction de la polarisation). Le paramètre pertinent pour nos expériences est donc plutôt le taux de production de densité d'aimantation, qui est proportionnel à P_{eq}/τ_{build} (où P_{eq} est la polarisation à l'équilibre et τ_{build} le temps de construction de la polarisation vers P_{eq}).

Des études [Courtade 01] ont montré que le taux de production est toujours meilleur pour des décharges fortes. Augmenter le niveau de décharge permet d'avoir des densités d'atomes métastables plus importantes et donc d'absorber plus de lumière. Et même si les polarisations d'équilibre sont plus faibles, les temps de pompage sont quant à eux toujours beaucoup plus courts et on a un bilan net de rythme de production plus important.

Un autre paramètre important est la puissance laser, plus critique que pour le pompage en cellule scellée. Il faut en effet que le flux de photons envoyé sur la cellule soit au moins comparable au flux d'atomes d' ^3He à travers la cellule. Pour préciser les ordres de grandeur correspondant, on peut facilement calculer qu'une puissance laser de 50 mW correspond à un flux de photons à 1083 nm de 2.8×10^{17} photons/s. Par ailleurs, un flux typique d' ^3He de 1 cc_n/min correspond à 4.5×10^{17} atomes/s. Dans toute la suite, les débits gazeux sont exprimés en cc_n/min (débit en volume ramené à 0°C et 760 mm Hg).

Comme pour le pompage optique en statique, la pression du gaz est toujours un paramètre limitatif important.

Au cours de nos expériences, nous essayons de travailler toujours dans les conditions optimales d'efficacité du pompage optique : les débits gazeux sont ajustés à la source laser utilisée ; ils permettent aussi de contrôler, pendant l'injection, la température du volume froid de la cellule (B) pour que la pression de vapeur saturante dans la cellule reste faible.

I.1.2 Système de contrôle des flux de gaz

Une sévère contrainte réside dans la grande pureté du gaz introduit dans la cellule. Son importance pour l'efficacité du pompage optique a déjà été soulignée. Elle est également indispensable pour éviter la contamination du césium qui recouvre les parois internes de la cellule (pour former sur le verre un enduit réduisant la relaxation paroi à froid).

Un plan du dispositif est donné par la figure I.3. Nous appelons "panneau de vannes" l'ensemble des éléments de ce dispositif. Nous allons décrire dans la suite les caractéristiques des différents éléments permettant l'obtention de gaz de grande pureté et un contrôle précis des quantités de gaz introduites dans la cellule.

Réservoir ^4He (20 l, Air Liquide, type B20) : nous avons utilisé de l' ^4He (type

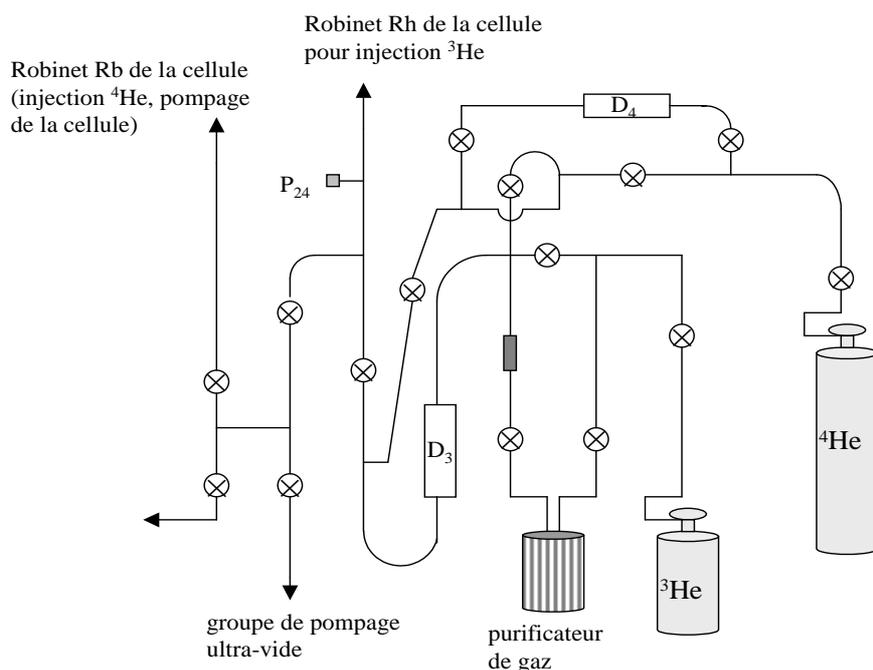


FIG. I.3 – Schéma du dispositif de contrôle des flux. Il se compose de deux réservoirs de gaz d' ^3He et d' ^4He , d'un purificateur de gaz placé à la sortie du réservoir d' ^3He , de deux débitmètres (pour l' ^3He (D_3) et l' ^4He (D_4)), d'un mesureur de pression (P_{24}), d'un système de pompage ultra-vide et d'un ensemble de vannes et de tubes reliant les différents éléments.

N60, Air Liquide) avec un taux de pureté supérieur à 99.9999%. La nature et le taux des différentes impuretés est donné par le fournisseur (tableau I.1).

H_2O	O_2	CO	CO_2	CH_4	N_2	H_2	Ne
0.6	0.1	0.01	0.05	0.01	0.1	0.01	0.01

TAB. I.1 – Impuretés de l' ^4He pour la qualité N60, en ppm.

Réservoir ^3He (1 l) : nous avons disposé d'une quantité de 25 atmosphères d' ^3He d'une très grande pureté ($> 99.999\%$, société "Chemgas"). Le niveau des impuretés ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{THC}, ^3\text{H}, \text{CO}, \text{H}^2$) est inférieur à 1 ppm pour chaque espèce.

Purificateur de gaz : (GC50 Purifier de "SAES getters"). Il est composé de pastilles solides (alliages de Zirconium et de Fer) qui, activées à haute température, purifient le gaz avec lequel elles sont en contact, en absorbant les impuretés. Le niveau d'impuretés à sa sortie est inférieur à quelques ppmillion pour $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$ et N_2 dans certaines conditions de fonctionnement (température comprise entre 350 et 400°). Les connections à l'entrée et à la sortie du purificateur

sont en métal.

Débitmètres : Nous avons utilisé des mesureurs régulateurs de débit massique gazeux à effet thermique tout métal (Ultra-Clean Metal Seal Mass Flow Controller, modèle 5964, de “Brooks Instrument”). Ce sont des appareils “tout métal” à forte étanchéité (fuite $< 10^{-10}$ atm-cc/sec pour l’hélium) et avec des surfaces internes électropolies, indispensables pour préserver la grande pureté des gaz. Pour l⁴He, nous avons choisi un modèle qui autorise des débits suffisamment élevés, pour pouvoir condenser rapidement de grands volumes. Le débit maximum est de 100 cc_n/min¹. Pour l³He nous voulions des débits plus faibles (pour avoir des flux réduits dans le volume de pompage optique et condenser des petites quantités) mais mesurés avec une bonne précision. Nous avons choisi un modèle avec un débit maximum de 5 cc_n/min. La calibration des débitmètres, effectuée par le fournisseur, a été réalisée pour l’hélium et dans des conditions de pression en amont et en aval proche de celles de nos expériences. Pour l⁴He, l’incertitude absolue sur le débit est de 0.2 cc_n/min et pour l³He de 0.01 cc_n/min.

Mesureur de pression : Un capteur piezorésistif de pression absolue (PPA-2 “Keller”) a été installé pour pouvoir mesurer la pression dans le volume A (cette mesure est nécessaire pour la détermination des quantités d’hélium dans le volume B - cf I.1.6). La gamme de fonctionnement du capteur est 0-100 mbar. Il a été calibré au cours de ma thèse contre un manomètre absolu capacitif de type “Baratron” (jauge “Datametrix”, 0-75 mbar). Nous avons obtenu pour le signal de sortie une calibration de 0.818 mV/mbar avec une erreur statistique de 0.01 mV/mbar. Nous avons étudié la stabilité en température de ces capteurs. Des tests ont montré que le “zéro” de ces capteurs (c’est-à-dire la tension correspondant à une pression nulle) était en fait très sensible à la température (figure I.4 a/). Nous avons obtenu une variation du “zéro” égale à 0.47 mV/°C. Pour des mesures relatives de pression de l’ordre du mbar (~ 0.8 mV), cette dérive peut induire une grande erreur. Pour réduire cet effet nous mesurerons dès que cela est possible la valeur du “zéro”. Cependant, nous ne pouvons pas toujours encadrer chaque mesure de pression avec deux mesures de “zéro”. Nous utilisons alors des valeurs extrapolées à partir de relevés effectués dans la journée qui permettent de connaître la dérive en température du zéro. En règle générale, nous avons observé que la valeur du “zéro” diminuait au cours de la journée correspondant à une augmentation de la température pouvant atteindre 2°C. Sur la figure I.4 b/, nous présentons l’histogramme des dérives maximales du zéro sur 8 heures.

Vannes : (“Nupro”, Swagelok) Nous avons utilisé des vannes étanches “tout métal”. Trois types de vannes ont été installés.

¹débit en volume ramené à 0°C et 760 mm Hg.

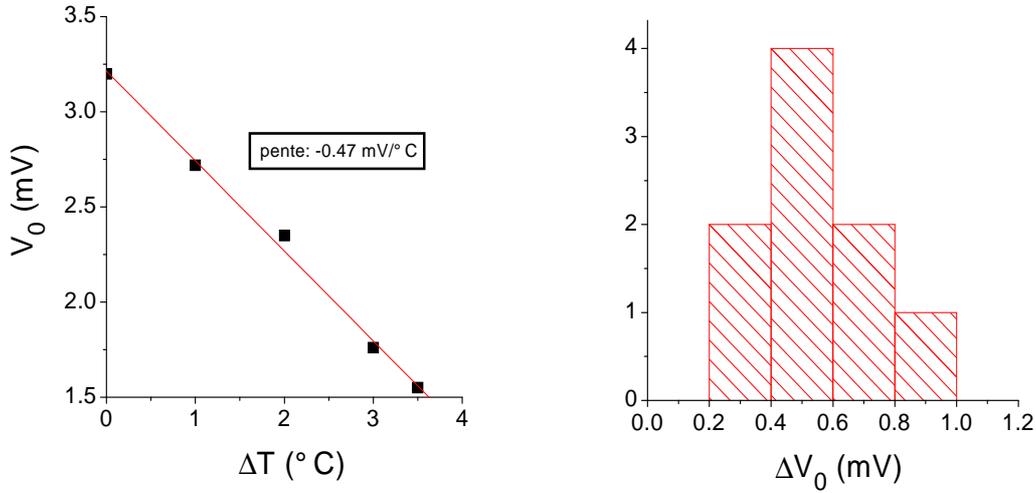


FIG. I.4 – a/ Tension V_0 aux bornes du capteur de pression mesurant une pression nulle, en fonction de la variation de température de celui-ci, mesurée avec un thermocouple. b/ Histogramme des variations maximales de V_0 sur 8 heures, enregistrées en différents jours. Une dérive de 1.0 mV sur une journée correspond à une variation en température de 2°C .

Vanne A (6LV-DA6M, vanne à membrane) : vanne d'arrêt 1/4 tour, pression maximale de fonctionnement $P_{max} = 10$ Bars.

Vanne B (SS-6BK-MM, vanne pointeau de réglage) : vanne d'arrêt progressive, $P_{max} = 68$ Bars.

Vanne C (SS-6BMRG-MM, vanne pointeau de réglage) : vanne de réglage fin, $P_{max} = 48$ Bars.

Tubes et connecteurs : Les différents éléments sont reliés avec des tubes en inox, électropolis ($\Phi_{int^r} = 4$ mm, $\Phi_{ext^r} = 6$ mm). Le tout est assemblé avec des connecteurs double bague (Swagelok) ou type Cajon (raccord à étanchéité de surface par joint torique) ce qui facilite le remplacement ou l'ajout de divers éléments (il s'est avéré nécessaire au cours de ma thèse de changer, par exemple, une vanne membrane qui n'assurait plus une bonne fermeture). Lors de l'assemblage, tous les raccords sont testés avec un détecteur de fuite (fuites inférieures à 10^{-9} Atm. cm^3/s).

La connexion du système de contrôle de flux à la cellule en verre se fait par l'intermédiaire d'un tube métallique flexible pour permettre une plus grande souplesse et éviter des contraintes mécaniques sur la fragile cellule. A l'extrémité du tube a été fixé (soudure à l'arc) un raccord métal/verre pour permettre la connexion à la cellule en verre.

Système de pompage : L'ensemble est relié à un système de pompage, constitué d'une pompe turbo moléculaire (TMH/TMU 071 "Pfeiffer") et d'une pompe primaire. Un vide limite de quelques 10^{-7} mbars est obtenu sur l'ensemble du dispositif.

I.1.3 Cellules à robinet et enduit de césium

Caractéristiques géométriques des cellules

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé 4 cellules différentes. Elles ont été fabriquées en pyrex par le verrier du laboratoire (figure I.5).

Le volume de pompage optique (A) est connecté au système de contrôle des flux de gaz par l'intermédiaire de deux robinets en verre (robinet à vide, clef pompée, voie oblique). L'injection de ^3He se fait par celui du haut (Rh) via un capillaire placé en amont du robinet. Ce capillaire est en cupro-nickel, dont les extrémités sont collés dans une pièce en verre avec rodage conique. Il diminue sensiblement l'impédance à l'écoulement imposé par le régulateur ce qui favorise l'efficacité du pompage optique. Il sert aussi à empêcher la rétro-diffusion des atomes polarisés vers les parties métalliques situées en amont, où la relaxation est importante. Le robinet du bas (Rb) sert à évacuer efficacement la cellule ou à introduire les grandes quantités d' ^4He .

Un troisième robinet a été installé en dessous du volume A pour isoler ce volume du bas de la cellule, et réduire le volume accessible à la vapeur à l'équilibre. Ceci permet de diminuer l'erreur sur la détermination de la concentration en ^3He du mélange (cf paragraphe I.1.6). Sur les 3 premières cellules discutées dans cette thèse, c'est un robinet double-voie. Ces double-voie avaient été installées afin d'utiliser la seconde voie pour recueillir, par évaporation des solutions, du gaz polarisé à forte pression dans une cellule détachable. Un simple robinet suffit pour nos expériences.

Les robinets sont graissés avec de l'Apiezon H dont nous avons vérifié que la faible tension de vapeur ne gêne pas le pompage optique. La viscosité de la graisse permet une manoeuvre aisée et un fluage suffisamment lent pour ne pas nécessiter un remplacement trop fréquent.

Le tube qui relie le volume A à B est très fin sur presque toute sa longueur ($\Phi_{int} = 1$ mm sur 590 mm) toujours dans le but de réduire le nombre d'atomes dans la vapeur.

Au milieu du tube qui relie A à B, il y a un appendice qui contient la réserve de césium métallique, habituellement solide à température ambiante (cf figure I.5).

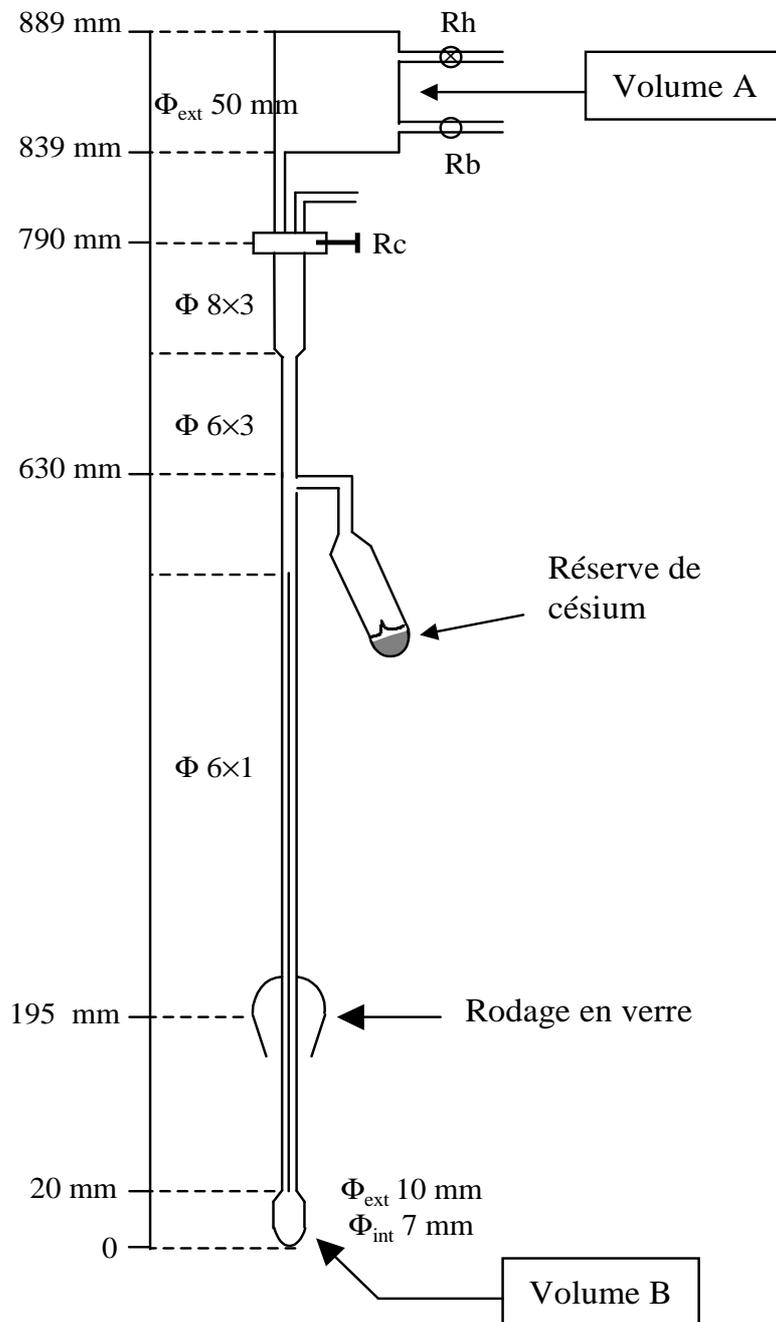


FIG. I.5 – Schéma de la cellule 1 et 2. Les cellules 3 et 5 sont légèrement différentes : la cellule 3 a un volume B sphérique ($\Phi_{intr} = 8.8 \text{ mm}$) et la cellule 5 a un volume A de hauteur 110 mm et un volume B cylindrique de hauteur 14 mm. La cellule 4 a été cassée avant son utilisation lors de la préparation de l'enduit de césium.

Technique de nettoyage des cellules

Il est nécessaire que la surface interne de la cellule soit aussi propre que possible avant utilisation. Pour le volume A, il faut éviter le dégazage d'impuretés lors de la décharge RF appliquée pour le pompage optique. Pour les parties froides de la cellule, il faut réduire la relaxation de l'aimantation induite par d'éventuelles impuretés magnétiques au niveau de la paroi.

Nous nettoyons nos cellules selon une technique dérivée de celle utilisée habituellement dans le groupe pour nettoyer les cellules scellées [Lefevre-Seguin 84], [Nacher 85]. Le fait de chauffer la cellule permet de désorber les impuretés qui se trouvent dans le verre poreux et le maintien d'un vide dynamique permet de pomper ces impuretés. La température maximale pour la partie basse est limitée par le fait que le césium attaque le pyrex vers 250° . Les cellules sont étuvées et dégazées sous vide dynamique poussé ($\sim 10^{-7}$ mbar) pendant 3-4 jours à 200°C pour la partie inférieure et à 300°C pour le volume A. A cause de la présence des robinets, nous avons construit un four "local" en enroulant des fils chauffants autour de la cellule et en entourant le tout de papier aluminium. Les robinets qui ont été graissés sont épargnés par les fils chauffants et sont même refroidis par un courant d'air à température ambiante pour éviter que la graisse ne soit trop chaude (une graisse trop chaude flue facilement, l'épaisseur du film de graisse déposé sur le corps du robinet diminue ce qui rend plus difficile la manoeuvre ultérieure de la clef et plus probable l'apparition de fuites). Après l'étuvage, le volume A est rempli d' ^3He pur ($\sim\text{mbar}$), soumis pendant quelques minutes à des décharges hautes fréquences intenses ($P = 10$ W) appliquées avec un magnétron, puis vidé. Cette opération est effectuée de nombreuses fois jusqu'à ce que les bandes spectrales caractéristiques des impuretés ne soient plus visibles dans la lumière émise par la décharge. Cette lumière est observée à l'aide d'un petit spectroscopie à main. Une fois la cellule nettoyée, nous préparons l'enduit de césium pour la partie inférieure de la cellule.

Enduit de césium

Au milieu du tube de diamètre 6×3 mm de la cellule, le verrier a greffé un autre tube en forme d'équerre (que j'appelle "bras") finissant par une ampoule (figure I.6 a/). Dans cette ampoule, il a initialement distillé une petite quantité de césium sous vide, et isolé du reste de l'ampoule par une fine paroi de verre. Il a également introduit une masselotte formée d'un cylindre de verre épais où est enfermée une pièce métallique.

Je vais présenter les différentes étapes nécessaires pour réaliser un enduit de

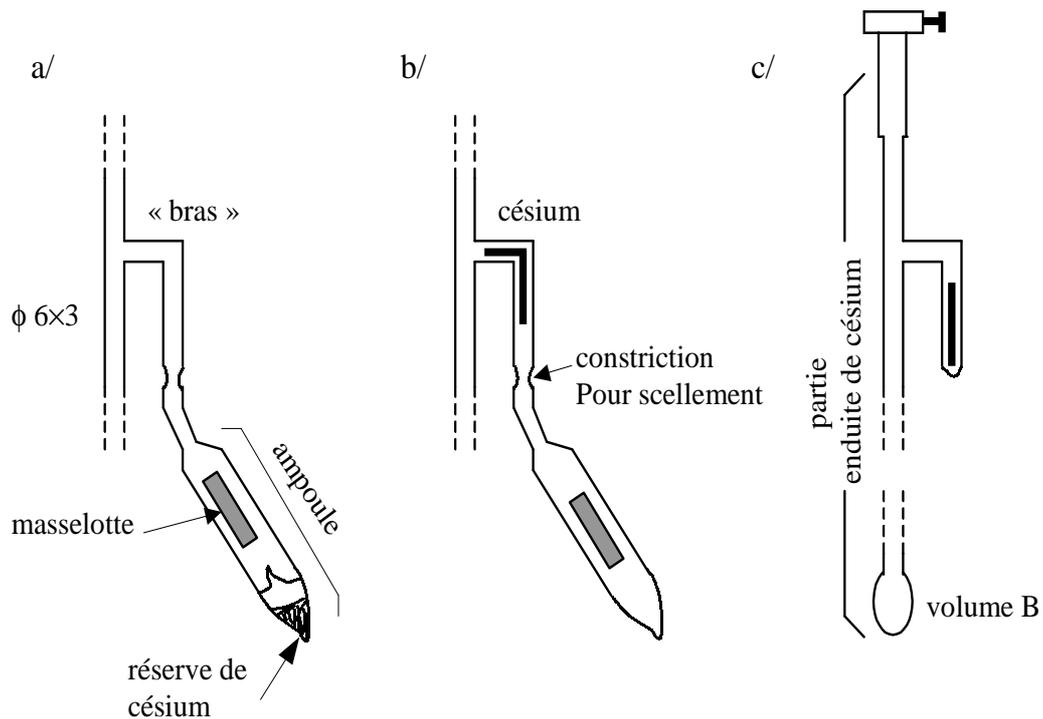


FIG. I.6 – Etapes de l'introduction du césium dans la cellule.

césium. La cellule est vide et propre avant l'introduction du césium. Tout d'abord, la paroi en verre qui permettait d'isoler le césium solide du reste de la cellule est cassée avec la masselotte à l'aide d'un électro-aimant placé autour de l'ampoule. Par distillation, on condense le césium dans le "bras" (figure I.6 b/). Ce bras est ensuite scellé au chalumeau au niveau de la constriction pour détacher l'ampoule qui ne contient plus que la masselotte. Pour réaliser un enduit de césium, il suffit d'un passage de césium liquide sur la paroi interne de la cellule. L'enduit est réalisé seulement pour la partie de la cellule située en dessous du robinet Rc (figure I.6 c/). Pour les tubes de gros diamètre ($\Phi_{intr} = 3 \text{ mm}$) et pour le volume B, on fait rouler le césium sous forme de gouttes au moyen de petites secousses de la cellule (avec cette méthode, on encourt le risque de casser la cellule, ce qui nous est arrivé une fois). Pour le tube de diamètre 1 mm, les gouttes forment à l'intérieur du tube un bouchon de césium, que l'on peut déplacer aussi avec de petites secousses. Cependant, les secousses ne sont parfois pas suffisantes. Dans ce cas, on se connecte au système de contrôle de flux et à l'aide d' ^3He on impose d'un côté ou de l'autre du bouchon une surpression pouvant déplacer le bouchon. Ensuite, on range le césium dans le bras. Il est préférable de laisser le minimum de traces de césium dans le tube, sinon quand la cellule est en position verticale

pour les expériences, il peut couler et boucher le tube (le césium est liquide pour une température légèrement supérieure à la température ambiante).

Conclusion

Nos cellules présentent deux spécificités importantes :

- les échantillons liquides sont facilement changeables.
- le nombre d’atomes dans la vapeur ^3He - ^4He est réduit au maximum.

En contre-partie, un tel dispositif favorise la contamination du césium. Des fuites d’air peuvent apparaître pendant la manipulation des robinets ou au niveau de chaque rodage en verre, et venir contaminer le césium. De plus, la graisse des robinets vieillit et durcit, et peut rendre le robinet inutilisable au bout de quelques mois.

I.1.4 Cryogénie

Description du cryostat

Le cryostat utilisé pour toutes les expériences est un cryostat à hélium-4, fabriqué spécialement pour notre groupe par l’atelier de mécanique du laboratoire. Il est adapté à la géométrie des doubles cellules en verre et peu magnétique pour ne pas déformer la carte de champ B_0 sur l’ensemble de la cellule.

Le système de refroidissement est essentiellement constitué d’un bain d’ ^4He à 4.2 K qui alimente via un capillaire et une impédance de détente un pot de petit volume isolé thermiquement du bain. Une pompe permet de refroidir le liquide cryogénique situé dans ce petit volume. On atteint facilement des températures de 1 K. Un plan schématique du cryostat et de la cellule est donné sur la figure I.7.

Nous allons décrire les différentes parties de ce cryostat.

le vase cryogénique

Il est composé de deux compartiments isolés par du vide : un d’azote et un d’ ^4He . Le vase à hélium a une contenance de 19 l. Avec un remplissage du compartiment d’azote tous les deux jours, l’autonomie entre deux transferts d’hélium successifs atteint 5 jours. La mesure du niveau d’hélium est réalisée au moyen d’un fil supraconducteur en niobium-titane plongé dans le bain d’hélium [Cornut 93]. A 4.2 K, le niobium-titane est supraconducteur, ainsi la portion de fil dans l’hélium 4 liquide ne présentera aucune résistance électrique et la mesure de la résistance du fil permet de connaître le niveau du bain ^4He .

la boîte à vide

Elle permet d’isoler thermiquement le bain à 4.2 K du pot et du bas de la cellule en verre. Elle consiste en un cylindre d’inox à fond bombé (hauteur : 11 cm et

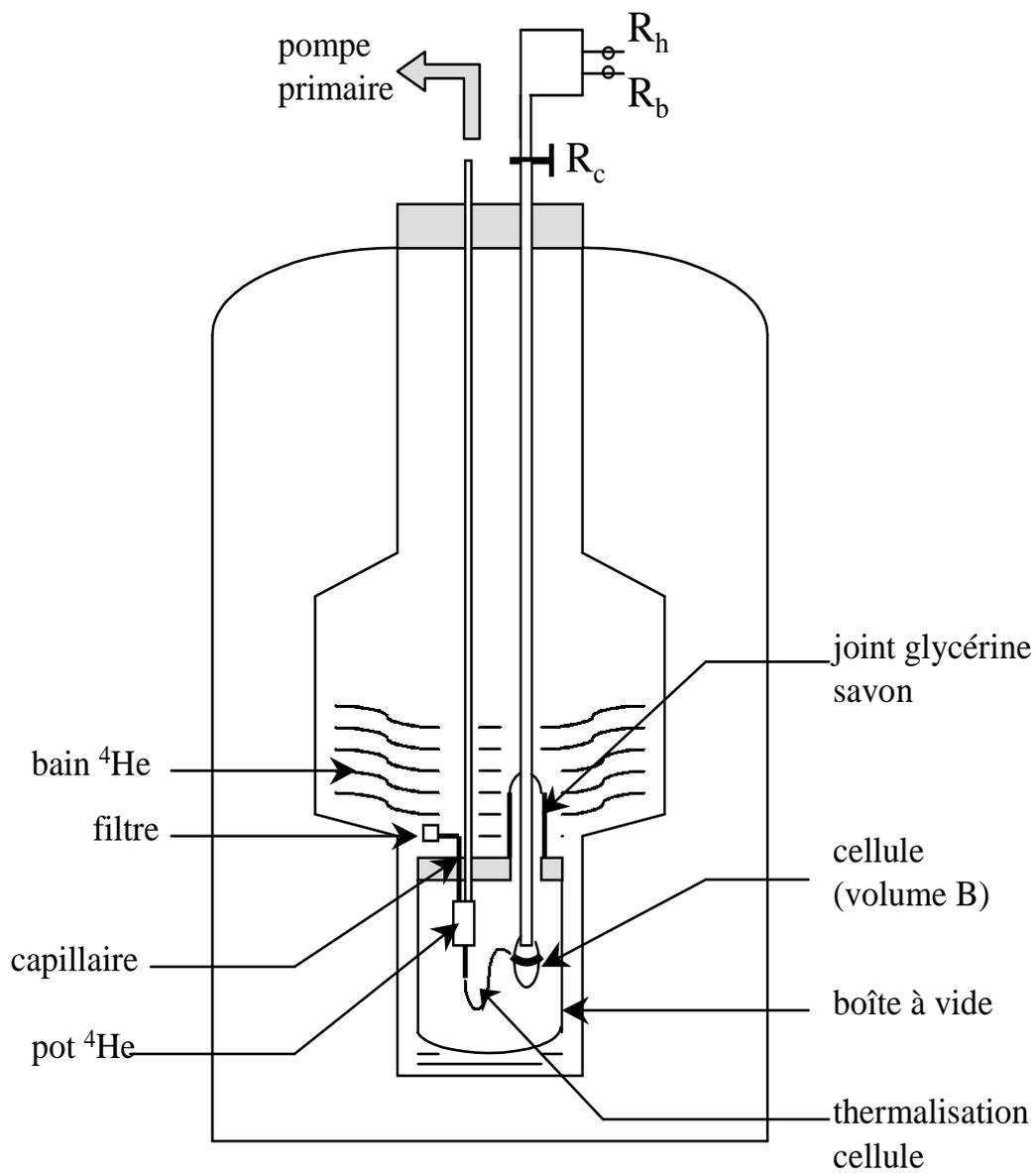


FIG. I.7 – Vue d'ensemble du cryostat et de la cellule.

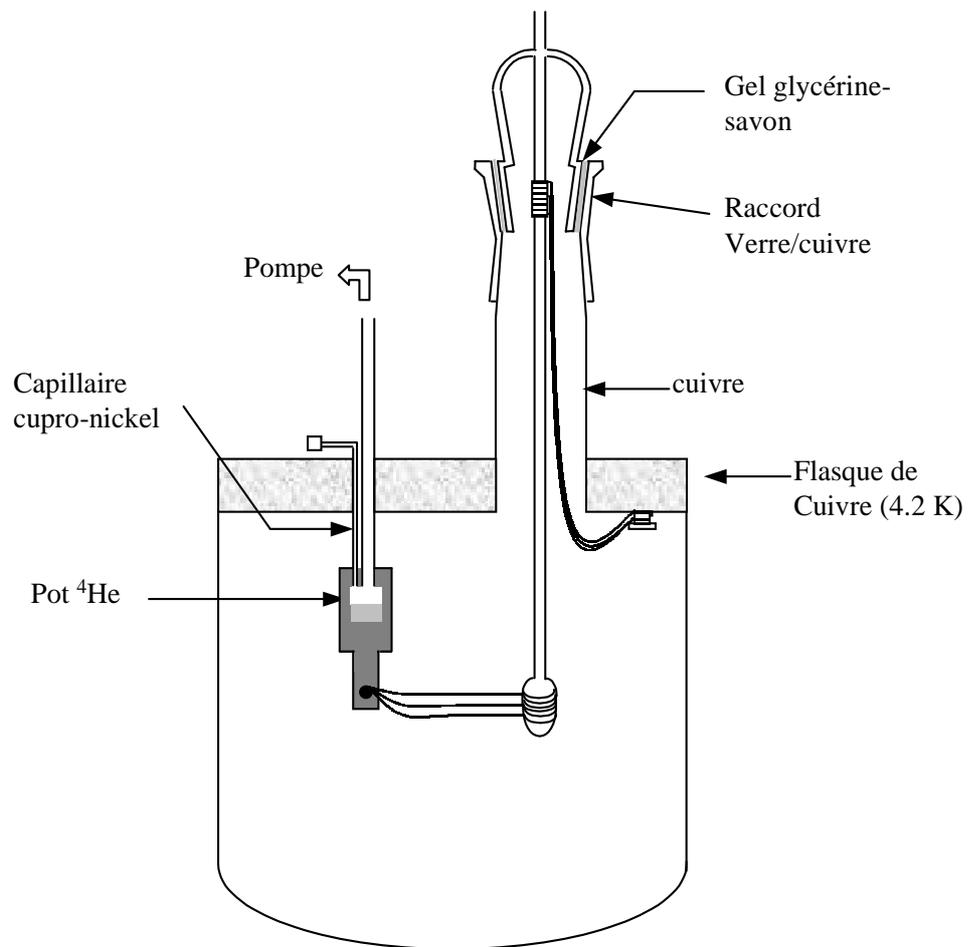


FIG. I.8 – Vue d'ensemble de la boîte à vide. Les différents éléments n'ont pas tous été représentés sur ce schéma.

diamètre : 11.5 cm) brasé sur un large anneau de cuivre. Un joint d'indium inséré entre la partie supérieure de cet anneau et un couvercle également en cuivre assure l'étanchéité entre l'intérieur de la boîte à vide et le bain d' ^4He . Le passage de la cellule en verre dans la boîte à vide métallique requiert un raccord verre-métal. Le rodage de la cellule s'emboîte dans la partie en verre du raccord. L'étanchéité est assurée grâce à un gel glycérine-savon (figure I.8). Cette double technique (joint d'indium pour le contact Cu/Cu et glycérine-savon pour le contact verre/verre) permet l'ouverture de la boîte à vide et un changement facile de la cellule en verre.

le pot à ^4He

Il consiste en un réservoir creusé dans un bloc de cuivre situé dans la boîte à vide. Un capillaire en cupro-nickel relie ce pot au bain à 4.2 K via le couvercle de la boîte à vide et permet l'introduction d' ^4He liquide dans le pot. Une pompe primaire (type 2021, série Pascal, "Alcatel") connectée au pot permet de refroidir le volume introduit. Le capillaire est écrasé pour obtenir une bonne impédance de détente adaptée au débit de la pompe (21 m³/h). Un compromis doit être choisi : un fort débit donne une grande puissance frigorifique, mais aussi une pression limite élevée, et donc une température limite élevée. Avec un capillaire écrasé dont le débit à température ambiante vaut 1 cm³/min pour une différence de pression de 500 mbar, nous avons obtenu une température limite de 1.1 K et une puissance frigorifique de 3.5 mW (figure I.9). Pour éviter que des impuretés provenant du bain bouchent le capillaire, un filtre est placé en amont du capillaire. Enfin, pour éviter que le capillaire soit aussi bouché lors du refroidissement du cryostat (de la température ambiante à la température de l'azote liquide) par la condensation de vapeurs résiduelles (eau, huile...), nous maintenons un flux d' ^4He pur (provenant d'une bouteille annexe) à travers le capillaire, du pot vers le bain. L' ^4He gazeux présent dans le système de récupération d'hélium du laboratoire ne convient pas à cause de sa forte teneur en huile et traces d'air.

Thermalisation de la cellule en verre et régulation de la température

Deux dispositifs de thermalisation ont été installés au niveau de la cellule (figure I.8). La cellule est tout d'abord reliée (dès son entrée dans la boîte à vide, ce qui correspond à un ancrage à 15 cm au dessus du volume B) au flasque de la boîte à vide ($T = 4.2$ K). Cela permet d'absorber une partie de la chaleur amenée par le pyrex vers la cellule expérimentale et donc de favoriser une plus faible température finale de B. Enfin, la cellule expérimentale est reliée au pot ^4He .

Les contacts thermiques se font à partir d'un faisceau d'une dizaine de fils de cuivre. Une des extrémités des fils est mis en contact thermique avec la cellule via

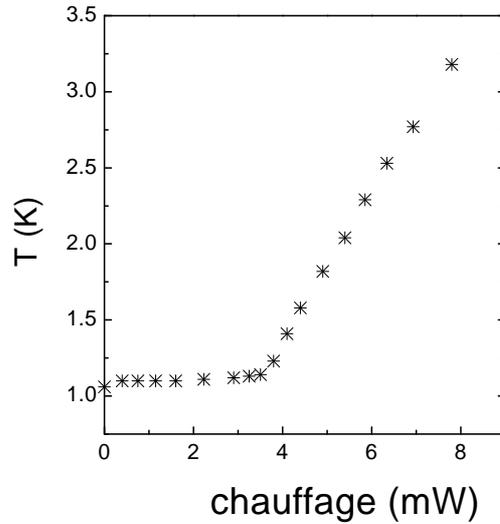


FIG. I.9 – Température du pot en fonction du chauffage appliqué sur ce dernier.

un enduit de vernis GE 7031, et l’autre extrémité est brasée sur un petit cylindre de cuivre vissé sur l’élément froid de référence (le flasque ou le pot).

La régulation de température de la cellule expérimentale se fait grâce à une résistance placée au niveau des fils de thermalisation entre la cellule et le pot. Cette bobine de fils résistifs est entourée d’un fil de cuivre servant à la connexion thermique et noyée dans dans une résine epoxy. L’autre extrémité du fil de cuivre est enroulée autour du faisceau de fils reliant le pot à la cellule et est maintenue en place par du vernis GE 7031.

Mesures des températures

Les mesures ont été effectuées au moyen de résistances de carbone Allen-Bradley 22 Ω et 100 Ω dont le maximum de sensibilité correspond à des températures comprises entre 0.5 et 5 K pour les 22 Ω et comprises entre 1 et 10 K pour les 100 Ω . Le corps de chaque résistance est entouré d’un fil de cuivre et noyé dans une résine époxy “Stycast 1266”. L’autre extrémité du fil est enroulée autour de la partie de la cellule à mesurer et le contact thermique se fait toujours avec du vernis GE 7031.

Nous avons étalonné toutes nos résistances contre la température donnée par la mesure de pression de vapeur saturante de l’ ^4He et de l’ ^3He , entre 1.1 et 4.2 K. L’expression mathématique que nous avons utilisée pour effectuer la conversion résistance (R)/température (T) est la suivante :

$$T = T_0 \left[\log_{10} \left(\frac{R}{R_0} \right) \right]^{-\alpha}$$

Cette expression repose sur des bases physiques [Siqueira 91], [Stoltz 96]. Elle est très commode car elle est inversible et ne fait intervenir que trois paramètres : T_0 , R_0 et α . Le tableau I.2 rassemble les valeurs des paramètres obtenus après l'analyse des données ainsi que l'écart moyen à l'ajustement des données (dT).

Résistance	α	R_0 (Ω)	T_0 (mK)	dT (mK)
AB11 (22 Ω)	0.731	26.3	2.62	5
RX (100 Ω)	0.763	0.102	4.74	7
RY (100 Ω)	0.758	0.102	4.84	7
RZ (100 Ω)	0.728	0.0894	5.07	10

TAB. I.2 – Paramètres et écart moyen à l'ajustement des données pour les calibrations des résistances Allen-Bradley.

I.1.5 Procédure expérimentale

Etapes de la préparation d'une solution polarisée

Pendant toute la préparation des échantillons, le volume B est maintenu le plus froid possible selon les capacités du cryostat, afin de réduire la pression de vapeur saturante et favoriser le pompage optique dans le volume A.

1. On pré-liquéfie dans B une certaine quantité d' ^4He gazeux.
Après stabilisation de la température, on ferme le robinet Rc et on pompe le volume A ainsi qu'une partie du panneau de vannes (ensemble des éléments qui contrôlent les flux des gaz).
2. On remplit le volume A avec 0.75 mbar d' ^3He et on l'isole du système de remplissage. Une mesure du taux de polarisation nucléaire permet de tester l'efficacité du pompage optique et en particulier de vérifier la pureté du gaz introduit. Dans ces conditions, avec des réglages optimums et une puissance laser de l'ordre du Watt, on obtient typiquement une polarisation nucléaire de 50%. Puis, on vide le volume A.
3. Un flux d' ^3He est envoyé dans A via le capillaire et le robinet Rh. Quand la décharge pour le pompage optique est amorcée et que la pression dans A atteint quelques mbars, on ouvre le robinet Rc. L' ^3He est polarisé lors de son passage dans A puis se condense dans l' ^4He pré-liquéfié. Les volumes A et B étant en commutation, la pression dans A est directement déterminée par celle de B, qui correspond à la pression de vapeur saturante P_{sat} du mélange liquide dans B.

4. Dès la fin de l'injection de la quantité d' ^3He souhaitée, on ferme le robinet Rc, sans attendre que le mélange dans B soit à l'équilibre thermique. On peut ainsi faire l'hypothèse que le volume A est essentiellement rempli d' ^3He . La température de B est ensuite ajustée à la valeur désirée tandis que le volume A est évacué par les deux robinets Rh et Rb.
5. Les mesures RMN sont réalisées et une fois que la polarisation nucléaire a été détruite, la cellule est entièrement vidée pour permettre la préparation d'un nouvel échantillon.

Choix des débits

Pour l'hélium-4

Le débit et le temps d'accumulation de l' ^4He n'a pas d'importance pour les mesures effectuées. Typiquement, on maintient un flux gazeux de $20 \text{ cc}_n/\text{min}^2$ pendant 10-20 min selon la quantité désirée. A cause des forts débits utilisés, le flux de chaleur latente est supérieur à la puissance du pot et la température de B remonte vers 2-2.5 K pendant l'injection de l' ^4He (figure I.10). La température de B se stabilise environ 15-20 min après l'arrêt de l'injection vers $T = 1.18 \text{ K}$ et $P_{\text{sat}} = 0.67 \text{ mbar}$. Typiquement, avec 400 cc_n de gaz d' ^4He , on obtient environ 0.5 cm^3 de liquide à 1.1 K en équilibre avec sa vapeur.

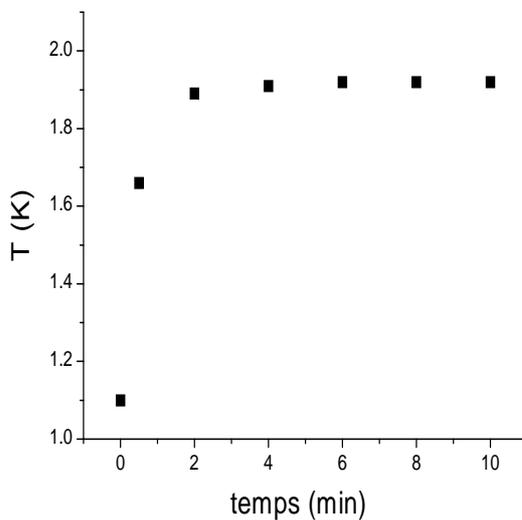


FIG. I.10 – Variation de la température de la cellule (B) au cours de l'injection d' ^4He avec un débit de $10 \text{ cc}_n/\text{min}$. Le temps $t = 0$ correspond au début de l'injection.

²débit en volume ramené à 0°C et 760 mm Hg .

Pour l'hélium-3

L'amplitude des signaux RMN est directement proportionnelle au produit du taux de polarisation nucléaire par le nombre d'atomes d' ^3He dans l'échantillon liquide. Il est donc important d'obtenir des échantillons liquides avec un maximum de polarisation. En pratique, pour préparer un échantillon de composition donnée, il faut choisir le rythme d'injection de l' ^3He de façon à optimiser les conditions d'efficacité du pompage optique tout en réduisant les pertes d'aimantation au cours de l'injection et de l'accumulation.

. Efficacité du pompage optique

Lors de la préparation de nos échantillons liquides polarisés le facteur le plus crucial pour l'obtention d'un taux élevé de la polarisation est la pression dans la cellule. Deux paramètres sont alors importants : la température de B et la concentration du mélange liquide.

La température de B au cours de l'accumulation est déterminée par le débit en ^3He et la puissance du réfrigérateur : plus la quantité condensée est grande, plus il y a de chaleur latente à évacuer et plus la température de B est élevée. Le tableau I.3 résume les valeurs typiques de température mesurées pour le volume B en fonction du débit imposé par le régulateur D₃. La variation de la pression de vapeur saturante en fonction de la température et de la fraction molaire liquide d' ^3He (x_3) est connue. Quelques valeurs sont données dans le tableau I.4. On constate en particulier, que pour des fractions molaires supérieures à quelques centièmes dans la gamme de température considérée, la pression est élevée et le pompage optique peu efficace quelque soit le débit d'injection.

. Relaxation de l'aimantation dans les liquides polarisés

Comme cela est décrit et discuté en détail dans le chapitre II, à température donnée, le temps de relaxation dipole-dipole au sein d'un mélange ^3He - ^4He diminue lorsque la fraction molaire de l' ^3He augmente. A 1 K, la durée de vie de l'aimantation longitudinale passe ainsi d'une heure pour des fractions molaires d' ^3He de l'ordre de 0.01 à environ 5 minutes pour l' ^3He pur.

Deux stratégies différentes ont été adoptées pour choisir les débits en ^3He selon la fraction molaire de l' ^3He de la solution finale souhaitée.

- pour les faibles fractions molaires (< 0.1), ce qui équivaut à une dizaine de cc_n de gaz d' ^3He condensés dans un volume B pratiquement plein d' ^4He : les temps de relaxation étant plutôt longs, on choisira un faible débit (0.5 ou 1 cc_n/min) pendant le temps nécessaire à l'obtention de la quantité voulue d' ^3He . Des polarisations nucléaires de 10% sont alors facilement obtenues dans de telles solutions.
- pour les grandes fractions molaires (> 0.1), soit une quantité totale d' ^3He

D_3 (cc _n /min)	T (K)
0.5	1.2
1	1.3
3	1.5

TAB. I.3 – Valeurs de la température T du volume B en fonction du débit d'³He injecté (D_3).

T (K)	x_3		
	0.01	0.05	0.2
1.2	1.7	4.6	11.8
1.3	2.8	6.6	16.2
1.5	7.1	13.0	28.6

TAB. I.4 – Valeurs de la pression de vapeur saturante en mbars dans les solutions ³He-⁴He en fonction de la température et de la fraction molaire d'³He du mélange.

gazeux de plusieurs dizaines de cc_n de gaz, l'injection se fait en deux temps. Dans un premier temps, on choisit un faible débit (comme pour le premier cas) pour accumuler le plus possible d'aimantation avant que la concentration en ³He soit trop importante. Puis, lorsque le signal RMN n'augmente plus (c'est-à-dire que le pompage optique n'est plus assez efficace face à la relaxation) on envoie le débit maximum d'³He (5 cc_n/min) pour liquéfier le plus rapidement possible la quantité voulue. Les polarisations obtenues seront nettement inférieures, de l'ordre du pourcent pour des fractions molaires d'³He égales à 0.3. Le signal RMN détecté est cependant comparable.

I.1.6 Détermination de la concentration molaire en ³He (c_3) dans les solutions ³He-⁴He.

Principe

Les quantités totales d'³He et d'⁴He gazeux introduites et isolées dans la partie de la cellule qui se trouve en dessous du robinet Rc, peuvent être facilement calculées. Soient N_3^0 et N_4^0 ces quantités et y_3^0 la fraction molaire d'³He du mélange gazeux. Les régulateurs de débit permettent de travailler à flux constant. Les indications de débit permettent alors de déterminer très facilement les quantités d'hélium totales envoyées vers la cellule. Pour déterminer N_3^0 et N_4^0 , on soustrait à ces dernières les quantités de gaz restant dans le volume A et dans les volumes morts du raccordement au "panneau de vannes". Les quantités à soustraire sont

calculées à partir de la mesure de la pression des gaz considérés et des volumes mis en jeu.

La détermination de la fraction molaire d' ^3He de la solution (x_3) est plus délicate, à cause de la répartition des atomes entre les phases liquide et gazeuse : la fraction d' ^3He du liquide est toujours plus faible que dans le mélange initial introduit³. Nous avons utilisé un modèle numérique assez simple, qui calcule par dichotomie la valeur x_3 de la solution à température T , telle que :

$$\begin{aligned} P &= P_{sat}(T, x_3) \\ N_3^0 &= N_3^{liq} + N_3^{gaz} \\ N_4^0 &= N_4^{liq} + N_4^{gaz} \end{aligned}$$

où N_3^{liq} et N_3^{gaz} sont les quantités d'atomes d' ^3He respectivement dans la phase liquide et gazeuse, N_4^{liq} et N_4^{gaz} sont les quantités d'atomes d' ^4He respectivement dans la phase liquide et gazeuse, et P est la pression à l'équilibre.

La pression étant uniforme dans les tubes, les quantités N_3^{gaz} et N_4^{gaz} dépendent du volume accessible au gaz et de la carte de température dans ce dernier. Ce volume accessible est celui du tube de la cellule qui va du robinet Rc à B, augmenté d'une partie du volume B s'il n'est pas complètement rempli de liquide. Le volume du liquide est déterminé par la densité du liquide ^3He - ^4He $\rho_{liq} = \rho_{liq}(T, x_3)$ et de la quantité d'atomes condensés. La concentration molaire en ^3He (c_3), donnée en mol/l, est ensuite déterminée à partir de x_3 et du volume molaire de la solution. La correspondance entre x_3 et c_3 à 1.1 K est donnée dans le paragraphe II.5.2.

Calcul des pressions partielles

Le modèle numérique fait appel au calcul des pressions partielles d' ^3He (P_3) et d' ^4He (P_4) en fonction de la température et de la fraction molaire d' ^3He du liquide. Les données disponibles sont insuffisantes. Notre calcul repose sur l'article de Bruyn Ouboter et al. [de Bruyn Ouboter 59] qui exprime la pression partielle en considérant que les mélanges d'hélium sont des solutions régulières, caractérisées par une énergie de mélange W/R :

$$\begin{aligned} P_3 &= x_3 P_{3pur} \exp \left[(1 - x_3^2) \frac{W}{RT} \right] \\ P_4 &= (1 - x_3) P_{4pur} \exp \left[(1 - x_3^2) \frac{W}{RT} \right] \end{aligned}$$

Les pressions de vapeur saturante de l' ^3He pur, P_{3pur} et de l' ^4He pur, P_{4pur} , sont calculées par Rusby et Durieux [Rusby 84] . Elles sont valables pour

³A même température, la pression de vapeur saturante de l' ^3He est plus importante que celle de l' ^4He . La fraction molaire d' ^3He est donc plus grande dans la vapeur que dans le liquide. Elle dépend non-trivialement de la fraction molaire y_3^0 et de la température.

0.5 K < T < 5.19 K pour l'⁴He et 0.2 K < T < 3.32 K pour l'³He. La valeur de W/R a été ajustée par Bruyn Ouboter et al. sur un ensemble de mesures réalisées à des températures supérieures à 0.9 K (W/R = 1.54 K).

Calcul des volumes molaires

Pour la détermination des volumes molaires V_{mol} , nous avons utilisé les valeurs de H. A. Kierstead [Kierstead 76] qui donne quelques valeurs de V_{mol} pour x_3 compris entre 0 et 1 et pour T compris entre 0.6 et 1.8 K. Pour déterminer V_{mol} à des températures supérieures à 1.8 K, nous avons considéré les données de E. C. Kerr [Kerr] qui donne différentes valeurs de V_{mol} pour x_3 compris entre 0 et 1 et T compris entre 1.2 et 3.2 K. Dans tous les cas, nous avons ajusté, pour chaque valeur de T, les données publiées avec des polynômes de degré 3 :

$$V_{mol}(x_3, T) = \sum_{i=0}^3 \mathcal{V}_i(T) x_3^i$$

De même, chaque coefficient $\mathcal{V}_i(T)$ a été ajusté, à x_3 donné, avec un polynôme de degré 3, de part et d'autre de T_λ :

$$\mathcal{V}_i(T) = \sum_{j=0}^3 \mathcal{V}_{ij} T^j \quad \text{pour } T < T_\lambda$$

$$\mathcal{V}_i(T) = \sum_{j=0}^3 \mathcal{V}'_{ij} T^j \quad \text{pour } T > T_\lambda$$

Les résultats des ajustements sont donnés dans les tableaux I.5 et I.6.

		j			
		0	1	2	3
i	0	27.995	3.7906	9.675	-4.713
	1	-1.202	13.0758	-27.954	15.885
	2	1.151	-12.931	23.622	-11.621
	3	-0.3431	3.4996	-5.340	2.376

TAB. I.5 – Valeurs des coefficients \mathcal{V}_{ij} pour $T < T_\lambda$. Les volumes molaires correspondant sont alors exprimés en cm³/mol.

Volumes effectifs accessibles à la vapeur

Etant donné la longueur de notre cellule (de l'ordre de 80 cm), les gradients thermiques sont très importants : en particulier, le robinet Rc est situé hors du cryostat, c'est-à-dire à 300 K, alors que le volume B qui est relié au point froid du cryostat affiche une température de l'ordre de 1 K. La répartition des atomes dans

		j			
		0	1	2	3
i	0	28.162	-86.915	427.38	-492.04
	1	-1.553	120.47	-534.50	612.44
	2	0.5377	-50.794	222.61	-253.32
	3	0	7.192	-30.805	35.034

TAB. I.6 – Valeurs des coefficients \mathcal{V}'_{ij} pour $T > T_\lambda$. Les volumes molaires correspondants sont alors exprimés en cm^3/mol .

la cellule dépend de la carte de température le long de celle-ci. On définit alors $V_{eff} = \int \frac{300}{T(K)} dV$ sur différents volumes. Comme la pression est uniforme dans la cellule, la quantité d'atomes présents dans un volume donné est directement proportionnelle au volume effectif correspondant. Pour une grande partie de la cellule, les volumes effectifs sont indépendants de la température de B. C'est le cas de la partie du tube située au-dessus du point d'ancrage à 4.2 K. Pour la partie inférieure du tube, on considère en première approximation que la température est linéaire le long du tube, de 4.2 K à la température de B. La figure I.11 illustre les volumes effectifs correspondant aux différentes parties de la cellule.

Les volumes de la partie B, V_B , que nous avons utilisés sont donnés dans le tableau I.7. Pour les cellules 1 et 3, V_B a été déterminé par mesure de la quantité d'eau introduite dans B à l'aide d'une seringue graduée (cette mesure a été réalisée, pour la cellule 1, à la fin de son utilisation ; la cellule a été coupée à quelques centimètres au dessus de B. Pour la cellule 3, son volume a été déterminé avant son utilisation, puis a été soudé au reste de la cellule par le verrier). Les volumes des deux autres cellules ont été déterminés en fonction de leur géométrie. Les volumes effectifs de B sont de l'ordre de 150 cm^3 .

numéro de la cellule	V_B (cm^3)
n°1	0.60 ± 0.01
n°2	0.60 ± 0.06
n°3	0.40 ± 0.01
n°5	0.44 ± 0.04

TAB. I.7 – Volume B des différentes cellules expérimentales.

Précision

- pour N_3^0 et N_4^0 : Pour les quantités d' ^4He , l'incertitude vient exclusivement de la mesure du débit (lue avec une incertitude absolue égale à $0.2 \text{ cc}_n/\text{min}$). Les quantités d' ^4He à soustraire sont très faibles car le robinet Rc est fermé quand la

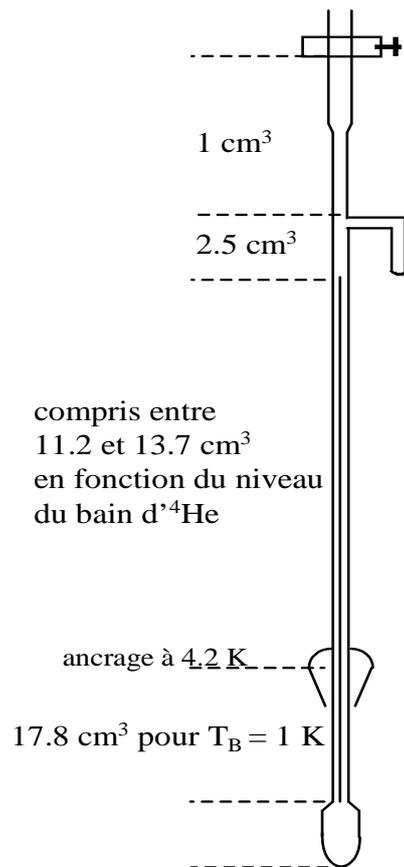


FIG. I.11 – Volumes effectifs le long de la cellule équivalant à une température de la cellule de 300 K.

température de B est stable, la pression dans A est alors de l'ordre du mbar. Avec des débits de 20 cc_n/min, la précision sur N₄⁰ est de 1%. Pour l'³He, l'incertitude va dépendre des quantités souhaitées, l'incertitude absolue sur le flux d'³He étant de 0.01 cc_n/min. Etant donné les stratégies présentées dans le paragraphe précédent, l'incertitude sera plus importante pour les faibles concentrations. De plus, pour l'³He, la quantité à soustraire à la fin de l'injection n'est pas toujours négligeable, car on ferme le robinet Rc juste après l'injection de l'³He et avant la stabilisation en température de B. Les incertitudes sur la calibration des volumes et du capteur de pression entrent alors en compte. Quelques ordres de grandeurs sont donnés dans le tableau I.8.

N ₃ ⁰ (cc _n)	N ₃ ⁰ (mmol)	dN ₃ ⁰ (%)
> 40	> 1.78	< 1
20 – 40	0.89 – 1.8	1 – 2
10 – 20	0.45 – 0.89	2 – 3
5 – 10	0.22 – 0.45	3 – 4
3 – 5	0.13 – 0.22	4

TAB. I.8 – Incertitude relative dN₃⁰ de la quantité d'³He N₃⁰.

- pour x₃ : Il faut alors distinguer deux types de volume de liquide, les volumes correspondant à des cellules pleines et les autres. Pour les cellules pleines ou presque pleines, le volume effectif disponible à la vapeur est très faible et la quantité d'³He dans la vapeur est négligeable par rapport à la quantité d'³He dans le liquide. On considère alors que l'incertitude de x₃ est la même que celle de x₃⁰. Pour de petits volumes (1/4 de cellules ou flaques de liquide au fond de la cellule), il faut également prendre en compte l'erreur liée à l'incertitude sur le volume de B, car dans ce cas la quantité d'atomes d'³He dans la vapeur n'est plus négligeable par rapport à celle dans le liquide. Deux exemples sont donnés dans le tableau I.9 ainsi que la répartition des atomes d'³He. Nous voyons ici l'intérêt d'étudier des cellules pleines.

V _{liq} (cm ³)	x ₃ ⁰	x ₃ ^{liq}	x ₃ ^{vap}	N ₃ ^{liq} (mmol)	N ₃ ^{gaz} (mmol)	dx ₃ ^{liq} (V _{liq})(%)
0.131	0.062	0.057	0.90	0.268	0.019	0.7
0.018	0.057	0.032	0.85	0.0209	0.0142	3.5

TAB. I.9 – Répartition des quantités d'³He pour 2 volumes de liquide (V_{liq}) dans la cellule n°2 à T=1.2 K. Nous avons également évalué dx₃³(V_{liq}), l'incertitude supplémentaire pour x₃ liée à l'incertitude de V_B.

I.2 Détection de l'aimantation par Résonance Magnétique Nucléaire

I.2.1 Quelques rappels de RMN

Je vais donner dans cette section quelques notions importantes sur la technique RMN utiles pour la compréhension des expériences réalisées au cours de ma thèse. Il existe de nombreux ouvrages traitant ce sujet, entre autres [Abragam], [Callaghan].

Principe d'une expérience de RMN pulsée.

A tout spin nucléaire \mathbf{I} est associé un moment magnétique $\mu = \gamma\mathbf{I}$, avec γ le facteur gyromagnétique ne dépendant que de la nature du noyau (pour l' ^3He , $\gamma/2\pi = 3.24 \text{ kHz/Gauss}$). Nous avons choisi \hbar comme unité de mesure pour les moments cinétiques. Pour un ensemble de spins, nous introduisons le vecteur d'aimantation \mathbf{M} , moment magnétique total divisé par le volume de l'échantillon. Pour des spins indépendants et immobiles, la dynamique de \mathbf{M} soumise à un champ magnétique \mathbf{B}_0 homogène, est donnée par l'équation :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{B}_0 \times \mathbf{M}$$

\mathbf{M} est animé d'un mouvement de précession autour de \mathbf{B}_0 à la vitesse angulaire $\varpi_0 = \gamma B_0$. On définit le référentiel de Larmor comme le référentiel tournant autour de \mathbf{B}_0 à la vitesse angulaire $-\gamma B_0$.

Excitation : On considère comme situation initiale, \mathbf{M} dirigé selon z (direction définie par le champ \mathbf{B}_0). En plus de la présence du champ, on applique, avec des bobines d'induction, pendant un temps τ_{B_1} , une impulsion de champ radiofréquence \mathbf{B}_1 le long de x résonant à la pulsation ϖ_0 . Dans le référentiel de Larmor, cela revient à basculer \mathbf{M} autour de \mathbf{B}_1 d'un angle $\alpha = \gamma B_1 \tau_{B_1}$. Une telle impulsion est appelée impulsion α le long de l'axe x . Cette impulsion a pour effet de créer une aimantation transverse pour tout angle différent de 180° .

Relaxation : Pour un ensemble de spins, l'effet supplémentaire des interactions locales entre noyaux permet à l'aimantation de relaxer vers sa valeur à l'équilibre correspondant à une aimantation selon la direction du champ \mathbf{B}_0 . Le retour à l'équilibre du système est caractérisé par deux constantes de temps : T_1 , temps de relaxation longitudinale pour l'aimantation longitudinale M_z et T_2 , temps de relaxation transverse pour l'aimantation transverse \mathbf{M}_+ . La relaxation longitudinale provient de l'interaction des spins nucléaires avec les autres degrés de liberté du réseau tandis que la relaxation transverse est due à l'interaction des spins

nucléaires et permet l'équilibre thermique des spins entre eux. La dynamique de l'aimantation est alors donnée par les équations de Bloch :

$$\begin{aligned}\frac{dM_z}{dt} &= \frac{(M_z^{eq} - M_z)}{T_1} \\ \frac{d\mathbf{M}_+}{dt} &= -\gamma\mathbf{B}_0 \times \mathbf{M}_+ - \frac{\mathbf{M}_+}{T_2}\end{aligned}$$

où M_z^{eq} est la valeur de l'aimantation longitudinale à l'équilibre.

Détection : Une expérience RMN consiste à enregistrer, après l'application de \mathbf{B}_1 , l'évolution temporelle de M_x et M_y soumis au champ \mathbf{B}_0 . Le signal de précession libre de la composante transverse de l'aimantation induit dans des bobines de détection d'axe perpendiculaire à \mathbf{B}_0 , un signal proportionnel à l'amplitude de l'aimantation transverse multipliée par le volume de l'échantillon. Ce signal est mélangé à un signal de référence de fréquence f_r proche de f_0 . On prendra comme fréquence de référence, la fréquence du champ \mathbf{B}_1 . On enregistre deux signaux temporels en phase et quadrature de phase du signal résultant, oscillant à $\Delta f = f_0 - f_R$ et décroissant avec la constante de temps T_2 . Chacun est respectivement proportionnel à M_x et M_y . Par transformée de Fourier du signal temporel, on obtient le spectre en fréquence.

Effet des inhomogénéités du champ magnétique

Jusqu'à présent, le champ magnétique était considéré comme homogène sur l'ensemble du système. Cependant des inhomogénéités de champ magnétique, notées $\delta\mathbf{B}_0$, sont présentes sur l'échantillon. Ces inhomogénéités résultent d'imperfections expérimentales, d'un gradient appliqué délibérément ou non, ou ont une origine microscopique. Ces inhomogénéités rendent le champ magnétique dépendant de la position \mathbf{r} . L'évolution de l'aimantation donnée par les équations de Bloch s'applique alors à l'aimantation locale $\mathcal{M}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\partial\mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\gamma(\overline{\mathbf{B}_0} + \delta\mathbf{B}_0(\mathbf{r})) \times \mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t) - \frac{\mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)}{T_2} \quad (\text{I.1})$$

où $\overline{\mathbf{B}_0}$ est la valeur moyenne du champ magnétique \mathbf{B}_0 .

Le signal de précession RMN détecté est proportionnel à la somme des contributions de toutes les aimantations locales $\mathcal{M}_+(\mathbf{r})$ sur l'ensemble de l'échantillon. Sous l'effet des inhomogénéités de champ, la fréquence de précession des aimantations locales sur tout l'échantillon n'est pas uniforme. Il existe alors deux sources de perte du signal RMN : l'une locale (que l'on vient d'évoquer) et l'autre, caractérisée par un temps T_2^* , due à la perte de cohérence de phase entre les différentes aimantations locales de l'échantillon lors de la précession. De plus, si on prend en

compte la diffusion de spin, les variations spatiales de $\mathcal{M}_+(\mathbf{r})$ créent des courants d'aimantation qui tendent à les amortir. La diffusion provoque une perte d'aimantation qui s'ajoute à la relaxation intrinsèque. Un terme supplémentaire est alors introduit dans l'équation de Bloch, habituellement écrit $D \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)$ avec D le coefficient de diffusion de spin.

Forme du signal RMN :

Quand le temps de diffusion des spins est court par rapport au temps de déphasage des spins entre différents points de la cellule, c'est souvent le cas des gaz, il y a pour la relaxation transverse rétrécissement par le mouvement [Abragam]. Chaque spin voit en moyenne le même champ magnétique statique et le signal RMN est donné par la deuxième équation de Bloch. Le signal décroît exponentiellement avec un taux de décroissance $1/T_2^*$. Dans le cas de mouvement lent, l'évolution de \mathbf{M}_+ va être essentiellement dominée par la perte de cohérence de phase entre les points de l'échantillon. L'évolution de l'aimantation transverse dépend alors du détail de la carte du champ magnétique et du coefficient de diffusion. Dans le domaine spectral, cette situation correspond à un étalement des fréquences de structure plus ou moins complexe, centré au voisinage de f_0 sur un domaine d'échelle typique $1/T_2^*$. De plus, les solutions fortement polarisées sont le lieu d'instabilités RMN qui seront étudiées dans le chapitre III. Nous avons observé que la durée et la forme du signal RMN dépendaient alors fortement de la polarisation.

I.2.2 Description du dispositif RMN

Le champ magnétique extérieur \mathbf{B}_{ext}

La diffusion des atomes d' ^3He dans un champ inhomogène peut contribuer à la relaxation de l'aimantation longitudinale dans le gaz et dans les solutions. La préparation des échantillons liquides polarisés (pompage optique, transfert de polarisation à basse température) et la détection RMN s'effectuent alors dans un même champ magnétique \mathbf{B}_{ext} .

Dans les doubles cellules présentées au paragraphe I.1.3, le volume de pompage optique est distant du volume d'étude d'environ 80 cm. \mathbf{B}_{ext} doit donc être homogène le long de l'axe défini par les tuyaux de jonction. En outre, de fortes contraintes sont imposées dans les régions occupées à la fois par le volume de pompage optique (volume A) et la cellule expérimentale (volume B). Dans le volume A, la relaxation nucléaire du niveau fondamental induite par les variations spatiales du champ doit rester faible devant celle due à la décharge pour que le pompage optique soit efficace. Dans le volume B, il s'agit à la fois de minimiser

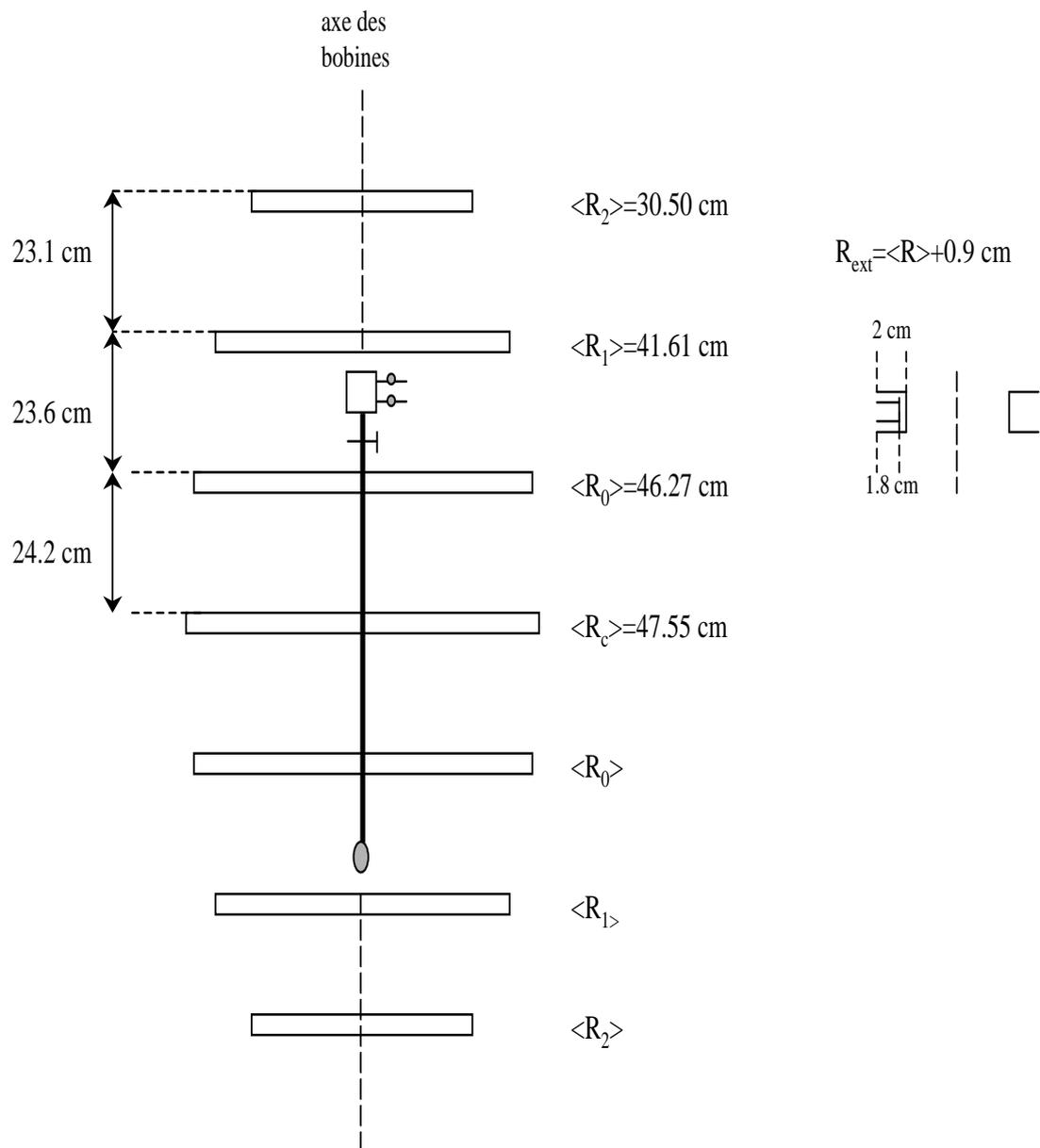


FIG. I.12 – Vue d'ensemble des bobines de champ magnétique et de la cellule.

la relaxation longitudinale, mais surtout de permettre une bonne détection RMN grâce à des temps de relaxation transverse assez longs. Le champ magnétique doit donc être homogène sur les volumes A et B. Or l’environnement magnétique du laboratoire provoque des inhomogénéités de l’ordre de $10 \mu\text{T}/\text{m}$. Il faut donc réaliser des bobines de champ magnétique qui ne dégradent pas cette homogénéité.

Production d’un champ magnétique statique.

Pour produire le champ magnétique \mathbf{B}_{ext} , nous avons utilisé un ensemble de bobines presque similaire à celui utilisé par E. Stoltz, qui est connu pour répondre aux contraintes d’homogénéité du champ \mathbf{B}_{ext} pour les doubles cellules [Stoltz 96]. Nous avons utilisé un ensemble de 7 bobines circulaires (figure I.12). Chaque bobine est supportée par une cornière de dural de 20 mm de profondeur et de 40 mm de hauteur. Sur chaque cornière ont été bobinés 160 tours de fil de cuivre. Un tel dispositif crée un champ sur l’axe des bobines avec une homogénéité relative de 10^{-5} cm^{-1} au niveau du tube de jonction de la cellule et avec une homogénéité relative de 10^{-6} cm^{-1} sur le volume de pompage optique et le volume d’étude (B). Nous avons choisi d’appliquer un champ de l’ordre de 2.2 mT (ce qui correspond pour ^3He à une fréquence de précession de l’aimantation égale à 72.10 kHz). Avec un tel dispositif, nous avons obtenu des signaux RMN dans un gaz d’ ^3He pur à 1 K et de faible pression (quelques mbars) avec une durée de vie de l’ordre de 50 ms.

Bobines de gradient de champ

Nous avons décidé d’améliorer localement, au niveau du volume B, l’homogénéité du champ magnétique pour obtenir des temps de relaxation transverse plus longs que 50 ms. Nous avons réalisé un ensemble de bobines autour du cryostat destiné à créer de purs gradients de champ longitudinal suivant les trois directions de l’espace.

Ces bobines sont représentées sur la figure I.13 : les bobines $\nabla_x B_{ext}$ et $\nabla_y B_{ext}$ sont identiques, de forme rectangulaire ($14.5 \times 44.5 \text{ cm}$) et constituées pour chaque direction de 100 tours de fils de cuivre de diamètre 0.3 mm. Les bobines $\nabla_z B_{ext}$ sont, quant à elles, carrées (de côté 50 cm) avec des coins arrondis (de rayon 4 cm) et comprennent 110 tours de fils de cuivre de diamètre 0.3 mm.

Chaque paire de bobines, parcourue par un courant électrique, crée un champ à peu près vertical (et parallèle à \mathbf{B}_{ext}) dont la valeur ne dépend (linéairement au premier ordre) que de x, y ou z respectivement. Ces enroulements permettent de compenser au premier ordre les inhomogénéités sur l’échantillon.

Inhomogénéités résiduelles du champ magnétique extérieur

Nous pouvons évaluer ces inhomogénéités à partir de la durée de vie du signal RMN dans la limite du “rétrécissement par le mouvement” [Abragam]. Dans ce

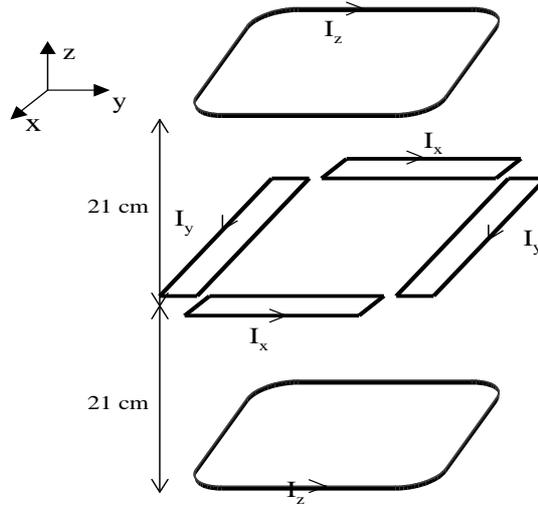


FIG. I.13 – Vue des bobines de gradient de champ magnétique.

cas, la relaxation transverse suit une loi exponentielle en $\exp(-t/T_2^*)$, T_2^* étant défini comme suit :

$$\frac{1}{T_2^*} = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\delta B_{ext}\right)^2\tau_D \quad (\text{I.2})$$

où δB_{ext} est l'inhomogénéité de \mathbf{B}_{ext} sur le volume B et τ_D le temps de diffusion de l'aimantation du mode le plus lentement amorti.

Un enregistrement réalisé pour du gaz d' ^3He pur (dans la cellule 3) à 1.1 K et pour une pression de 2.2 mbars est montré sur la figure I.14. La décroissance est exponentielle et le temps de relaxation correspondant est $T_2^* \sim 1$ s. Dans nos conditions expérimentales, τ_D est environ de 0.34 s. Nous en déduisons que δB_{ext} est de l'ordre $5 \mu\text{T}/m$.

Nous allons maintenant vérifier si nos conditions expérimentales vérifient les conditions d'application de la théorie du rétrécissement par le mouvement. Une manière de le vérifier consiste à évaluer le produit $(\gamma/2\pi)\delta B_{ext}\tau_D$ qui doit être très inférieur à 1. Dans nos conditions, nous obtenons $(\gamma/2\pi)\delta B_{ext}\tau_D \sim 0.5$. Nous sommes à la limite de l'application de la théorie.

Les bobines inductrices

Le dispositif inducteur comporte 2 bobines en forme de “selle de cheval” (voir figure I.15) connectées en série. Les bobines s'inscrivent dans un rectangle de hauteur 88 mm et de largeur 34 mm. Elles génèrent un champ radiofréquence \mathbf{B}_1 , qui est perpendiculaire au champ \mathbf{B}_0 . Initialement, chaque bobine était constituée d'un enroulement de 20 tours de fils de cuivre, puis au cours de ma thèse, nous

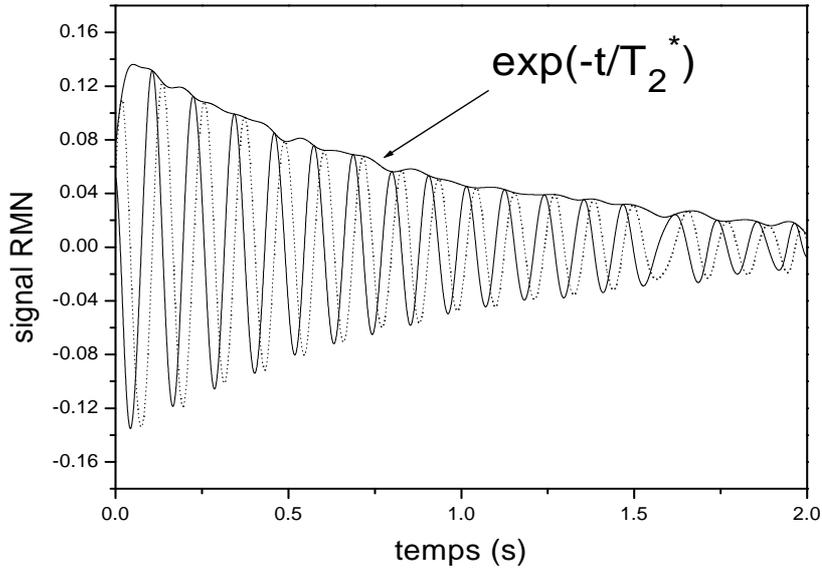


FIG. I.14 – Composantes du signal RMN en phase et quadrature de phase par rapport au signal de référence, ainsi que le module du signal après filtrage numérique du bruit. Enregistrement réalisé pour du gaz d' ^3He pur à 1.1 K et 2.2 mbars.

avons rajouté 20 tours supplémentaires pour augmenter la valeur de B_1 .

Leur géométrie résulte d'un compromis entre deux exigences. Exigence d'encombrement d'une part, les bobines devant être logées à l'intérieur de la boîte à vide du cryostat à ^4He (qui renferme déjà d'autres éléments comme le pot,...); exigence d'homogénéité du champ au niveau du volume B d'autre part, afin que l'impulsion radiofréquence provoque un angle α de basculement de l'aimantation uniforme et pour que dans le cas des angles 90° l'aimantation soit entièrement détruite.

Nous avons quantifié les pertes d'aimantations RMN pour un angle de 180° . Elles sont de l'ordre de 2%.

Nous avons noté dans le paragraphe I.2.1 que la fréquence de référence f_R à laquelle est mélangée le signal de détection est la fréquence de l'excitation radiofréquence (RF). Nous nous arrangeons alors pour que l'excitation soit hors-résonance par rapport à la fréquence de précession f_0 ($\Delta f = f_0 - f_R$). Ainsi on peut, si nécessaire, éliminer les signaux parasites en filtrant le spectre en fréquence et en réalisant ensuite la transformée de Fourier. Cependant, nous allons voir que Δf ne doit pas être trop grand, car l'angle de basculement α dépend du rapport $\Delta f/f_1$ avec $f_1 = (\gamma/2\pi) \times B_1$.

On se place dans le référentiel tournant à la fréquence f_0 . Le champ effectif

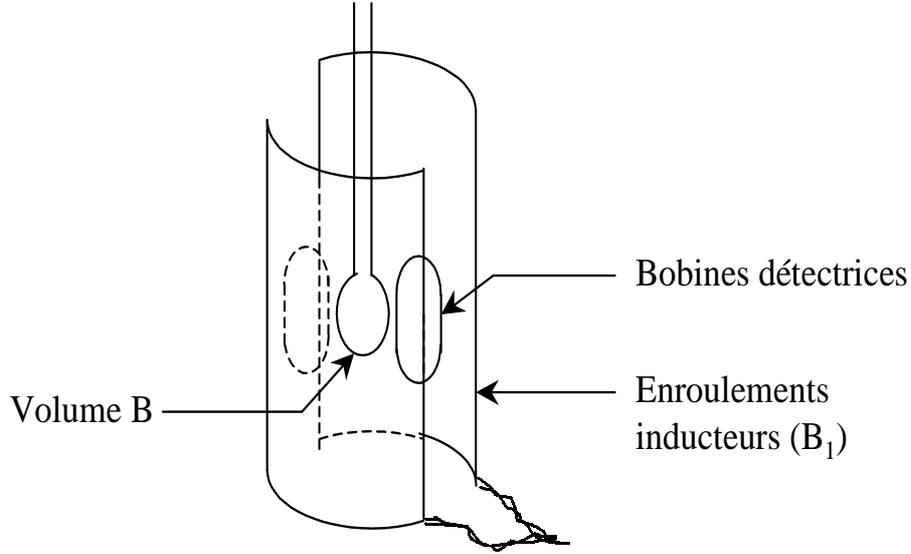


FIG. I.15 – Vue d'ensemble du dispositif RMN autour de la cellule.

\mathbf{B}_{eff} autour duquel précesse l'aimantation est $\mathbf{B}_{eff} = \Delta B_0 \bar{z} + B_1 \bar{x}$, avec $\Delta B_0 = (f_0 - f_R) \times (2\pi/\gamma)$. Soit α_0 l'angle de basculement de l'aimantation pour $\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_1$. Soit α l'angle que fait effectivement l'aimantation par rapport à l'axe z après l'excitation hors-résonance. Et soit Θ l'angle que fait \mathbf{B}_{eff} avec \mathbf{B}_1 (on a $\tan \Theta = \Delta B_0/B_1$). Nous avons déterminé la relation reliant ces trois paramètres :

$$\cos \alpha = \sin^2 \Theta + \cos^2 \Theta \times \cos\left(\frac{\alpha_0}{\cos \Theta}\right) \quad (I.3)$$

Sur la figure I.16, nous avons tracé le rapport α/α_0 en fonction du rapport $\Delta f/f_1$ pour différentes valeurs de α_0 . Il apparaît que pour de grands angles de basculement l'erreur sur l'angle de basculement peut être très important. Nous avons choisi des conditions expérimentales différentes pour les petits et grands angles de basculement.

Pour les expériences RMN avec des petits angles de basculement de l'ordre de $5-10^\circ$ (cf mesures de T_1 , chapitre II), nous avons choisi, par exemple, des impulsions RF d'amplitude crête-crête 1.47 V, telles qu'une impulsion de durée 0.4 ms corresponde à un angle de basculement $\alpha_0 = 8.5^\circ$. La fréquence de précession de l'aimantation autour d'un tel champ est alors $f_1 = \alpha_0 / (2\pi \times \tau_{B_1}) = 60 \text{ Hz}$. En pratique, f_0 fluctue de ± 10 Hertz. Il est donc possible d'avoir au cours du temps un écart Δf inférieur à 15 Hz. Pour un tel écart, l'erreur sur un petit angle est négligeable (figure I.17). Cependant, pour de grands angles comme 90° et 180° (correspondant aux expériences RMN pour l'étude des instabilités et du coefficient

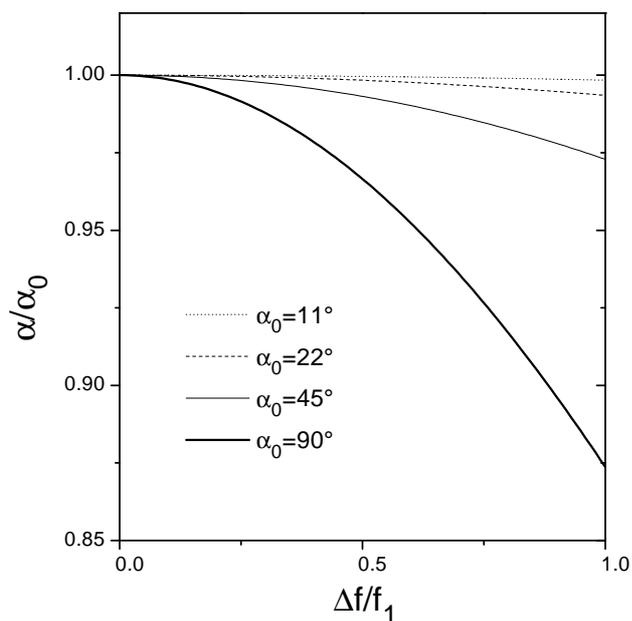


FIG. I.16 – Effet de l’excitation hors-résonance de l’aimantation sur la valeur de l’angle de basculement de l’aimantation : évaluation du rapport α/α_0 en fonction du rapport $\Delta f/f_1$.

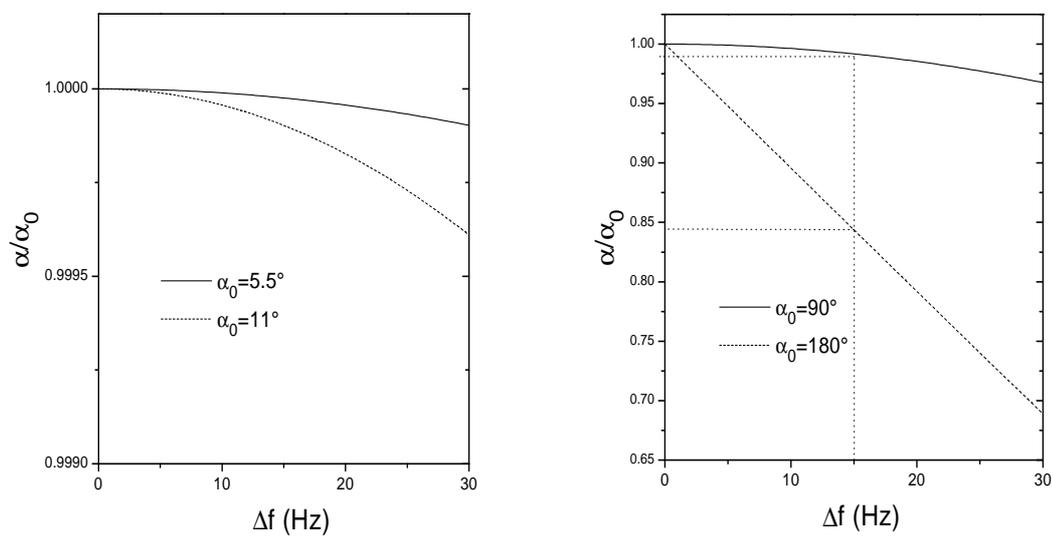


FIG. I.17 – Rapport des angles α/α_0 en fonction de la fréquence hors-résonance Δf pour $f_1 = 60\text{Hz}$.

de diffusion, cf chapitre III et IV), l'erreur sur l'angle est respectivement de 1% et 16% pour $\Delta f = 15$ Hz. Et l'erreur sera d'autant plus importante en présence d'un gradient qui étale les fréquences de précession de spin. Pour de tels angles, il est donc nécessaire d'augmenter l'amplitude du \mathbf{B}_1 . Nous avons, d'une part, augmenter le nombre de tours des bobines inductrices (on est passé de 20 tours à 40 tours) et d'autre part, nous avons rajouter un amplificateur à la sortie du générateur de fréquence. Avec une tension de 48 Vcc à l'entrée des bobines, une impulsion de 0.1 ms correspond à un angle $\alpha_0 = 90^\circ$. Dans ces conditions, on obtient $f_1=2500$ Hz.

Le circuit de détection

Les bobines de détection ont une géométrie adaptée à celle des cellules cylindriques (figure I.15). Elles sont constituées de 72 tours chacune et connectées en série. Cette paire de bobines est placée à angle droit des enroulements inducteurs ; leur orthogonalité est ajustée, une fois en position, de façon à minimiser le signal parasite directement capté par les bobines détectrices lors d'une impulsion radiofréquence.

Cette précaution s'avère toutefois insuffisante ; le signal parasite sature pendant un certain temps la chaîne de détection. Pour y remédier nous avons utilisé un interrupteur rapide placé juste en amont de l'électronique de détection.

Les bobines détectrices sont disposées le plus près possible de la cellule expérimentale afin de capter un signal généré par la précession des spins, d'amplitude maximale.

Un moyen habituel pour disposer de signaux électriques plus grands consiste à utiliser un circuit de détection résonant : un condensateur de capacité C, placé en parallèle avec les bobines de détection (inductance L) permet d'accorder le circuit à la fréquence de Larmor f_0 . Il suffit pour cela que que $LC\omega_0^2=1$. Nous avons en pratique utilisé une capacité de 15nF, ce qui nous donne un facteur de qualité Q de 5.2 à 300 K et de 9.9 à 1.1 K.

Si l'intérêt d'un tel circuit résonant est indiscutable, puisqu'il amplifie le signal détecté par les bobines d'un facteur Q, il faut cependant rester vigilant quant aux effets secondaires que son utilisation implique. Il est connu que le couplage inductif entre les spins et le circuit, qui est à l'origine du signal RMN observé, s'accompagne d'une modification de la précession de l'aimantation transverse. G. Tastevin a étudié en détail l'effet de ce couplage dans le cadre de ses expériences sur ^3He polarisé [Tastevin 87]. Ce couplage constitue une source possible d'erreur pour nos mesures. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce couplage dans la suite du manuscrit.

I.2.3 Calibration de la polarisation des échantillons liquides ^3He - ^4He

Dans ce paragraphe, nous allons montrer comment nous avons calibrer la polarisation des échantillons liquides à partir du signal RMN enregistré.

Dans les échantillons fortement polarisés, il a été observé dans le passé, que l'effet du champ dipolaire $\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r})$ créé en chaque point \mathbf{r} par l'aimantation présente dans l'échantillon n'est pas négligeable. Après une impulsion RMN d'angle de basculement petit, ce champ dipolaire est à l'origine des déplacements des raies de résonance par rapport à la fréquence de Larmor pour des systèmes de géométrie anisotrope : plaques d' ^3He liquide [Tastevin 87], cylindres contenant des mélanges d' ^3He - ^4He [Cornut 93]. Pour une plaque infinie perpendiculaire au champ extérieur \mathbf{B}_0 et possédant une aimantation uniforme, le déplacement de la fréquence de précession de l'aimantation est donné par :

$$|f - f_0| = (\gamma/2\pi)\mu_0\mu_n n P \quad (\text{en Hz}) \quad (\text{I.4})$$

μ_n est le moment magnétique du noyau d'hélium 3 : $\mu_n = 1.08 \times 10^{-26}$ J/Tesla
 n est la densité atomique de l'hélium 3 dans le liquide exprimée en atomes/m³
 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ (S.I.)

P est le taux de polarisation du liquide avant l'impulsion RMN ($-1 \leq P \leq 1$)

Nous avons utilisé l'effet de ce champ dipolaire pour calibrer la polarisation P dans nos échantillons liquides en fonction de l'amplitude des signaux RMN. Nous avons réalisé des spectres RMN après des angles de basculement de quelques degrés sur des mélanges liquides fortement polarisés. Les liquides étudiés (d'une dizaine de mm³) sont assimilés à des pseudo-plaques au fond de la cellule cylindrique n°2. Les spectres obtenus sont composés de deux raies, une raie à la fréquence de Larmor, associée aux spins des atomes d' ^3He dans la vapeur et une raie déplacée par rapport à la fréquence de Larmor associée au liquide polarisé. Pour les mélanges ^3He - ^4He , on a $n = c_3 \times \mathcal{N} \times 10^3$ où c_3 est la concentration molaire en ^3He du liquide exprimé en mol/l et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro. Soit,

$$|f - f_0| \sim 265 c_3 P \quad (\text{en Hz}) \quad (\text{I.5})$$

Nous considérons que dans nos conditions expérimentales, la polarisation initiale est la même dans la phase liquide que dans la phase vapeur. Elle est donc reliée au moment magnétique total (m^{tot}) de l'ensemble des spins avant l'impulsion RMN selon :

$$m^{tot} = \mu_n N_3 P$$

où N_3 est le nombre total d'atomes d' ^3He dans le volume B de la cellule. De plus, le moment magnétique total est proportionnel à l'amplitude du signal RMN juste après l'impulsion d'angle α (notée A_α^0) :

$$m_{tot} = K \frac{A_\alpha^0}{\sin \alpha}$$

Le coefficient de proportionnalité, K, ne dépend que des caractéristiques du circuit de détection. D'où,

$$P = K' \frac{1}{N_3} \frac{A_\alpha^0}{\sin \alpha}$$

avec $K' = K/\mu_n$.

Pour déterminer K', nous avons tracer $|f - f_0|/c_3$ en fonction de $A_\alpha^0/(N_3 \sin \alpha)$ pour différents échantillons. Nous avons obtenu $K' = 1.50 \times 10^{-2}$ mmol/mV avec N_3 exprimé en mmol et A_α^0 en mV. La connaissance de K' détermine la calibration de la polarisation et permet de la calculer pour tous les échantillons à partir de la détermination de l'amplitude A_0 et de N_3 .

Chapitre II

La relaxation nucléaire longitudinale dans les solutions polarisées ^3He - ^4He

II.1 Introduction

La relaxation nucléaire longitudinale est le processus de restauration de l'équilibre thermique entre les degrés de liberté nucléaires et ceux du réseau. Le réseau fait office de thermostat, imposant au système de spins un équilibre thermique. La relaxation longitudinale correspond à une variation globale d'énergie du système de spins. Elle est due aux diverses variations spatiales et angulaires des interactions magnétiques auxquelles sont soumis les spins nucléaires. Ces interactions couplent les spins nucléaires des atomes d' ^3He aux mouvements thermiques des coordonnées du réseau et permettent donc un transfert d'énergie magnétique en énergie cinétique.

Pour les solutions ^3He - ^4He , le moment cinétique orbital et le spin électronique de l' ^3He et de l' ^4He sont nuls, ainsi que le spin nucléaire de l' ^4He . Il existe donc seulement trois types d'interaction magnétique susceptibles d'être responsables de la relaxation nucléaire pour l' ^3He : l'interaction dipôle-dipôle ^3He - ^3He , l'interaction ^3He -gradient de champ magnétique, l'interaction dipolaire ^3He avec des impuretés magnétiques au niveau de la paroi de la cellule.

Notations :

T_1 = temps de relaxation longitudinale moyen pour l'ensemble de l'échantillon.

T_1^{dip} = temps de relaxation longitudinale intrinsèque pour l'ensemble de l'échantillon due aux interactions dipolaires magnétiques entre noyaux d' ^3He , nommé temps de relaxation dipolaire.

T_1^{paroi} = temps de relaxation longitudinale en surface due à la paroi pour l'ensemble de l'échantillon, nommé temps de relaxation paroi.

Dans nos échantillons liquides polarisés, les deux processus dominants sont la relaxation dipolaire et la relaxation paroi. Si la polarisation de l'échantillon est uniforme (ce qui est le cas pour des temps de relaxation beaucoup plus grands que le temps de diffusion d'un atome dans la cellule) alors on a :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{dip}} + \frac{1}{T_1^{paroi}} \quad (\text{II.1})$$

La mesure de T_1 nous donne un minorant pour la valeur de T_1^{dip} . L'objectif de cette partie est d'étudier expérimentalement le temps de relaxation dipolaire et donc de se placer dans des conditions où la relaxation paroi est très faible.

II.2 Etude de la relaxation dipolaire dans les solutions ^3He - ^4He : motivation et contexte

II.2.1 Enjeu

Au sein de l'échantillon liquide, chaque moment magnétique associé au spin nucléaire de l' ^3He crée en un point distant de \mathbf{r} un champ \mathbf{B}_{dip} donné par :

$$d\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mu}{r^3} - 3\frac{(\mu \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right]$$

Le champ local vu par un spin et créé par tous les autres $\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ varie au cours du temps du fait du mouvement de diffusion des atomes. Les fluctuations temporelles du champ dipolaire subi par un spin nucléaire de l' ^3He sont alors susceptibles de désorienter les moments magnétiques associés au spin. Le temps de corrélation pour le mouvement des atomes est très court, il est de l'ordre ou inférieur à 10^{-12} s (valeur obtenue pour l' ^3He pur liquide vers 1K [Romer 60]). Il est beaucoup plus petit qu'une période de Larmor dans nos conditions expérimentales ($2\pi/\varpi_0 = 1.4 \times 10^{-5}$ s). L'intensité de l'interaction dipolaire (en $1/r^3$) décroît très rapidement avec la distance séparant deux atomes. Le taux de relaxation est sensible non seulement à l'intensité de ces interactions mais aussi à leur taux de fluctuation, qui est gouverné par la dynamique des atomes. Le temps de relaxation dipolaire dépend alors de la température et de la concentration en ^3He . La mesure du temps de relaxation dipolaire est alors susceptible d'apporter des informations sur les interactions gouvernant la dynamique des atomes d' ^3He dans la phase liquide.

II.2.2 Contexte théorique

Avec notre système expérimental, nous pouvons exploiter une région assez importante du diagramme (T, x_3) concernant les solutions ^3He - ^4He (figure II.1). Nous avons en particulier réalisé des mesures de T_1 pour des solutions entre 1.1 et 3 K et dont la proportion en ^3He est comprise entre 0.34 à 33.7%.

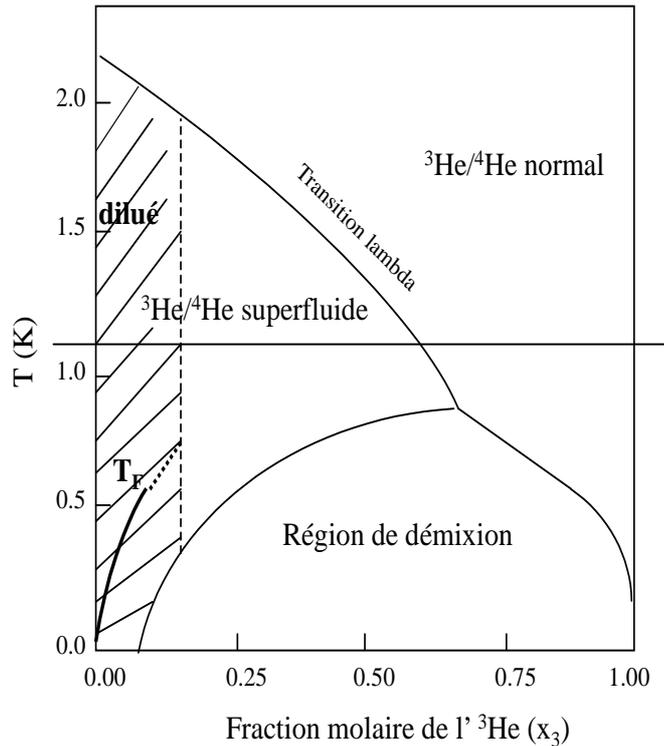


FIG. II.1 – Diagramme de phases des mélanges liquides ^3He - ^4He avec la fraction molaire de ^3He (x_3) tracée horizontalement et la température T verticalement. Notre domaine d'étude accessible correspond à la partie supérieure du diagramme délimitée par la ligne horizontale vers $T = 1.1$ K. La région hachurée correspond aux solutions diluées superfluides. Dans cette région, nous avons indiqué la ligne montrant la température de Fermi du “gaz” d'atomes d' ^3He en fonction de la fraction molaire d' ^3He .

Une région importante des solutions étudiées concerne *les solutions diluées superfluides* (partie hachurée du diagramme II.1). L'intérêt de telles solutions est qu'elles présentent, à très basse température, beaucoup d'analogies avec un système gazeux d'où leur surnom de “pseudo-gaz”. En effet, ^4He superfluide constitue pour les atomes d' ^3He un “pseudo-vide”. Les atomes d' ^3He s'y propagent pratiquement comme des atomes libres (à ceci près qu'ils ont une inertie

augmentée, ce que traduit une masse effective $m^* \approx 2.3m$, où m est la masse de l'atome "nu"). Changer la fraction molaire de l' ^3He dans les solutions permet de faire varier la densité du pseudo-gaz. L'avantage de ces solutions sur l' ^3He gazeux est qu'on peut les porter jusqu'à une température aussi faible que possible sans condensation de l' ^3He . Ces solutions permettent donc de sonder les modèles de relaxation dipolaire développés pour les gaz quantiques dilués. En particulier des prédictions ont été faites pour le régime de Boltzmann ($T \gg T_F$) [Mullin 90], [Bedell] correspondant à notre domaine d'étude. Cependant, les solutions ^3He - ^4He ne peuvent être assimilées à un pseudo-gaz que sur une petite partie (en bas à gauche) du diagramme II.1. Quand x_3 augmente, les interactions entre les atomes d' ^3He deviennent plus fréquentes et la notion de "pseudo-gaz" n'est plus valable. De même, lorsque la température augmente l' ^4He ne peut plus être considéré comme un "pseudo-vide" pour l' ^3He .

Pour les solutions plus concentrées, nous pourrions nous référer au modèle de relaxation longitudinale, basé sur la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) [Bloembergen 48], qui a été développé par H. C. Torrey [Torrey 53]. Dans ce modèle, le système traité est un liquide dense classique. Même si les solutions ^3He - ^4He vers 1 K ne sont pas des liquides classiques (car la longueur d'onde de de Broglie λ est du même ordre de grandeur que la portée des interactions entre atomes et donc les effets d'indiscernabilité sont susceptibles de jouer un rôle dans les propriétés de transport des liquides), il a été observé que le comportement expérimental en température de l' ^3He pur au dessus de 1 K était très bien décrit par le modèle de H. C. Torrey [Torrey 53].

Les hypothèses et le domaine d'application des deux modèles précédents, ainsi que leurs prédictions seront présentés dans le paragraphe II.5.6.

Pour notre domaine d'étude, il n'existe pas de travaux théoriques traitant exactement la relaxation longitudinale dans les solutions liquides ^3He - ^4He . La connaissance de T_1^{dip} est donc importante pour le développement de modèles sur les solutions ^3He - ^4He .

II.2.3 Résultats expérimentaux antérieurs

Les premières mesures de T_1 dans l'hélium liquide ont été réalisées dans la fin des années 50 [Romer 59], [Romer 60], [Garwin 59], [Careri 60], [Low 60], faisant suite aux travaux théoriques de Bloembergen, Purcell et Pound [Bloembergen 48] qui soulignaient l'importance de la mesure de T_1^{dip} pour l'étude du mouvement atomique dans les liquides. Ces premières mesures ont porté principalement sur l' ^3He pur liquide à pression de vapeur saturante pour des températures comprises entre 1 et 4 K environ. Ces différentes mesures ont mis

en évidence les difficultés expérimentales de la détermination de T_1^{dip} qui résultent d'une contribution non négligeable de la relaxation paroi. Plus les temps de relaxation dipolaire sont longs, plus ils deviennent difficiles à mesurer, ce qui est le cas quand la fraction molaire de ^3He diminue dans les solutions ^3He - ^4He . Il est donc délicat de déterminer de façon précise T_1^{dip} dans les solutions diluées ^3He - ^4He . Il existe en fait très peu de données expérimentales de T_1 qui peuvent être attribuées uniquement à la relaxation dipolaire ou qui permettent de déduire T_1^{dip} . Romer [Romer 59] a cependant obtenu quelques valeurs de T_1 relativement grandes dans les solutions ^3He - ^4He à 1.25 K (avec $x_3 = 0.017, 0.035$ et 0.123). Grigor'ev a aussi obtenu des résultats relativement satisfaisants entre 1.4 et 2.1 K et pour 3 valeurs de x_3 (0.20, 0.40, 0.65) [Grigor'ev 69] qu'il a attribué à la relaxation dipolaire. Et enfin, des valeurs de T_1^{dip} pour des solutions plus concentrées à 1 K ont été déduites par un groupe hollandais [van Steenberg 98] ($x_3 = 0.60, 0.75, 0.95$). Dans le tableau II.1 sont données quelques valeurs publiées vers 1 K pour différentes concentrations.

[Romer 59]	T = 1.25 K, $x_3 = 0.017$	7200 s
[Grigor'ev 69]	T = 1.6 K, $x_3 = 0.40$	620 s
[van Steenberg 98]	T = 1 K, $x_3 = 0.75$	470 s
[Romer 60]	T = 1.25 K, $x_3 = 1.00$	315 s

TAB. II.1 – Quelques exemples de valeurs de T_1 dans des solutions ^3He - ^4He qui ont été attribuées par leur auteur à la relaxation dipolaire.

Les résultats expérimentaux de T_1^{dip} existant dans la littérature sont peu nombreux. De plus, pour les différents groupes, les valeurs ont été obtenues avec une précision limitée (incertitude de l'ordre de 10%). Aucune étude systématique en fonction de la fraction molaire d' ^3He et de la température n'a été réalisée et les solutions diluées, où sont attendus de très longs T_1^{dip} et qui peuvent être comparées à des "pseudo-gaz", n'ont jamais été étudiées très précisément. Il est donc important de compléter les quelques points expérimentaux déjà existant par une étude détaillée. Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué la détermination expérimentale de T_1^{dip} est difficile. Nous allons détailler dans le paragraphe suivant les deux autres processus de relaxation longitudinale susceptibles de gêner la mesure de T_1^{dip} .

II.3 Autres processus de relaxation longitudinale dans les liquides polarisés ^3He - ^4He

II.3.1 Relaxation due à la diffusion dans un gradient de champ magnétique

Lors du mouvement des atomes d' ^3He polarisés dans un champ magnétique inhomogène, chaque atome perçoit une variation temporelle du champ local. L'expression du temps de relaxation associé à ce processus a été déterminée par Taber [Taber] pour un liquide classique avec de très faibles fréquences de Larmor ϖ_0 . L'expression a été calculée pour un échantillon sphérique soumis à un gradient de champ uniforme G . Dans le cas où $\varpi_0\tau_D \gg 1$ (avec τ_D le temps de diffusion de l'aimantation du mode le plus lentement amorti), le taux de relaxation correspondant est : $1/T_1 = (5/4)G^2\gamma^2D/\varpi_0^2$, où D est le coefficient de diffusion. Pour évaluer ce temps dans nos conditions expérimentales, on considère une cellule sphérique de rayon $R = 0.4$ cm. Les coefficients de diffusion pour les solutions polarisées étudiées sont de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} cm^2/s et le gradient de champ magnétique résiduel de notre dispositif est $G = 0.5$ mG/cm. Dans ce cas, on obtient $\tau_D \sim 10 - 100$ s, et comme $\varpi_0 = 4.5 \times 10^5$ rad/s, on est bien dans l'hypothèse précédente. Le calcul de T_1 donne alors : $T_1 > 10^{14}$ s. La contribution de ce processus de relaxation est en fait négligeable par rapport au processus de relaxation dipolaire.

II.3.2 Relaxation paroi

Les échantillons liquides que nous étudions sont contenus dans des cellules en verre. En pratique, il existe toujours au niveau de la paroi des constituants dotés de propriétés magnétiques qui créent des inhomogénéités locales de champ magnétique. L'efficacité de ce processus relaxant va dépendre de différents paramètres :

- l'intensité de l'interaction dipolaire magnétique, qui est directement liée à la nature et à la densité des particules magnétiques de la paroi. Des impuretés paramagnétiques comme l'oxygène peuvent être adsorbées à la surface de la paroi. La paroi en verre elle-même peut contenir des impuretés magnétiques (dans le verre commercial sont présents des ions Fe^{3+}). Ces impuretés existent soit sous forme ponctuelle ou sous forme de domaine. La relaxation peut être diminuée en nettoyant la surface de la cellule, mais on ne connaît pas a priori l'état de la surface de la cellule utilisée et chaque cellule est différente.

- les caractéristiques dynamiques des atomes au voisinage de la paroi. Au cours

de son passage en vol libre au voisinage de la paroi un atome subit l'influence du champ local si celui-ci est intense et peut être désorienté. Néanmoins c'est principalement par le biais d'un processus d'adsorption que l'interaction atome-paroi peut contribuer à la relaxation. La paroi crée un puits de potentiel pour chaque atome (forces de Van der Waals entre un atome et une paroi) et attire ainsi un certain nombre d'atomes qui s'y trouvent adsorbés. Le piégeage en surface garantit un temps d'interaction plus ou moins long. La relaxation en surface due à ces processus d'adsorption a été principalement étudiée pour un gaz d' ^3He aussi bien de façon théorique qu'expérimentale [Barbé 77], [Lefevre-Seguin 84], [Lusher 88]. Les temps de séjour des atomes en phase adsorbée au niveau de la paroi augmentent très rapidement quand la température diminue conduisant à des temps de relaxation paroi très courts pour un gaz d' ^3He à basse température. Par exemple, les mesures de R. Barbé [Barbé 77] dans des cellules sphériques en verre (Corning 1720) de quelques centimètres de diamètre, dont les parois internes sont du verre nu, ont montré que $T_1 > 1$ h à 77 K, $T_1 = 10$ s à 30 K et 1 s à 25 K.

Pour les solutions ^3He - ^4He , les premières études de T_1 [Careri 60], [Low 60] ont montré que la relaxation paroi peut être très importante à basse température et qu'elle dépend à la fois des dimensions géométriques et du type des conteneurs utilisés. Plusieurs approches ont été envisagées pour contourner ce problème. La première approche mise en oeuvre par Romer [Romer 59] est d'utiliser des cellules en Pyrex très propre. Il a fait des mesures de T_1 dans des cellules de taille différente (cellules sphériques de diamètre 5 et 10 mm). Dans ce cas, si le même T_1 est observé dans toutes les cellules, on peut raisonnablement penser que le T_1 n'a pas été raccourci par les processus de relaxation paroi. Les valeurs de T_1 de Grigor'ev ont été obtenues de la même manière. Plus récemment, des valeurs de T_1^{dip} ont été déterminées par van Steenberg en utilisant la dépendance en champ magnétique, différente pour la relaxation dipolaire et la relaxation paroi.

La méthode utilisée depuis quelques années au laboratoire pour réduire la relaxation paroi est de recouvrir la paroi interne de la cellule en verre avec des enduits peu attractifs pour l'hélium, permettant ainsi de réduire les temps de séjour des atomes en phase adsorbée au niveau de la paroi. Les premiers enduits utilisés étaient l'hydrogène moléculaire solide [Lefevre-Seguin 84], [Tastevin 87] et l' ^4He superfluide [Himbert 87]. Maintenant, ces enduits sont remplacés par le césium, présentant moins d'inconvénients à mettre en place. L'expérience a montré que ce type de surface provoque de faibles taux de relaxation paroi de l'aimantation dans un échantillon liquide d' ^3He pur [Tastevin 92b].

Le dispositif expérimental que nous avons développé (cf chapitre I) permet de préparer de gros volumes ($\sim \text{cm}^3$) de solutions polarisées ^3He - ^4He avec des

concentrations arbitraires, et toutes les précautions ont été prises pour réduire au maximum la relaxation paroi (cellule en pyrex, nettoyage des cellules, enduit de césium) dans le but de mesurer le temps de relaxation longitudinale dipolaire.

II.4 Détermination expérimentale de T_1

On a vu dans le chapitre I, que l'évolution de l'aimantation d'un ensemble de spins était donnée par les équations de Bloch. En particulier, pour l'aimantation longitudinale globale M_z , on a :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^{eq} - M_z}{T_1} \quad (\text{II.2})$$

Dans nos expériences la polarisation de l' ^3He est obtenue par pompage optique. Cette polarisation est hors-équilibre et va tendre vers une polarisation à l'équilibre qui est quasi-nulle pour nos conditions expérimentales (pour $B_{ext} \sim 2.2 \text{ mT}$ et $T \sim 1 \text{ K}$, $P_{eq}(^3\text{He}) \sim 0,78.10^{-3} \times [B(\text{Tesla})/T(\text{Kelvin})] \sim 10^{-6}$).

L'équation de Bloch devient donc :

$$M_z(t) = M_z(t=0) \exp(-t/T_1)$$

L'aimantation étant hors-équilibre, on n'utilise pas pour la détermination de T_1 les séquences standards de RMN [Abragam] (en RMN standard, la polarisation initiale est stable et correspond à sa valeur à l'équilibre ; le temps T_1 mesuré décrit alors le temps de repolarisation du système après une perturbation). Dans notre cas, chaque impulsion RMN détruit irréversiblement de l'aimantation longitudinale. Pour déterminer T_1 , on effectue une succession d'impulsions de petits angles α à des intervalles de temps supérieurs à T_2^* (entre chaque impulsion, il faut attendre que l'aimantation transverse moyenne sur tout l'échantillon soit nulle pour éviter de créer lors de chaque impulsion une composante longitudinale non-nulle en moyenne). L'aimantation transverse juste après l'impulsion, notée M_+^0 , est proportionnelle à M_z selon $M_+^0 = M_z \sin \alpha$. L'évolution temporelle de M_+^0 est la même que M_z . L'amplitude de l'aimantation M_+^0 décroît donc exponentiellement avec un taux égal à $1/T_1$. Il faut cependant tenir compte de la perte d'aimantation longitudinale qui n'est pas liée au T_1 mais qui résulte du basculement de l'aimantation. On définit $M_+^{0,corr}$ comme l'aimantation transverse juste après l'impulsion corrigée de la perte due à l'impulsion. Après n impulsions on a :

$$M_+^{0,(n)} = M_+^{0,corr} (\cos \alpha)^n \quad (\text{II.3})$$

Pour résumer, les différentes étapes menant à la détermination de T_1 sont :

1. Détermination de l'amplitude RMN à $t=0$ après chaque impulsion (notée A_0) qui est proportionnelle à M_+^0 .
2. Correction de la perte induite par chaque impulsion d'angle de basculement α selon la relation II.3. Typiquement, nous avons utilisé des angles α compris entre 5 et 10° , conduisant à une perte par impulsion pour l'aimantation de 0.4 à 1.5% .
3. Ajustement exponentiel des données $A^{0,corr}(t)$ conduisant à la détermination de T_1 .

L'étape la plus délicate est le pointé du signal RMN à l'instant $t = 0$ après chaque impulsion. Il y a deux points qui rendent difficile ce pointé et amènent une incertitude sur sa détermination :

- le bruit du signal
- le fait que l'on n'a pas accès au signal juste après l'impulsion à cause de la récupération de l'électronique. Dans nos conditions expérimentales, cette récupération dure 1 ou 8 ms selon les réglages de la détection synchrone.

Deux exemples de signal enregistré sont donnés sur la figure II.2.

Un moyen de réduire l'effet de ces deux problèmes serait d'ajuster le signal RMN sur une grande partie de sa décroissance et d'extrapoler à $t = 0$, mais cela est impossible car la forme du signal n'est pas connue et est complexe pour nos solutions liquides polarisées (cf paragraphe I.2.1). Pour le pointé de l'amplitude RMN à $t = 0$, nous devons donc extrapoler à la main à partir du signal enregistré.

En plus du problème lié au pointé de l'amplitude, il existe toujours sur les voies de détection de M_x et M_y du bruit capté à la fréquence des spins par les bobines de détection provenant de l'environnement extérieur. Ce bruit se traduit par un décalage pour le module carré du signal RMN (rappelons que le signal RMN correspond au module de l'aimantation transverse, soit $\sqrt{M_x^2 + M_y^2}$). On utilise alors le module carré du signal RMN pour la détermination de T_1 . Les modules carrés sont ajustés avec fonction exponentielle de la forme $y=y_0+A_1 \exp(-t/T)$ avec $1/T = 2/T_1$. Pour l'ajustement, on fixe la valeur de y_0 avec la valeur expérimentale du décalage que l'on détermine avec la fin d'un enregistrement quand le signal dû à la précession de l'aimantation est nul. Une telle méthode d'analyse suppose que le décalage est le même pour chaque enregistrement au cours du temps.

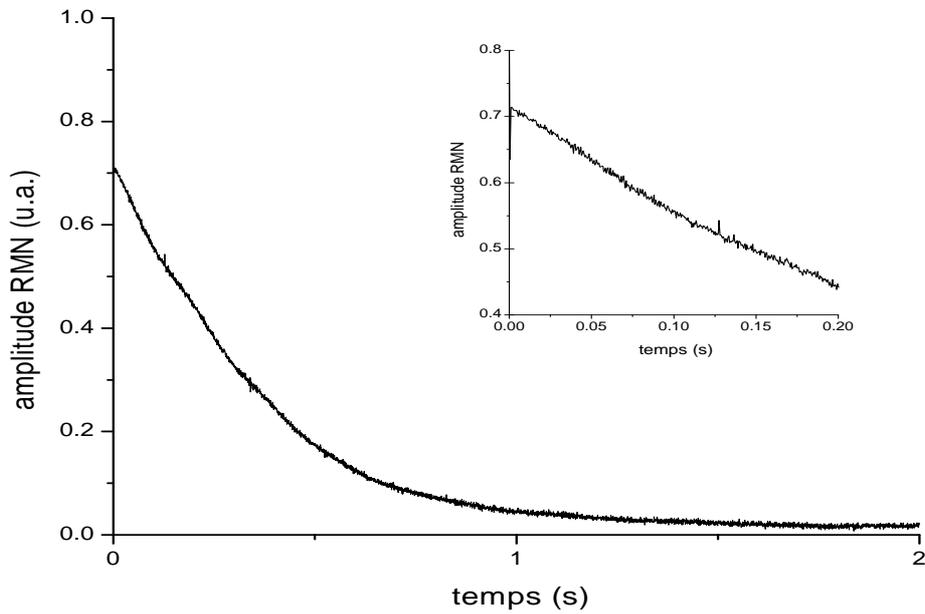
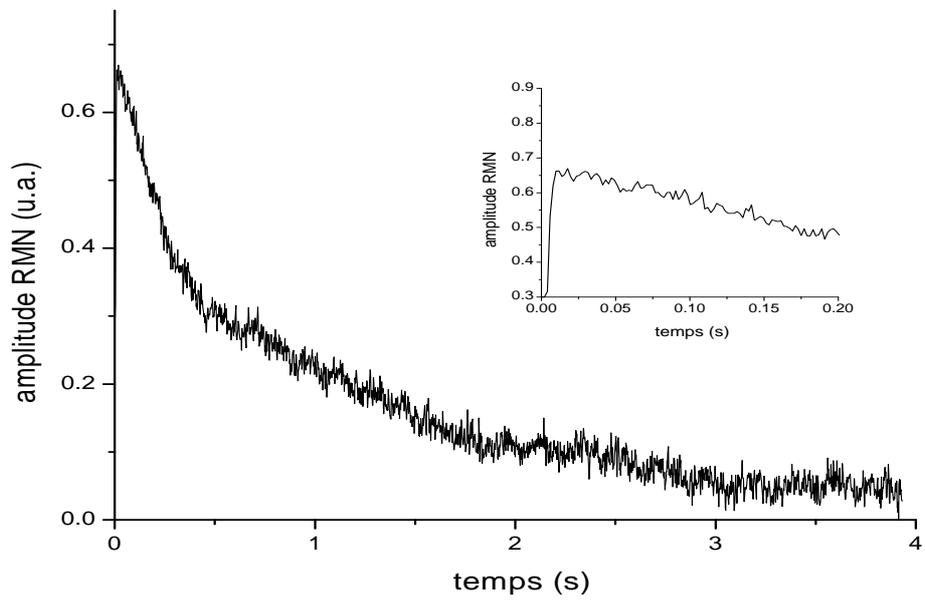


FIG. II.2 – Deux exemples d'enregistrement RMN avec des rapports signal/bruit différents. Pour l'enregistrement du haut, le temps mort après l'impulsion est de 8 ms alors qu'il est de 1 ms pour celui du bas.

II.5 Résultats et analyse

II.5.1 Généralités

Conditions expérimentales

Les mesures de la relaxation longitudinale ont été réalisées sur 4 cellules différentes (la n°1, 2, 3 et 5). Je rappelle ici la géométrie et le volume de ces cellules décrites dans le chapitre I.

n°1 : cylindrique / 0.60 cm^3

n°2 : cylindrique / 0.60 cm^3

n°3 : sphérique / 0.40 cm^3

n°5 : cylindrique / 0.44 cm^3

Nous avons étudié la dépendance de T_1 en concentration molaire d' ^3He pour des concentrations c_3 allant de 0.12 à 11.2 mol/l (ce qui correspond à des fractions molaires d' ^3He allant de 0.0034 à 0.337) et la dépendance en température entre 1 et 3 K. Je reviendrai dans le paragraphe II.5.2 sur le choix d'étudier la dépendance en concentration plutôt que la dépendance en fraction molaire comme l'ont fait antérieurement les différents auteurs. Le pompage optique a été réalisé avec la diode laser ($P=50 \text{ mW}$) pour les cellules 1 et 2 permettant seulement d'obtenir des taux de polarisation de 0.04 dans les solutions liquides, alors que pour les deux autres cellules, le laser à fibre ($P=0.5 \text{ W}$) a produit des taux de polarisation allant jusqu'à 0.14.

Les incertitudes relatives de c_3 dépendent essentiellement du nombre total d'atomes d' ^3He dans l'échantillon liquide (cf paragraphe I.1.6). La figure II.3 donne les valeurs de ces incertitudes pour différents échantillons. Typiquement, elles varient de 2% à 9% pour des volumes importants (1/4 à plein) et peuvent atteindre jusqu'à 20% pour de faibles volumes lorsque la concentration en ^3He est faible.

Observations générales

Deux effets différents peuvent a priori provoquer localement une décroissance non-exponentielle de l'aimantation longitudinale nucléaire :

- l'effet de la polarisation dans les fluides de Fermi dégénérés, qui change la densité d'états accessibles et la dynamique des collisions, donc la décroissance de l'aimantation longitudinale. On s'attend à des effets pairs en puissance de P (P étant le taux de polarisation). Dans nos conditions expérimentales (cf diagramme II.1), les solutions se situent au-dessus de la température de Fermi et la polarisation ne dépasse pas les 14%, on s'attend donc à de faibles effets liés à la dégénérescence du liquide. De plus,

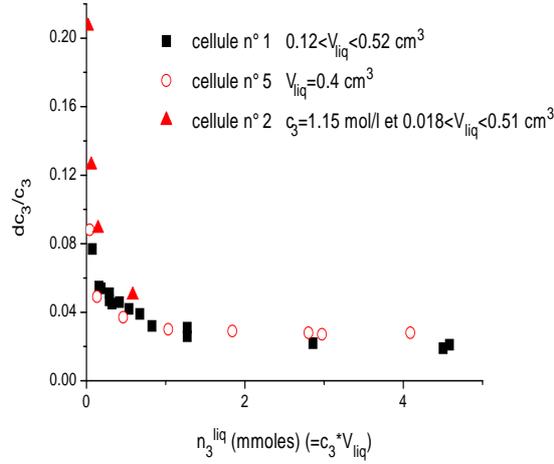


FIG. II.3 – Incertitude relative de la concentration molaire d' ^3He (dc_3/c_3) dans les solutions ^3He - ^4He en fonction du nombre de moles d' ^3He dans l'échantillon liquide.

expérimentalement, cet effet n'a jamais été observé, même pour un liquide pur à 0.5 K avec 40% de polarisation [Tastevin 88].

– l'effet du "radiation-damping". Cet effet est en P.

On a toujours observé une décroissance exponentielle de l'aimantation longitudinale pour les différentes mesures, même pour les solutions les plus polarisées. On a aussi mesuré des temps de relaxation longitudinale similaires pour des aimantations préparées dans le même sens et dans le sens opposé au champ magnétique extérieur. Cette dernière expérience permet de séparer les deux effets (grâce à leur dépendance différente en P) qui pourraient se compenser. Nous n'avons donc pas observé d'effet lié à la polarisation ni au radiation-damping.

Une seconde sorte d'effet est susceptible de donner lieu à une décroissance non-exponentielle, mais cette fois pour le temps de relaxation global : le fait qu'il existe différents processus de relaxation sur des atomes différents avec un couplage lent par rapport aux autres temps mis en jeu. Un tel effet conduit à une combinaison de différents modes de relaxation avec des temps et des amplitudes différents, donc à une décroissance de l'aimantation longitudinale multi-exponentielle. Dans nos expériences on a toujours une décroissance mono-exponentielle, cela signifie que le poids des modes rapides est faible et/ou qu'avant le début de la mesure du T_1 les modes rapides ont déjà disparu et il ne reste que le mode le plus lent. On verra par la suite que le temps de diffusion qui permet le couplage entre nos différents compartiments est suffisamment rapide pour considérer que la polarisation est uniforme et que le taux global correspondant aux différents processus de relaxation

longitudinale est égal à :

$$N_{tot}/T_1 = N_1/\tau_{1,1} + N_2/\tau_{1,2} + \dots N_n/\tau_{1,n}$$

où N_{tot} est le nombre total d'atomes dans l'échantillon et N_1, \dots, N_n les nombres d'atomes soumis respectivement au taux de relaxation longitudinale par atome $1/\tau_{1,1}, \dots, 1/\tau_{1,n}$.

II.5.2 Mesures de T_1 à 1 K dans les mélanges ^3He - ^4He liquides : dépendance en concentration d' ^3He .

Données brutes

Les résultats des mesures du taux de relaxation longitudinale pour les cellules 1, 2 et 5 sont présentés sur la figure II.4. La température d'étude est légèrement différente pour les 3 cellules à cause d'une différence de la thermalisation du pot à la cellule : $T = 1.12$ K pour les cellules 1 et 2 et 1.2 K pour la cellule 5.

La dépendance du taux de relaxation longitudinale en fonction de la concentration molaire d' ^3He a été étudiée pour ces 3 cellules avec différents volumes de liquide pour certaines. Nous avons choisi d'étudier la variation de T_1 en fonction de la concentration molaire d' ^3He c_3 car il est prédit par certains modèles auxquels nous allons nous référer que la relaxation dipolaire a une dépendance simple en c_3 . Il faut noter que la concentration molaire de l' ^3He n'est pas proportionnelle sur toute la gamme des concentrations à la fraction de l' ^3He dans les solutions ^3He - ^4He . Sur le graphe II.5, nous avons reporté la correspondance c_3 - x_3 pour $T=1.1$ K, que nous avons déterminée à partir de la relation $c_3 = V_{mol}(x_3) \times x_3$. $V_{mol}(x_3)$ est le volume molaire de la solution dont la détermination a été présentée dans le paragraphe I.1.6.

Observations

1. les T_1 obtenus sont très longs (aux plus faibles concentrations des T_1 supérieurs à 2h00 ont été mesurés) et ils diminuent avec la concentration ($1/T_1$ augmente avec la concentration).
2. aux fortes concentrations : les cellules 1 et 5 donnent des résultats comparables pour $c_3 > 1.15$ mol/l. $1/T_1$ augmente linéairement avec c_3 avec une pente $\alpha = (1.012 \pm 0.007) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et l'extrapolation à $c_3 = 0$ donne $T_1^0 \simeq 7.0$ heures.
3. aux faibles c_3 , les données tendent à s'écarter de cette linéarité, mais différemment pour les trois cellules. Pour $c_3 = 0.35$ mol/l, T_1 est de l'ordre

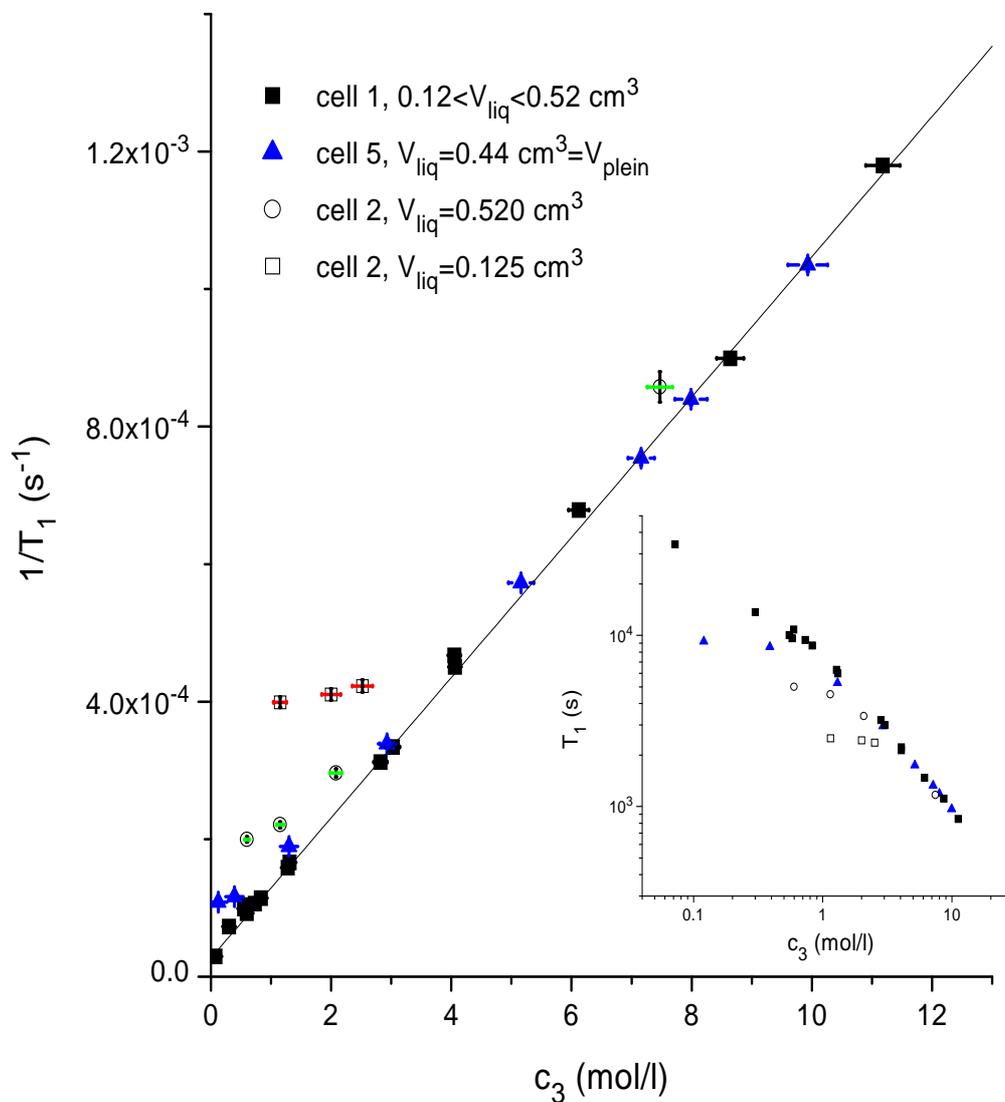


FIG. II.4 – Taux de relaxation longitudinale ($1/T_1$) dans les solutions $^3\text{He}-^4\text{He}$ vers 1.1 K en fonction de la concentration molaire d' ^3He dans la solution. Un ajustement linéaire (ligne) a été réalisé pour $c_3 > 1.15 \text{ mol/l}$ pour les données des cellules 1 et 5.

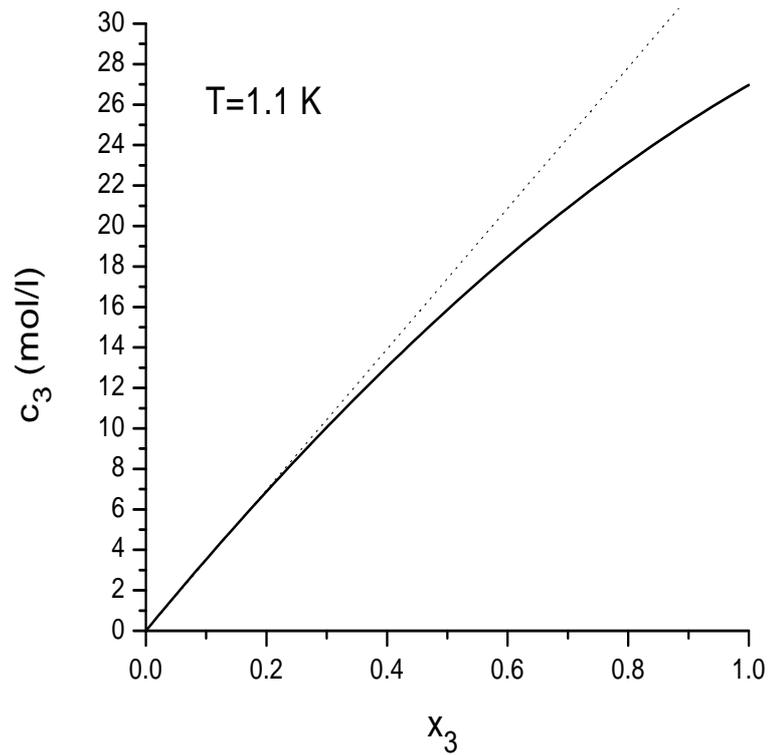


FIG. II.5 – Ligne en trait plein : concentration molaire de l' ^3He dans les solutions ^3He - ^4He à $T = 1.1$ K en fonction de la fraction molaire d' ^3He dans la solution. Ligne en pointillé : ajustement linéaire de la fonction $c_3(x_3)$ sur la gamme $x_3=[0-0.20]$

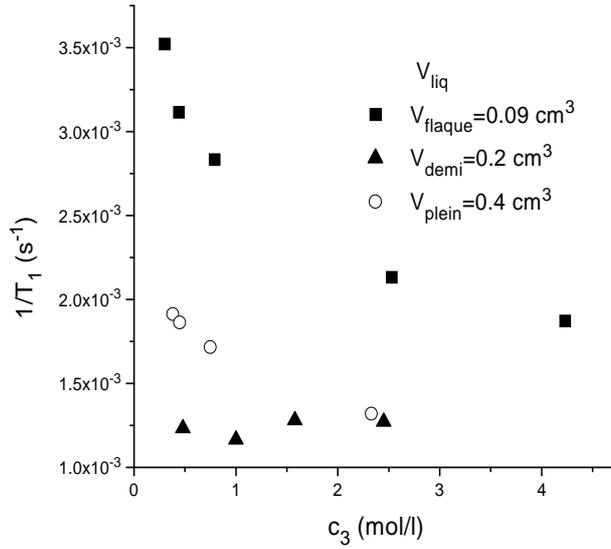


FIG. II.6 – Taux de relaxation longitudinale ($1/T_1$) dans les solutions ^3He - ^4He vers 1.1 K pour différents volumes de liquide dans la cellule 3.

de 2h30 pour la cellule 5 et de 3h30 pour la cellule 1. Dans la cellule n°2, T_1 n'excède jamais 1h30 même aux très faibles concentrations.

4. Pour la cellule 1, dans les expériences où les cellules sont partiellement remplies, on n'observe pas de variation significative de T_1 . Par contre, les résultats dans la cellule 2 dépendent fortement du volume de remplissage V_{liq} de la cellule. En complément, sont montrés les résultats dans la cellule 3 (figure II.6), où l'on observe aussi une forte dépendance du T_1 en fonction du volume liquide V_{liq} .

Conclusion

- Nous avons vu que si la polarisation est uniforme, les taux de relaxation dans l'échantillon $1/T_1^{dip}$ et $1/T_1^{paroi}$ peuvent être simplement additionnés pour obtenir le taux de relaxation total $1/T_1$ (relation II.1).

$\Rightarrow T_1$ nous donne un minorant pour T_1^{dip} .

La cellule 1 donne les plus longs T_1 . C'est donc celle qui a la plus faible contribution de la relaxation paroi et qui permet de mesurer des temps les plus proches de T_1^{dip} .

- La relaxation dipolaire est un processus intrinsèque lié au liquide étudié. Elle ne dépend donc pas du type de cellule utilisée mais de valeurs intensives comme la température et la concentration d' ^3He . Par contre, la relaxation paroi

peut dépendre fortement de la cellule utilisée, de l'enduit, de sa contamination (qui peut évoluer dans le temps), et des dimensions de l'échantillon liquide, en particulier du rapport surface/volume. On peut donc déduire raisonnablement que pour la cellule 1, où il n'y a pas de variation avec V_{liq} , et qui donne en plus des résultats comparables à la cellule 5 aux fortes concentrations, la relaxation paroi apporte une correction assez faible à $1/T_1^{dip}$. Par contre, la contribution paroi est importante pour la cellule 2 et encore plus pour la cellule 3.

- Enfin, les résultats pour les cellules 1 et 5 sont comparables aux plus fortes concentrations et les T_1 obtenus sont du même ordre de grandeur et légèrement plus longs que les valeurs antérieures de T_1 supposées être des mesures du temps de la relaxation dipolaire en volume.

Avec toutes ces conclusions, on peut raisonnablement penser que pour les cellules 1 et 5 aux plus fortes concentrations la relaxation dipolaire en volume est le processus dominant. Il reste quand même à évaluer la contribution de la relaxation paroi qui même si elle est faible n'est peut-être pas tout à fait négligeable. Il n'existe pas d'étude antérieure sur les mécanismes de relaxation au niveau de la paroi pour les liquides ^3He - ^4He dans des cellules en verre césiées. On a donc fait dans un second temps en complément aux mesures précédentes, des mesures de temps de relaxation longitudinale dans un gaz d' ^3He . Dans un tel système, on a accès directement au temps de relaxation paroi. Evidemment, la relaxation paroi n'est pas la même pour un gaz d' ^3He et pour un liquide ^3He - ^4He , mais l'étude du gaz nous apporte des informations directes sur l'état de la paroi des différentes cellules.

II.5.3 Etude complémentaire sur du gaz d' ^3He : sonder la relaxation paroi

Résultats

Des mesures de T_1 dans le gaz d' ^3He ont été réalisées pour les cellules 2 et 5 pour différents nombres d'atomes d' ^3He dans la cellule (compris entre 0.1 et 8×10^{-3} mmole) et différentes températures variant de 1.13 à 4.2 K. Les résultats sont montrés sur la figure II.7. On a placé $1/T_1$ en fonction de l'inverse du nombre de moles dans la cellule pour faciliter l'interprétation des résultats qui est donnée à la fin de cette section ; par contre pour pouvoir comparer les résultats entre les deux cellules qui ont des volumes différents, les résultats seront exprimés en fonction de la concentration molaire d' ^3He .

Sur la figure II.7, on observe pour les deux cellules des comportements assez similaires. On distingue de manière générale deux sortes de dépendance en N_{tot} :

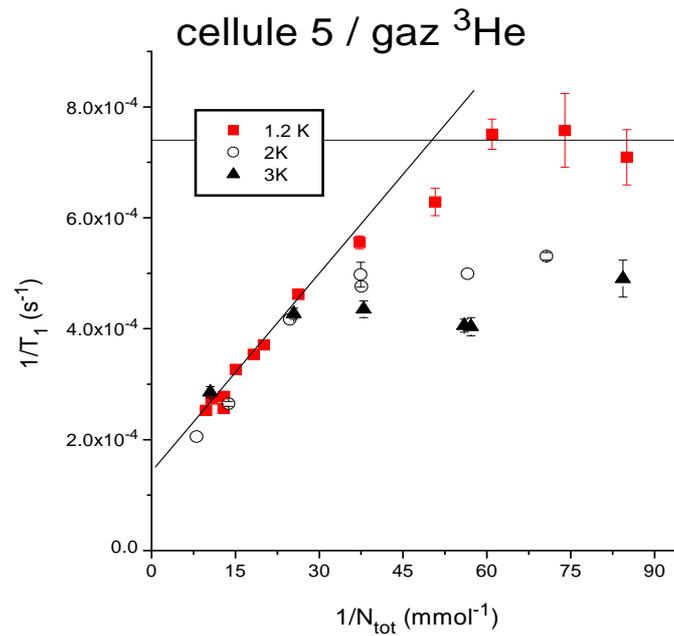
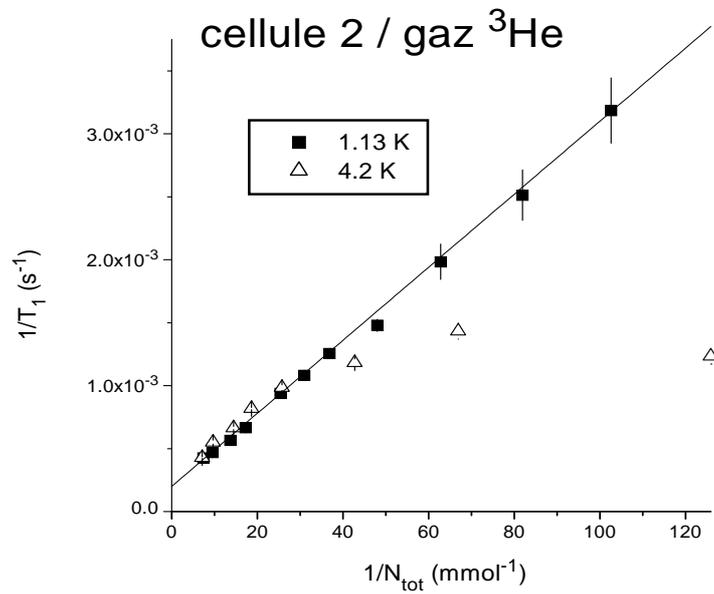


FIG. II.7 – Taux de relaxation longitudinale ($1/T_1$) dans un gaz d' ^3He en fonction du nombre total d' ^3He dans la cellule. Les résultats sont donnés pour la cellule 2 (haut) et la cellule 5 (bas) pour différentes températures.

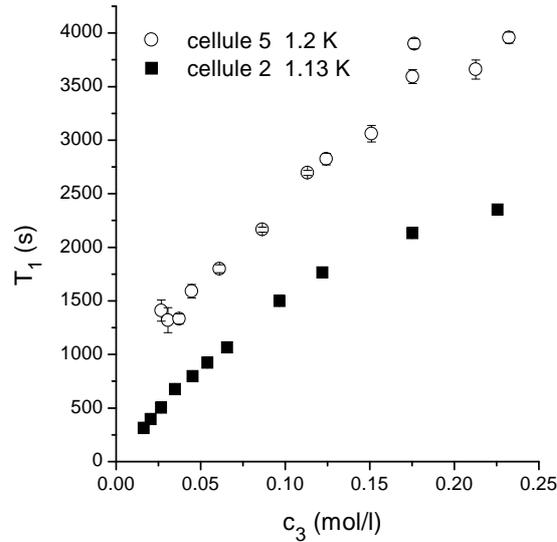


FIG. II.8 – Temps de relaxation longitudinale mesuré dans un gaz d' ^3He à 1.1 K en fonction de la concentration d' ^3He (c_3). Les résultats sont donnés pour la cellule 2 (carré noir) et la cellule 5 (rond blanc).

pour les faibles quantités (ou $1/N_{tot}$ grand), le taux de relaxation mesuré est indépendant de N_{tot} et pour les plus fortes quantités, $1/T_1$ augmente linéairement avec $1/N_{tot}$.

Un autre point important est que les mesures dans la cellule 5 donnent des temps de relaxation plus grands que pour la cellule 2 pour une concentration donnée (cf figure II.8). La cellule 5 a donc une paroi moins relaxante, ce que l'on avait déjà observé pour les liquides ^3He - ^4He .

Pour pouvoir obtenir d'autres informations à partir des résultats obtenus, je vais donner quelques rappels sur les modèles qui ont été proposés dans la littérature concernant les mécanismes de la relaxation dans le gaz d' ^3He .

Rappels des différents mécanismes de relaxation longitudinale dans un gaz d' ^3He .

a/ La relaxation dipolaire en volume

Des études aussi bien théoriques qu'expérimentales ont été réalisées pour la relaxation longitudinale dipolaire dans un gaz dilué d' ^3He pur [Shizgal 73], [Chapman 74] et [Chapman 75]. Chapman a été capable de réduire les effets de la relaxation paroi en utilisant un enduit de néon. Il a mesuré la dépendance en température de T_1^{dip} dans un gaz d' ^3He dilué avec des densités inférieures à $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ et pour des températures comprises entre 1.7 et 19 K. Il a ajusté

à ses résultats expérimentaux l'expression théorique de T_1^{dip} donné par Shizgal [Shizgal 73] pour tester les différents paramètres qui décrivent le potentiel He-He utilisé dans l'expression de T_1^{dip} . En se référant au meilleur ajustement qu'il a obtenu à partir de ses mesures, nous avons extrait les valeurs de ρT_1^{dip} correspondant à nos températures d'étude. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau II.2. Nous avons étudié des gaz de faible densité ρ ($\rho < 10^{-3}$ g/cm³). Pour chacune de nos données expérimentales (c'est-à-dire pour une température et une densité de gaz d'³He donnée), nous calculons pour le gaz, la contribution à la relaxation mesurée du taux de relaxation dipolaire en volume. Nous obtenons des contributions négligeables par rapport aux valeurs mesurées.

$T(K)$	$\rho T_1^{dip}(s.g/cm^3)$
1.2	51
1.5	54.3
2	58.6
2.5	62.9
3	67.1
4.2	76.4

TAB. II.2 – Valeurs du temps de relaxation T_1^{dip} due à l'interaction spin-spin dans le gaz ³He à faible densité extraites du meilleur ajustement réalisé par Chapman sur ses propres valeurs expérimentales [Chapman 75].

b/ La relaxation paroi

On distingue deux régimes suivant la nature de la surface (cf [Lefevre-Seguin 84], [Lusher 88]) :

- une surface magnétiquement très relaxante

Si la paroi est magnétiquement "relaxante" si bien que les spins relaxent aussitôt qu'ils atteignent la paroi, alors le temps de relaxation est déterminé par le temps mis par un atome pour diffuser vers la paroi et sera directement relié au coefficient de diffusion D de l'atome. Pour une cellule sphérique de rayon R, le temps de diffusion de l'aimantation du mode le plus lentement amorti est :

$$\tau_D = R^2/\pi^2 D \quad (II.4)$$

A 1.2 K, $1/D$ varie entre 7 et 85 s/cm² pour nos densités et $R_{cell5} \sim 0.5$ cm. $\Rightarrow \tau_D \sim 0.18$ à 2 s.

Le temps de diffusion d'un atome vers la paroi est très inférieur aux temps de relaxation mesurés qui sont de l'ordre de plusieurs minutes. Les parois de nos cellules ne sont pas magnétiquement très relaxantes. Ce sont d'autres mécanismes qui interviennent.

- une surface magnétiquement peu relaxante

Un atome rencontrera en moyenne plusieurs fois la paroi avant que son spin relaxe. On considère que les atomes d' ^3He se répartissent en deux phases distinctes en équilibre : l'une d'atomes en volume, en nombre N_v et l'autre d'atomes adsorbés au niveau de la paroi en nombre N_{ad} . Le taux de relaxation en phase adsorbée est T_1^{ad} . Lorsque le temps d'échange entre les deux phases est court devant T_1 et lorsque la phase adsorbée est numériquement minoritaire, alors la valeur du temps de relaxation T_1^{paroi} de l'ensemble s'écrit [Himbert 87] :

$$\frac{1}{T_1^{paroi}} = \frac{1}{T_1^{ad}} \times \frac{N_{ad}}{N_{tot}} \quad (\text{II.5})$$

où $N_{tot} = N_{ad} + N_v$ et où N_{ad}/N_{tot} est simplement la fraction d'atomes adsorbée.

On distingue alors deux régimes résumés dans le tableau II.3 (d'après [Lefevre-Seguin 84] et [Lusher 88]).

a/régime haute température	
<ul style="list-style-type: none"> · phase adsorbée non saturée et non dégénérée · interaction d'un atome unique avec la paroi · surface caractérisée par une seule énergie d'adsorption $\epsilon = -\Delta W$ 	T_1^{ad} indépendant de N_{ad} $T_1 = A.T^p \exp\left(\frac{-q\Delta W}{kT}\right)$ A constante, p nb rationnel, q=1 ou 2 p, q dépendent de la nature de phase adsorbée+tps de corrélation impliqués $\Rightarrow T_1$ dépend de T mais pas de N_{tot}
b/régime basse température	
<ul style="list-style-type: none"> · une monocouche complète d'atomes adsorbés · une 2ème couche quasi-inexistante, effet négligeable 	N_{ad} constant N_{ad}/N_{tot} indépendant de T mais $\propto 1/N_{tot}$ $T_1 \propto N_{tot}$

TAB. II.3 – Hypothèses et caractéristiques pour les deux régimes dans le cas d'une surface peu relaxante.

Interprétation des résultats

A partir des processus présentés dans le paragraphe précédent nous allons donner une interprétation des différents résultats que nous avons obtenus dans le gaz (figure II.7).

On suppose que $T_1 \sim T_1^{paroi}$ et que T_1^{paroi} est décrit par le régime de paroi peu relaxante. Dans ce cas, on a la relation II.5.

Il est prévu deux dépendances possibles de $1/T_1^{paroi}$ en fonction de N_{tot} :

- $1/T_1^{paroi}$ indépendant de N_{tot} dans le cas d'une couche adsorbée non-saturée.
- $1/T_1^{paroi} \propto 1/N_{tot}$ dans le cas de couches saturées.

Or, on observe pour la dépendance de $1/T_1$ en fonction de $1/N_{tot}$, soit une constante ($1/T_1 = C$) soit une fonction affine ($1/T_1 = C_1 + C_2/N_{tot}$) avec C , C_1 et C_2 des constantes.

La première dépendance de $1/T_1$ correspond au modèle des couches adsorbées non-saturées. Par contre, la seconde dépendance ne correspond à aucune prédiction du modèle. Ces résultats peuvent cependant s'interpréter en supposant qu'il existe deux phases adsorbées caractérisées par des N_{ad} et T_1^{ad} différents. Dans ce cas, si on considère que les deux phases sont indépendantes, on a :

$$\frac{1}{T_1^{paroi}} = \sum_{i=1,2} \frac{1}{T_1^{ad,i}} \times \frac{N_{ad}^i}{N_{tot}} \quad (\text{II.6})$$

$1/T_1 = C_1 + C_2/N_{tot}$ s'interprète alors comme la somme de deux taux de relaxation : un égal à une constante qui correspond à une région avec des couches non-saturées et l'autre égal à C_2/N_{tot} qui correspond à une région de la paroi avec une couche saturée. Cette interprétation de deux sites au niveau de la paroi se rapproche plus de l'idée que l'on peut se faire d'une paroi réelle qui n'a aucune raison d'être uniforme spatialement en ce qui concerne les impuretés magnétiques et le potentiel qu'elle crée à son voisinage.

Le fait qu'il y ait un changement de comportement de $1/T_1$ en fonction de $1/N_{tot}$ à T fixé s'explique très bien : à faible N_{tot} (ou grand $1/N_{tot}$) les deux phases sont non-saturées et quand N_{tot} augmente, N_{ad} augmente jusqu'à ce qu'une des phases soit saturée. On a alors $N_{ad} = N_s$, où N_s est le nombre d'atomes adsorbés pour la couche pleine et on observe un changement de comportement en N_{tot} (il n'y a aucune raison pour que les deux phases soient saturées pour le même N_{tot}). Ce changement de comportement se produit pour des N_{tot} plus grands quand T augmente car en fait N_{ad}/N_{tot} diminue quand T augmente : $N_{ad}/N_{tot} \propto 1/\exp(-\Delta W/k_B T)$ (cf [Lusher 88]).

Plus quantitativement, à 1.2 K la valeur de N_s/T_1^{ad} pour la phase saturée est donnée par la pente de la droite affine (C_2). On trouve $N_s/T_1^{ad} = 2.9 \times 10^{-5}$ mmol/s pour la cellule 2 et 1.2×10^{-5} mmol/s pour la cellule 5.

Cette étude sur un gaz d' ^3He nous a permis d'interpréter nos résultats par la présence de deux régions au niveau de la paroi avec des taux de relaxation différents.

II.5.4 Modélisation de la relaxation longitudinale dans mes expériences sur les liquides ^3He - ^4He à 1 K

Présentation d'un modèle

Pour analyser les différentes données de T_1 dans nos solutions, nous avons considéré une modélisation simple de notre système :

A 1.1 K, un film superfluide ^3He - ^4He couvre toute la paroi intérieure de la cellule. Quand un film liquide est en équilibre avec un liquide en volume, l'épaisseur du film à 1 centimètre au-dessus de la surface du volume est de l'ordre de $d_0=30$ nm [Wilks]. L'épaisseur du film est donc toujours plus grande que la portée de la relaxation paroi que l'on suppose être de quelques distances atomiques (les interactions responsables de la relaxation paroi sont de courte portée).

Remarque : l'enduit de césium qui recouvre la paroi intérieure de la cellule n'est pas assez épais pour qu'intervienne la propriété de non-mouillage du césium par l'hélium superfluide.

On considère alors que le nombre total d'atomes d' ^3He (N_{tot}) dans nos cellules est distribué en trois compartiments distincts :

- une phase gazeuse, caractérisée par un nombre d'atomes concernés N_G et un taux de relaxation nucléaire longitudinale par atome gazeux $1/\tau_G$.
- la faible fraction du liquide pour lequel la paroi induit une relaxation accélérée (N_{liq}^{paroi} , τ_{liq}^{paroi}).
- la plus grande partie du liquide relaxant avec un taux en volume (N_{liq}^V , τ_{liq}^V), pour lequel on suppose que l'effet de la paroi est négligeable.

Tous les nombres d'atomes introduits dans ce paragraphe correspondent à des atomes d' ^3He .

Une représentation schématique est donnée sur la figure II.9.

Dans un premier temps, on considère que la relaxation paroi est caractérisée par une seule sorte de site relaxant. Par la suite, on sera amené à raffiner ce modèle. La suite de l'analyse va s'appuyer sur différentes hypothèses :

1. Les trois compartiments sont en équilibre d'aimantation. On suppose en outre qu'il n'y a pas de relaxation nucléaire liée à l'interface gaz/liquide. Le taux de relaxation mesuré est donc déterminé par :

$$\frac{N_{tot}}{T_1} = \frac{N_G}{\tau_G} + \frac{N_{liq}^{paroi}}{\tau_{liq}^{paroi}} + \frac{N_{liq}^V}{\tau_{liq}^V} \quad (\text{II.7})$$

N_{tot} et N_G sont des nombres d'atomes pouvant être déterminés à partir du programme numérique décrit dans le chapitre I.

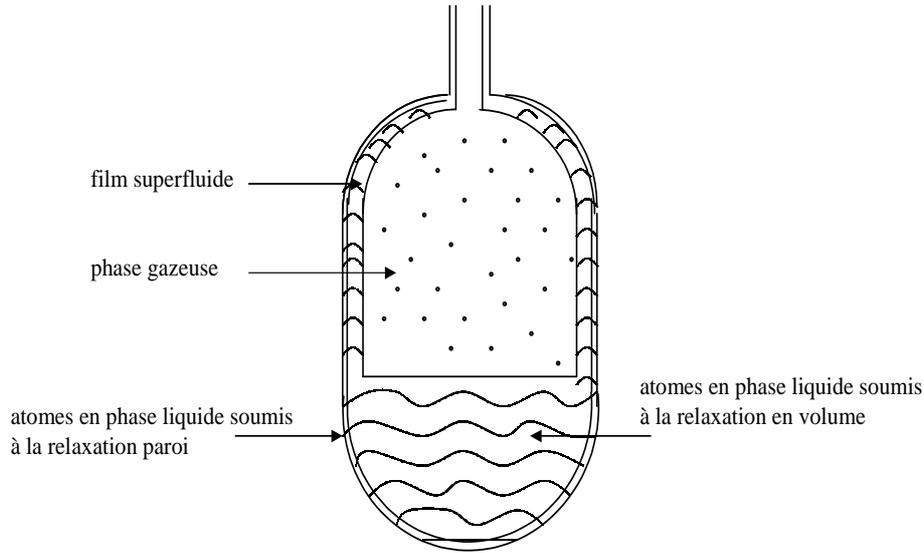


FIG. II.9 – Représentation schématique de la distribution des atomes dans la cellule à 1.1 K. Les échelles ne sont pas respectées.

Remarque : les taux de relaxation $1/\tau$ sont des taux de relaxation pour un atome dans le compartiment concerné, alors que les taux $1/T_1$ sont des taux moyens sur l'ensemble des atomes dans la cellule. En particulier, le taux de relaxation paroi global est $1/T_1^{paroi} = (N_{liq}^{paroi}/N_{tot}) \times (1/\tau_{liq}^{paroi})$, c'est-à-dire la fraction d'atomes soumis à la relaxation paroi multipliée par le taux de relaxation pour un atome au niveau de la paroi.

2. La contribution de la relaxation en volume due aux mouvements des atomes dans un champ magnétique statique inhomogène est négligeable dans notre environnement expérimental (cf paragraphe II.3.1). La relaxation en volume dans les phases liquide et gazeuse est seulement due aux interactions dipolaires magnétiques entre les noyaux des atomes d' ^3He et nous avons alors $\tau_{liq}^V = \tau_{liq}^{dip}$. C'est cette relaxation qui nous intéresse et que nous voulons étudier.
3. La contribution de la phase gazeuse est négligeable. Evaluons τ_G pour nos conditions expérimentales afin de pouvoir comparer $\frac{N_G}{\tau_G}$ avec $\frac{N_{tot}}{T_1}$ (N_G et N_{tot} étant calculables) et ainsi déterminer la contribution du gaz. D'après le tableau II.2, le temps de relaxation dipolaire dans un gaz d' ^3He en fonction de la densité en ^3He est donné par $\rho T_1^{dip} \sim 51 \text{ s.g.cm}^{-3}$ à $T = 1.2 \text{ K}$ (l'expression T_1^{dip} correspond dans ce cas à ma notation τ_G). En utilisant cette valeur, je peux calculer pour chaque point expérimental la valeur de $\frac{N_G}{\tau_G}$.

Pour simplifier, on a τ_G qui est minimal pour les plus fortes concentrations, donc $\tau_G > \tau_G(P_{sat}(c_3 = 11.2)) = 1.3 \times 10^5$ s. Dans tous les cas, τ_G est supérieur aux valeurs de T_1 mesurées qui n'excèdent pas 4.10^4 s. De plus, $N_G \ll N_{tot}$. Donc quel que soit la concentration du liquide $\frac{N_G}{\tau_G} \ll \frac{N_{tot}}{T_1}$. De façon plus quantitative, pour toutes les mesures de T_1 dans les solutions liquides à 1.2 K (même pour les plus faibles volumes), la contribution de la phase gazeuse apporte une erreur relative sur $\frac{N_{tot}}{T_1}$ inférieure à 0.5×10^{-3} . On peut alors négliger la contribution de la phase gazeuse et on obtient :

$$\frac{N_{tot}}{T_1} = \frac{N_{liq}^{paroi}}{\tau_{liq}^{paroi}} + \frac{N_{liq}^V}{\tau_{liq}^{dip}} \quad (\text{II.8})$$

4. N_{liq}^{paroi} est indépendant du volume de remplissage de la cellule V_{liq} , car quel que soit le niveau de remplissage l'épaisseur du film superfluide est toujours supérieure à la portée de la relaxation paroi. On peut en effet donner un majorant de N_{liq}^{paroi} en évaluant le nombre d'atomes d' ^3He qui se trouvent à une distance de la paroi inférieure à 10 couches atomiques ($\sim 10 \text{ \AA}$). Dans le film superfluide, la concentration en ^3He est la même que pour l'échantillon liquide. La concentration maximale étudiée est $c_3 = 11.2$ mol/l. Le nombre maximal d'atomes concernés par la relaxation paroi est contenu dans un volume que nous évaluons à 4.10^{-12} l (la surface intérieure de la cellule est environ de 400 mm^2 et nous considérons que la relaxation paroi a une portée de 10 \AA). Nous obtenons un nombre d'atomes concernés par τ_{liq}^{paroi} de l'ordre de 10^{-8} mmols. Or, dans nos expériences le nombre d'atomes en phase liquide est toujours supérieur à 2.10^{-2} mmols. Avec nos hypothèses le nombre d'atomes d' ^3He en phase liquide concernés uniquement par la relaxation dipolaire est presque égal au nombre total d'atomes en phase liquide (N_{liq}) : $N_{liq}^V = N_{liq} - N_{liq}^{paroi} \sim N_{liq}$. Pour la suite, on remplace donc N_{liq}^V par N_{liq} .

On obtient donc la relation suivante où j'ai précisé la dépendance des différents paramètres :

$$\frac{N_{tot}}{T_1} = \frac{N_{liq}}{\tau_{liq}^{dip}(c_3, T)} + \frac{N_{liq}^{paroi}}{\tau_{liq}^{paroi}}(c_3, T) \quad (\text{II.9})$$

Analyse

La relation II.9 montre que la variation de N_{tot}/T_1 en fonction de N_{liq} , à concentration et température données, permet d'extraire les valeurs de $\tau_{liq}^{dip}(c_3, T)$ et $N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi}$. Un moyen de faire varier N_{liq} à concentration donnée est de faire varier le volume du liquide. En utilisant les données disponibles de T_1 obtenues

sur différents volumes de liquide, nous allons essayer d'extraire des informations sur $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$. Pour les cellules 1 et 2, nous avons tracé N_{tot}/T_1 en fonction de N_{liq} sur les figures II.10 et II.11 (N_{tot} et N_{liq} étant déterminés par le programme présenté en I.1.6).

Dans un premier temps, les résultats où interviennent plus de 2 volumes à c_3 fixé, nous permettent de vérifier que N_{tot}/T_1 est bien une fonction affine de N_{liq} comme le prévoit la relation II.9. Dans un deuxième temps, un ajustement linéaire sur les données expérimentales permet d'obtenir les valeurs de τ_{liq}^{dip} et $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ à c_3 fixé (qui sont donnés respectivement par la pente et l'offset de l'ajustement linéaire). Les valeurs de $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ obtenues sont récapitulées pour la cellule 2 dans le tableau II.4. Elles sont de l'ordre de quelques 10^{-5} mmol/s. Pour la cellule 1, nous obtenons des valeurs de l'ordre de 10^{-6} mmol/s voire négatives. Mais étant donné le faible nombre de données et les barres d'erreur sur les paramètres de l'ajustement, nous pouvons seulement en déduire que $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ est plus important pour la cellule 2 que pour la cellule 1, ce qui va dans le sens d'une relaxation paroi plus importante pour la cellule 2.

c_3 (mol/l)	$N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ (mmol/s)
2.05	$4.5 \pm 0.9 (\times 10^{-5})$
1.15	$3.5 \pm 0.4 (\times 10^{-5})$

TAB. II.4 – Valeurs de $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ pour 2 concentrations d' ^3He dans le liquide, obtenues par ajustement linéaire sur les mesures réalisées dans la cellule 2.

Pour la cellule 2, $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ semble augmenter avec c_3 , mais nous ne pouvons pas pour l'instant en déduire une loi générale.

La suite du travail a donc été de trouver un comportement plausible de la dépendance de $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ en c_3 en fonction des résultats obtenus. La démarche est la suivante : nous faisons dans un premier temps différentes hypothèses réalistes sur le comportement de $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$. Nous considérons que pour les mélanges ^3He - ^4He liquides, le comportement de la relaxation paroi est similaire à celui présenté pour le gaz d' ^3He , c'est-à-dire que les atomes qui subissent la relaxation paroi sont dans une phase adsorbée et que cette phase peut être saturée ou non. Cependant, pour le gaz, la relaxation paroi dépend directement de N_{tot} (car $N_{tot} = V_{cell} \times c_3$) alors que pour les mélanges liquides, $N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi}$ dépend de c_3 mais pas directement de N_{tot} (N_{tot} dépend aussi du volume du liquide). Les différentes hypothèses sont :

1/ La phase adsorbée est non saturée : $1/T_1^{paroi} \propto N_{liq}^{paroi} / (\tau_{liq}^{paroi} \times c_3) = K$
 $\longleftrightarrow \boxed{N_{liq}^{paroi} / \tau_{liq}^{paroi} = K \times c_3}$

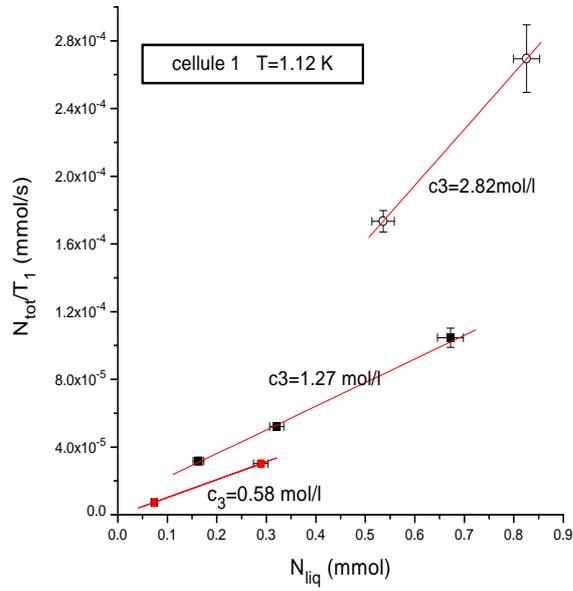


FIG. II.10 – Variation de N_{tot}/T_1 dans les solutions ^3He - ^4He en fonction du nombre d'atomes d' ^3He en phase liquide pour la cellule 1.

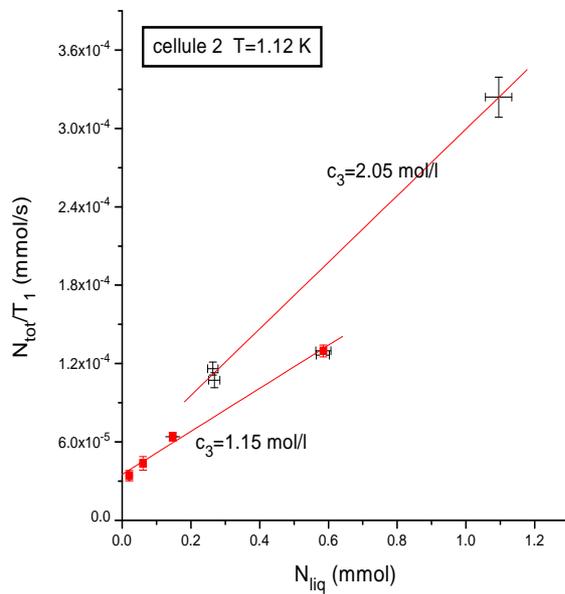


FIG. II.11 – Variation de N_{tot}/T_1 dans les solutions ^3He - ^4He en fonction du nombre d'atomes d' ^3He en phase liquide pour la cellule 2.

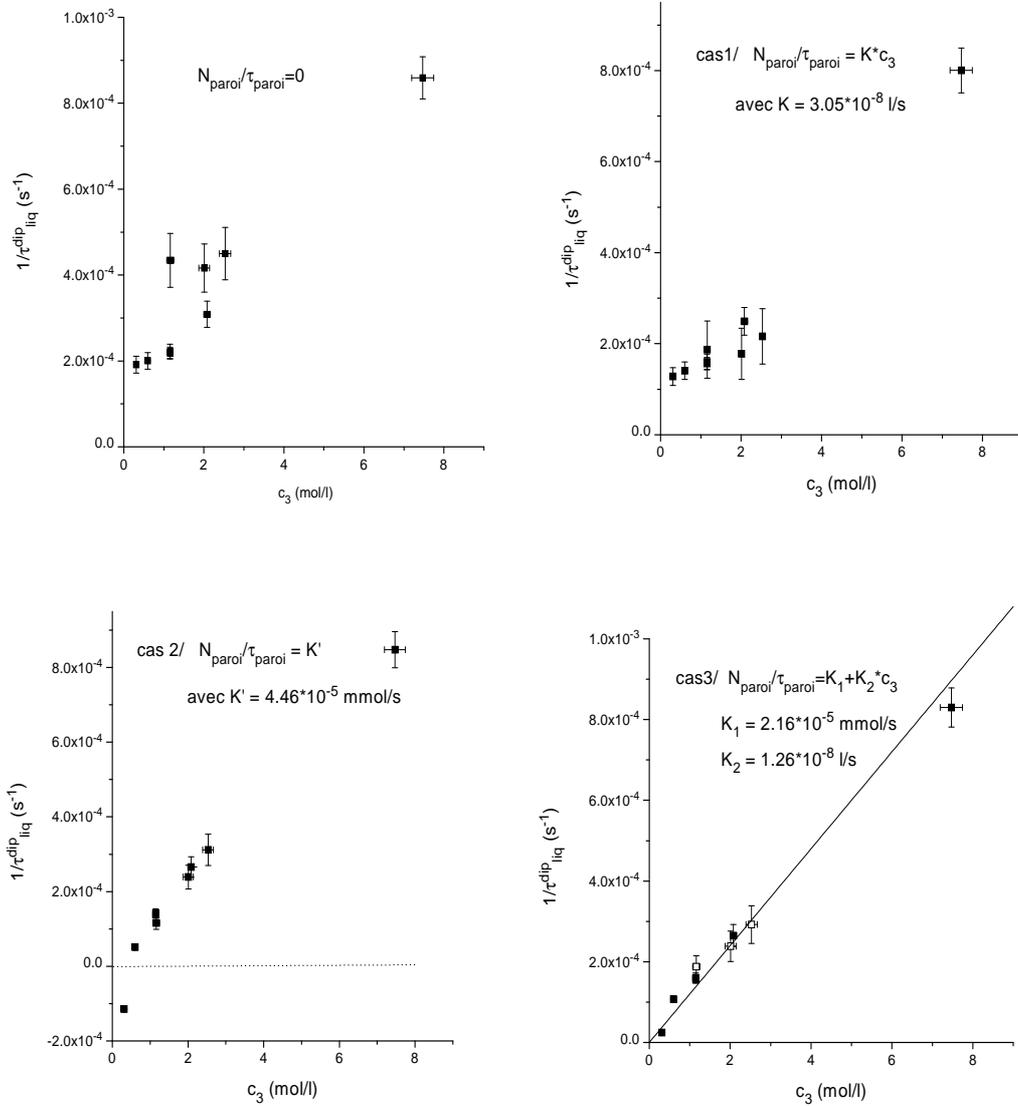


FIG. II.12 – Variation de $1/\tau_{dip}^{liq}$ en fonction de c_3 à partir des données de la cellule 2 pour différentes hypothèses sur la relaxation paroi. Pour le cas 1 nous n'avons tracé $1/\tau_{dip}^{liq}$ que pour une valeur de K , l'autre valeur donnant des résultats très similaires. De même pour le cas 2.

2/ La phase adsorbée est saturée : $N_{liq}^{paroi}/(\tau_{liq}^{paroi} \times c_3) = K'/c_3 \leftrightarrow$

$$\boxed{N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi} = K'}$$

3/ Coexistence des deux phases : $\boxed{N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi} = K_1 + K_2 \times c_3}$

A partir des résultats du tableau II.4, nous pouvons extraire des valeurs de K, K', K₁ et K₂. Nous obtenons :

pour $c_3 = 1.15$ mol/l, $K = 3.05 \times 10^{-8}$ 1/s et $K' = 3.51 \times 10^{-5}$ mmol/s

pour $c_3 = 2.01$ mol/l, $K = 2.17 \times 10^{-8}$ 1/s et $K' = 4.46 \times 10^{-5}$ mmol/s

K₁ et K₂ sont extraits à partir des 2 points ($N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi}, c_3$). On trouve : K₁= 2.16×10^{-5} mmol/s et K₂= 1.26×10^{-8} 1/s

Dans un deuxième temps, nous traçons $(N_{tot}/T_1 - N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi})/N_{liq} = 1/\tau_{liq}^{dip}$ en fonction de c_3 pour les données de la cellules 2, en tenant compte des valeurs des K obtenues précédemment. Les différents graphes de $1/\tau_{liq}^{dip}(c_3)$ sont donnés sur la figure II.12. J'ai également représenté le cas où la relaxation est nulle (1er graphe) et dans ce cas $1/\tau_{liq}^{dip} = (N_{tot}/N_{liq}) \times (1/T_1)$.

Les hypothèses sur $N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi}$ sont plus ou moins valides en fonction de différentes limites comme $1/\tau_{liq}^{dip} > 0$ ou encore $1/\tau_{liq}^{dip}$ tendant vers 0 quand $1/c_3$ tend vers 0. Ainsi, il n'y a que le cas 3 qui est réaliste, c'est-à-dire la représentation de la paroi par deux sites relaxant différemment. De plus, cette interprétation était déjà prédite pour le gaz d'³He.

Résultats

Pour les cellules 1 et 5 on utilise également une variation linéaire de $N_{liq}^{paroi}/\tau_{liq}^{paroi}$ en fonction de c_3 pour déduire $1/\tau_{liq}^{dip}(c_3)$. Les coefficients K₁ et K₂ sont ajustés à la main de façon à avoir $1/\tau_{liq}^{dip}$ qui tend vers 0 pour c_3 très petit et de façon à ce que les résultats pour les trois cellules soient compatibles entre eux. Les valeurs obtenues de $1/\tau_{liq}^{dip}(c_3)$ pour les 2 cellules 1 et 5 sont données sur la figure II.13 ainsi que les valeurs des paramètres K₁ et K₂. Le taux de relaxation dipolaire $1/\tau_{liq}^{dip}$ est proportionnel à la concentration molaire d'³He sur toute la gamme expérimentale (0.12 à 11.2 mol/l). Sur les figures II.14 et II.15, nous avons mis en évidence la contribution de la relaxation paroi au taux de relaxation dipolaire. Quand la concentration augmente, la relaxation dipolaire devient le processus dominant et il y a seulement une différence relative de quelques pourcents entre $1/T_1$ et $1/\tau_{liq}^{dip}$ pour le cas de cellules pleines. Le graphe II.15 (bas) met en évidence que quand $(N_{tot}/T_1)/N_{liq}$ est linéaire la contribution de la paroi est une constante et par contre quand $(N_{tot}/T_1)/N_{liq}$ s'écarte de la linéarité, la contribution est proportionnelle à $1/c_3$.

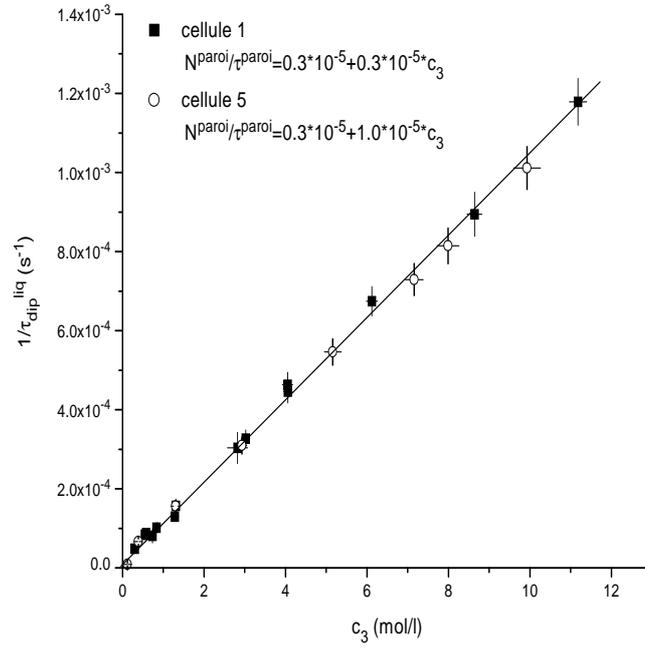


FIG. II.13 – Variation de $1/\tau_{\text{dip}}^{\text{liq}}$ en fonction de c_3 pour les cellules 1 et 5 après ajustement des paramètres K_1 et K_2 qui déterminent la relaxation paroi.

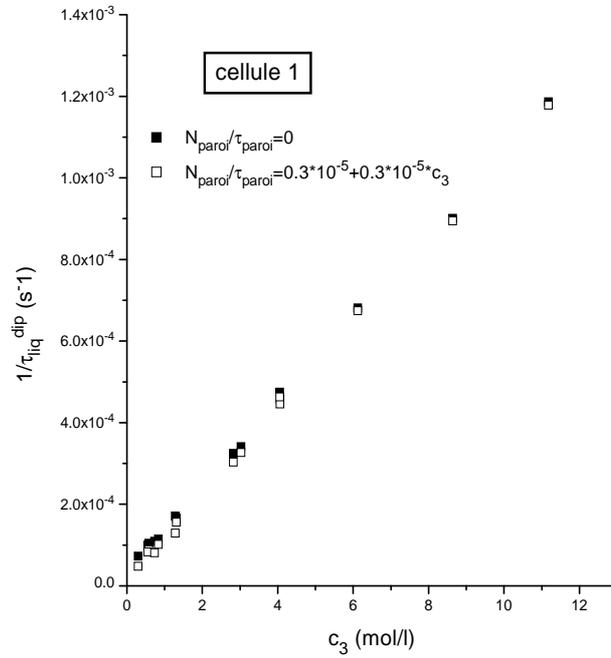


FIG. II.14 – Variation de $1/\tau_{\text{dip}}^{\text{liq}}$ en fonction de c_3 pour la cellule 1.

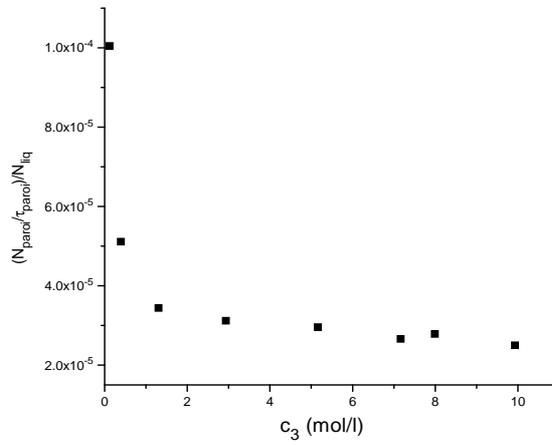
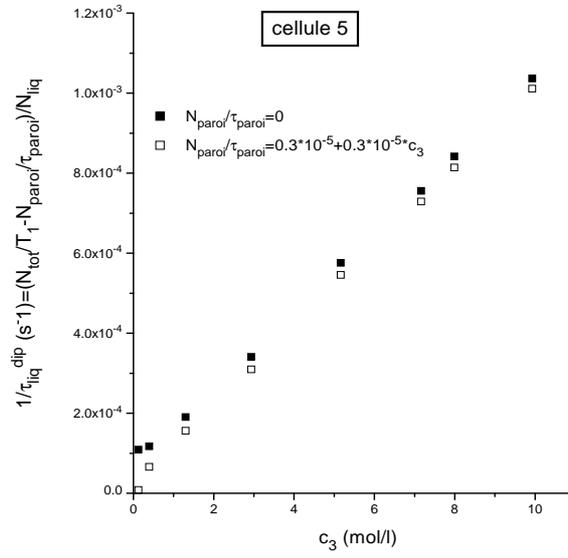


FIG. II.15 – Variation de $1/\tau_{dip}^{liq}$ en fonction de c_3 pour la cellule 5 (haut) et variation de $(N_{paroi}/\tau_{paroi})/N_{liq}$ en fonction de c_3 (bas).

II.5.5 Mesures de T_1 en fonction de la température dans les mélanges ^3He - ^4He liquides

Les mesures de T_1 en fonction de la température ont été réalisées dans la cellule n°5. Ces mesures ont été faites avec la cellule complètement remplie de solution ^3He - ^4He liquide pour essentiellement deux raisons :

- . il n'y a pas de phase gazeuse, ce qui implique $N_{tot} \simeq N_{liq}$.
- . la surface de la paroi en contact avec le liquide est identique pour les solutions normales et superfluides, ce qui ne serait pas le cas pour des cellules non pleines. Pour les solutions superfluides, toute la surface de la paroi est recouverte d'un film superfluide, alors que pour les solutions normales dans le cas de cellules non pleines, une partie de la paroi est en contact avec le gaz.

En considérant le modèle développé précédemment, on a alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\tau_{liq}^{dip}} + \frac{N_{liq}^{paroi}}{N_{tot}} \times \frac{1}{\tau_{liq}^{paroi}}$$

La variation du taux de relaxation longitudinale avec la concentration d' ^3He a été étudiée à 1.2, 1.6, 2, 2.5 et 3 K pour différentes concentrations comprises entre 0.55 mol/l et 9.78 mol/l. Les résultats sont représentés sur la figure II.16. Nous n'avons présenté les données que pour 3 températures 1.1, 2 et 3 K pour ne pas surcharger le graphe (nous n'avons pas observé de variation de $1/T_1$ entre 1.2 et 1.6 K et entre 2 et 2.5 K). Nous trouvons que $1/T_1$ varie linéairement avec la concentration sur toute la gamme étudiée, excepté à 3 K où apparaît un léger décrochage par rapport à la linéarité pour les plus fortes concentrations. Nous n'observons aucun changement de comportement à la transition superfluide. Sur la figure II.17, nous avons tracé la pente k de la régression linéaire des taux de relaxation, en fonction de la température. En considérant les remarques de la section précédente, c'est-à-dire que si $(N_{tot}/T_1)/N_{liq} \simeq 1/T_1$ est une fonction linéaire de c_3 alors la contribution de la paroi est une constante, alors on trouve que la pente k est égale à $1/(\tau_{dip} \times c_3)$. A concentration d' ^3He constante, un léger maximum de $1/\tau_{dip}$ est observé vers 2-2.5 K (correspondant à un minimum pour τ_{dip}).

II.5.6 Discussion

Comparaison aux données antérieures

Sur la figure II.18 nous avons reporté les valeurs de $1/\tau_{dip}$ que nous avons obtenues vers 1 K pour les trois cellules 1, 2 et 5 après correction de la contribution de la relaxation paroi. Les données expérimentales antérieures sont également

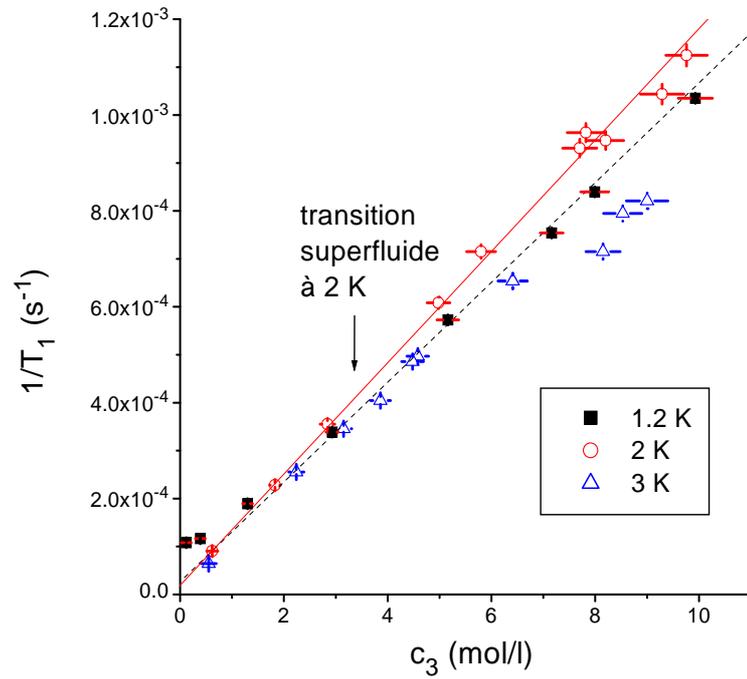


FIG. II.16 – Variation de $1/T_1$ en fonction de c_3 pour différentes températures de la cellule 5.

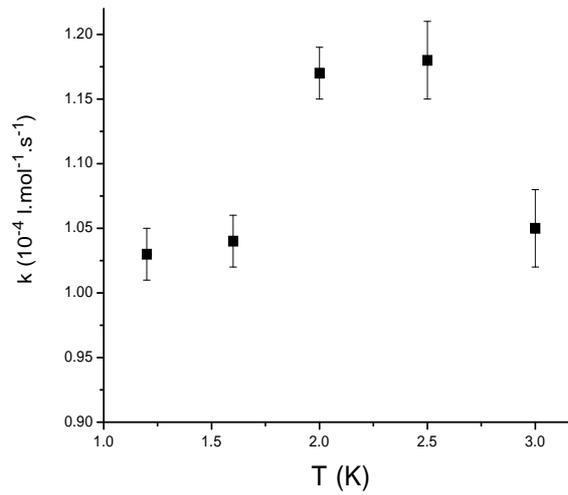


FIG. II.17 – Variation de la pente (k) de la régression linéaire réalisée sur les données de $1/T_1(c_3)$.

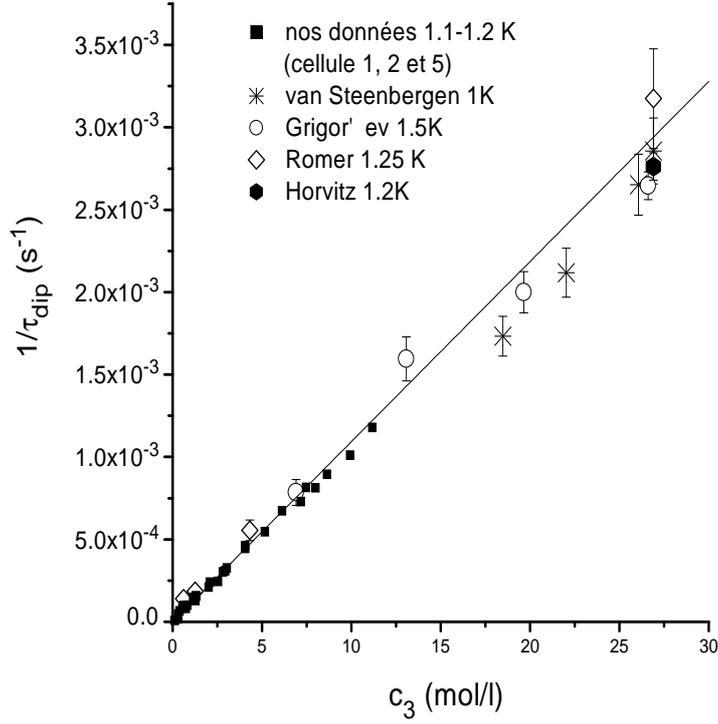


FIG. II.18 – Taux de relaxation dipolaire en fonction de la densité d' ^3He vers 1 K. Les données publiées ont aussi été reportées. Une variation linéaire en c_3 s'étendant jusqu'à l' ^3He pur est observée.

représentées sur cette même figure. Nos valeurs sont en très bon accord avec les données publiées et pour les plus faibles concentrations, les valeurs de τ_{dip} sont légèrement supérieures à celles de Romer, qui sont des valeurs brutes, sans aucune correction. Il existe donc pour les résultats de Romer une contribution de la relaxation paroi, qui même si elle est très faible, n'est pas complètement négligeable.

Une observation importante est la linéarité de $1/\tau_{dip}$ en c_3 qui s'étend jusqu'à l' ^3He pur. Un ajustement linéaire sur nos données expérimentales donne un coefficient de proportionnalité égal à $1.09 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette linéarité de $1/\tau_{dip}$ sur toute la gamme de c_3 est surprenante d'autant plus que les solutions très diluées et l' ^3He pur ne sont a priori pas décrits par le même modèle. Nous allons dans la suite de cette discussion confronter nos résultats aux prédictions des modèles introduits dans le paragraphe II.2.2 après en avoir rappelé les différentes hypothèses.

Comparaison aux prédictions théoriques

W. J. Mullin et al. [Mullin 90] ont évalué le temps de relaxation dipolaire pour un gaz de Fermi dilué, dans des conditions de température et de concentration c_3 telles que la statistique de Boltzmann soit valide. Cette statistique est valide pour les solutions ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ à une température supérieure à 1 K et avec une concentration d' ${}^3\text{He}$ inférieure à 5.3 mol/l ($x_3 < 0.15$). L'interaction dipolaire magnétique responsable de la relaxation est effective durant des collisions binaires pendant un temps bref τ . Ce temps est supposé court tel que $\varpi_0\tau \ll 1$ avec ϖ_0 la fréquence de Larmor (ce qui est le cas pour nos conditions expérimentales). La dépendance en température et en concentration d' ${}^3\text{He}$ de $1/T_1^{dip}$ est alors déterminée à partir d'arguments donnés par Chapman and Richards [Chapman 74] et correspond à :

$$\frac{1}{T_1^{dip}} \propto \frac{c_3}{\sqrt{T}} \quad \text{pour } \lambda < a \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{1}{T_1^{dip}} \propto c_3\sqrt{T} \quad \text{pour } \lambda > a \quad (\text{II.11})$$

où λ est la longueur d'onde de de Broglie et a la distance de plus proche approche (ou diamètre atomique, égale à environ 2.5 Å). Quand $\lambda > a$, les effets d'indiscernabilité jouent un rôle dans le mouvement des atomes d' ${}^3\text{He}$. Les relations II.10 et II.11 indiquent qu'un maximum est attendu pour $1/T_1^{dip}$ à une température T_{max} telle que $\lambda(T_{max}) \sim a$, avec $\lambda(T) = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$, où \hbar est la constante de Planck divisée par 2π , m la masse de l'atome considéré et k_B la constante de Boltzmann. Si on assimile les solutions diluées superfluides d' ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ à des "pseudo-gaz" où la masse effective de l'atome d' ${}^3\text{He}$ est $m^* = 2.34 m$ (avec m la masse de l' ${}^3\text{He}$), on obtient alors $T_{max} \sim 1 \text{ K}$. On s'attend donc à trouver pour des températures au dessus de 1 K une dépendance de $1/T_1^{dip}$ en c_3/\sqrt{T} et pour des températures au dessous de 1 K une dépendance de $1/T_1^{dip}$ en $c_3\sqrt{T}$.

La dépendance expérimentale observée pour $1/T_1^{dip}$, c'est-à-dire $1/T_1^{dip}$ proportionnelle à c_3 , est en accord, du point de vue qualitatif, avec la théorie des gaz quantiques dilués. Pour la dépendance en température nous avons tracé sur le graphe II.19 les dépendances de $1/T_1^{dip}(c_3)$ attendues par *W. J. Mullin et al.* (cf figure II.17) ainsi que les résultats expérimentaux. La faible variation expérimental de $1/T_1^{dip}$ (léger maximum vers 2-2.5 K) est compatible avec les prédictions. Cependant, la gamme de température explorée ne permet pas de vérifier que pour des températures très inférieures ou très supérieures à T_{max} , le comportement attendu est vérifié. Les mesures précises montrent qu'il y a une certaine structure autour du maximum et excluent un raccordement monotone entre les deux régions. Il faut aussi remarquer que les solutions superfluides diluées sont habituellement bien décrites par un "pseudo-gaz" d' ${}^3\text{He}$ pour des températures inférieures à 0.5 K

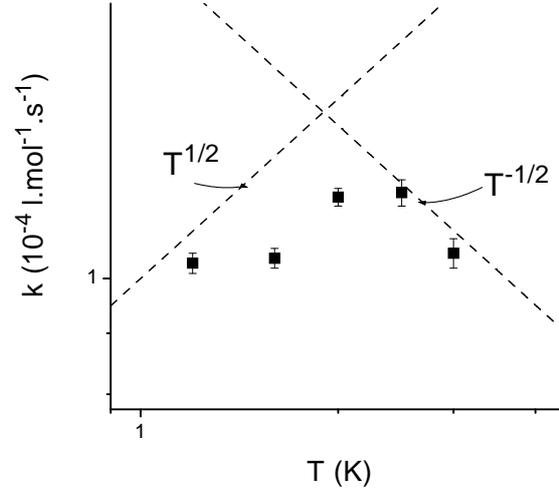


FIG. II.19 – Variation de $k=1/(T_1^{dip}.c_3)$ en fonction de la température. Les résultats ont été tracés en échelle log-log. Les droites en pointillées indiquent la variation attendue par *W. J. Mullin et al.* autour du maximum.

[Wilks]. Pour des températures supérieures, les interactions ^3He -excitations ^4He ne sont plus négligeables et augmentent avec la température. Ceci peut aussi être une source de désaccord entre les expériences et les prédictions théoriques.

Des calculs analytiques non publiés [Bedell] ont été réalisés pour les solutions ^3He - ^4He pour le cas où le libre parcours moyen pour un atome d' ^3He est très grand devant a . Pour les solutions ^3He - ^4He cette hypothèse est vérifiée seulement pour les solutions diluées superfluides. Un calcul réalisé pour une température supérieure à la température de Fermi donne :

$$\frac{1}{T_1^{dip}} = \frac{n_3}{\sqrt{T}} \frac{(2\pi^5)^{1/2}}{3} \frac{m^{*1/2}(\gamma^2 \hbar)^2}{a^2} \quad (\text{II.12})$$

où n_3 est la densité atomique de l' ^3He . Avec $a = 2.5 \text{ \AA}$ et $m^* = 2.34 m$ (m : masse atomique de l' ^3He , $m=5 \times 10^{-27} \text{ kg}$), la relation II.12 donne :

$$\frac{1}{T_1^{dip}} \sim 7.5 \times 10^{-5} \times \frac{c_3}{\sqrt{T}}$$

avec c_3 la concentration molaire d' ^3He en mol/l.

La dépendance de $1/T_1^{dip}$ en fonction de c_3 et T est la même que celle prédite par *W. J. Mullin et al* pour les hautes températures. Pour $T = 1.1 \text{ K}$, on s'attend donc à :

$$\frac{1}{T_1^{dip}} \sim 7.2 \times 10^{-5} \times c_3$$

Nos résultats expérimentaux donnent un coefficient de proportionnalité entre $1/T_1^{dip}$ et c_3 égale à 1.093×10^{-4} qui est alors une fois et demi plus grand que celui calculé par *K. Bedell*. Il faut cependant noter que pour ses calculs *K. Bedell* prend en compte un potentiel de sphère dure pour le potentiel d'interaction entre deux atomes d' ^3He et que les interactions ^3He -excitations ^4He sont négligées.

Nous allons maintenant nous intéresser aux prédictions pour un liquide dense classique avancées par *H. C. Torrey* [Torrey 53]. La diffusion des atomes est supposée isotrope ce qui correspond au cas où le libre parcours moyen est plus petit ou de l'ordre du diamètre atomique. Les détails microscopiques des processus de diffusion sont ignorés et le temps de relaxation dipolaire est directement relié au coefficient de diffusion macroscopique D de l' ^3He :

$$\frac{1}{T_1^{dip}} = \frac{2\pi}{5} \gamma^4 \hbar^2 n_3 / a D \quad (\text{II.13})$$

Dans un premier temps, nous allons chercher pour quelles solutions l'hypothèse sur le libre parcours moyen est vérifiée. Le libre parcours moyen de l' ^3He est relié au coefficient de diffusion D de l' ^3He par :

$$D = \frac{1}{3} v_{th} l$$

où v_{th} est la vitesse thermique de l' ^3He ($v_{th} = \sqrt{8k_B T / \pi m}$). Sur la figure II.20, nous avons reporté quelques valeurs publiées du coefficient de diffusion de l' ^3He dans les solutions ^3He - ^4He à 1.2 et 3 K. Il existe d'autres valeurs publiées, en particulier par *D. C. Chang et al.* [Chang 73], qui sont en désaccord avec celle de la figure II.20. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre IV, les mesures de coefficient de diffusion que nous avons réalisées à $T = 1.2$ K sont en bon accord avec celles de *J. E. Opfer et al.* La figure II.20 montre que, pour $T = 1.2$ K, le coefficient de diffusion est sensiblement constant pour les solutions normales et augmente rapidement quand la concentration de l' ^3He des solutions superfluides diminue. A partir des valeurs de D , nous pouvons estimer le libre parcours moyen l de l' ^3He . Pour les solutions normales à 1.2 K ($D \sim 7 \times 10^{-5}$ cm²/s), nous trouvons $l \sim 2.3$ Å. L'hypothèse du libre parcours de l'ordre de a est bien vérifiée. Par contre, pour les solutions superfluides, D augmente, donc l augmente quand la concentration diminue; l'hypothèse précédente ne reste donc pas longtemps valide pour les solutions superfluides. Par contre à 3 K, les solutions sont normales et le libre parcours moyen est de l'ordre de l'Å. On peut donc s'attendre à ce que nos résultats dans les solutions normales et dans les solutions superfluides les plus concentrées, puissent être interprétés avec la théorie de *H. C. Torrey*. Cette théorie prévoit que $1/T_1^{dip} \sim n_3/D$. Or, nous avons déjà remarqué que pour les

solutions superfluides et les solutions normales à plus hautes températures, D dépend de n_3 mais pas de façon proportionnelle. Donc, dans tous les cas, $1/T_1^{dip}$ n'est pas proportionnel à la concentration d' ^3He , comme le montrent les résultats. Nos résultats expérimentaux ne peuvent donc pas être décrits avec la théorie pour un liquide dense classique.

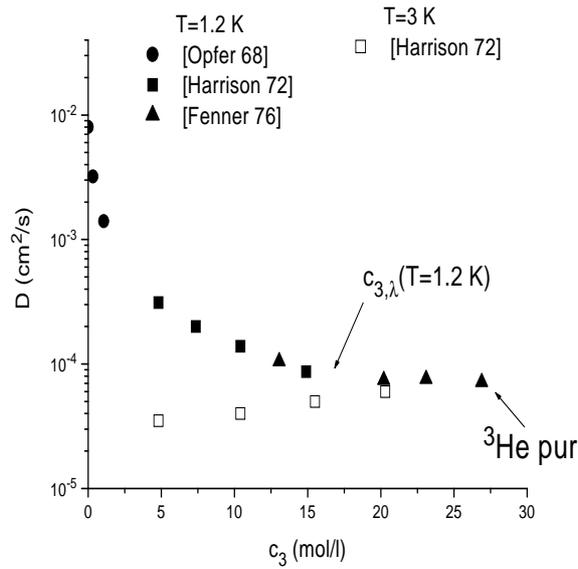


FIG. II.20 – Valeurs du coefficient de diffusion de l' ^3He dans les solutions $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$, à $T = 1.2\text{ K}$, publiées dans la littérature. Nous avons indiqué la concentration d' ^3He ($c_{3,\lambda}$) correspondant à la transition entre les solutions superfluides et normales.

Chapitre III

Effets du champ dipolaire sur la dynamique de l'aimantation dans les solutions fortement polarisées

III.1 Evolution de l'aimantation transverse après une impulsion RMN

Je rappelle ici deux notations importantes déjà utilisées dans les précédentes parties de ce manuscrit. Soit $\mathbf{M}(t)$ l'aimantation moyenne sur tout l'échantillon qui est proportionnelle au signal RMN enregistré et soit $\mathcal{M}(\mathbf{r},t)$ l'aimantation locale au point \mathbf{r} .

Pour un échantillon faiblement aimanté, seule l'action du champ extérieur \mathbf{B}_{ext} intervient dans la précession de l'aimantation transverse locale $\mathcal{M}_+(\mathbf{r},t)$ et l'évolution de $\mathcal{M}_+(\mathbf{r},t)$ est alors donnée par l'équation de Bloch :

$$\frac{\partial \mathcal{M}_+(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\gamma(\overline{\mathbf{B}_{ext}} + \delta\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})) \times \mathcal{M}_+(\mathbf{r},t) - \frac{\mathcal{M}_+(\mathbf{r},t)}{T_2} \quad (\text{III.1})$$

où $\overline{\mathbf{B}_{ext}}$ est la valeur moyenne du champ magnétique \mathbf{B}_{ext} . L'évolution est généralement dominée par la perte de cohérence de phase entre les différentes aimantations locales de l'échantillon lors de la précession (cf I.2.1) et dans le cas où la diffusion est importante, la décroissance du signal de précession dépend de l'inhomogénéité du champ extérieur et du coefficient de diffusion.

Dans les échantillons fortement aimantés, il faut également prendre en compte le champ dipolaire $\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r})$ créé en chaque point \mathbf{r} par l'aimantation présente dans

l'échantillon. Si ce champ est non uniforme, il participera lui aussi à l'amortissement du signal RMN et l'équation de Bloch devient alors dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor $\varpi_0 = -\gamma \overline{B_{ext}}$ autour de l'axe Oz défini par \mathbf{B}_{ext} :

$$\frac{\partial \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} = -\gamma \{ \delta \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) \} \times \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \quad (+\text{relaxation intrinsèque}) \quad (\text{III.2})$$

Dans la suite nous supposons que le terme dû à la relaxation intrinsèque est négligeable, ce qui est une très bonne approximation pour l'étude de la précession des solutions diluées (le temps de relaxation transverse est comparable au temps de relaxation intrinsèque qui est supérieur à quelques minutes quelle que soit la concentration du mélange). Pour simplifier, nous avons omis le terme de diffusion dans la relation III.2 qu'il convient d'ajouter le cas échéant.

La contribution dipolaire au champ magnétique en \mathbf{r} provenant de \mathbf{r}' et le champ dipolaire résultant s'écrivent respectivement :

$$d\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\widehat{k} \cdot \mathcal{M}(\mathbf{r}', t))\widehat{k} - \mathcal{M}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} d\mathbf{r}' \quad \text{et} \quad \mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{III.3})$$

où \widehat{k} désigne le vecteur unitaire pointant de \mathbf{r} vers \mathbf{r}' .

Dans le cadre d'une approximation séculaire qui revient à remplacer le champ dipolaire par sa valeur moyenne temporelle sur un tour du référentiel de Larmor, la contribution à l'équation de Bloch pour l'aimantation $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$ au point \mathbf{r} due à l'élément de l'échantillon avec $\mathcal{M}(\mathbf{r}', t)$ au point \mathbf{r}' est :

$$\frac{\partial \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{dr'} \simeq \frac{\gamma \mu_0}{4\pi} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} (2\mathcal{M}_z(\mathbf{r}', t) - \mathcal{M}_+(\mathbf{r}', t)) \times \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' \quad (\text{III.4})$$

où θ est l'angle que fait \widehat{k} avec le champ magnétique $\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})$.

Cette contribution est non locale et introduit un terme non linéaire dans l'évolution de l'aimantation, ce qui rend l'évolution dynamique de l'aimantation (locale et totale) plus complexe que pour les systèmes faiblement aimantés. On obtient alors deux contributions couplées pour l'évolution de $\mathcal{M}_z(\mathbf{r}, t)$ et $\mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial \mathcal{M}_z(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{dr'} = \frac{\gamma \mu_0}{4\pi} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} \mathcal{M}_+(\mathbf{r}', t) \times \mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' \quad (\text{III.5})$$

$$\frac{\partial \mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{dr'} = \frac{\gamma \mu_0}{4\pi} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} (2\mathcal{M}_z(\mathbf{r}', t) \times \mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t) + \mathcal{M}_z(\mathbf{r}, t) \times \mathcal{M}_+(\mathbf{r}', t)) d\mathbf{r}' \quad (\text{III.6})$$

Ces équations montrent qu'il existe deux types de variations spatiales qui interviennent et se conjuguent pour donner une évolution totale de l'aimantation locale

différente (par intégration sur $d\mathbf{r}'$ des contributions de tout l'échantillon) : la forme de l'échantillon, via le préfacteur $3 \cos^2 \theta - 1$, et la répartition de l'aimantation (initialement et au cours du temps). Pour toute la suite du manuscrit, l'aimantation initiale est définie comme l'aimantation juste après l'impulsion RMN, elle est notée M_0 et l'aimantation locale initiale \mathcal{M}_0 .

Il est connu en particulier que le champ dipolaire peut affecter la dynamique de l'aimantation après une simple impulsion RMN quand le champ dipolaire est de l'ordre de grandeur ou supérieur aux variations du champ extérieur sur l'échantillon. Les effets du champ dipolaire conduisent alors à un comportement dynamique et spectral dans les échantillons fortement aimantés très différent de celui rencontré habituellement [Stoltz 96], [Villard 99]. Il est important pour observer de manière commode expérimentalement de tels effets d'avoir des champs magnétiques extérieurs avec de faibles variations spatiales. Cette condition est facilement réalisable avec un faible champ magnétique. Les liquides polarisés, obtenus par liquéfaction de gaz polarisés par pompage optique, constituent des échantillons denses où de forts taux de polarisation peuvent être obtenus sans qu'il soit nécessaire d'appliquer un champ intense à très basse température. Ce sont donc des systèmes privilégiés particulièrement intéressants pour l'étude de certains effets du champ dipolaire.

III.2 Différentes manifestations du champ dipolaire : d'un spectre modifié aux instabilités

Nous allons présenter dans cette section les différentes manifestations du champ dipolaire qui ont déjà été observées expérimentalement sur la dynamique de l'aimantation transverse évoluant à la suite d'une simple impulsion RMN. On distingue essentiellement deux principaux comportements, correspondant à deux catégories différentes de l'angle de basculement de l'impulsion RMN : les petits angles et les grands angles (le seuil entre les deux régimes sera discuté par la suite). Il est apparu en particulier que la forme de l'échantillon joue un rôle déterminant pour les petits angles.

Les interactions dipolaires après une impulsion d'angle de basculement petit sont à l'origine des déplacements des raies de résonance par rapport à la fréquence de Larmor observés lors d'expériences RMN sur des systèmes de géométrie anisotrope : plaques d' ^3He liquide [Tastevin 87], cylindres contenant des mélanges liquides ^3He - ^4He [Cornut 93] (obtenus dans les deux cas par liquéfaction de gaz polarisés optiquement).

De tels déplacements sont obtenus analytiquement avec un modèle simple :

l'échantillon est supposé être uniformément polarisé et soumis à un champ extérieur uniforme. Dans ce cas, pour un échantillon isotrope, la contribution du champ dipolaire est nulle. Par contre, pour des échantillons anisotropes elle ne l'est pas et induit un déplacement de la fréquence de précession qui dépend en général de la forme de l'échantillon. Pour une plaque infinie perpendiculaire au champ extérieur et possédant une aimantation uniforme \mathbf{M} , l'évolution de l'aimantation correspond à une précession autour du champ appliqué à une vitesse angulaire [Tastevin 87] :

$$\varpi = \varpi_0 - \gamma\mu_0 M_z \quad (\text{III.7})$$

Dans le cas d'un cylindre droit et infini possédant une aimantation uniforme, M. Cornut [Cornut 93] a montré que :

$$\varpi = \varpi_0 - \frac{\gamma\mu_0 M_z}{4} (3 \cos^2 \varphi - 1) \quad (\text{III.8})$$

avec ϖ_0 la fréquence de Larmor et φ l'angle entre la direction du champ appliqué et l'axe du cylindre.

Au cours de ma thèse, j'ai été amenée à faire des impulsions RMN avec des petits angles de basculement dans différentes géométries :

- avec de très petits échantillons, où les quelques mm^3 ($\sim 15 \text{ mm}^3$) de liquide condensé qui s'étalent au fond d'une cellule sphérique ou cylindrique peuvent être assimilés à des "pseudo-flaques". Ces expériences ont servi à calibrer la polarisation de ^3He (cf paragraphe I.2.3) : les spectres obtenus étaient composés de deux raies, une raie à la fréquence de Larmor associée aux spins des atomes d' ^3He dans la vapeur et une raie déplacée par rapport à la fréquence de Larmor associée au liquide polarisé. Nous avons vérifié que l'écart entre les deux raies était bien proportionnel à l'amplitude des signaux donc à l'aimantation.

- avec des cellules cylindriques ou sphériques pleines, à moitié pleines ou pleines au quart. Pour de telles géométries le spectre RMN expérimental est composé d'une seule raie à la fréquence de Larmor, ce qui est peu surprenant dans la mesure où il est raisonnable de considérer de tels volumes approximativement isotropes.

Des manifestations plus complexes ont été observées pour des échantillons liquides (polarisés optiquement) dans des tubes capillaires en forme de U : mélanges ^3He - ^4He [Stoltz 95], [Stoltz 96], et ^{129}Xe [Sauer 2001]. Pour de petits angles de basculement, on pouvait s'attendre dans une telle géométrie à un spectre en fréquence continu étalé entre $\gamma\mu_0 M_z/2$ et $-\gamma\mu_0 M_z/4$ pour une variation continue de 0 à 90° de l'angle entre le tube et le champ magnétique (relation III.8). Au lieu de cela, il a été observé un ensemble de raies fines bien définies correspondant à des précessions de grande durée de vie ("spectral clustering"). L'observation de

la même signature dans les deux systèmes (He et Xe) dans une géométrie identique confirme que le “spectral clustering” observé est un effet purement classique dû au champ dipolaire et qu’aucune propriété quantique des fluides d’hélium à basse température n’intervient. *Stolz et al.* [Stoltz 95], [Stoltz 96] ont calculé numériquement les fréquences des différents modes de précession de l’aimantation dans un tube en U. En considérant l’interaction dipolaire entre différentes tranches le long du tube, ils ont cherché les valeurs propres du système linéaire décrivant la dynamique de l’aimantation. Ils ont utilisé un modèle à une dimension négligeant toute inhomogénéité transverse (le diamètre du tube étant faible par rapport au rayon de courbure du U et à la longueur des bras). Les raies de résonance qui apparaissent correspondent à des distributions spatiales localisées de $\mathcal{M}_+(\mathbf{r}, t)$ qui précessent uniformément à différentes fréquences (“modes d’aimantation”). La structure des spectres expérimentaux est reproduite de façon satisfaisante.

Du “spectral clustering” a aussi été observé pour une nappe cylindrique mince d’ ^3He liquide considérée comme un système à 2 dimensions [Nacher 02]. Cet effet peut s’interpréter grâce à une extension à 2 D du modèle précédent.

Un autre comportement inhabituel a été observé, à la fois dans les expériences effectuées avec des liquides polarisées optiquement (tubes en U, nappe cylindrique) et dans les expériences qui concernent un échantillon cylindrique d’ ^3He liquide polarisé à l’équilibre dans un fort champ magnétique [Owers-Bradley 00]. Pour des aimantations suffisamment grandes, le signal induit par l’impulsion RMN disparaît beaucoup plus rapidement dès que l’angle de basculement excède une certaine valeur. Nous avons observé, au cours de cette thèse, un comportement similaire dans des volumes sphériques de liquides ^3He - ^4He polarisés. Sur la figure III.1 sont présentés deux signaux RMN sur un même échantillon à aimantation identique, pour deux angles de basculement différents. Pour le petit angle (5°), le signal disparaît en 1 s environ. Le basculement complet (90°) s’accompagne, lui, d’un signal dont la majeure partie disparaît en 150 ms. Cette abrupte décroissance du signal a été récemment analysée [Jeener 99] comme une manifestation d’instabilités, générées par le champ dipolaire après de grands angles, qui mènent à des mouvements turbulents de précession de l’aimantation au sein de l’échantillon. De telles instabilités dynamiques ont été effectivement obtenues par J. Jeener, analytiquement pour un système infini isotrope et numériquement dans plusieurs simulations [Jeener 99]. D’après J. Jeener, cette dynamique inhabituelle peut résulter de l’effet du champ dipolaire dans un système où existent initialement des inhomogénéités d’aimantation susceptibles d’altérer l’évolution de la composante transverse de l’aimantation.

Les travaux expérimentaux réalisés antérieurement à cette thèse, pour étudier

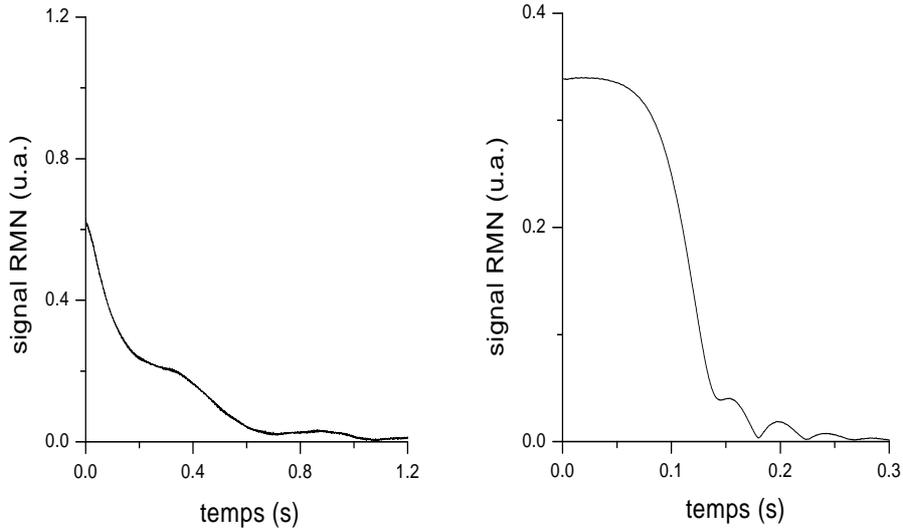


FIG. III.1 – Amplitude des signaux RMN après une impulsion d’angle 5° (gauche) et 90° (droite). Cet enregistrement a été réalisé à 1.2 K pour un échantillon sphérique avec une proportion en ^3He dans le liquide de 2.21% et un taux de polarisation de 0.06.

les effets dipolaires sur l’évolution de l’aimantation après une impulsion RMN, regroupent essentiellement des études sur le “spectral clustering” et quelques travaux préliminaires sur les instabilités dans des systèmes anisotropes. Pour compléter ces différentes données et contribuer à comprendre ces effets, nous avons choisi d’étudier les instabilités dans un échantillon sphérique, de manière à s’affranchir des effets de forme propres aux échantillons très anisotropes. Il s’agit là en effet d’un système physique dont les caractéristiques se rapprochent le plus de celle d’un milieu infini isotrope étudié théoriquement, et donc susceptible de faciliter le rapprochement entre observations et prédictions. Nous avons étudié systématiquement, pour des échantillons sphériques ^3He - ^4He polarisés, la décroissance des signaux RMN après une impulsion de 90° en absence et en présence d’un gradient de champ magnétique. Parallèlement, des études similaires ont été réalisées dans le groupe, par K. Sauer et F. Marion, dans des tubes en U remplis de xénon. Dans le cadre de sa thèse et en complément des études expérimentales, ce dernier a aussi entrepris des simulations numériques basées sur les travaux de J. Jeener permettant alors une comparaison plus directe avec nos résultats expérimentaux.

III.3 Deux approches pour étudier les instabilités

Dans cette section, je vais d’abord exposer le calcul analytique concernant l’effet du champ dipolaire sur l’évolution de l’aimantation transverse dans un cas calculable (milieu infini isotrope) même s’il n’est pas nécessairement réaliste. Ce calcul permet cependant de mettre en lumière le mécanisme conduisant aux instabilités de précession. Ensuite, je présenterai l’approche numérique, qui, à partir d’un modèle sur réseau, peut calculer l’évolution de l’aimantation transverse dans différentes situations.

III.3.1 Calcul analytique dans un milieu infini

Je vais présenter les différentes étapes du calcul de J. Jeener concernant l’évolution de l’aimantation transverse pour le cas particulier d’une impulsion d’angle 90° , qui ne sont pas détaillées dans l’article publié [Jeener 99]. La densité d’aimantation à une position \mathbf{r} et un temps t est notée $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$. Les effets de relaxation intrinsèque et de couplage au circuit de détection (“radiation damping”) sont ici négligés ; on s’assurera par la suite que c’est une bonne approximation dans le cas de l’He et pour notre système expérimental. Par ailleurs, dans un premier temps, nous ne tenons pas compte de la diffusion. Pour l’évolution de $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$ dans le référentiel de Larmor, l’équation de Bloch (III.2) se réduit dans ces conditions à :

$$\frac{\partial \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} = -\gamma \{ \delta \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, t) \} \times \mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.9})$$

Le calcul considère un système initialement aimanté de façon uniforme et soumis à un champ magnétique extérieur parfaitement homogène ($\delta \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) = 0$). Dans un milieu infini, le champ dipolaire est alors nul en tous les points de l’échantillon et il n’y a pas d’évolution de l’aimantation transverse. A partir de cette situation, nous introduisons une perturbation sous la forme d’une faible déviation inhomogène d’aimantation, modélisant l’état effectif de l’aimantation après l’application d’une impulsion RMN (expérimentalement il peut toujours exister des inhomogénéités de l’amplitude des composantes transverses et longitudinales de l’aimantation locale dues à un angle de basculement imparfait, de plus le champ extérieur n’est jamais parfaitement homogène et ses petites variations vont induire des inhomogénéités de la direction d’aimantation transverse). Cette perturbation est exprimée, dans un développement en ondes planes, par :

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}_{moy}(t) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{III.10})$$

où $\mathbf{M}_{moy}(t)$ désigne l’aimantation moyenne de l’échantillon.

Le champ dipolaire créé en \mathbf{r} par le reste de l'échantillon est

$$\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \int \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathcal{M}(\mathbf{r}', t))\hat{\mathbf{k}} - \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} d\mathbf{r}' \quad (\text{III.11})$$

et devient pour une telle distribution d'aimantation

$$\mathbf{B}_{dip}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \mu_0 \left\{ \frac{1}{3} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - (\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{q}}) \hat{\mathbf{q}} \right\} \quad (\text{III.12})$$

L'équation d'évolution de l'aimantation dans le référentiel de Larmor est alors donnée par :

$$\frac{\partial \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} = \sum_{\mathbf{q}} \left[\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \times \gamma \mu_0 \left\{ \frac{1}{3} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - (\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{q}}) \hat{\mathbf{q}} \right\} \right] \quad (\text{III.13})$$

Dans le cadre d'une approximation séculaire cette équation devient :

$$\frac{\partial \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} = \sum_{\mathbf{q}} \left[\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) \times \gamma \mu_0 \left(1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2 \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \cdot \hat{\mathbf{z}}] \hat{\mathbf{z}} - \frac{1}{6} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \right\} \right] \quad (\text{III.14})$$

On substitue également à l'aimantation $\mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$ son développement en ondes planes dans III.14 :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \mathbf{M}_{moy}(t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \mathbf{m}_{\mathbf{q}'}(t) e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \right) \Big|_{Larmor} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \left(\mathbf{M}_{moy}(t) + \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \mathbf{m}_{\mathbf{q}'}(t) e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \right) \\ & \times \gamma \mu_0 \left[1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2 \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \cdot \hat{\mathbf{z}}] \hat{\mathbf{z}} - \frac{1}{6} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Pour résoudre cette équation, nous nous limitons à l'étude du cas où les inhomogénéités de l'aimantation sont très petites. Les quantités $\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t)$ sont alors faibles et seuls les termes du premier ordre en $\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t)$ sont gardés dans l'équation (III.15). Enfin, dans le cas où $M_{moy}(t)$ varie très peu sur une période de Larmor, ce qui est valable tant que les inhomogénéités sont faibles, l'équation (III.15) devient :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \mathbf{m}_{\mathbf{q}'}(t) e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \right) \Big|_{Larmor} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \left[\mathbf{M}_{moy}(t) \times \gamma \mu_0 \left[1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2 \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \cdot \hat{\mathbf{z}}] \hat{\mathbf{z}} - \frac{1}{6} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

et donne pour chaque vecteur d'onde \mathbf{q}

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{Larmor} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{M}_{moy}(t) \times \gamma\mu_0 \left[1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2\right] \left\{ \frac{1}{2} [\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \cdot \hat{\mathbf{z}}] \hat{\mathbf{z}} - \frac{1}{6} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \right\} \quad (\text{III.17})$$

Nous allons nous intéresser par la suite au cas particulier d'un angle de basculement de 90° selon l'axe x du référentiel de Larmor ce qui correspond à une aimantation $\mathbf{M}_{moy}(t)$ selon l'axe y. Nous introduisons le vecteur $\Omega_{\mathbf{q},y} = \mathbf{M}_{moy}(t) \gamma\mu_0 \left[1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2\right]$. L'équation III.17 devient

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{Larmor} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) &= \begin{pmatrix} 0 \\ \Omega_{\mathbf{q},y} \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1/6 m_{\mathbf{q},x}(t) \\ -1/6 m_{\mathbf{q},y}(t) \\ 1/3 m_{\mathbf{q},z}(t) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{6} \Omega_{\mathbf{q},y} \begin{pmatrix} 2m_{\mathbf{q},z}(t) \\ m_{\mathbf{q},x}(t) \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{Larmor} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{3}\Omega_{\mathbf{q},y} \\ \frac{1}{6}\Omega_{\mathbf{q},y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) \quad (\text{III.19})$$

Pour chaque vecteur d'onde \mathbf{q} , l'équation (III.19) a trois vecteurs propres $\mathbf{m}_{\mathbf{q},s}(t)$ tels que $\mathbf{m}_{\mathbf{q},s}(t) = \mathbf{m}_{\mathbf{q},s}(0) \exp(v_{\mathbf{q},s} t)$ où $\mathbf{m}_{\mathbf{q},s}(0)$ et $v_{\mathbf{q},s}$ désignent respectivement les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice 3×3 apparaissant dans l'équation (III.19). Cette matrice a trois valeurs propres réelles $\pm \frac{\sqrt{2}}{6} \Omega_{\mathbf{q},y}$ et 0. Le comportement temporel des différents modes est alors gouverné par ces valeurs propres, qui varient avec l'aimantation : des modes stationnaires pour $v_{\mathbf{q},s} = 0$, des modes amortis pour $v_{\mathbf{q},s} < 0$ et des modes instables pour $v_{\mathbf{q},s} > 0$. La croissance des instabilités est exponentielle et le taux de croissance est égal à $\frac{\sqrt{2}}{6} |\Omega_{\mathbf{q},y}|$. L'interaction dipolaire a donc pour effet d'augmenter les amplitudes des oscillations avec un taux de croissance directement proportionnel à l'aimantation moyenne. Les instabilités apparaissent pour des directions particulières de \mathbf{q} telles que $(1 - 3\cos^2\theta) > 0$, où θ est l'angle que fait \mathbf{q} avec la direction z défini par le champ magnétique extérieur.

Il ne faut pas oublier que l'analyse développée précédemment est valable seulement pour de faibles amplitudes d'inhomogénéités d'aimantation.

Nous allons maintenant considérer la diffusion de spin et présenter son effet sur l'évolution des $\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t)$. La diffusion de spins se traduit au niveau de l'équation (III.9) par l'introduction d'un terme supplémentaire $+D \frac{\partial}{\partial r^2} \mathcal{M}(\mathbf{r}, t)$, ce qui conduit après les différentes étapes de calcul à une équation similaire à l'équation (III.19)

mais avec une matrice 3×3 modifiée :

$$\begin{pmatrix} -Dq^2 & 0 & \frac{1}{3}\Omega_{\mathbf{q},y} \\ \frac{1}{6}\Omega_{\mathbf{q},y} & -Dq^2 & 0 \\ 0 & 0 & -Dq^2 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres de cette matrice sont : $\pm \frac{\sqrt{2}}{6}\Omega_{\mathbf{q},y} - Dq^2$ et 0. Les instabilités apparaissent donc pour $+\frac{\sqrt{2}}{6}|\Omega_{\mathbf{q},y}| - Dq^2 > 0$. Alors que l'interaction dipolaire a pour effet de faire croître l'amplitude des inhomogénéités, la diffusion a pour effet de les amortir. A D donné, le système devient stable pour des valeurs de $|q|$ suffisamment grandes ou des longueurs d'onde λ suffisamment petites telles que $\lambda < \lambda_D$ avec $\lambda_D = 2\pi\sqrt{6D/\sqrt{2}|\Omega_{\mathbf{q},y}|}$. Par contre, pour de grandes longueurs d'onde ($\lambda > \lambda_D$), le système est toujours instable. Cependant, si la taille de l'échantillon est petite par rapport à λ_D , le modèle du milieu infini n'est clairement pas adapté au système, et ce sera d'autant plus le cas pour de grands coefficients de diffusion. La question reste de savoir si dans le cas contraire, les résultats du calcul sont valables.

III.3.2 Le modèle numérique

Une autre manière d'étudier la dynamique de l'aimantation repose sur une approche numérique. A l'aide de simulations basées sur les mêmes équations que celles du paragraphe précédent, J. Jeener a mis en évidence la présence d'instabilités pour un système infini de spins après de grands angles de basculement. L'approche numérique choisie utilise un modèle discret où pour chaque site g est associé une valeur d'aimantation locale \mathcal{M}_g dans l'échantillon liquide. Les aimantations sont sur les sites d'un réseau cubique. Le milieu infini est représenté par une cellule unitaire (un réseau cubique de $n \times n \times n$) avec des conditions aux limites périodiques, ce qui permet de résoudre l'équation d'évolution par l'intermédiaire de transformées de Fourier spatiales et donc de diminuer le temps de calcul qui est proportionnel au nombre de moments magnétiques contenus dans la cellule unitaire. Pour ce modèle, la relaxation intrinsèque et la diffusion d'aimantation sont négligées. L'évolution de l'aimantation locale est alors gouvernée par l'équation de Bloch III.9 qui contient seulement le terme non linéaire résultant du champ dipolaire créé par le reste de l'échantillon. Pour calculer ce terme, l'intégrale III.11 sur tout l'échantillon est simplement remplacée par une somme discrète, ce qui donne pour le champ dipolaire créé au site j par le reste de l'échantillon

$$\mathbf{B}_{dip,j}(t) = \sum_g \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3 [\mathcal{M}_g(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{gj}] \hat{\mathbf{r}}_{gj} - \mathcal{M}_g(t)}{(r_{gj})^3} \quad (\text{III.20})$$

où g parcourt l'ensemble des autres sites.

L'équation de Bloch pour un site j devient alors après l'approximation séculaire :

$$\frac{\partial \mathcal{M}_j(t)}{\partial t} \Big|_{Larmor} = \mathcal{M}_j(t) \times \gamma \sum_g \alpha \frac{[1 - 3(\widehat{\mathbf{r}}_{gj})_z^2]}{(r_{gj})^3} \{ \mathcal{M}_g(t) - 3(\mathcal{M}_g(t))_z \widehat{\mathbf{z}} \} \quad (\text{III.21})$$

avec $\alpha = \gamma\mu_0/8\pi$.

Une impulsion d'angle de basculement arbitraire est appliquée. L'évolution dynamique de l'aimantation moyenne $\mathbf{M}(t)$ est calculée en utilisant la transformée de Fourier de l'équation non linéaire III.21, qui permet d'obtenir une autre équation, liant les composantes de \mathbf{M} dans le réseau réciproque, et qui est ensuite résolue par la méthode de Runge-Kutta. Alors qu'une aimantation transverse uniforme aurait un temps de vie infini dans un champ magnétique homogène, l'introduction de faibles inhomogénéités pour l'aimantation ou pour le champ magnétique appliqué permet d'observer une variété de comportements complexes de l'aimantation transverse \mathbf{M}_+ .

Les simulations de J. Jeener mettent en évidence l'apparition d'instabilités pour des angles compris entre $(\pi/2 - \theta_{magic})$ et $(\pi/2 + \theta_{magic})$ avec $\cos^2 \theta_{magic} = \frac{1}{3}$. F. Marion a repris au cours de sa thèse le modèle de J. Jeener avec une cellule unitaire de $16 \times 16 \times 16$ sites et a étudié en particulier l'évolution de l'aimantation transverse après des angles de basculement de 90° . Les instabilités apparaissent pour un champ dipolaire comparable ou plus grand que les inhomogénéités du champ extérieur sur l'échantillon. Une première série de simulations a permis une étude systématique du signal complet de précession en fonction de l'amplitude de l'aimantation initiale. Comme le modèle analytique, les simulations ont montré que la croissance initiale des instabilités est exponentielle et le taux de croissance proportionnel à l'amplitude de l'aimantation. Les simulations ont cependant l'avantage de prédire l'évolution du signal de précession sur une plus grande durée. Si la validité des résultats n'est plus limitée aux très faibles inhomogénéités d'aimantation, elle dépend cependant intrinsèquement du nombre de spins dans la cellule unitaire. En effet, les variations spatiales de l'aimantation doivent être suffisamment faibles entre deux sites voisins du réseau pour qu'un tel modèle discret reste valable. Une seconde série de simulations a porté sur l'étude de l'influence d'un gradient linéaire de champ magnétique sur les instabilités, afin de savoir en particulier, si l'application d'un fort gradient peut supprimer l'effet du champ dipolaire. Les différents résultats de ces simulations seront présentés parallèlement aux résultats expérimentaux au paragraphe III.4.4. Cependant, comme pour le modèle analytique, ces simulations décrivent uniquement l'évolution de l'aimanta-

tion transverse dans un milieu infini. La pertinence de la comparaison des résultats numériques avec les résultats expérimentaux peut être discutée. Des travaux actuellement en cours par F. Marion, tentent de prendre en compte l'effet des bords dans un échantillon fini en introduisant des “trous” dans le système discret des aimantations, c'est-à-dire en annulant la valeur de l'aimantation sur certains sites du réseau en périphérie de la cellule unitaire.

III.4 Première série d'expériences : Impulsion RMN avec un angle de basculement de 90° .

III.4.1 Système et conditions expérimentales

Cette première série d'études des effets du champ dipolaire sur la dynamique de l'aimantation a porté sur des mélanges liquides ^3He - ^4He à 1.2 K avec des fractions molaires d' ^3He inférieures à 0.10. Pour ces fractions molaires, les températures de travail se situent au dessus de la température de Fermi des mélanges. Ces derniers ont donc un comportement thermodynamique essentiellement classique.

Pour les mélanges polarisés ^3He - ^4He , le champ magnétique local à l'intérieur de l'échantillon est la superposition du champ extérieur appliqué ($\sim 2.2 \text{ mT}$) et d'un champ dipolaire créé par l'aimantation nucléaire de l'échantillon. Comme mesure de l'amplitude du champ dipolaire nous utilisons la fréquence dipolaire F_{dip} :

$$F_{dip} = (\gamma/2\pi)\mu_0 M_0$$

à partir de l'aimantation nucléaire initiale $M_0 = \mu_n n P$. γ est le rapport gyro-magnétique, μ_n le moment magnétique du noyau de l' ^3He , n la densité en ^3He , et P la polarisation des noyaux d' ^3He dans le liquide. La fréquence dipolaire correspond à la fréquence de précession d'un spin nucléaire d'un atome d' ^3He soumis au champ magnétique $B = \mu_0 M_0$. Pour observer d'éventuels effets du champ dipolaire, cette fréquence doit être au moins de l'ordre de grandeur de l'étalement des fréquences de précession induit par les inhomogénéités du champ extérieur. Le gradient résiduel expérimental est de 0.5 mG/cm (cf I.2.2) ce qui équivaut à un étalement des fréquences sur la cellule 3 sphérique de diamètre 0.88 cm de l'ordre du Hertz. Il faut donc obtenir des champs dipolaires tel que $F_{dip} > 1$ Hertz et donc des échantillons liquides fortement aimantés. Typiquement pour des échantillons avec une fraction molaire d' ^3He de 0.01 et un taux de polarisation de 0.01, la fréquence dipolaire est d'environ 1 Hertz. De telles conditions sont facilement réalisables avec notre dispositif expérimental. Nous avons utilisé pour le pompage optique de l' ^3He gazeux les sources lasers de forte puissance (>1 Watt). Cependant

nous n'avons pu obtenir dans le liquide des taux de polarisation supérieurs à 0.1 car les expériences ont été réalisées avec la cellule 3 dont le T_1 est trop faible pour permettre la conservation de la polarisation pendant toute la durée de préparation des échantillons liquides. Pour des fractions molaires d' ^3He inférieures à 0.10, nous avons néanmoins obtenu des fréquences dipolaires jusqu'à 25 Hz ¹.

La cellule n°3 est de géométrie sphérique. Les études systématiques ont été réalisées avec celle-ci, complètement remplie ($\sim 0.40 \text{ cm}^3$ de liquide). Nous avons vu dans la section II.5.2 que la cellule 3 avait les temps de relaxation longitudinale les plus courts (à cause d'une relaxation importante) de l'ordre de la dizaine de minutes. Ces temps sont largement suffisants pour l'étude de la décroissance de l'aimantation transverse qui a dans tous les cas une durée de vie inférieure à quelques secondes.

Pour les échantillons étudiés, les signaux RMN après une impulsion d'angle 90° présentent un bon rapport signal sur bruit. L'erreur prédominante pour la détermination de F_{dip} provient donc essentiellement de la calibration de la polarisation dont l'erreur systématique a été évaluée à $\pm 5\%$.

III.4.2 Analyse des données expérimentales

Sur la figure III.2 sont présentés deux exemples d'enregistrement RMN après une impulsion d'angle 90° . A partir des amplitudes des signaux RMN, nous allons extraire différents paramètres caractéristiques afin de pouvoir analyser les données et les comparer aux prédictions théoriques ou numériques.

Dans un premier temps, comme les décroissances des signaux sont franchement non-exponentielles, nous avons choisi de les caractériser par le temps de demi-vie du signal $\tau_{1/2}$ (temps pour le signal pour tomber à mi-hauteur). Une première analyse a porté sur la variation de $\tau_{1/2}$ en fonction de la fréquence dipolaire F_{dip} et de l'intensité d'un gradient appliqué. On s'attend à ce que les effets du champ dipolaire modifient la décroissance de l'aimantation. Cependant, il est prévu (cf III.3.2) que les instabilités apparaissent seulement lorsque le champ dipolaire est comparable ou plus grand que les inhomogénéités du champ extérieur sur l'échantillon. L'application d'un gradient va donc tendre à stabiliser le système. Pour étudier l'effet des gradients sur l'évolution de l'aimantation transverse, il est utile de connaître la forme du signal RMN en présence de gradients et pour $F_{dip}=0$.

Dans cette perspective, nous avons simulé en l'absence de champ dipolaire

¹Par comparaison, la fréquence dipolaire de l'eau à l'équilibre de Boltzmann dans un champ magnétique de 600 MHz est de 2.4 Hz. (le moment magnétique et la densité en spins nucléaires sont plus grands mais la polarisation est plus faible)

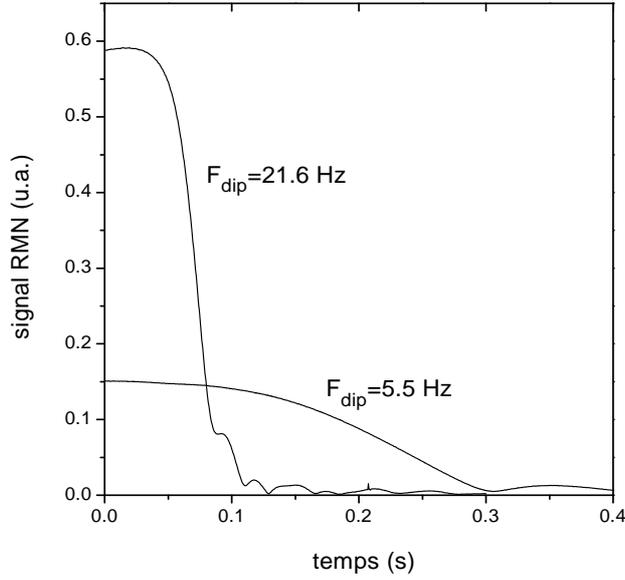


FIG. III.2 – Evolution temporelle de l’amplitudes des signaux RMN expérimentaux pour deux valeurs de F_{dip} .

la décroissance d’un signal RMN pour notre échantillon sphérique dans un gradient linéaire. Rappelons que pour le cas d’atomes immobiles, la forme du spectre est le reflet de la distribution de fréquence associée à la distribution du champ magnétique local, pondérée par la proportion de spins soumis à chaque valeur du champ. Pour un gradient de champ magnétique linéaire, le spectre équivaut donc à une projection sur la direction du gradient de la répartition spatiale de l’aimantation. Afin de simuler le signal RMN pour notre échantillon sphérique de densité de spins supposée uniforme, nous projetons donc notre volume expérimental sphérique selon la direction z du gradient de champ. Le “spectre” obtenu est une parabole. En faisant la transformée de Fourier de ce “spectre”, nous calculons le signal temporel correspondant. L’illustration est donnée sur la figure III.3. Nous pouvons en déduire la valeur de $\tau_{1/2}$ pour un gradient donné, $\tau_{1/2} = 0.028$ s pour un gradient de 1 G/m. Nous avons également trouvé que la décroissance du signal temporel a une dépendance initiale en $A-Bt^2$ (où A et B sont des constantes).

En dernier lieu, nous avons voulu caractériser la décroissance initiale des signaux pour pouvoir la comparer à la fois à la forme prévue en présence de champ dipolaire (§ III.3) et à la forme obtenue en absence de champ dipolaire.

Remarque importante : il est prévu qu’en présence de champ dipolaire, les composantes m_q du développement en ondes planes associé à une faible inhomogénéité de l’aimantation croissent exponentiellement avec un taux $\gamma =$

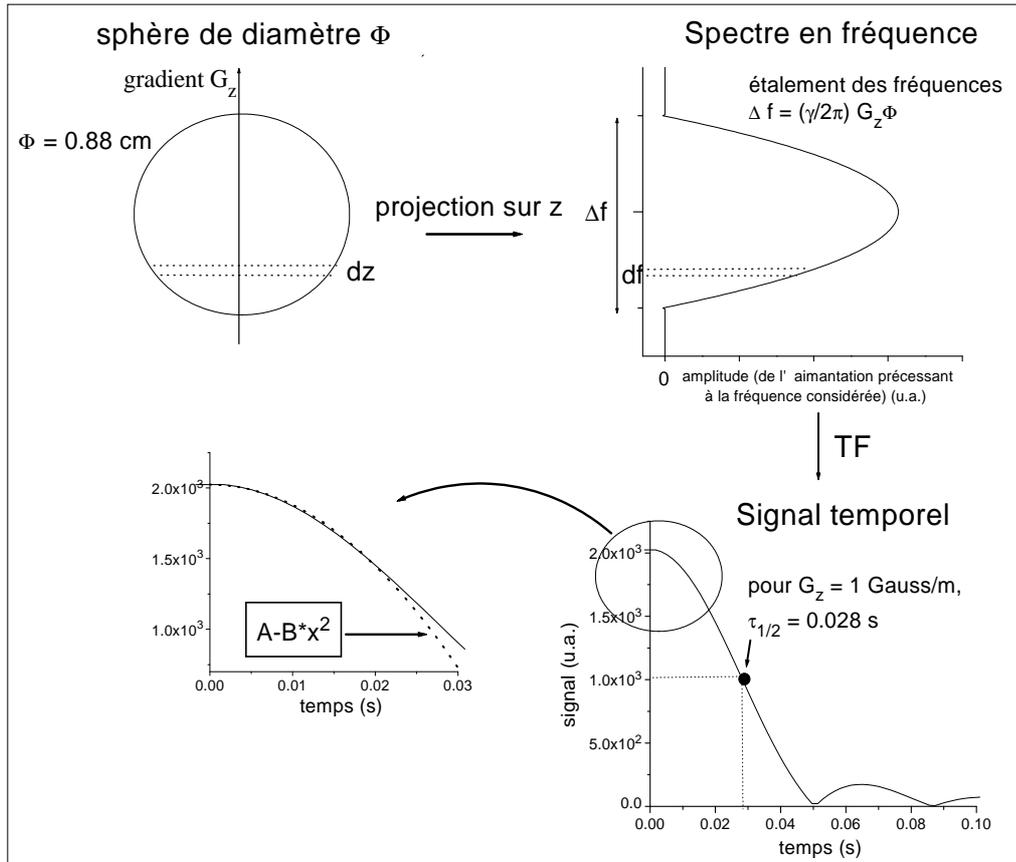


FIG. III.3 – Illustration du calcul du signal temporel RMN pour notre sphère expérimentale dans un gradient G_z en absence de champ dipolaire. Le début de la décroissance temporelle a un comportement en t^2 . (en bas à gauche)

$\frac{\sqrt{2}}{6} |\Omega_{q,y}| - Dq^2$; F. Marion a calculé que si on suppose que la croissance au taux maximal domine la dynamique, alors l'écart du signal RMN $S(t)$ par rapport à sa valeur initiale $S(0)$ croît exponentiellement avec un taux Γ égal au double du taux de croissance de m_q (un calcul est donné dans le manuscrit de thèse de F. Marion actuellement en cours d'écriture).

Ainsi, pour analyser les signaux RMN nous avons choisi d'utiliser l'écart normalisé $\delta(t) = (S(0) - S(t))/S(0)$. En traçant $\delta(t)$ en fonction de t en semi-log ou $\delta(t)$ en fonction de t^2 nous pouvons directement visualiser la pertinence d'un modèle en exponentielle ou en t^2 qui correspond respectivement à la dépendance attendue en présence et en absence de champ dipolaire.

III.4.3 Dépendance en aimantation sans gradient de champ magnétique

Résultats expérimentaux

On commence par examiner l'allure globale des signaux RMN. La figure III.2 donne, pour deux valeurs de F_{dip} , la variation temporelle de l'amplitude RMN après une impulsion 90° . Le signal a un temps de vie plus court et une décroissance plus rapide pour le grand F_{dip} , ce qui conduit à représenter les résultats complets de la dépendance en F_{dip} . Ces résultats sont reportés sur la figure III.4 où nous avons utilisé une échelle de temps réduite (le temps est multiplié par F_{dip}) pour unifier les résultats. Les signaux RMN présentent un comportement commun : après une précession initiale stable (précession de l'ensemble des moments nucléaires à la fréquence de Larmor), nous observons une décroissance soudaine de l'amplitude du signal RMN qui devient plus abrupte quand F_{dip} augmente. La partie stable de la précession a typiquement lieu sur une période de F_{dip} .

Nous avons ensuite réalisé une étude quantitative des données à partir des temps de demi-vie $\tau_{1/2}$. Sur la figure III.5 sont présentés les inverses des temps de demi-vie ($\tau_{1/2}^{-1}$) en fonction de F_{dip} . $\tau_{1/2}^{-1}$ augmente presque linéairement avec F_{dip} , ce qui justifie l'utilisation d'une échelle de temps réduite. Cependant, nous observons une nette déviation à la linéarité pour les plus faibles F_{dip} ($F_{dip} \lesssim 3Hz$) et pour $F_{dip} < 1Hz$ $\tau_{1/2}^{-1}$ devient indépendant de F_{dip} et tend vers une constante $\tau_{1/2}^{-1}(0) \simeq 2.4 s^{-1}$. Cette constante est attribuée au gradient de champ résiduel, c'est-à-dire aux inhomogénéités sur la cellule expérimentale du champ magnétique extérieur, qui limite la durée de vie du signal en l'absence de champ dipolaire dans l'échantillon. Ces inhomogénéités, évaluées dans la section I.2.2, sont d'environ 0.5 mG/cm dans la direction z. Pour avoir un ordre de grandeur du $\tau_{1/2}^{-1}$ correspondant à la décroissance de l'aimantation transverse dans un tel champ en absence de champ dipolaire, nous supposons que ces inhomogénéités sont équivalentes à un gradient uniforme (ce qui n'est évidemment pas réaliste) et nous utilisons alors le résultat du paragraphe III.4.2 : $\tau_{1/2} = 0.028 s$ pour $G_z = 1 G/m$. Nous en déduisons que pour un gradient de 0.5 mG/cm, $\tau_{1/2}^{-1} = 1.8 s^{-1}$. Ce résultat est très proche de la valeur extrapolée à $F_{dip} = 0$.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter d'autres effets susceptibles d'affecter la précession de l'aimantation. Nous avons en fait vérifié expérimentalement que ces effets étaient négligeables dans nos conditions expérimentales.

Couplage de l'aimantation transverse avec le circuit de détection ("radiation damping"). Ce couplage dépend des différents éléments du circuit de détection et entre autres du facteur de qualité Q du circuit. Nous avons vérifié expérimentalement pour différents F_{dip} que l'évolution temporelle de l'aimantation

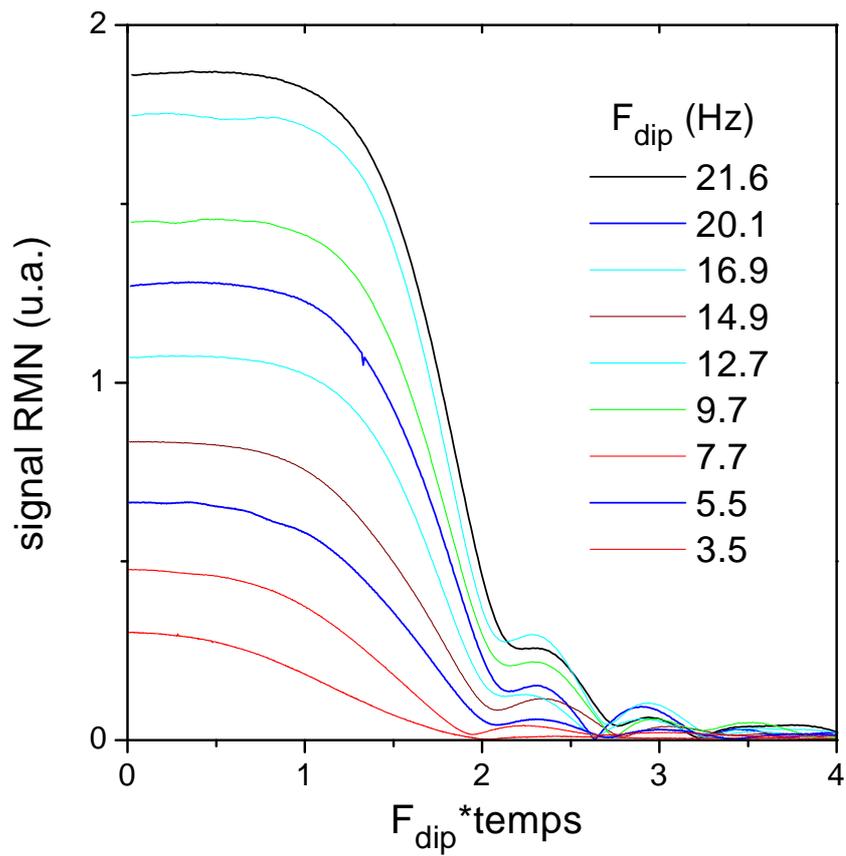


FIG. III.4 – Evolution temporelle des amplitudes des signaux RMN pour différentes valeurs de F_{dip} .

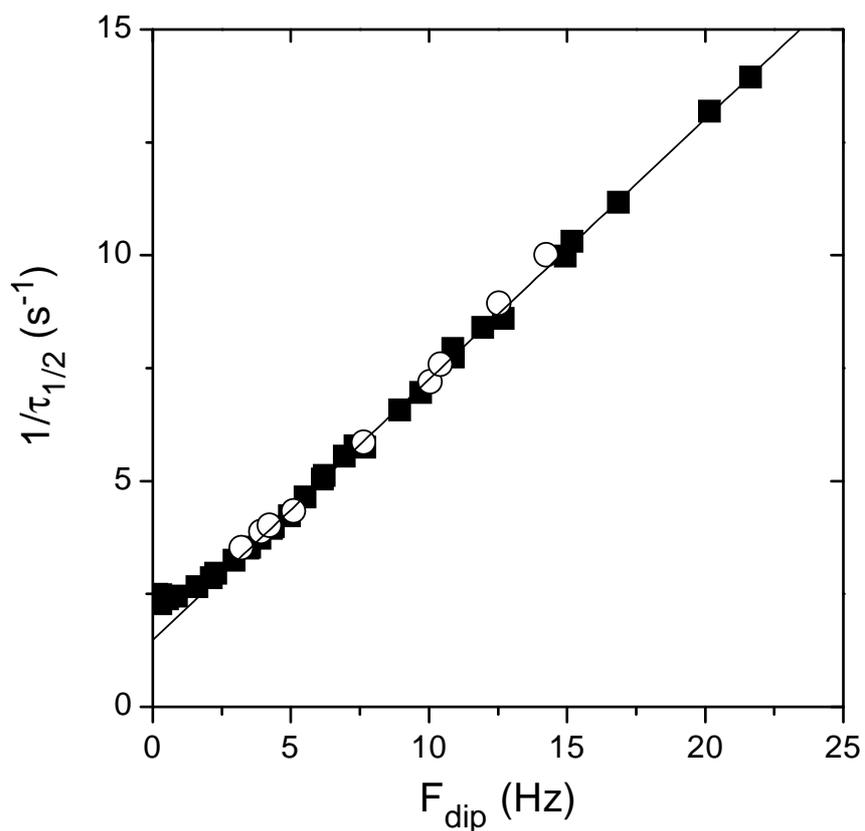


FIG. III.5 – Inverse des temps de demi-vie des signaux RMN pour différents F_{dip} . Etant donné le bon rapport signal sur bruit des signaux, les barres d'erreur pour $1/\tau_{1/2}$ sont inférieures au symbole et celle en F_{dip} ont déjà été discutées dans le paragraphe III.4.1. La ligne noire est juste un guide pour les yeux. Aucun changement n'est observé si le circuit de détection est modifié (carré noir : facteur de qualité $Q=10$, rond blanc : $Q \ll 10$).

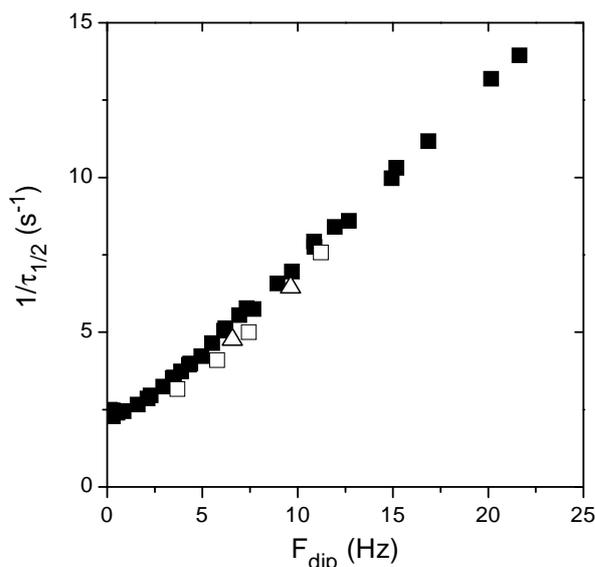


FIG. III.6 – Etude de l’effet de la forme de l’échantillon sur la décroissance des signaux RMN : nous avons représenté l’inverse des temps de demi-vie des signaux RMN en fonction de F_{dip} pour différents taux de remplissage x_{vol} de la cellule (carré noir : $x_{vol}=1$, triangle blanc : $x_{vol}=0.75$ et carré blanc : $x_{vol}=0.5$).

transverse n’était pas influencée par le couplage avec les bobines de détection en diminuant le facteur de qualité Q du circuit de détection (figure III.5).

Diffusion des atomes. Dans nos conditions expérimentales, la valeur du coefficient de diffusion varie de $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les plus fortes fractions molaires d’ ^3He à $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les plus faibles². Il est prévu que la diffusion des atomes diminue le taux de croissance des instabilités selon $\gamma = \frac{\sqrt{2}}{6} |\Omega_{\mathbf{q},y}| - Dq^2$ (§ III.3.1). On s’attend donc à ce que pour les plus grandes valeurs de D l’aimantation transverse décroisse moins rapidement que pour les plus faibles valeurs de D . Cependant, dans la gamme expérimentale des concentrations étudiées, nous n’avons observé aucun effet du coefficient de diffusion sur la décroissance du signal RMN pour un même F_{dip} . Dans nos conditions expérimentales, le terme Dq^2 est donc très inférieur au terme $\frac{\sqrt{2}}{6} |\Omega_{\mathbf{q},y}|$.

Forme de l’échantillon. Nous avons fait quelques enregistrements avec des cellules à moitié pleines et 3/4 pleines. Les résultats sont présentés sur la figure III.6. Nous obtenons pour les cellules à moitié remplies une droite de même pente que pour les cellules pleines mais décalée d’environ 0.6 s^{-1} . Cette différence, qui est indépendante de F_{dip} , peut s’expliquer par la présence des inhomogénéités du

²ces valeurs ont été extrapolées à partir de données expérimentales publiées [Opfer 68], [Harrison 72].

champ extérieur sur la cellule (parallèle au champ magnétique) qui a un effet différent sur deux échantillons de taille différente. Dans l'hypothèse d'un gradient résiduel uniforme, nous pouvons utiliser la simulation du § III.4.2 en tronquant une partie du spectre, pour déterminer l'influence de la forme de l'échantillon sur la décroissance du signal RMN. Pour le cas d'une sphère à moitié pleine, nous obtenons $\tau_{1/2} = 0.050$ s pour un gradient de 1 G/m. Pour un gradient de 0.5 mG/cm, cela donne $\tau_{1/2}^{-1} = 1.0$ s⁻¹. Cette valeur est inférieure de 0.8 s⁻¹ par rapport à la sphère. Cet écart est du même ordre de grandeur que le décalage expérimental. La forme d'une cellule pleine et celle d'une cellule à moitié pleine ne sont pas significativement différentes. Ce sont des échantillons en volume. De petites variations de forme pour des échantillons en volume ne semblent donc pas avoir d'effet sur le développement des instabilités. Pour voir d'éventuels effets de forme, il faudrait étudier des échantillons de volumes très anisotropes, comme par exemple des flaques de liquide. Cependant, pour des flaques vers 1 K, la contribution de la vapeur au signal RMN total n'est plus négligeable. Notre dispositif expérimental n'est pas idéal pour l'étude de tels échantillons, certains dispositifs sont plus appropriés (tube en U) Nous avons donc limité notre étude aux volumes sphériques.

III.4.4 Influence d'un gradient de champ magnétique

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence combinée de gradient de champ magnétique et du champ dipolaire pour les instabilités. Dans le cas d'un échantillon non aimanté, l'application d'un gradient de champ magnétique G_z induit un étalement de la fréquence de Larmor $\Delta F_G = (\gamma/2\pi)G_z\Phi$ pour une cellule sphérique de diamètre Φ (cf § III.4.2). Cet étalement équivaut à un raccourcissement de la durée de vie des signaux RMN.

Résultats expérimentaux

Nous avons appliqué successivement des gradients de champs longitudinaux G_z compris entre 0 et 1.17 G/m ce qui équivaut à des étalements de fréquence ΔF_G sur la cellule compris entre 0 et 33.4 Hz.

Sont présentés sur la figure III.7 quelques exemples de signaux RMN pour différentes valeurs du gradient appliqué à F_{dip} donnée. La durée de vie du signal est clairement raccourcie par le gradient de champ magnétique. Nous avons vérifié pour une valeur de G_z que les signaux ne dépendaient pas du sens du gradient de champ. Les résultats en terme d'inverse du temps de demi-vie en fonction de F_{dip} sont reportés sur la figure III.8. Pour les grands F_{dip} , $\tau_{1/2}^{-1}$ augmente linéairement

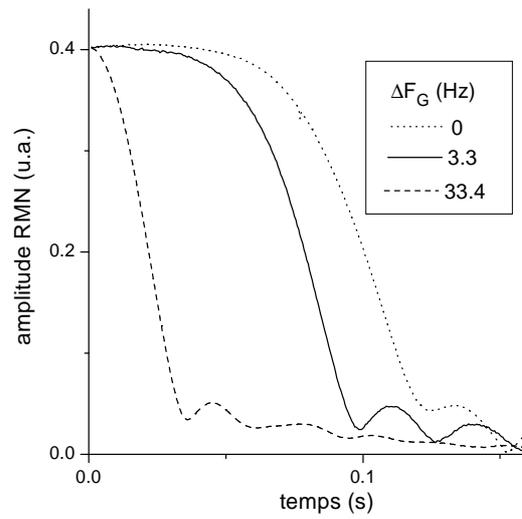


FIG. III.7 – Amplitude RMN pour $F_{dip}=15.5$ Hz pour 3 valeurs de gradient de champ magnétique exprimées en Hertz.

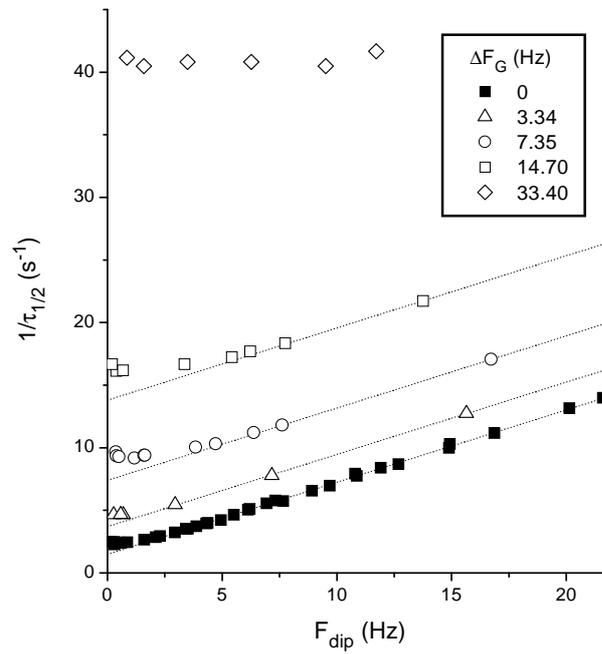


FIG. III.8 – Inverse des temps de demi-vie en fonction de F_{dip} pour différentes valeurs du gradient de champ appliqué. Les lignes sont des guides pour les yeux. Elles sont parallèles entre elles.

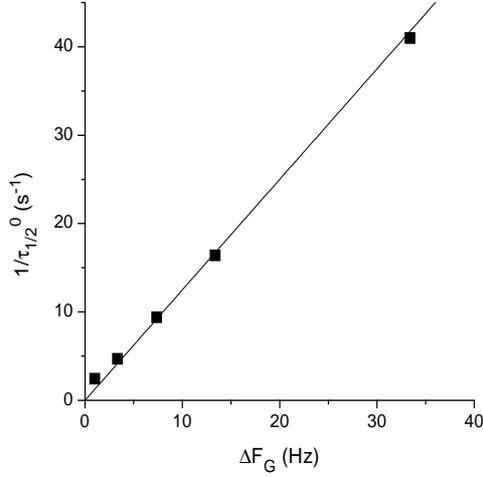


FIG. III.9 – Carré noir : valeurs expérimentales de $1/\tau_{1/2}$ à $F_{dip}=0$. Ligne : valeurs de $1/\tau_{1/2}$ calculées pour le cas de la sphère en absence de champ dipolaire ($1/\tau_{1/2}(s^{-1}) = 1.25 * \Delta F_G(Hz)$ pour $\Phi = 0.88 \text{ cm}$)

avec une même pente indépendamment de ΔF_G . Pour les faibles F_{dip} , un plateau se développe au fur et à mesure que ΔF_G augmente. Ce plateau correspond à des $\tau_{1/2}^{-1}$ indépendants de l'aimantation mais dont la valeur augmente avec le gradient appliqué. Ce régime est observé pour des valeurs de F_{dip} grossièrement inférieures à $\Delta F_G/2$. Sur la figure III.9, nous avons reporté les valeurs expérimentales extrapolées du plateau. Les valeurs obtenues correspondent avec exactitude aux valeurs calculées en absence de champ dipolaire pour une sphère dans un gradient linéaire (cf III.4.2).

L'ensemble des résultats montre alors clairement qu'il existe deux régimes en fonction du rapport $\Delta F_G/F_{dip}$. Pour $\Delta F_G/F_{dip} \gg 1$, l'effet du gradient de champ magnétique semble dominer celui des champs dipolaires et gouverne à lui tout seul l'évolution de l'aimantation transverse. Pour la situation inverse, quand les champs dipolaires deviennent assez importants par rapport à G_z , les deux effets (celui du champ dipolaire et des gradients) semblent s'ajouter selon l'équation :

$$1/\tau_{1/2}(F_{dip}, \Delta F_G) = 1/\tau_{1/2}^{dip}(F_{dip}) + 1/\tau_{1/2}^{grad}(\Delta F_G). \quad (\text{III.22})$$

Comparaison avec les résultats des simulations

F. Marion a calculé numériquement l'évolution de l'aimantation transverse en présence de champ dipolaire pour différentes valeurs de gradient. Les simulations ont été réalisées pour un système périodique infini avec une cellule unitaire de

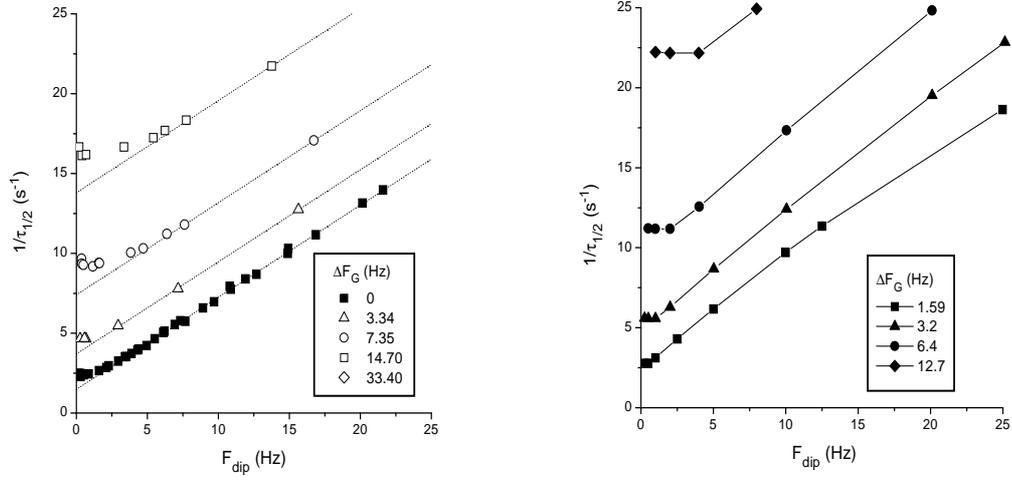


FIG. III.10 – Inverses des temps de demi-vie en fonction de F_{dip} pour différentes valeurs de gradient appliqué : résultats des expériences (gauche) et des simulations (droite).

$16 \times 16 \times 16$. Les résultats des simulations sont présentés sur la figure III.10 (à droite). Ils sont globalement comparables aux résultats expérimentaux de la figure III.8 reportés sur la figure III.10 (à gauche) pour faciliter la comparaison. Il faut rappeler que pour les expériences, même sans gradient magnétique appliqué, l'aimantation évolue dans les inhomogénéités résiduelles du champ extérieur qui donnent un élargissement de 1.4 Hertz. Des différences importantes entre les résultats du modèle et les mesures apparaissent cependant pour les plus forts gradients. Une limitation intrinsèque du modèle est la présence d'artéfacts liés à l'introduction d'un réseau et d'une périodicité pour modéliser un échantillon fini continu. En effet, pour qu'un modèle sur réseau décrive de façon valable une variation spatiale d'aimantation continue, la variation d'aimantation entre deux sites voisins doit être suffisamment faible par rapport à l'aimantation moyenne. Le déphasage entre deux sites voisins sera d'autant plus rapide que le gradient est grand. Au cours des simulations, il a été observé pour les forts gradients qu'au bout d'un temps de l'ordre de $2\tau_{1/2}/3$, l'aimantation transverse entre deux sites voisins étaient déjà déphasée de 45° . Le modèle n'est alors clairement plus valable au bout d'un certain temps et la valeur de $\tau_{1/2}^{-1}$ est faussée pour les grands gradients, ce qui est susceptible d'expliquer les différences observées. Il est en revanche satisfaisant de noter que pour les faibles gradients (où le modèle est valide) les résultats expérimentaux sont en très bon accord quantitatif avec les simulations réalisées pour un milieu infini.

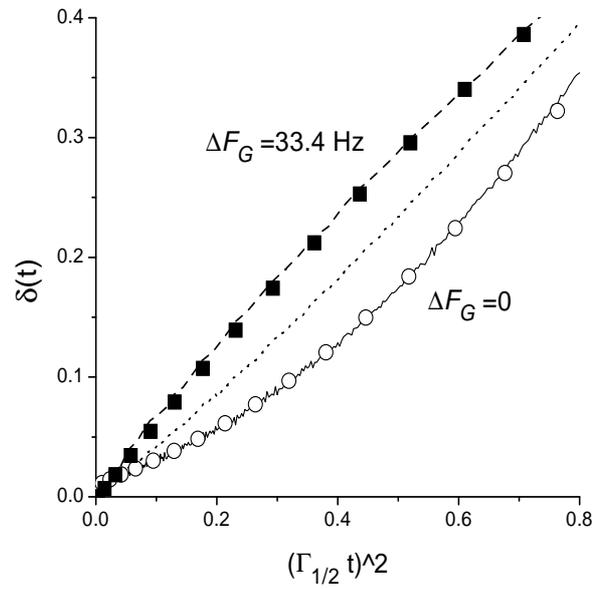
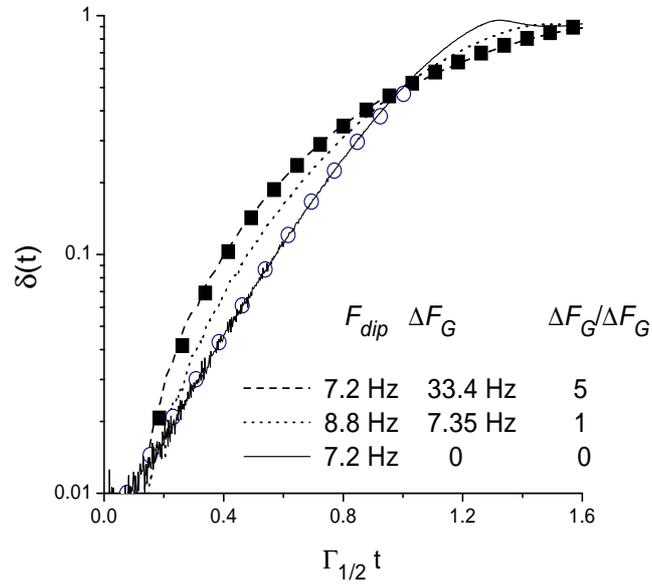


FIG. III.11 – Courbes soulignant la croissance initiale exponentielle (haut) ou la dépendance en t^2 (bas) du signal normalisé $\delta(t)$, pour trois valeurs de $\Delta F_G/F_{dip}$ (0, 1 et 5.3). Rond blanc : ajustement exponentiel. Carré noir : valeurs calculées pour la sphère en absence de champ dipolaire.

III.4.5 Etude de la décroissance initiale du signal

Comportement qualitatif

Nous avons étudié le début du comportement temporel des amplitudes des signaux RMN $S(t)$ en traçant $\delta(t) = 1 - S(t)/S(0)$ de deux manières différentes comme nous l'avons présenté dans le paragraphe III.4.2. Il est apparu que le comportement initial de $S(t)$ dépend lui aussi clairement du rapport $\Delta F_G/F_{dip}$. Trois exemples correspondant à des valeurs différentes de $\Delta F_G/F_{dip}$ (0, 1 et 5.3) sont montrés sur la figure III.11. Sur le premier graphe, on observe que pour $\Delta F_G/F_{dip} = 0$, $\delta(t)$ a une croissance initiale exponentielle. A l'opposé, sur le second graphe, on observe que pour $\Delta F_G/F_{dip} = 5.3$, $\delta(t)$ a une dépendance en t^2 , et le signal se superpose à celui calculé pour une sphère dans un gradient linéaire. Enfin, le signal correspondant à $\Delta F_G/F_{dip} = 1$ traduit un comportement intermédiaire ne pouvant être décrit par aucune des deux dépendances proposées.

Etude systématique du taux de décroissance initiale de l'amplitude des signaux RMN

Nous avons voulu évaluer le taux de croissance exponentielle initiale $\Gamma_{\text{exp } 0}$ de $\delta(t)$ quand ce dernier présentait un comportement exponentiel. Dans la suite, sont présentées les deux méthodes que nous avons envisagées pour déterminer ce taux de croissance, leur confrontation, et les résultats de l'analyse des signaux avec la méthode la plus appropriée.

Première méthode :

Elle consiste à déterminer $\Gamma_{\text{exp } 0}^1$ (l'exposant "1" définit la première méthode) à partir du tracé de $\delta(t)$ en coordonnées semi-log comme sur le premier graphe de la figure III.11. La décroissance initiale des signaux RMN peut être décrite par la fonction $S(t) = P_1 \times [1 - \exp(P_2 \times (t - P_3))]$ avec $P_2 = \Gamma_{\text{exp } 0}^1$. En prenant pour $S(0)$ la valeur de P_1 , c'est-à-dire l'asymptote en moins l'infini du signal RMN, nous avons $\delta(t) = \exp[P_2(t - P_3)]$. Un ajustement linéaire sur $\ln(\delta(t))$ nous donne directement le taux de croissance de $\delta(t)$ en s^{-1} . Cependant, avec cette méthode, la détermination de $\Gamma_{\text{exp } 0}^1$ va dépendre de deux paramètres :

- $S(0)$ qui ne correspond en fait pas à la valeur de $S(t)$ à l'instant $t=0$ mais peut être très légèrement supérieur. Sur les figures III.12 et III.13 nous avons tracé $\delta(t)$ pour différentes valeurs de $S(0)$ et pour différents signaux représentatifs de l'ensemble des données. La forme de la croissance initiale du signal est largement dépendante de la valeur choisie pour $S(0)$. Cette dépendance sera quantifiée dans le paragraphe suivant.
- les bornes en temps de l'ajustement sur $\delta(t)$. Le choix de la borne inférieure, t_{inf} , va dépendre du signal. Pour les plus faibles F_{dip} , il n'y a pas d'ambiguïté car $S(t)$ décroît relativement rapidement à partir de la récupération de l'im-

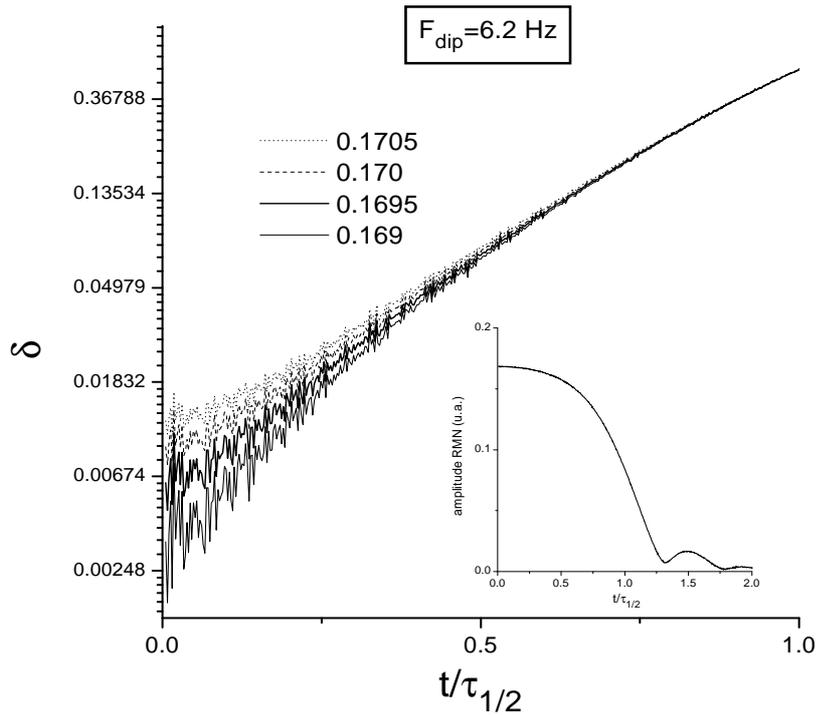


FIG. III.12 – Courbes montrant l’influence du choix de $S(0)$ sur la forme de $\delta(t)=1-S(t)/S(0)$ pour différentes valeurs de $S(0)$ et pour $F_{dip}=6.2$ Hz.

pulsion 90° , nous choisirons alors cet instant comme borne inférieure. Pour les plus grands F_{dip} , $S(t)$ est constant voir légèrement croissant de quelques dixièmes de pourcents (pour $F_{dip}=21.6$ Hz, exactement 0.6%) Nous avons vérifié par le calcul que cette légère croissance du signal pour les très grands F_{dip} est due au radiation-damping. L’effet du radiation-damping n’a pas été observé lors de l’étude des temps de demi-vie (figure III.5) car l’influence du facteur de qualité du circuit de détection a été réalisée pour des F_{dip} inférieures à 15 Hz). Pour les plus grands F_{dip} , cette influence est très faible mais pas complètement négligeable aux premiers instants de la précession pour les plus grands F_{dip} . Cependant, nous avons vérifié par le calcul (en simulant l’effet du radiation-damping sur nos signaux) qu’à partir du moment où $\delta(t)$ augmentait de façon exponentielle, l’effet du radiation-damping était alors négligeable. Ainsi, la borne inférieure correspondra au début de la croissance exponentielle de $\delta(t)$. Le choix de la borne supérieure, t_{sup} , est plus complexe. Si nous voulons comparer nos résultats aux prédictions théoriques de la section III.3, il faut considérer le signal correspondant à une petite variation en amplitude, mais est-ce 1, 2 ou 5% ? Nous avons fait

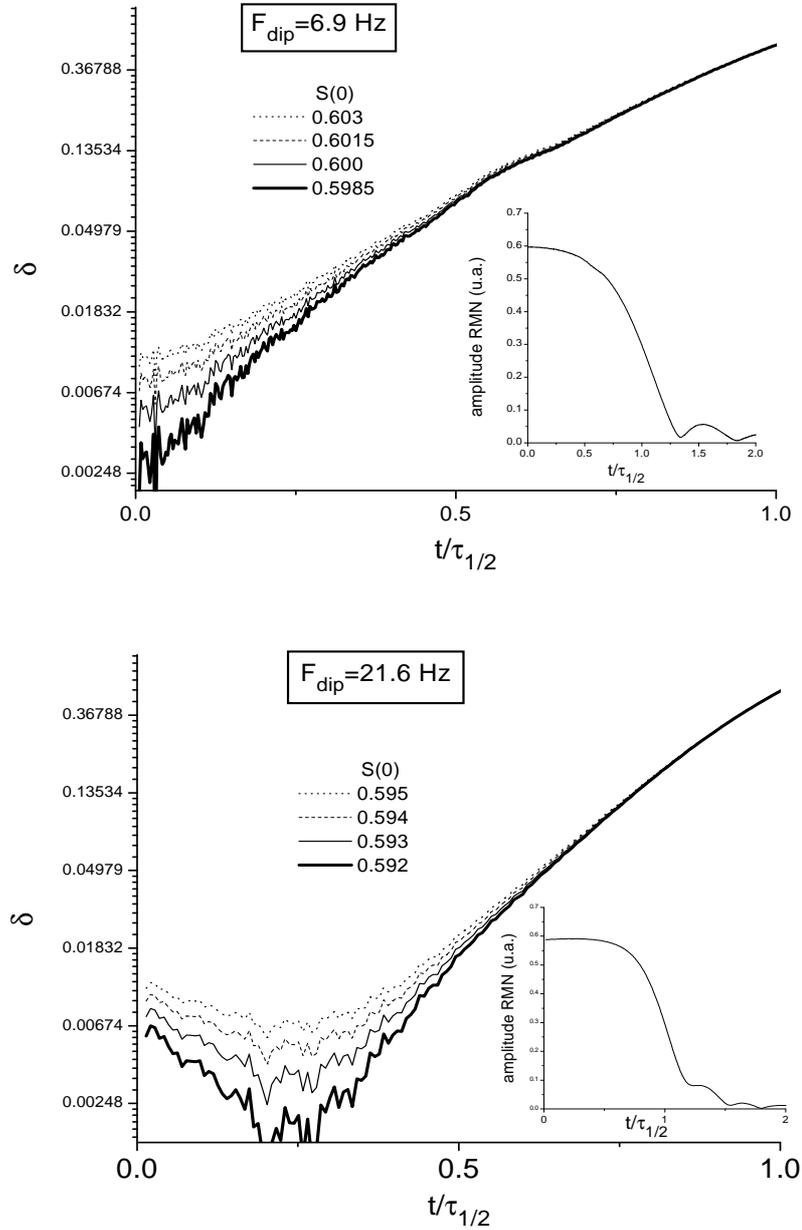


FIG. III.13 – Courbes montrant l’influence du choix de $S(0)$ sur la forme de $\delta(t)=1-S(t)/S(0)$ pour différentes valeurs de $S(0)$ et pour $F_{dip}=6.9 \text{ Hz}$ (haut) et pour $F_{dip}=21.6 \text{ Hz}$ (bas).

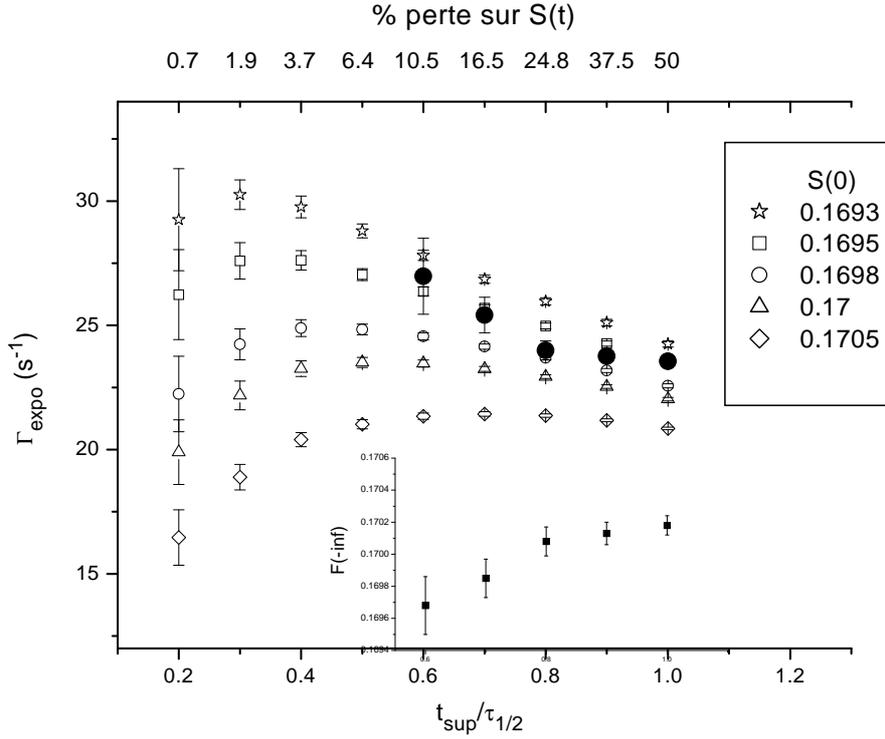


FIG. III.14 – Symboles ouverts : valeurs de Γ_{expo}^1 en fonction de la borne supérieure, t_{sup} , pour différentes valeurs de $S(0)$. Symboles pleins : valeurs de Γ_{expo}^2 en fonction de la borne supérieure de l’ajustement. En bas à droite : Valeurs de l’asymptote à la fonction $F(t)$ déterminée avec la méthode 2. Les résultats des différents graphes ont été obtenus pour le signal correspondant à $F_{\text{dip}}=6.2$ Hz.

une étude de Γ_{expo}^1 en fonction de la borne supérieure pour différentes valeurs de $S(0)$. Nous avons reporté les résultats des ajustements sur la figure III.14. Si nous nous intéressons aux points tels que l’amplitude du signal ait perdu moins de 10%, nous observons alors qu’une petite variation de $S(0)$, par exemple 0.7%, peut induire une différence de 30% sur les valeurs des taux de croissance. Nous voyons avec cet exemple, que le choix de $S(0)$ est crucial.

Deuxième méthode :

Nous nous sommes intéressé à ajuster le signal $S(t)$ sur une plus grande durée que pour $\delta(t)$. Nous avons alors utilisé une fonction phénoménologique $F(t)$ basée sur une tanh traduisant ainsi à la fois une décroissance initiale exponentielle et un point d’inflexion au temps de demi-vie, qui est approximativement observé sur les signaux enregistrés. Soit $F(t)$ cette fonction : $F(t) = P_1 - (P_1/2) \times [\tanh((P_2/2) \times (t - P_3)) + 1]$. Le développement limité de $F(t)$ quand

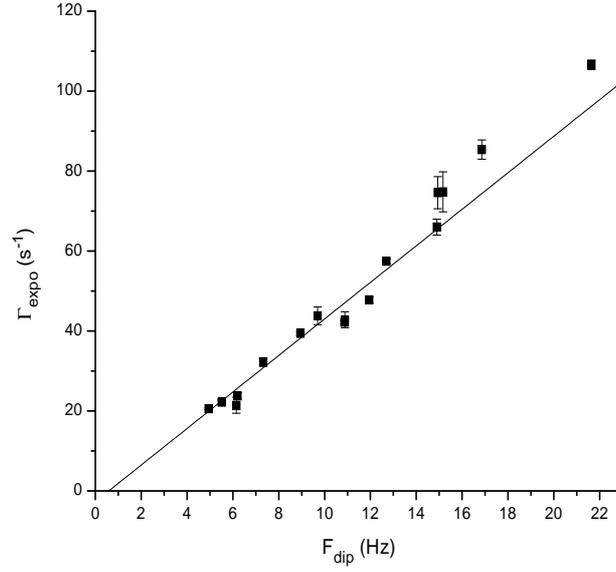


FIG. III.15 – Carrés noirs : valeurs de $\Gamma_{\text{exp } o}$ déterminé à partir de l’ajustement sur le signal RMN avec la fonction $F(t)$ (définie dans le texte), en fonction de F_{dip} . Ligne : l’ajustement linéaire prenant en compte les barres d’erreur donne $\Gamma_{\text{exp } o} = -2.7(\pm 1.7) + 4.6(\pm 0.2) * F_{\text{dip}}$.

t tend vers zéro est : $P_1 \times [1 - \exp(P_2(t - P_3))]$. On a donc $\Gamma_{\text{exp } o}^2 = P_2$. Nous avons choisi d’ajuster nos signaux avec cette fonction en laissant les paramètres P_1 , P_2 et P_3 libres. Avec cette méthode, le taux de croissance $\Gamma_{\text{exp } o}^2$ dépend seulement des bornes de l’ajustement. Comme précédemment, nous avons étudié $\Gamma_{\text{exp } o}^2$ en fonction de la borne supérieure de l’ajustement. Sur le graphe III.14 sont reportés les taux de croissance ainsi obtenus en fonction de la borne supérieure de l’ajustement. Les taux obtenus avec des ajustements réalisés sur une durée de l’ordre du temps de demi-vie sont comparables aux taux déterminés avec la première méthode, plus particulièrement ils sont en bon accord avec les taux de croissance $\Gamma_{\text{exp } o}^1$ montrant une faible dépendance en fonction du choix de $S(0)$. Il apparaît clairement, que la deuxième méthode est plus pratique car indépendante d’un choix à effectuer pour $S(0)$ et plus précise car réalisée avec une plus grande partie du signal. Nous avons donc choisi de déterminer pour tous les signaux RMN le taux de croissance $\Gamma_{\text{exp } o}$ avec la deuxième méthode. Pour chaque signal, nous évaluons $\Gamma_{\text{exp } o}^2$ pour 3 bornes de $S(0)$, telles que le signal ait perdu 30, 40 et 50%. Nous choisissons alors pour $\Gamma_{\text{exp } o}$ la moyenne des trois valeurs obtenues. Le résultat de l’analyse de tous les signaux présentant un écart $\delta(t)$ de croissance exponentielle est montré sur la figure III.15. Les taux de croissance obtenus sont linéaires en F_{dip} .

Nous allons maintenant analyser nos résultats à partir du modèle théorique (cf III.3.1). Je rappelle que dans ce modèle, l'aimantation locale est donnée sous la forme d'un développement en ondes planes :

$$\mathcal{M}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}_{moy}(t) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

Sous l'effet du champ dipolaire, les amplitudes $\mathbf{m}_{\mathbf{q}}(t)$, associées à chaque vecteur d'onde \mathbf{q} , ont une croissance exponentielle avec un taux de croissance $\gamma_{\mathbf{q}} = \alpha F_{dip} - Dq^2$ (avec $\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} \left[1 - 3(\hat{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{z}})^2 \right]$). F. Marion a montré que dans le cas où un seul taux de croissance domine la dynamique, alors, pour les temps initiaux de l'évolution de l'aimantation après un basculement de 90° , la déviation de l'amplitude du signal RMN à l'instant t par rapport à l'amplitude initiale croît exponentiellement avec un taux $\Gamma_{exp} = 2\gamma$.

Dans la limite des forts champs dipolaires, nous avons observé que tous nos signaux expérimentaux avaient un départ mono-exponentiel donc un taux de croissance dominant. L'ajustement linéaire des résultats nous donne directement accès à 2α et $2Dq^2$. Nous trouvons (cf figure III.15) que $2\alpha = 4.6 \pm 0.2$ et $2Dq^2 = 2.7 \pm 1.7$. La valeur de $2Dq^2$ est faible par rapport à celle des taux de croissance obtenus (compris entre 20 et 100). Ce résultat est à comparer aux premières observations expérimentales présentées dans le paragraphe III.4.3, qui indiquent que l'évolution de l'aimantation transverse ne semble pas dépendre du coefficient de diffusion. Etant donné que l'incertitude expérimentale sur $2Dq^2$ est élevée, il est raisonnable de penser que l'effet de la diffusion est négligeable pour l'évolution de l'aimantation transverse. Dans ce cas, le taux de croissance des instabilités est directement proportionnel à F_{dip} . Le coefficient de proportionnalité (4.6 ± 0.261) est à comparer aux simulations de F. Marion qui donnent un coefficient de proportionnalité égal à 5.8 ± 0.4 et au résultat de J. Jeener qui prévoit dans le cas d'un échantillon infini, sans diffusion, un taux de croissance égal à 6.0 en unité de F_{dip} . Ces deux dernières valeurs ont été obtenues pour un vecteur d'onde \mathbf{q} parallèle au champ extérieur, ce qui correspond au taux de croissance des instabilités le plus important. Il est raisonnable de se comparer à ce cas particulier car expérimentalement, nous observons un seul taux de croissance.

III.4.6 Discussion

Nous avons observé une dynamique inhabituelle de l'aimantation transverse après des impulsions 90° . Nous interprétons cette dynamique par l'effet du champ dipolaire ou de la combinaison du champ dipolaire et d'un gradient de champ magnétique dans des solutions fortement aimantées. En effet, nous avons observé, dans un premier temps, un bon accord quantitatif entre les résultats

expérimentaux et les simulations concernant la dépendance en F_{dip} des temps de demi-vie des amplitudes RMN. Enfin, pour les champs dipolaires importants par rapport au gradient appliqué ($\Delta F_G/F_{dip} \ll 1$) une croissance initiale exponentielle de l'écart de l'aimantation transverse par rapport à sa valeur asymptotique (en moins l'infini) a été observée, comme le prévoit le modèle théorique et les simulations. A l'opposé, pour les forts gradients de champ ($\Delta F_G/F_{dip} \gg 1$), la décroissance des signaux reflète un comportement standard ou faiblement modifié où le champ dipolaire aurait un effet négligeable sur l'évolution de l'aimantation.

Pour les forts champs dipolaires, les taux de croissance expérimentaux sont proportionnels à F_{dip} avec un coefficient du même ordre de grandeur que celui prédit par le modèle théorique et les simulations mais inférieur de 25% environ. Cependant un aspect physique n'a pas été pris en compte : la taille finie de l'échantillon expérimental. Les prédictions théoriques pour un système infini et les simulations pour un milieu borné avec des conditions périodiques sont-elles alors valables pour un système de taille finie ? C'est probable, si les longueurs d'onde des inhomogénéités instables sont nettement plus petites que la taille de l'échantillon. Il est alors important de déterminer un ordre de grandeur pour les longueurs d'onde des instabilités intervenant dans nos échantillons expérimentaux. Nous avons déduit de la figure III.15 que $2Dq^2$ était inférieur à $\Gamma_{exp o}$ quel que soient les valeurs de D et F_{dip} . A partir des différentes valeurs expérimentales de D et $\Gamma_{exp o}$ nous pouvons alors en déduire une borne inférieure à la longueur d'onde λ associée aux instabilités. Nous trouvons alors que λ est supérieure au millimètre, donc plutôt de l'ordre de grandeur de la taille de l'échantillon qui est de quelques millimètres. Ce qui est raisonnable, car on s'attend à ce que les inhomogénéités de gradients résiduels sur la cellule alimentent des modes instables avec de grandes longueurs d'onde. Dans ce cas, notre système ne peut pas être modélisé par un milieu infini. Et pourtant, les différents résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les simulations et le modèle théorique. Cet accord provient peut-être de l'isotropie de notre système ? Des simulations préliminaires prenant en compte les bords de l'échantillon ont été récemment réalisées par F. Marion. Ce dernier modélise les bords d'un échantillon en annulant la valeur de l'aimantation sur certains sites de la cellule unitaire. Ses premiers résultats ont été obtenus pour la modélisation d'un échantillon cubique à bords. Il obtient alors un taux de croissance des instabilités plus petit que pour un milieu infini. Plus précisément, pour \mathbf{q} parallèle au champ extérieur, il trouve $\Gamma_{exp o} = (4.4 \pm 0.2) \times F_{dip}$. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale que nous avons obtenue pour des échantillons sphériques ($\Gamma_{exp o} = 4.6 \pm 0.2 \times F_{dip}$). Il n'y a donc plus aucune ambiguïté sur le rôle du champ dipolaire sur le comportement de l'aimantation

transverse dans les solutions ^3He - ^4He hyperpolarisées.

III.5 Deuxième série d'expériences : séquence d'écho de spin 90° - 180°

Nous avons vu que le champ dipolaire donne lieu à une décroissance particulière pour le signal de précession de l'aimantation transverse induit par une impulsion RF. Par contre, quand un gradient, plus important que le champ dipolaire, est appliqué, l'aimantation transverse semble évoluer comme pour un échantillon non aimanté. Il est connu que dans ce cas, la perte de cohérence de phase entre les différentes aimantations induite par le gradient, est réversible dans le temps. Pour un échantillon faiblement aimanté, l'application d'une séquence $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$ va entraîner une refocalisation de l'aimantation transverse au temps 2τ . L'amplitude de l'écho ainsi formé est seulement diminuée par la diffusion de spin dans un gradient et par la relaxation intrinsèque [Callaghan]. Il est à noter que toute séquence formée de deux impulsions RF séparées par un temps τ , produit un simple écho au temps 2τ . Nous avons voulu dans un premier temps, étudier la refocalisation de l'aimantation transverse dans des échantillons fortement aimantés.

Il est aussi connu que le champ dipolaire peut générer, après une paire d'impulsions séparées par un temps τ , des échos multiples aux temps $3\tau, 4\tau\dots$. De tels effets ont été observés dans de l' ^3He solide [Deville 79] ou liquide [Einzel 84], [Owers-Bradley 00], ainsi que dans des échantillons liquides contenant une forte concentration de protons, tel que l'eau [Bowtell 90]. Des calculs [Deville 79], [Einzel 84] ont montré que dans la limite d'un fort gradient, de nombreux échos étaient induits aux temps $3\tau, 4\tau\dots$ par la présence du champ dipolaire. Pour le cas particulier d'une paire d'impulsions $90^\circ - 180^\circ$, ces calculs prévoient que les échos multiples doivent être supprimés. Cependant, au cours de nos expériences, nous avons observé des échos multiples importants après une telle séquence. Pour les mesures du coefficient de diffusion de spin D dans les solutions ^3He - ^4He , nous utilisons une séquence basée sur ce même principe de refocalisation de l'aimantation transverse (cf chapitre IV). La présence de ces échos peut alors perturber la mesure de D dans les solutions fortement polarisées. Il était donc important de connaître la dynamique de l'aimantation transverse après une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$ dans les échantillons fortement aimantés.

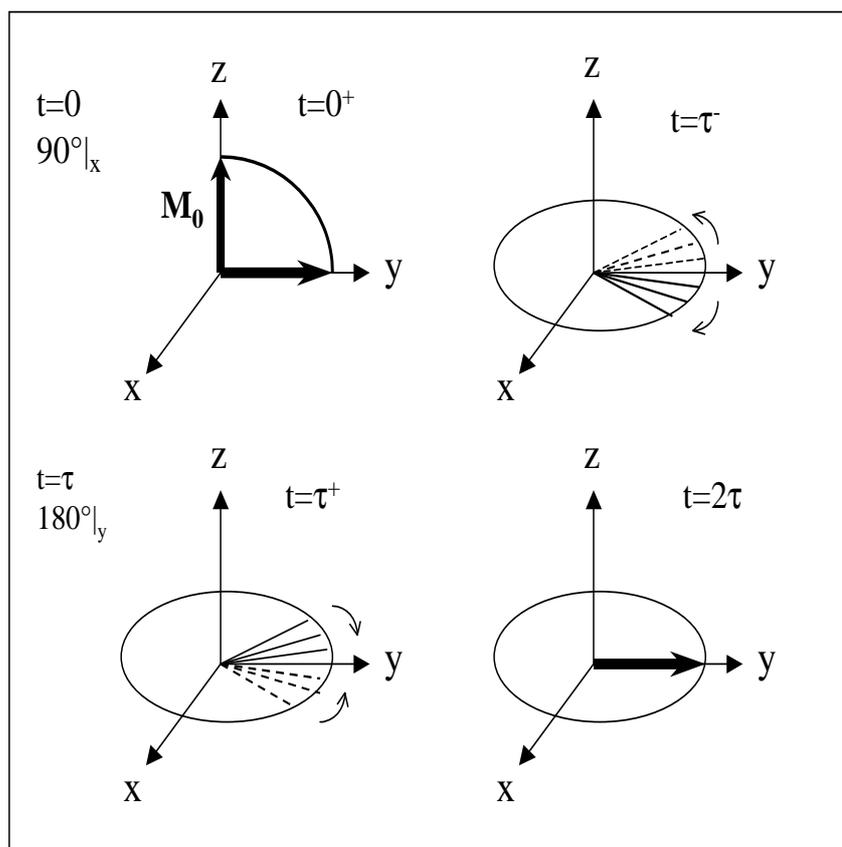


FIG. III.16 – Echo de spin : séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$

III.5.1 Principe des échos de spin en RMN standard

La perte d'aimantation transverse a deux origines : une locale, liée à la relaxation intrinsèque et à la diffusion, et une autre due à la perte de cohérence de phase entre les aimantations locales de l'échantillon lorsque le champ est inhomogène. Pour s'affranchir du problème d'inhomogénéités statiques de champs magnétiques qui cachent généralement l'effet local, Hahn a proposé en 1950 une technique dite des "échos de spins". Cette technique est illustrée sur la figure III.16. Rappelons en brièvement le principe : on considère une aimantation initiale \mathbf{M}_0 le long de z . A l'instant $t=0$, une impulsion 90° selon l'axe x bascule l'aimantation dans le plan horizontal. L'aimantation, initialement parallèle à y , précesse en tout point à la fréquence de Larmor correspondant au champ magnétique local subi. Sous l'effet des inhomogénéités de champ magnétique les spins se déphasent les uns par rapport aux autres, et l'aimantation décroît plus rapidement en moyenne que localement. A un instant τ compris entre T_2^* et T_2 , une nouvelle impulsion d'angle 180° selon l'axe y revient à renverser la distribution des spins selon cet axe : les

spins qui évoluaient à une vitesse angulaire inférieure à ϖ_0 se trouvent maintenant en avance de phase par rapport à ceux dont la vitesse angulaire était supérieure à ϖ_0 . Pour des inhomogénéités de champ magnétique statique cette séquence revient à “refocaliser” l’aimantation au bout d’un temps $t=2\tau$. L’aimantation moyenne redevient maximum à ce temps 2τ mais est atténuée à cause de la relaxation de l’aimantation locale d’un facteur $e^{-2\tau/T_2^{echo}}$ par rapport à sa valeur à $t=0$.

Dans le cas d’inhomogénéités créées par un gradient de champ magnétique uniforme G_z , $1/T_2^{echo}$ est relié au coefficient de diffusion de spin D selon la relation de Carr-Purcell [Abragam] :

$$\frac{1}{T_2^{echo}} = \frac{1}{T_2} + \gamma^2 G_z^2 D \tau^2 / 3 \quad (\text{III.23})$$

avec T_2 le temps de relaxation transverse intrinsèque, γ le rapport gyromagnétique pour ^3He et τ l’intervalle de temps séparant l’impulsion 90° de l’impulsion 180° .

Rappelons que cette équation n’est valable que dans le cas de gradients statiques où tout effet lié au champ dipolaire est nul.

Remarque : toute séquence de paire d’impulsions RF induit un écho de spin dont l’amplitude va alors dépendre des deux angles de basculement, de la diffusion et de la relaxation transverse.

III.5.2 Résultats expérimentaux

Nous avons travaillé avec le système expérimental décrit dans ce chapitre, c’est-à-dire un échantillon sphérique ($\sim 0.4 \text{ cm}^3$) d’ ^3He - ^4He liquide polarisé à 1.2 K. Les fractions molaires d’ ^3He et les polarisations du liquide sont telles que F_{dip} varie de quelques Hz à une dizaine de Hz. Nous avons réalisé des enregistrements pour des séquences $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$ avec des gradients de champ longitudinaux G_z compris entre 0 et 17.5 G/m ($0 < \Delta F_G < 500 \text{ Hz}$) et des temps τ compris entre 23.6 et 110.8 ms. La figure III.17 donnent deux exemples d’enregistrement pour différentes conditions expérimentales. Le premier enregistrement montre un premier écho important suivi clairement par deux échos supplémentaires aux temps 3τ et 4τ . Le second enregistrement illustre le fait que l’amplitude du premier écho est atténuée par rapport à ce que l’on attend si la perte de l’amplitude est seulement due à la diffusion de spin. Nous avons vérifié expérimentalement que la présence des échos multiples ne dépendait pas du “radiation-damping” (figure III.18). Dans la suite, nous allons discuter indépendamment les amplitudes du premier écho et des suivants. Il s’agit dans ce chapitre de faire une étude préliminaire dans le but d’obtenir le comportement général de l’aimantation transverse après une séquence $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$ en fonction de différents paramètres.

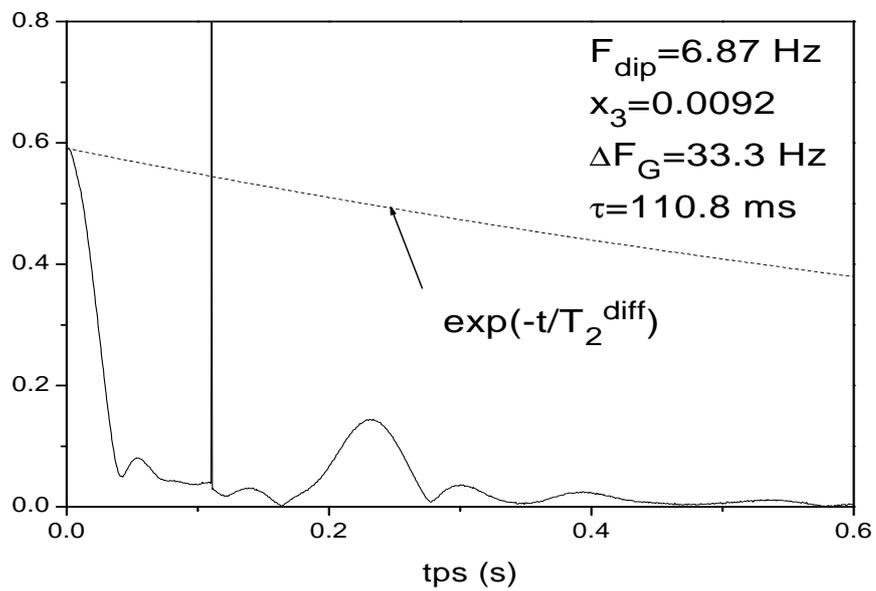
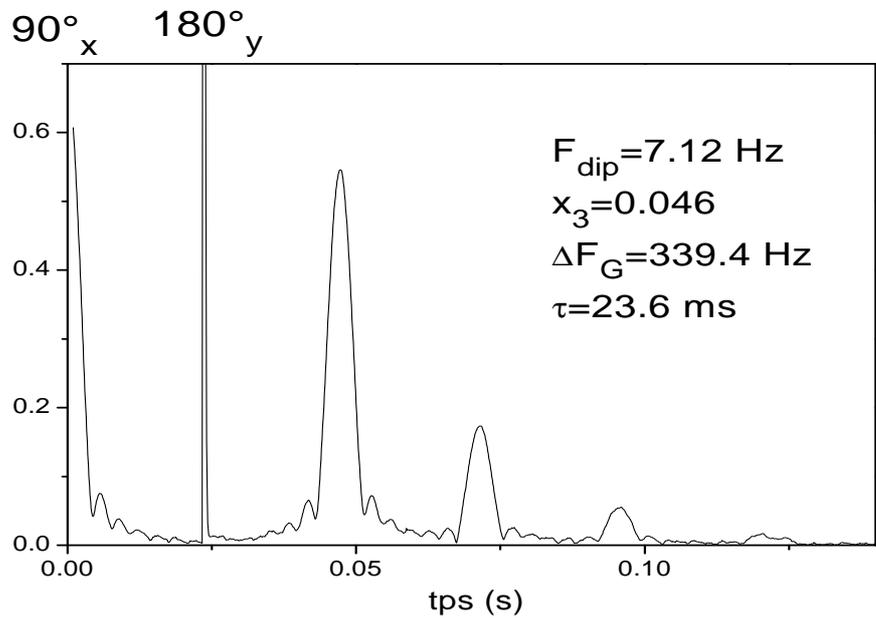


FIG. III.17 – Deux exemples d'enregistrements au cours d'une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$. Pour le graphe du bas, nous avons tracé l'atténuation de l'aimantation due à la diffusion, avec $1/T_2^{\text{diff}} = \gamma^2 G_z^2 D \tau^2 / 3$.

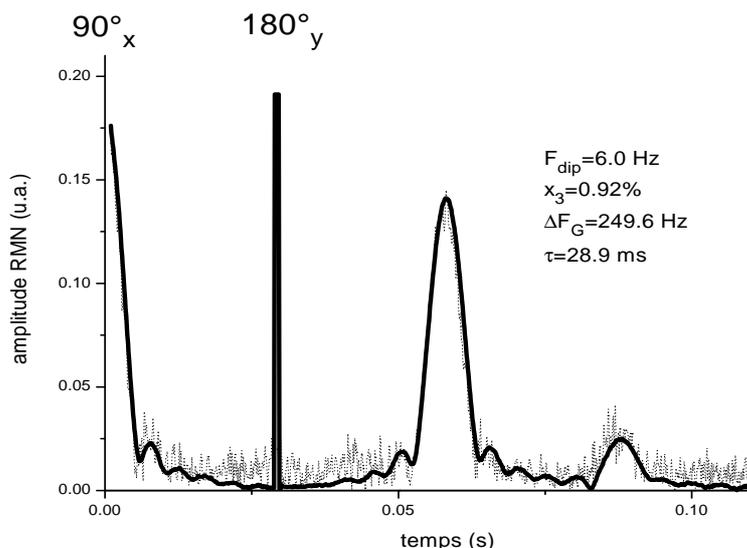


FIG. III.18 – Deux enregistrements au cours d’une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$ pour deux valeurs différentes du facteur de qualité Q du circuit de détection. Le couplage entre l’aimantation et le circuit de détection est 30 fois plus grand pour l’enregistrement défini par la ligne pleine que celui correspondant à la ligne en pointillée.

Etude du premier écho

Sur la figure III.19, sont montrés deux enregistrements dans les mêmes conditions de gradient et de τ , mais pour deux valeurs de F_{dip} . L’amplitude du premier écho est clairement plus atténuée pour le plus grand F_{dip} . Les résultats complets de la dépendance en F_{dip} sont représentés sur la figure III.20. L’amplitude du premier écho A_1 par rapport à l’amplitude A_0 du signal RMN juste après l’impulsion 90° est portée en fonction de F_{dip} . Le rapport A_1/A_0 décroît fortement en F_{dip} . Il est alors raisonnable d’attribuer cette manifestation inhabituelle à la présence du champ dipolaire dans les solutions fortement aimantées. L’effet du champ dipolaire n’est alors pas réversible dans le temps. Nous avons observé dans la section III.4.4 que pour des gradients de champ beaucoup plus importants que F_{dip} (ce qui est le cas pour les données présentées précédemment), l’évolution de l’aimantation transverse moyenne est entièrement gouvernée par le gradient qui impose alors une décroissance de l’aimantation transverse plus rapide que le temps nécessaire au développement des instabilités. Nous observons cependant dans cette situation, que l’amplitude du premier écho dépend fortement de F_{dip} . Une séquence 90° - 180° permet en effet de s’affranchir, pour l’écho créé, des effets liés au gradient de champ et les manifestations du champ dipolaire peuvent alors être observées. Le gradient

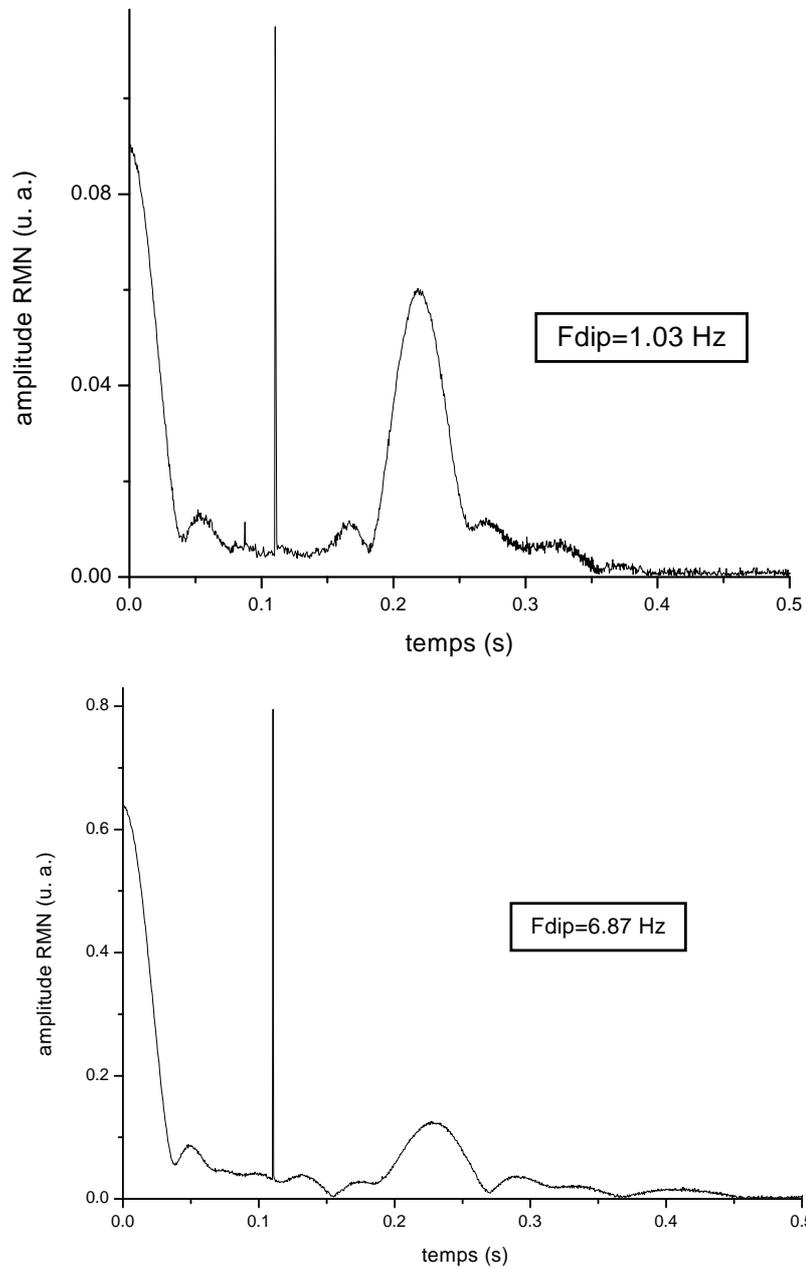


FIG. III.19 – Enregistrement au cours d’une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$ avec $\Delta F_G = 33.3 \text{ Hz}$ et $\tau = 110.8 \text{ ms}$ pour une solution avec une fraction molaire d’ ^3He x_3 égale à 0.0092 et pour deux valeurs de F_{dip} .

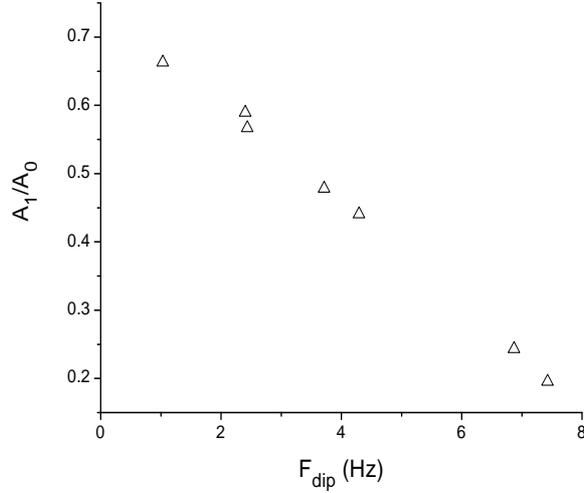


FIG. III.20 – Variation du rapport A_1/A_0 (défini dans le texte) en fonction de F_{dip} . Les amplitudes correspondent à des enregistrements réalisés avec $\Delta F_G = 33.3 Hz$, $\tau = 110.8 ms$ et pour des solutions avec une fraction x_3 égale à 0.0092. Grâce au bon signal sur bruit de nos signaux, l'incertitude sur A_1/A_0 est inférieure à 1%.

intervient alors seulement dans le terme de diffusion.

A priori, l'amplitude des échos est atténuée par :

- la diffusion de spin. Les paramètres mis en jeu sont le coefficient de diffusion D , le gradient de champ magnétique appliqué et le temps inter-écho 2τ .
- les interactions dipolaires. Deux grandeurs sont à l'évidence pertinentes : F_{dip} , qui mesure l'intensité du champ dipolaire, et le temps τ sur lequel évolue l'aimantation transverse renversée (où peuvent se développer les couplages au sein de l'échantillon et les instabilités associées). Théoriquement (cf III.3.1), le taux de croissance des instabilités peut aussi dépendre du coefficient de diffusion.

Nous nous intéressons par la suite, à l'effet de la valeur du coefficient de diffusion ou du temps τ sur la refocalisation de l'aimantation transverse.

Effet de la diffusion

Nous avons rassemblé sur la figure III.21 les données obtenues à ΔF_G et τ constants pour différentes valeurs du coefficient de diffusion (en faisant varier x_3 à température fixée, $T = 1.2 K$).

La variation du rapport A_1/A_0 en fonction de F_{dip} semble dépendre légèrement du coefficient de diffusion dans nos conditions expérimentales, mais il est difficile de conclure étant donné les barres d'erreur et le faible bras de levier défini par la variation de A_1/A_0 . Des simulations ont été réalisées récemment par F. Marion

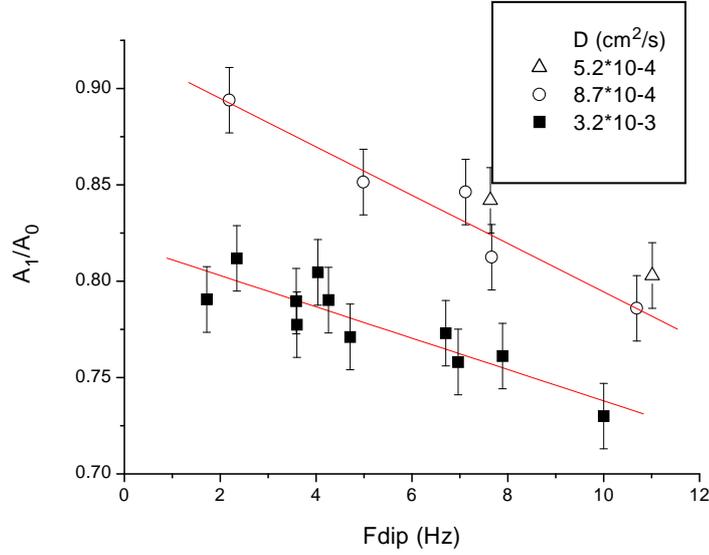


FIG. III.21 – Rapport des amplitudes A_1/A_0 (défini dans le texte) en fonction de F_{dip} pour différentes valeurs de D . Les enregistrements correspondent à $\Delta F_G = 340$ Hz et $\tau = 23.55$ ms. Un ajustement linéaire (ligne) à D constant donne une pente de -0.0081 ± 0.0014 pour $D = 3.2 \times 10^{-3}$ cm²/s et -0.0125 ± 0.0019 pour $D = 5.2 \times 10^{-4}$ cm²/s. Les barres d'erreur en ordonnée sont plus importantes que pour la figure III.20. Elles proviennent de la détermination de A_0 plus imprécise pour des forts gradients. La décroissance du signal RMN est très rapide juste après l'impulsion 90° et à cause de la récupération de l'électronique après l'impulsion, il est plus difficile d'extrapoler l'amplitude à l'instant $t=0$. Cet effet est visible sur la courbe en trait plein de la figure III.18, où les premiers points correspondant à la récupération de l'électronique ont été enlevés.

pour décrire l'évolution de l'aimantation transverse en présence de champ dipolaire après une séquence 90° - 180° . Les simulations reposent sur le même principe présenté dans la section III.3. Les premiers résultats sont montrés sur la figure III.22. Pour $D=0$ cm²/s, A_1/A_0 diminue quand F_{dip} augmente et de façon plus importante pour $F_{dip} > 10$ Hz. Pour $D=5 \times 10^{-4}$ cm², A_1/A_0 dépend légèrement de F_{dip} . Il apparaît clairement que la diffusion tend à atténuer l'effet du champ dipolaire et à stabiliser le système, ce qui était prévu par le modèle théorique pour les instabilités après une simple impulsion 90° . Pour la gamme de F_{dip} correspondant à nos données expérimentales (0-10 Hz), on observe, pour les deux valeurs de D , une faible dépendance en D de la variation de A_1/A_0 en fonction de F_{dip} ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

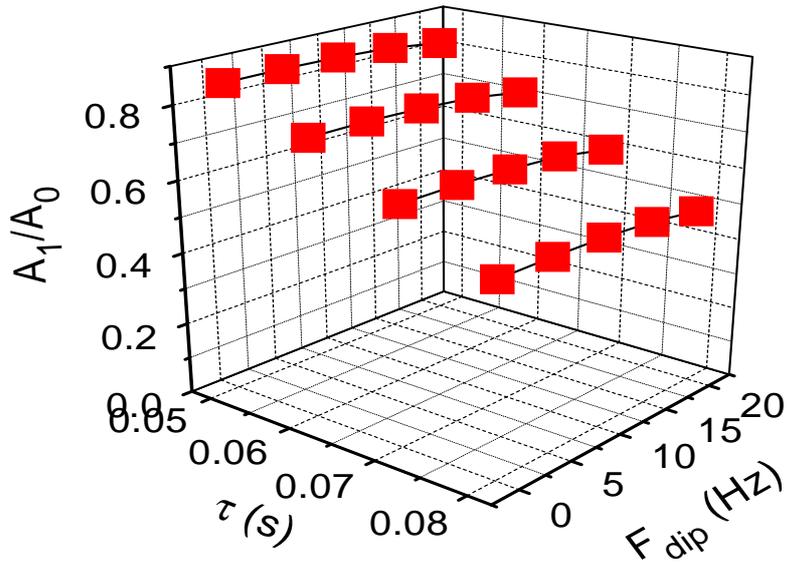
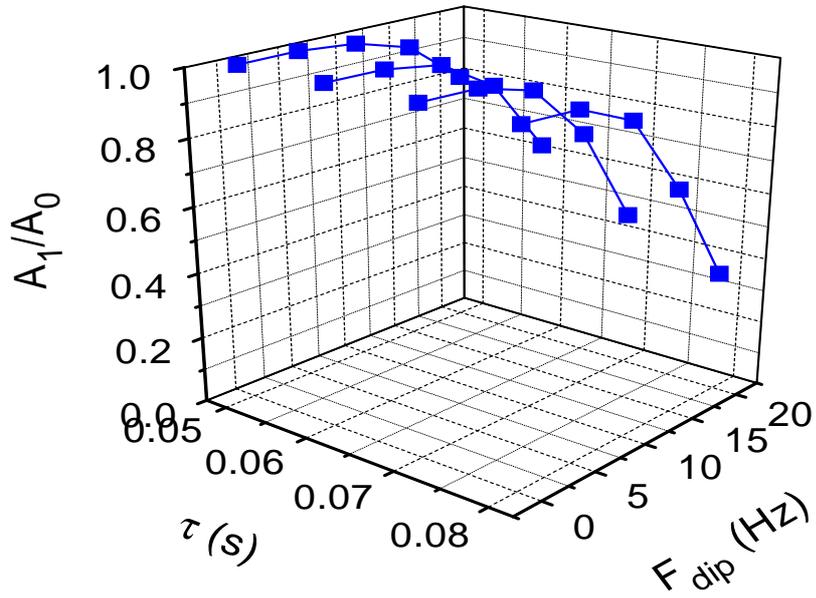


FIG. III.22 – Rapport des amplitudes A_1/A_0 en fonction de F_{dip} et τ à partir de la simulation de l'aimantation transverse après une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$. Les simulations ont été réalisées pour $\Delta F_G = 300\text{Hz}$ et pour $D=0\text{ cm}^2/\text{s}$ (haut) et $D=5 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s}$ (bas).

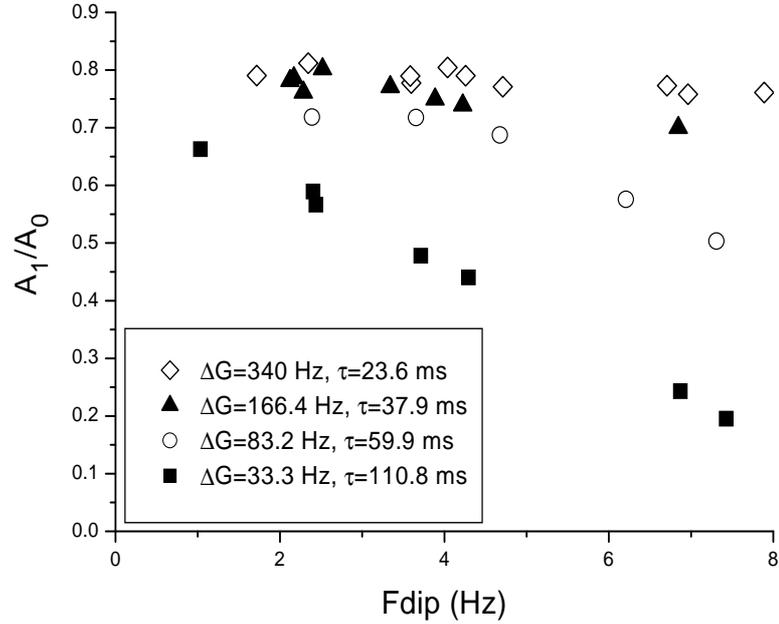


FIG. III.23 – Rapport des amplitudes A_1/A_0 en fonction de F_{dip} pour différentes combinaisons de τ et ΔF_G , mais à D constant. Les barres d'erreur en ordonnée sont de l'ordre du symbole pour les plus grands ΔF_G et nettement inférieures pour les plus faibles.

Dépendance en τ

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de τ sur le développement des instabilités. Nous avons reporté sur la figure III.23 la variation de A_1/A_0 en fonction de F_{dip} , à D constant mais pour différentes combinaisons de τ et ΔF_G . Les combinaisons de τ et ΔF_G sont choisies de façon à ce que l'atténuation de l'écho due à la diffusion soit identique pour chaque combinaison, cela correspond à prendre τ et ΔF_G tels que le produit $\tau^3 \Delta F_G^2$ soit constant. Nous observons que lorsque le temps τ augmente, l'amplitude du premier écho par rapport à l'amplitude initiale diminue.

Etude des autres échos

Nous avons fait une étude similaire pour le second écho : nous avons étudié l'effet de la diffusion et du temps τ sur la variation du rapport A_2/A_0 en fonction de F_{dip} (A_2 définit l'amplitude du deuxième écho) (cf fig. III.24 et III.25).

Le rapport A_2/A_0 augmente quand le coefficient de diffusion diminue et quand τ augmente. Comme pour le premier écho, les effets du champ dipolaire sont atténués par la diffusion et sont moins importants pour de petites durées.

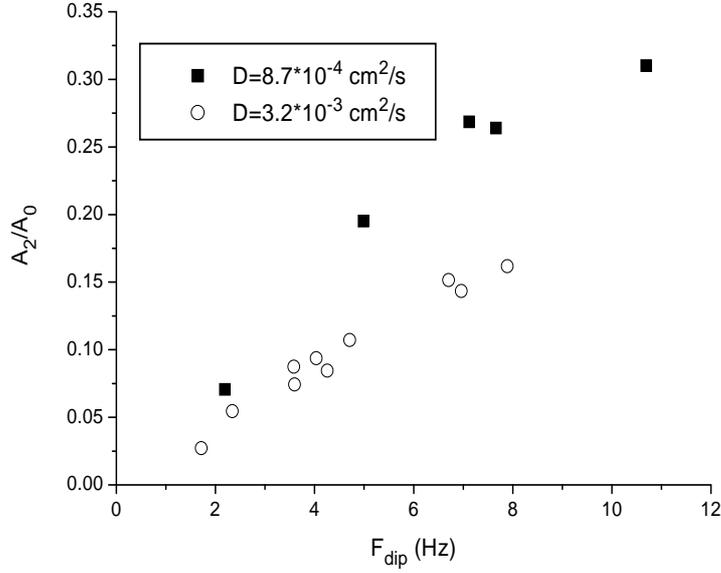


FIG. III.24 – Rapport des amplitudes A_2/A_0 en fonction de F_{dip} pour deux valeurs de D . La séquence RMN a été réalisée avec $\Delta F_G = 340Hz$ et $\tau = 23.55$ ms.

III.5.3 Discussion

Nous avons observé que dans des solutions fortement polarisées, une séquence $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$ ne permettait pas dans certaines conditions de refocaliser entièrement l'aimantation transverse au temps 2τ . Il est alors intéressant de savoir "ce qu'est devenue l'aimantation transverse non refocalisée". On peut se demander si la diminution de l'amplitude de l'écho est due plutôt au brouillage de phase des aimantations transverses non réversible ou alors à une diminution de l'amplitude des aimantations transverses locales. Des simulations ont été réalisées par F. Marion pour mettre en lumière les processus mis en jeu. Elles permettent de calculer l'aimantation transverse moyenne mais aussi de suivre l'évolution de l'aimantation locale en chaque point du réseau. Il est apparu, après la première impulsion, une décohérence de phase entre les aimantations transverses associée aux instabilités qui augmente au cours du temps. En même temps, l'apparition d'une composante longitudinale locale (mais en moyenne nulle) a été observée, correspondant à une diminution de l'amplitude de l'aimantation transverse locale. Les simulations ont également montré que l'impulsion 180° ne modifiait en rien le développement de ces instabilités. Cette observation est en accord avec nos résultats qui montrent que plus τ est grand (à atténuation par diffusion donnée), plus le premier écho est atténué. Cependant, alors que les résultats des simulations semblent compatibles, en tout cas de manière qualitative, avec nos résultats pour ce qui concerne

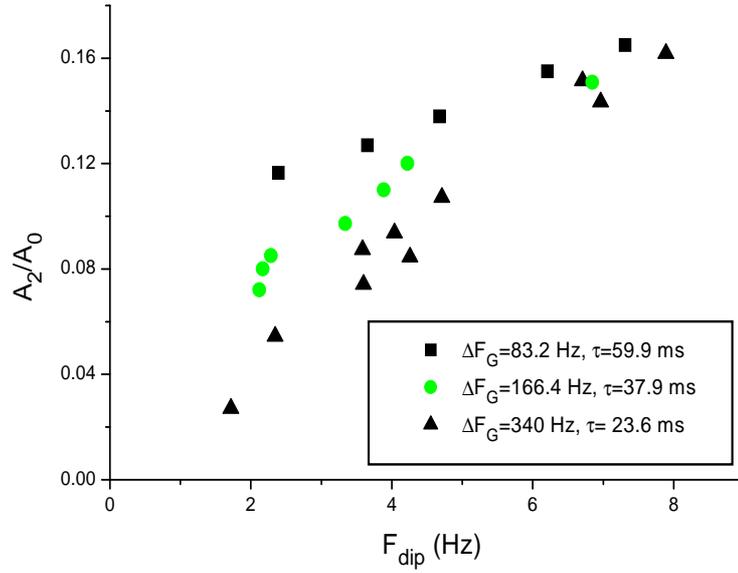


FIG. III.25 – Rapport des amplitudes A_2/A_0 en fonction de F_{dip} pour différentes combinaisons de ΔF_G et τ mais à T_2^{diff} constant.

le premier écho, les simulations n'ont pour l'instant jamais généré d'échos multiples après une seconde impulsion de 180° (malgré l'utilisation d'un large éventail de paramètres), ce qui était également prévu par la théorie des échos de spin multiples développée par Deville et al. [Deville 79] et ensuite par Einzel et al. [Einzel 84]. On pourrait soupçonner pour expliquer la présence d'échos multiples dans nos expériences une mauvaise calibration de l'angle 180° . Mais alors, même si l'erreur commise sur l'angle 180° est de quelques degrés, il est attendu des échos multiples de très faibles amplitudes [Einzel 84], alors que nous avons observé des amplitudes pour le second écho pouvant correspondre au tiers de l'amplitude initiale.

A défaut de comprendre l'origine de ces échos multiples dans nos conditions expérimentales, on peut utiliser les observations faites pour déterminer les circonstances qui sont susceptibles de perturber la détermination de la mesure du coefficient de diffusion (chapitre IV). L'effet du champ dipolaire devient plus important quand D diminue (forte concentration, forte température). Ces effets sont d'autant plus intense que le temps inter-écho 2τ s'allonge ou que l'aimantation est forte. On aura donc intérêt à opérer avec la polarisation nucléaire la plus faible possible en tenant compte du bruit RMN mesuré et de la précision souhaitée, avec un gradient intense et un temps inter-écho court.

Chapitre IV

Mesures du coefficient de diffusion de spin par une technique d'échos de spin

IV.1 Introduction

Les propriétés de transport des solutions diluées d' ^3He dans l' ^4He superfluide sont habituellement interprétées en considérant le système comme une solution de quasiparticules d' ^3He et d'excitations ^4He (phonons et rotons) dans une "mer" superfluide [Landau 48], [Pomeranchuk 49]. Des expressions théoriques ont été obtenues pour les propriétés de ces solutions dans le régime semi-classique où les quasiparticules sont diluées, non-dégénérées et en faible interaction [Khalatnikov 57]. En particulier, la distinction entre le coefficient de diffusion classique pour le transport de ^3He dans l' ^4He et le coefficient de diffusion de spin pour le transport de l'aimantation a été soulignée et élaborée par Fukuda et Kubo [Fukuda 63]. Dans le régime semi-classique, le coefficient de diffusion classique est seulement déterminé par les collisions ^3He -excitations ^4He alors que pour le coefficient de diffusion de spin intervient également le terme collisionnel ^3He - ^3He (dans ce terme, l'aspect quantique des atomes d' ^3He -principe de Pauli- est pris en compte lors des collisions). Les deux coefficients sont égaux si les collisions ^3He - ^3He sont inefficaces. Quand la concentration en ^3He augmente, les collisions ^3He - ^3He deviennent plus fréquentes, ce qui diminue le coefficient de diffusion. D'un autre côté, la densité des excitations thermiques dans les solutions ^3He - ^4He est une fonction rapidement décroissante de la température. Quand la température diminue, les collisions ^3He -excitations ^4He deviennent moins significatives et le coefficient de diffusion augmente. Pour le régime semi-classique, le coefficient de diffusion de spin des solutions

diluées ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ à pression de vapeur saturante a été étudié expérimentalement par différents auteurs [Opfer 68], [Biegelsen 71], [Husa 67]. Mais la précision des différentes mesures est faible, ainsi que le nombre de celles-ci. Des mesures expérimentales ont aussi été réalisées pour des solutions avec des fractions molaires d' ${}^3\text{He}$ plus grandes [Horvitz 70], [Chang 73], [Harrison 72], [Fenner 76], pour lesquelles le modèle de Landau n'est plus valable. Aucune étude systématique n'a été réalisée (les mesures ne concernent que quelques valeurs de la fraction molaire d' ${}^3\text{He}$ - 2 à 5 selon les auteurs) et des désaccords existent entre les données publiées (entre [Chang 73] et [Harrison 72]). Cela empêche des développements quantitatifs, d'autant plus qu'il n'y a pas encore de bases théoriques prédisant le comportement général du coefficient de diffusion de spin dans les solutions ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ concentrées. Les différentes mesures du coefficient de diffusion de spin à pression de vapeur saturante pour les faibles et fortes concentrations d' ${}^3\text{He}$ ont été répertoriées dans le tableau IV.1 et sur la figure IV.2. Enfin, des mesures précises et fiables peuvent être utiles pour l'analyse d'expériences portant sur les temps de relaxation longitudinale : en effet, nous avons vu dans le chapitre II, comment dans le cadre de la théorie BPP, le temps de relaxation longitudinale peut dans certaines conditions être directement relié au coefficient de diffusion de spin.

Toutes les mesures antérieures de coefficient de diffusion ont été faites à l'équilibre de Boltzmann, donc avec des échantillons faiblement polarisés (les polarisations nucléaires étaient de l'ordre de 0.1%). Le système expérimental développé au cours de ma thèse pour étudier la relaxation longitudinale (T_1) semble singulièrement adapté à entreprendre des mesures systématiques et précises du coefficient de diffusion dans les solutions ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ entre 1.1 et 4 K. On peut en effet espérer que la précision expérimentale sera largement améliorée grâce à l'utilisation du pompage optique, qui permet d'obtenir des taux de polarisation jusqu'à 0.10 dans les échantillons liquides, et à la technique d'accumulation en phase liquide où des volumes polarisés de l'ordre du cm^3 sont préparés rapidement à des concentrations arbitraires.

Nous avons réalisé, au cours de cette thèse, différentes mesures du coefficient de diffusion de spin dans les échantillons liquides ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ en utilisant une technique RMN d'échos de spin, comme la plupart des autres auteurs (cf tableau IV.1). Cette technique mesure l'atténuation de l'aimantation transverse induite par la diffusion de spin dans un champ magnétique inhomogène. Nous avons obtenu des valeurs en accord avec les autres données publiées. Néanmoins, il existe des limites à l'emploi de cette technique, en particulier pour les solutions fortement aimantées où les effets du champ dipolaire perturbent l'évolution temporelle de l'aimantation transverse (cf section III.5).

Nous allons dans un premier temps présenter la technique RMN utilisée, l'analyse que nous avons mise en oeuvre pour extraire la valeur du coefficient de diffusion de spin à partir des enregistrements effectués et les résultats de mesures obtenus. Dans un deuxième temps, nous présenterons les limites de la technique dues au caractère "forte polarisation" de nos échantillons.

auteurs	Méthode de mesure	Température (K)	Fraction molaire d' ³ He (×100)
Garwin 1959	Echo de spin	0.5 - 2	1 et 2
Ptukha 1961	à partir de mesures du coefficient de conductivité thermique effective	1.2 - 2.15	0.0139, 0.132 et 1.36
Horvitz 1965	À partir de mesure de T ₁ quand relaxation déterminée par la diffusion vers la paroi	0.9 - 2	5, 14 et 35
Anderson 1966	Echo de spin / 100 kHz	0.003 - 1	1.3 et 5
Husa 1967	Echo de spin / 10 MHz	0.4 – 1.2	1.99 et 12
Opfer 1968	Echo de spin / 20 MHz	0.4 – 1.6	0.03, 0.102, 0.31, 0.92, 3.0
Biegelsen 1970	Echo de spin / 20 MHz	0.3 – 1.15	0.09 et 0.85
Harrison 1971	Echo de spin	0.3 – 3.0	13.7, 21.4, 31.2 et 46.4
Chang 1972	Echo de spin / 30 MHz	0.9 – 2.5	5, 9, 14 et 24 ±1%
Fukuda 1974	Echo de spin / 10 MHz	1.6 – 2.2	2.5
Fenner 1976	Echo de spin / 20 MHz	0.5 - 2	40, 62, 67 et 79.9

FIG. IV.1 – Revue des différents auteurs ayant publié des résultats de mesure du coefficient de diffusion de spin à pression de vapeur saturante dans les solutions ³He-⁴He non dégénérées.

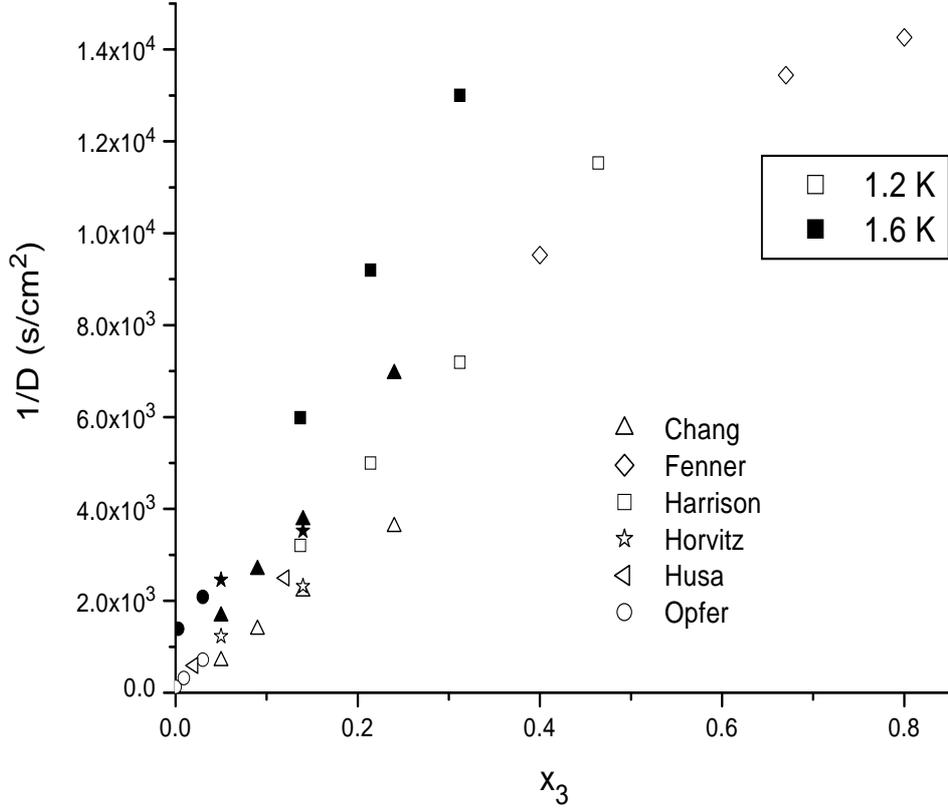


FIG. IV.2 – Inverse du coefficient de diffusion de spin en fonction de la fraction molaire d' ^3He mesurée par différents auteurs dans les solutions ^3He - ^4He à $T = 1.2$ K et $T = 1.6$ K.

IV.2 Technique expérimentale

IV.2.1 Principe

Dans un échantillon avec une aimantation transverse initiale non uniforme (induite par exemple par un gradient de champ magnétique appliqué), il se crée des courants d'aimantation tendant à diminuer les inhomogénéités d'aimantation. Ces courants vont contribuer à une atténuation irréversible de l'aimantation transverse. Cette atténuation est généralement mesurée avec une technique classique [Callaghan] qui fait intervenir une séquence d'impulsions radio-fréquence dérivée de la séquence " $90^\circ - \tau - 180^\circ$ " définie au paragraphe III.5.1 : en appliquant une succession d'impulsions 180° aux temps $\tau, 3\tau, 5\tau, 7\tau, \dots$, on va s'affranchir de la perte de cohérence de phase des aimantations locales en rephasant de manière périodique l'aimantation transverse et générer un train d'échos centrés à $2\tau, 4\tau, \dots$ et atténués seulement par la diffusion de l'aimantation et la relaxation intrinsèque.

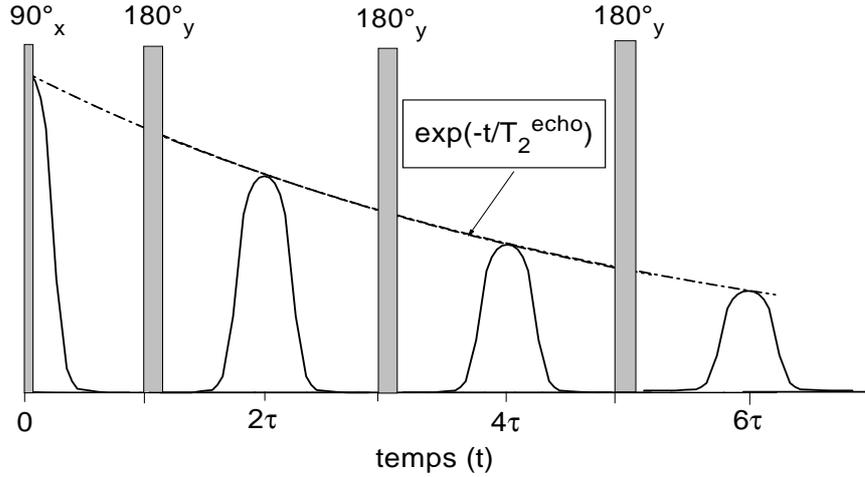


FIG. IV.3 – Séquence CPMG produisant un train d'échos de spin à $t=2n\tau$: les barres grises correspondent aux impulsions radio-fréquence et la ligne noire au signal RMN. Les échos sont modulés par une enveloppe de relaxation (en pointillé).

Le choix de la phase avec laquelle les impulsions sont appliquées est important si l'on veut éviter l'accumulation d'effets liés aux imperfections des angles de basculement. La séquence CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) qui utilise des impulsions 180°_y après une première impulsion 90°_x fournit la compensation appropriée (la phase de la RF pour les impulsions 180° est en quadrature par rapport à la phase de la RF lors de l'impulsion 90°). Dans le cas de l'application d'un gradient de champ uniforme G_z , une telle séquence induit une décroissance exponentielle des amplitudes au centre des échos, caractérisée par un temps T_2^{echo} . La séquence est illustrée sur la figure IV.3. Le coefficient de diffusion de spin D est alors relié à T_2^{echo} selon la formule :

$$\frac{1}{T_2^{echo}} = \frac{1}{T_2} + \gamma^2 G_z^2 D \tau^2 / 3 \quad (IV.1)$$

avec T_2 le temps de relaxation transverse intrinsèque, γ le rapport gyromagnétique pour ^3He et τ l'intervalle de temps séparant l'impulsion 90° de l'impulsion 180° .

Ainsi, l'atténuation de l'amplitude au centre du $n^{ième}$ écho, A_n , induite par la diffusion est donnée par la relation :

$$\frac{A_n}{A_0} |_{diff} = \exp\left(-\frac{2n\gamma^2 G_z^2 D \tau^3}{3}\right) \quad (IV.2)$$

où A_0 est l'amplitude de l'aimantation transverse juste après l'impulsion 90° .

Remarque : Le gradient de champ est appliqué pendant toute la durée de la séquence CPMG, en particulier pendant la durée de l'impulsion radio-fréquence.

Or, si le gradient appliqué est grand par rapport au champ RF B_1 , l'impulsion 180° induit une large distribution des fréquences de résonance et donc une grande variation de l'angle de basculement entre les différents endroits de l'échantillon. Une solution est d'appliquer une séquence avec des gradients pulsés (interrompus pendant l'impulsion RF) qui donne pour la relation de T_2^{echo} une formule modifiée ([Callaghan] p162). Nous n'avons pas pu utiliser une telle séquence à cause de la présence de courants de Foucault, induits dans les parties métalliques du cryostat. Nous avons donc choisi d'augmenter l'amplitude des impulsions radio fréquence, et de réduire proportionnellement la durée de celles-ci, pour réduire les effets des angles imparfaits.

IV.2.2 Calibration du gradient de champ magnétique

Nous avons choisi d'appliquer lors de la séquence CPMG un gradient de champ longitudinal par rapport à la direction z , noté G_z , car l'obtention d'un gradient uniforme sur tout l'échantillon et intense est plus facilement réalisable par rapport à cette direction. Ce gradient est généré par une paire de bobines d'axe z connectées en opposition et parcourues par un courant I .

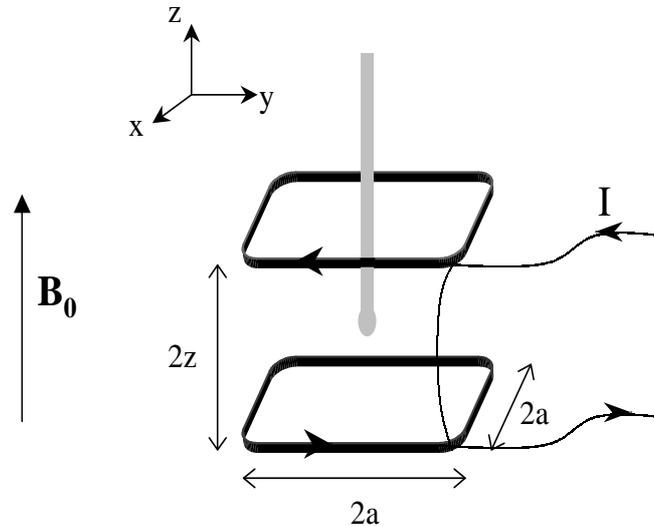


FIG. IV.4 – Vue de la cellule et des bobines de gradient de champ.

Géométrie des bobines.

Les bobines sont carrées de côté $\langle 2a \rangle = 506$ mm avec des coins arrondis en $1/4$ de cercle (rayon = 50 mm) et distantes de $\langle 2z \rangle = 425$ mm (figure IV.4). Les bobines sont de grande taille par rapport à la cellule expérimentale afin d'obtenir un gradient très uniforme sur l'ensemble de la cellule. Elles sont donc placées à

l'extérieur du cryostat. Chaque bobine a 105 tours de fil de cuivre de diamètre 1 mm. Avec ce diamètre, un courant de l'ordre de l'Ampère peut être maintenu sans échauffement notable. La section de chaque enroulement est environ $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Un objectif de nos mesures de coefficient de diffusion est d'obtenir des valeurs précises. Cela nécessite en premier lieu une bonne précision de la valeur absolue du gradient de champ magnétique utilisé, et donc une calibration précise de celle-ci en fonction du courant I appliqué dans les bobines.

Méthode de calibration.

A priori, à partir d'une géométrie connue d'une paire de bobines connectées en opposition, on sait calculer la valeur du gradient créé par celles-ci en fonction du courant I qui les parcourt. En considérant les valeurs moyennes de $2a$ et $2z$ et en prenant en compte la section des bobines ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), le calcul du gradient donne $G_z = 11.75 \text{ G.m}^{-1}.\text{A}^{-1}$. Néanmoins, la géométrie de nos bobines n'est pas parfaite, et il existe des variations spatiales de quelques mm pour la taille et l'écart entre les bobines ($2a$ varie entre 501 et 511 mm et $2z$ entre 420 et 430 mm). De plus, les fils ne sont pas parfaitement alignés. Une erreur de 5 mm sur $2z$ ou sur $2a$ correspond à une erreur relative sur le gradient de 1% pour chacune des longueurs. La calibration précédente est en fait déterminée à 2% près (nous avons vérifié que le fait de ne pas considérer les coins arrondis des bobines induisait une erreur inférieure à 0.1%). Nous pouvons cependant améliorer la précision de la calibration avec une confrontation des calculs avec des mesures expérimentales.

Dans un premier temps, nous avons choisi de déterminer expérimentalement la valeur du champ $B_{bob}(I)$ créé sur la cellule expérimentale par ces mêmes bobines, connectées en série afin d'améliorer la détermination de leur caractéristique géométrique. Les valeurs de B_{bob} , pour différentes valeurs de I , ont été obtenues en pointant le déplacement de la fréquence de Larmor Δf (avec $\Delta f = \gamma B_{bob}$) induit par l'application de ce champ (figure IV.5). Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons gazeux de faible pression (quelques mbars) afin d'obtenir des raies spectrales fines et donc précises (la fréquence de Larmor est pointée à moins de 0.2 Hertz près). Une calibration du champ est alors obtenue avec une précision inférieure à 0.1% : $B_{bob} = 2.307 \pm 0.0015 \text{ G.A}^{-1}$. Nous confrontons alors ce résultat avec des calculs de champ à deux paramètres effectifs, $2z_{eff}$ et $2a_{eff}$, traduisant les imprécisions et les déformations, et en tenant compte aussi de la section spatiale des bobines. La calibration du champ, obtenue avec une bonne précision, impose alors une forte contrainte sur la valeur de z_{eff} , mais pas sur a_{eff} (le champ varie de 0.1% pour une variation sur $2z$ de 0.5 mm ou pour une variation sur $2a$ de 10 mm). Nous obtenons alors $2z_{eff} = 422.5 \pm 0.5 \text{ mm}$. En prenant $2a_{eff} = \langle 2a \rangle \pm 5 \text{ mm}$, nous obtenons par le calcul $G_z = 11.67 \text{ G.m}^{-1}.\text{A}^{-1}$ à 1% près.

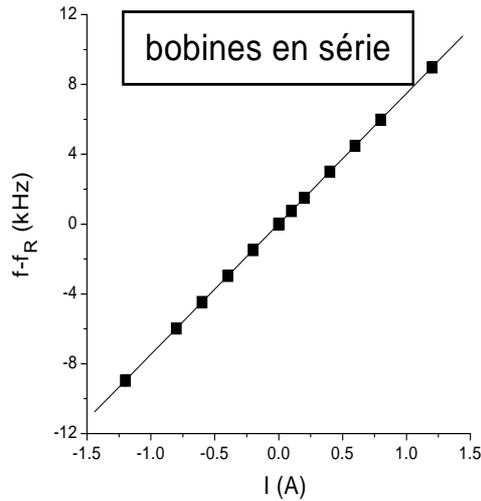
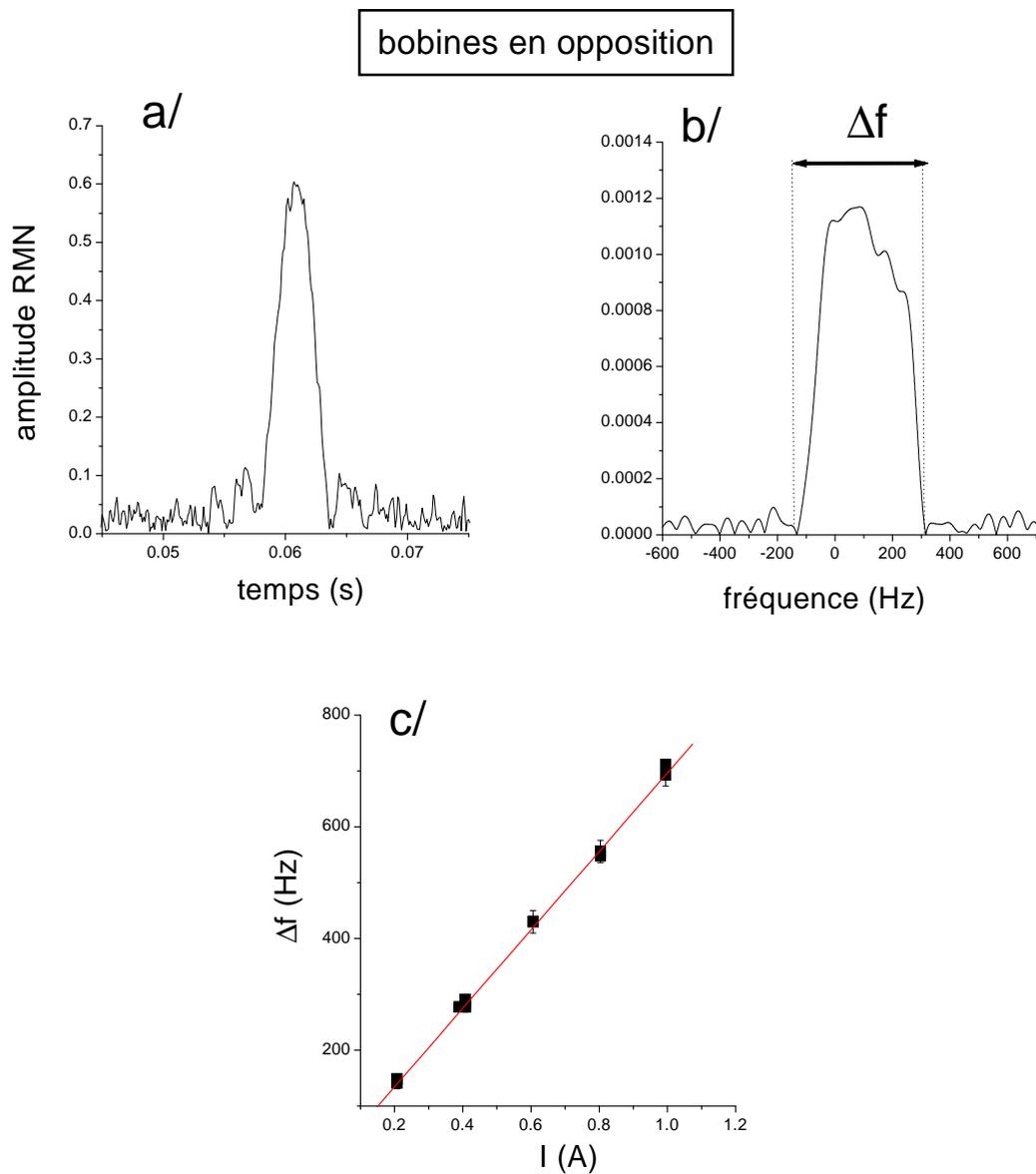


FIG. IV.5 – Déplacement de la fréquence de Larmor en fonction du courant dans les bobines en série. Le déplacement est donné par rapport à la fréquence de référence de la détection synchrone $f_R=72.10$ kHz. Les barres d’erreurs sont inférieures aux symboles. Pour le déplacement de fréquence, l’erreur est essentiellement due à des fluctuations de la fréquence de Larmor au cours du temps induites par les fluctuations du champ magnétique extérieur. Nous avons mesuré la fréquence de Larmor pour un courant nul tous les 2 ou 3 enregistrements. Elle fluctue de ± 10 Hertz sur l’ensemble des points. L’intensité du courant circulant dans les bobines a été mesurée au cours de l’enregistrement à mieux que 0.1% près. Un ajustement linéaire (ligne) donne une pente de $7.476 \text{ kHz}\cdot\text{A}^{-1}$, avec une erreur statistique de 0.005, ce qui équivaut à un champ magnétique auquel sont soumis les noyaux des atomes d’ ^3He égal à $2.307 \pm 0.0015 \text{ G}\cdot\text{A}^{-1}$.

Vérifications

Nous avons vérifié que la calibration ainsi déterminée était compatible avec des données expérimentales obtenues avec les bobines en opposition provenant de l’analyse de la distribution de la fréquence de Larmor due à l’application d’un gradient dans un échantillon gazeux. L’application d’un gradient de champ G_z sur un échantillon gazeux va induire un étalement des fréquences de précession Δf selon la direction z de la cellule. Cet élargissement est directement proportionnel au gradient appliqué selon $\Delta f = \gamma G_z h_{gaz}$ où h_{gaz} est la dimension de l’échantillon gazeux selon z . Le détail de la méthode d’analyse est donné sur la figure IV.6. Ces mesures ont juste servi de vérification à cause de la faible précision sur la dimension de l’échantillon.

FIG. IV.6 – a/ et b/ : Analyse de la distribution des fréquences de précession induite par l'application d'un courant $I = 0.606$ A dans les bobines en opposition : Avec une séquence $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$, on génère un écho à $t = 2\tau$ (a/). On réalise la transformée de Fourier de l'écho (b/) et on pointe la largeur totale de l'étalement des fréquences (Δf). On répète cette analyse pour différentes valeurs de I et on trace la variation de Δf en fonction de I (c/). Un ajustement linéaire (ligne) donne une pente de $702 \pm 8 \text{ Hz.A}^{-1}$. Compte-tenu de la hauteur intérieure de la cellule $h_{cell} = 1.80 \pm 0.05 \text{ cm}$, cette pente conduit à une détermination de la calibration du gradient : $G_z = 12.04 \pm 0.47 \text{ G.m}^{-1}.\text{A}^{-1}$, moins précise que la précédente mais compatible.



IV.3 Analyse des données

Dans ce paragraphe nous allons décrire les différentes étapes qui permettent de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de spin D à partir des enregistrements d'échos de spin.

1/ Détermination de T_2^{echo} pour un train d'échos

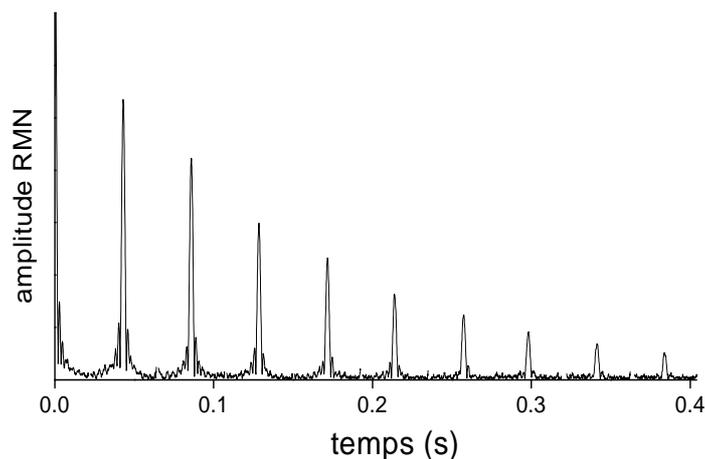


FIG. IV.7 – Train d'échos de spin enregistré pour $G_z = 16.3$ G/cm et $\tau = 21.5$ ms ($T = 1.14$ K et $x_3 = 0.0091$).

Un exemple de signal RMN obtenu lors d'une séquence CPMG est présenté sur la figure IV.7. Théoriquement, les différents échos d'un enregistrement sont symétriques par rapport à leur centre et similaires entre eux. T_2^{echo} est alors obtenu en pointant l'amplitude de chaque écho et en réalisant un ajustement exponentiel sur les différentes amplitudes obtenues. Cependant, en pratique, ce n'est pas aussi simple. Tout d'abord, la présence de bruit capté par les bobines de détection sur les voies en x et en y implique une composante en moyenne constante pour l'amplitude au carré de l'aimantation transverse. Dans ce cas, le choix de la méthode d'analyse des données influence le résultat de la détermination de T_2^{echo} [van der Weerd 00]. L'utilisation de l'amplitude des échos conduit à une surestimation du temps de décroissance. La soustraction de la composante constante n'est pas non plus une solution. Par contre, il a été montré que l'utilisation de l'amplitude au carré donne des résultats satisfaisants [Miller 93]. Nous avons choisi d'ajuster l'amplitude au carré des échos avec une fonction du type $y_0 + A_0 \exp(-2t/T_2^{echo})$. Le résultat de l'ajustement nous donne directement $T_2^{echo}/2$. La seconde difficulté est liée à la détermination de l'amplitude au carré. Les échos ne sont pas toujours symétriques

par rapport à leur centre et similaires entre eux, et la présence de bruit sur l'amplitude au carré augmente l'incertitude de la mesure. Nous avons choisi de déterminer l'amplitude des échos par l'intermédiaire des transformées de Fourier des échos. L'amplitude de l'écho est égale à l'aire de la transformée de Fourier de celui-ci. Un des avantages est de pouvoir filtrer initialement l'écho avec une bande passante, et d'ainsi éliminer une partie du bruit. L'analyse, à partir des aires au carré des TF, pour le train d'échos de la figure IV.7 est présenté sur la figure IV.8.

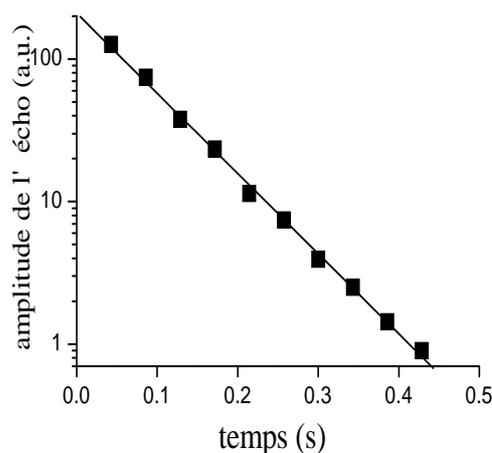


FIG. IV.8 – Variation temporelle des aires au carré des transformées de Fourier des échos. L'ajustement exponentiel (ligne) donne $T_2^{echo}=0.147s$.

2/ Utilisation de plusieurs mesures de T_2^{echo} pour déterminer T_2

Pour évaluer T_2 , nous réalisons différents enregistrements RMN pour des échantillons à même température et même x_3 , en faisant varier le produit $G_z^2\tau^2$. Pour chaque enregistrement est déterminée une valeur de T_2^{echo} . Nous en déduisons la variation de $1/T_2^{echo}$ en fonction de $G_z^2\tau^2$. Nous avons obtenu que $1/T_2^{echo}$ varie linéairement en $G_z^2\tau^2$, comme le prévoit la relation IV.1. Un ajustement linéaire des données de $1/T_2^{echo}$ permet alors de déterminer le taux de relaxation $1/T_2$ (cf figure IV.9).

3/ Calcul de D

La valeur de $1/T_2$ est soustraite à chaque valeur de $1/T_2^{echo}$ et une valeur de D est calculée pour chaque expérience à partir de l'équation IV.1. Une moyenne statistique de tous les résultats détermine finalement le coefficient de diffusion (figure IV.9). A l'erreur statistique obtenue s'ajoute l'erreur systématique de 1% provenant de la calibration du gradient de champ magnétique.

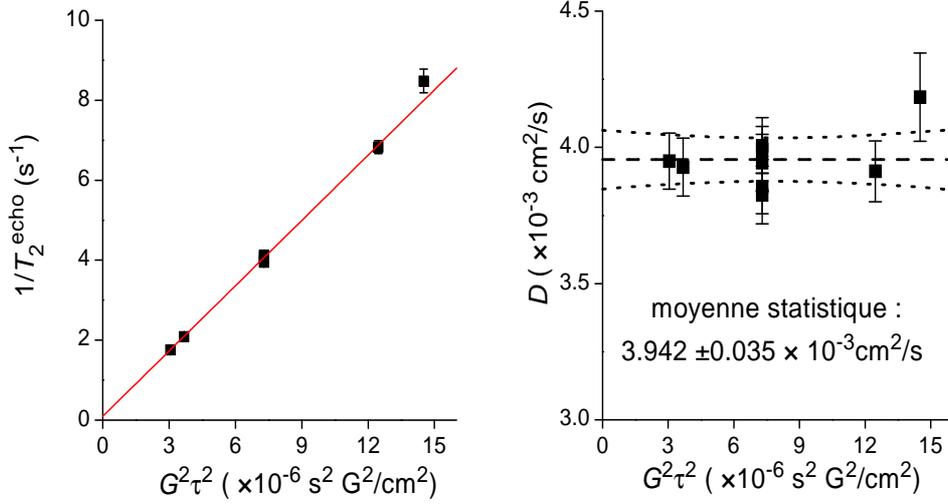


FIG. IV.9 – Résultats obtenus à $T = 1.14$ K et $x_3 = 0.0091$ pour différentes combinaisons de gradients et de temps τ . A gauche : taux de décroissance $1/T_2^{echo}$ en fonction à la fois de G et de τ . $1/T_2$ peut être déterminé à partir de l’extrapolation de l’ajustement linéaire (ligne) à $G\tau = 0$. A droite : valeurs du coefficient de diffusion obtenues avec la même série de données, en utilisant la relation IV.1.

IV.3.1 Résultats

Les mesures du coefficient de diffusion de spin D ont été réalisées pour des mélanges liquides 3He - 4He dans la cellule cylindrique 2 pleine environ aux $2/3$, ce qui correspond à un volume de liquide égal à $0.38 cm^3$ et une hauteur de liquide de 1.0 cm. Après chaque séquence CPMG, l’aimantation totale de l’échantillon est détruite, donc chaque mesure de D est réalisée sur un nouvel échantillon.

Mesures du coefficient de diffusion.

Pour les mélanges avec une fraction molaire d’ 3He de 0.0091 , 3 températures ont été étudiées (1.14 K, 1.4 K et 1.6 K). Pour chaque température, plusieurs trains d’échos ont été réalisés avec des valeurs de gradient et de τ différentes. Les conditions expérimentales et le résultat de l’analyse des différentes données sont présentés dans le tableau IV.1.

Remarque : les valeurs du T_2 obtenues sont de l’ordre de la dizaine de secondes. Ces temps ne peuvent pas être attribués à la relaxation intrinsèque, qui est alors négligeable, mais ils sont généralement associés à la diffusion des atomes dans les inhomogénéités résiduelles du champ magnétique.

Pour chaque enregistrement, la décroissance des échos enregistrés est bien exponentielle et pour chaque température, $1/T_2^{echo}$ a la dépendance en $G^2\tau^2$ atten-

Température (K)	1.14	1.40	1.60
gradient (G/m)	8.12 à 16.33	9.32 à 16.29	12.53 à 14.90
τ (ms)	15.35 à 30.50	24.44 à 30.5	27.47 à 42.62
F_{dip} (Hz)	2.15 à 7.66	0.45 à 1.47	0.82 à 2.02
$1/T_2$ (s^{-1})	0.093 ± 0.032	0.062 ± 0.108	0.168 ± 0.120
D ($\times 10^{-3}$ cm^2/s)	3.942 ± 0.035	1.424 ± 0.018	0.707 ± 0.045

TAB. IV.1 – Conditions expérimentales et résultats de l’analyse des différentes données pour des solutions avec une fraction molaire d’ 3He de 0.0091. Les erreurs sur $1/T_2$ et D sont des erreurs statistiques.

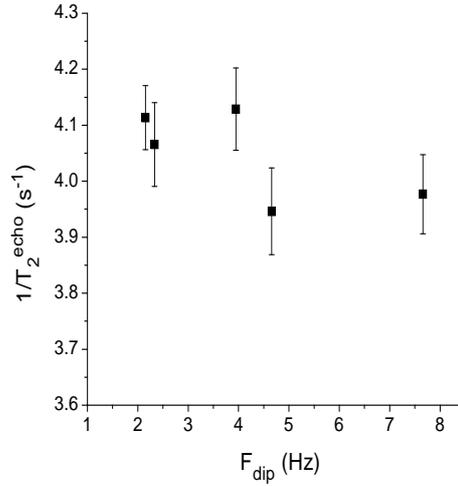


FIG. IV.10 – Inverse de T_2^{echo} en fonction de la fréquence dipolaire pour des mélanges à $x_3 = 0.0091$ et $T = 1.14$ K.

due. De plus, nous avons vérifié pour les mélanges à 1.14 K et pour un gradient de 12.5 G/m, T_2^{echo} était indépendant de F_{dip} , quand celui-ci variait de 2.2 à 7.7 Hz (en terme de polarisation : $0.025 < P < 0.088$) (cf figure IV.10).

Observations inattendues.

Pour les enregistrements réalisés à $T = 1.6$ K et $x_3 = 0.0091$ avec les polarisations les plus élevées (> 2.0 Hz), nous avons observé du signal juste avant et après les impulsions 180° (figure IV.13) (ces enregistrements n’ont pas été utilisés pour la détermination de D à 1.6 K). La détection d’un signal recueilli immédiatement après l’impulsion 180° pourrait être le signe que le basculement de l’aimantation a été effectué avec un angle différent de 180° . Mais cette possibilité est exclue par le fait qu’aucun signal n’apparaît pour la première impulsion. Par ailleurs, cela n’expliquerait pas l’apparition d’aimantation transverse avant l’impulsion. La présence d’aimantation transverse non nulle au temps 3τ , 5τ évoque plutôt la

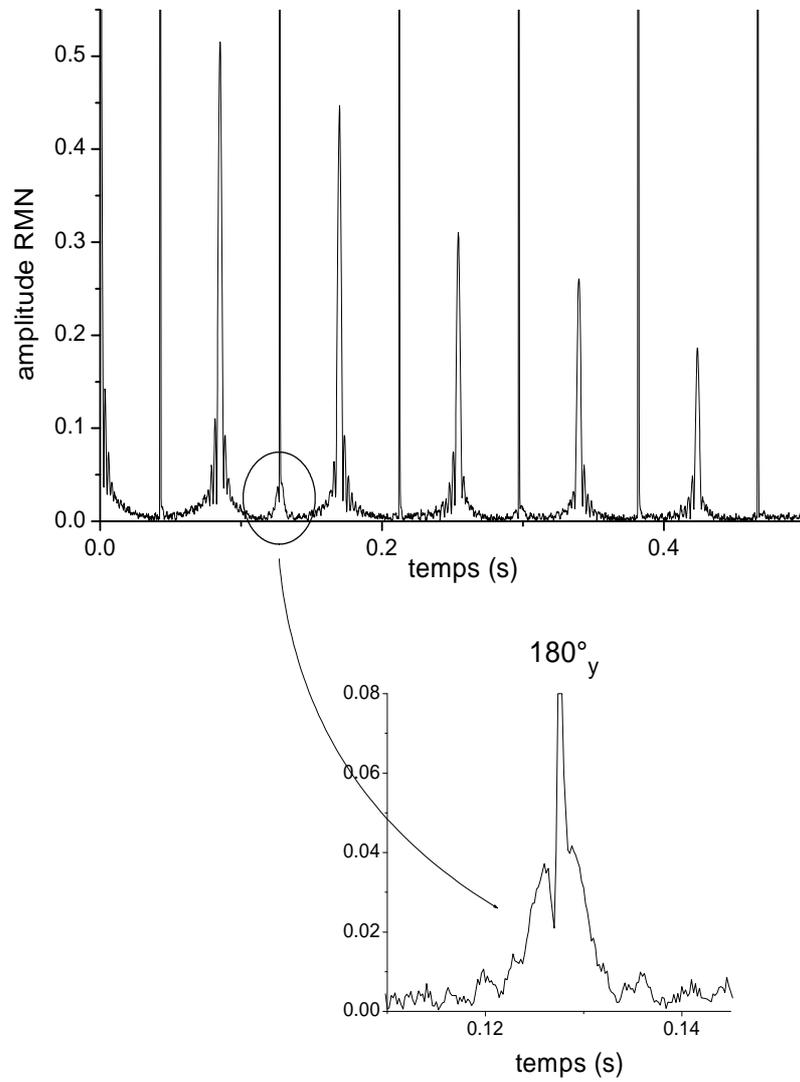


FIG. IV.11 – Train d'échos de spin enregistré pour $G = 12.9$ G/m et $\tau = 42.4$ ms pour une solution $^3\text{He}-^4\text{He}$ à $T = 1.6$ K, $x_3 = 0.0091$ et $F_{dip} = 2.91$ Hz.

FIG. IV.12 – Enregistrements RMN après une séquence $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y$ avec $G = 12.9$ G/m et $\tau = 42.4$ ms pour deux solutions $^3\text{He}-^4\text{He}$ à $T = 1.6$ K et $x_3 = 0.0091$.

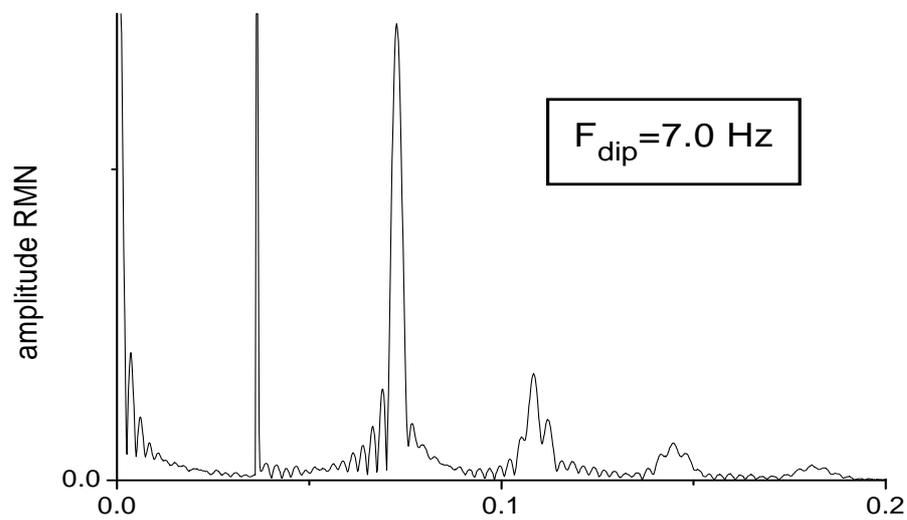
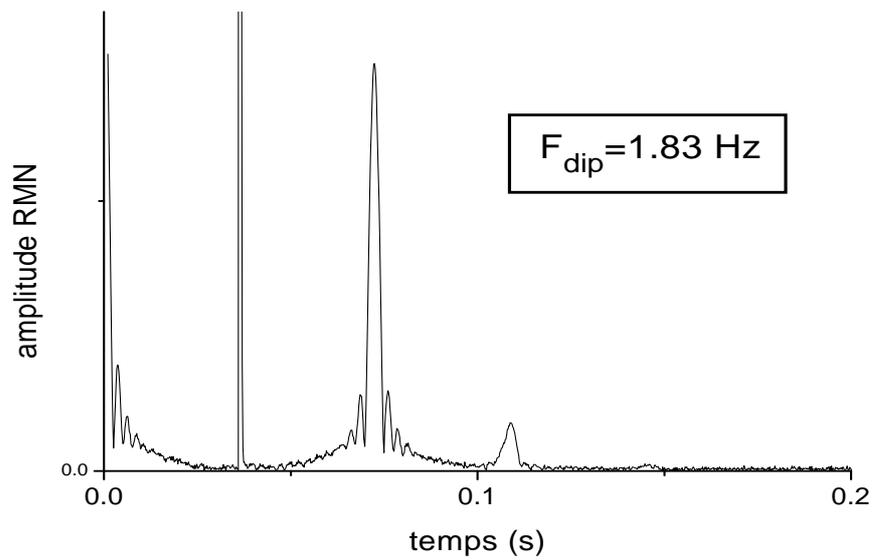


FIG. IV.13 – Train d'échos de spin enregistré pour $G = 12.9$ G/m et $\tau = 42.4$ ms pour une solution $^3\text{He}-^4\text{He}$ à $T = 1.6$ K, $x_3 = 0.0091$ et $F_{\text{dip}} = 2.91$ Hz.

présence d'échos multiples après une paire d'impulsions provoquée par le champ dipolaire présent dans les échantillons polarisés. Nous avons réalisé des enregistrements avec une séquence $90^\circ_x - 180^\circ_y$ avec les mêmes conditions de gradient et de τ que la figure IV.13 et avec des fréquences dipolaires du même ordre de grandeur. Habituellement, une telle séquence génère un seul écho au temps 2τ , mais ici, pour nos échantillons fortement polarisés nous ne pouvons plus négliger l'effet du champ dipolaire sur l'évolution de l'aimantation transverse. Deux enregistrements avec deux F_{dip} différents sont montrés sur la figure IV.12. Des échos multiples sont présents aux temps 3τ , 4τ et 5τ et sont d'autant plus importants que F_{dip} est grand. Pour l'étude des échos multiples, nous pourrions nous reporter à la section III.5.

IV.3.2 Discussion

Toutes les mesures antérieures du coefficient de diffusion de spin dans les mélanges ^3He - ^4He liquides dans le régime semi-classique ont été réalisées avec des échantillons polarisés à l'équilibre de Boltzmann avec un champ magnétique élevé de plusieurs Tesla. Nous avons montré que l'utilisation d'échantillons obtenus par liquéfaction de gaz polarisé optiquement, qui permet d'avoir de fortes polarisations, permet d'obtenir des trains d'échos avec un bon signal sur bruit. En choisissant convenablement les valeurs de G_z et τ de façon à avoir l'atténuation des échos sur au moins $2T_2^{echo}$, on obtient, avec notre méthode d'analyse, des valeurs de T_2^{echo} à 2%. Une moyenne statistique avec plusieurs données, combinée à une calibration précise du gradient à 1% près, donne alors une valeur de D avec une grande précision. Les différents résultats sont comparés aux données antérieures publiées dans la littérature sur la figure IV.14. Il n'y a que les données d'Opfer [Opfer 68] qui ont été obtenues dans les mêmes conditions de température et de concentration en ^3He que nos mesures. Nos valeurs sont en très bon accord avec ces données. Nos barres d'erreurs sont cependant beaucoup plus faibles, grâce à des rapports signal sur bruit élevés et à une calibration précise du gradient de champ appliqué. Nos résultats ont montré un bon accord avec les mesures d'Opfer [Opfer 68], qui sont dans le prolongement des mesures d'Harrison et al. (et non dans celui des mesures de Chang et al.) et des mesures de Fenner pour les plus fortes concentrations (voir figure IV.2).

Cependant, des précautions doivent être prises pour les mesures du coefficient dans les solutions fortement polarisées. La présence du champ dipolaire peut affecter la dynamique de l'aimantation transverse et induire des échos multiples après une paire d'impulsions. Les résultats sur les échos multiples présentés dans le chapitre III montrent qu'à F_{dip} donné, l'amplitude des échos multiples augmente

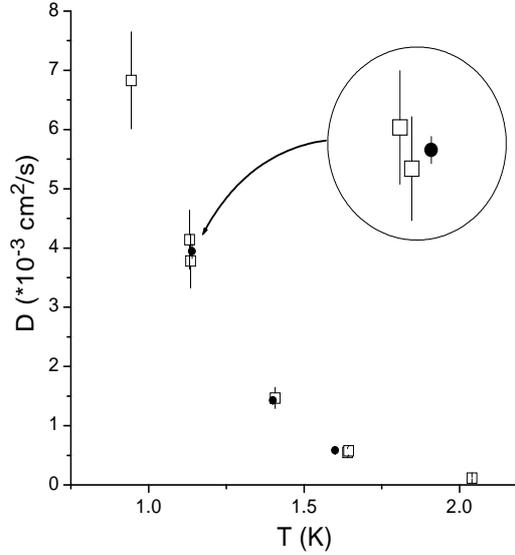


FIG. IV.14 – Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion mesurés (rond noir) avec les données publiées dans les mêmes gammes de température et concentration [Opfer 68] (carré blanc). Nous avons reporté la dépendance de D en température pour $x_3 = 0.0091$. Les barres d’erreurs reportées tiennent compte à la fois des erreurs statistiques et systématiques.

quand le coefficient de diffusion diminue ou quand τ augmente. Or, le coefficient de diffusion diminue quand la température ou la concentration augmente. Ainsi, à $T = 1.6$ K, des échos multiples sont apparus même pour de faibles valeurs de F^{dip} (2.9 Hz) alors qu’aucune manifestation du champ dipolaire n’avait été observée à 1.2 K pour des fréquences dipolaires du même ordre. De plus, à 1.6 K, les enregistrements sont réalisés avec des valeurs de τ légèrement plus grandes. Dans le tableau IV.2, nous donnons les valeurs de D calculées à partir des enregistrements qui présentent du signal au niveau des impulsions d’angle 180° . Les deux premières valeurs de D (correspondant aux deux premières colonnes) sont compatibles avec celle donnée dans le tableau IV.1. La deuxième est associée au signal RMN de la figure IV.13 où la présence du signal au niveau des impulsions 180° est faible. Par contre, pour la valeur de F_{dip} la plus élevée, la valeur apparente de D est augmentée d’un facteur 2, ce qui correspond à une atténuation plus rapide des amplitudes des échos. Cette mesure a été réalisée à partir du train d’échos de la figure IV.15. Quand l’amplitude des échos multiples est importante, la mesure du coefficient de diffusion est fortement perturbée.

Les mesures seront d’autant plus perturbées que la température ou x_3 sont

gradient (G/m)	12.87	12.87	14.91
τ (ms)	42.62	36.56	27.47
F_{dip} (Hz)	2.0	2.9	3.8
D ($\times 10^{-3}$ cm ² /s)	0.613 ± 0.057	0.638 ± 0.060	1.539 ± 0.083

TAB. IV.2 – Conditions expérimentales et résultats de l’analyse des enregistrements à $T = 1.6$ K présentant du signal au niveau des impulsions 180° .

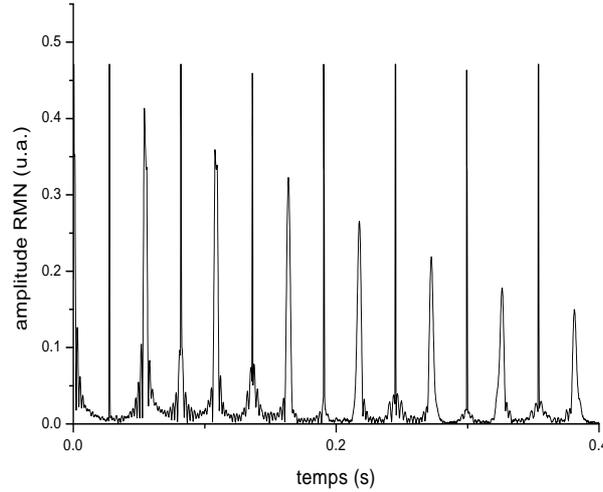


FIG. IV.15 – Train d’échos enregistré pour $G = 14.91$ G/m et $\tau = 27.47$ ms pour une solution à $T = 1.6$ K, $x_3=0.0091$ et $F_{dip}=3.8$ Hz.

élevés. De plus, pour de faibles valeurs de D , il est préférable d’augmenter τ pour avoir une atténuation importante sur l’ensemble du train d’échos. Si nous voulons des mesures de D non perturbées par le champ dipolaire, une solution est de diminuer la fréquence dipolaire du mélange ce qui réduira nécessairement la précision des mesures. Une autre solution est, à atténuation donnée, de diminuer τ et donc d’augmenter le gradient. Mais dans ce cas, les impulsions 180° ne seront plus résonnantes de façon homogène sur tout l’échantillon et donc sur une grande partie de l’échantillon, l’angle sera différent de 180° . Nous avons déjà noté dans le paragraphe IV.2.1 que notre dispositif ne permettait pas d’utiliser des gradients pulsés à cause de la présence de courants de Foucault, induits dans les parties métalliques du cryostat. Il est également peu envisageable dans notre dispositif d’augmenter de nouveau de façon notable la valeur du B_1 , qui est aussi un moyen de réduire l’imperfection des angles de basculement (l’intensité du B_1 a déjà été augmentée une première fois en multipliant par 2 le nombre de tours de chaque bobine et en amplifiant la tension aux bornes des bobines d’induction). Enfin, les

fil des bobines utilisés ne sont pas adaptés à recevoir un fort courant.

Conclusion

Nous avons décrit dans ce mémoire une série d'expériences relatives à l'étude de la dynamique de l'aimantation, longitudinale et transverse, dans les solutions ^3He - ^4He fortement polarisées. Pour ces études, nous avons mis au point et caractérisé un nouveau montage expérimental pour préparer de gros volumes liquides d' ^3He - ^4He polarisé (par liquéfaction rapide de gaz polarisé optiquement) remplissant deux objectifs : préparer des solutions avec des quantités en hélium arbitraires et précises, et obtenir des taux de polarisation élevés dans le liquide (jusqu'à 0.15). Cela a été rendu possible entre autre par le choix de conditions optimales pour le pompage optique de l' ^3He et en réduisant au maximum la contribution de la relaxation paroi.

Nous avons mesuré des temps de relaxation longitudinale de plusieurs heures pour les solutions les plus diluées (jusqu'à 8h00), grâce à l'utilisation de cellules en verre recouvertes d'un enduit de césium. La contribution de la relaxation paroi a en fait été trouvée négligeable ou facilement séparable à partir d'un modèle simple que nous avons développé. Cela a permis de faire des études systématiques du temps de relaxation résultant des interactions dipolaires entre les noyaux d' ^3He . A température fixée, le temps de relaxation intrinsèque est inversement proportionnel à la densité en ^3He sur toute la gamme de concentration en ^3He étudiée (0.12 à 11.2 mol/l). Pour les solutions superfluides diluées, cette dépendance est qualitativement en bon accord avec les prédictions théoriques pour des gaz quantiques dilués. Par contre, la dépendance en \sqrt{T} attendue n'a pas été clairement observée. Suite à nos résultats, des calculs ont été entrepris [Bedell] pour obtenir une description plus juste des solutions diluées ^3He - ^4He entre les deux limites analytiques existantes (basse et haute température).

Nous avons observé une dynamique inhabituelle de l'aimantation transverse après une impulsion RMN d'angle 90° et après une séquence $90^\circ - 180^\circ$. Nous avons attribué cette dynamique à la présence du champ dipolaire dans les solutions polarisées qui génère des instabilités pour la précession de l'aimantation. Pour de forts champs dipolaires (par rapport à un gradient appliqué), une croissance exponen-

tielle du désordre de l'aimantation transverse est observée aux premiers instants de la précession, en accord avec les prédictions théoriques pour un système infini et avec les résultats numériques. Pour de forts gradients appliqués, la décroissance de l'aimantation apparaît peu ou pas du tout modifiée par le champ dipolaire. Nous avons également observé que l'application d'une impulsion 180° après celle de 90° ne parvient pas à générer entièrement un écho de spin. Un tel effet a également été obtenu par simulation. Par contre, l'apparition d'échos multiples après une telle séquence reste encore inexpliquée. J. Jeener prévoit cependant d'étudier prochainement plus précisément cet effet en adaptant ses différents calculs à notre système.

Nous avons démontré que les mesures d'écho de spin dans les solutions ^3He - ^4He fortement polarisées permettaient de déterminer de façon précise le coefficient de diffusion de spin. Cependant, nous avons montré que ces mesures doivent être réalisées dans des conditions expérimentales particulières pour ne pas être faussées par la présence du champ dipolaire. Avec notre dispositif expérimental, une large gamme de température et de concentrations est facilement accessible si bien que le régime semi-classique peut être largement étudié. Nous pouvons aussi sonder les limites des très fortes concentrations et températures, où la diffusion n'implique alors pas exclusivement des processus binaires simples.

Bibliographie

- [Abragam] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Science Publications, 1961.
- [Barbé 74] R. Barbé, M. Leduc et F. Laloë, *Rev. Phys. Appl.* **24**, 827 (1989).
- [Barbé 77] R. Barbé, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Paris VI (1977).
- [Bedell] K. Bedell, *private communication*.
- [Biegelsen 71] D. K. Biegelsen and K. Luszczynski, *Phys.Rev. A* **3**, 1060 (1971).
- [Bloembergen 48] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [Bowtell 90] R. Bowtell, R. M. Bowley, and P. Glover, *J. Magn. Reson.* **88**, 643 (1990)., *J. Low Temp. Phys.* **10**,
- [Callaghan] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford Science Publications (1995)
- [Careri 60] G. Careri, I. Modena, and M. Santini, *Nuovo Cim.* **16**, 762 (1960).
- [Chang 73] D. C. Chang and H. E. Rorschach, *J. Low Temp. Phys.* **10**, 245 (1973).
- [Chapman 74] R. Chapman and M. G. Richards, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 18 (1974).
- [Chapman 75] R. Chapman, *Phys. Rev. A.* **12**, 2333 (1975).
- [Colegrove 63] F.D. Colegrove, L.D. Shearer et G.K. Walters, *Phys. Rev.* **132**, 2561 (1963).
- [Cornut 93] M. Cornut, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1993).
- [Courtade 01] E. Courtade, Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI (2001).
- [de Bruyn Ouboter 59] R. de Bruyn Ouboter, J.J.M. Beenaker et K.W. Taconis, *Physica* **25**, 1162 (1959).
- [Deville 79] G. Deville, M. Bernier. et J.-M. Delrieux, *Phys. Rev. B* **19**, 5666 (1979).
- [Einzel 84] D. Einzel et al., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2312 (1984).

- [Fenner 76] D. B. Fenner and K. Luszczynski, *Phys. Rev. B* **16**, 4833 (1977).
- [Fukuda 63] E. Fukuda and R. Kubo *Prog. Theor. Phys.* **29**, 621 (1963).
- [Fukuda 74] K. Fukuda, Y. Hirayoshi and A. Hirai, *Phys. Lett.* **47A**, 377 (1974).
- [Gaines] J. R. Gaines, K. Luszczynski, and R. E. Norberg, *Phys. Rev.* **131**, 901 (1963).
- [Garwin 59] R. L. Garwin and H. A. Reich, *Phys. Rev.* **115**, 1478 (1959).
- [Grigor'ev 69] V. N. Grigor'ev et al, *Sov. Phys. JETP* **29**, 11 (1969).
- [Harrison 72] R. B. Harrison and J. Hatton, *J. Low Temp. Phys.* **6**, 43 (1972).
- [Himbert 87] M. Himbert, Thèse de doctorat d'Etat de l'Université Paris VI (1987).
- [Horvitz 65] P. Horvitz and H. E. Rorschach, *Proc. of the 9th Conf. on Low Temp. Physics* (Plenum Press, New York, 1965) Pt. A, p147.
- [Horvitz 70] E. P. Horvitz, *Phys. Rev. A* **1**, 1708 (1970).
- [Husa 67] D. L. Husa, D. O. Edwards, and J. R. Gaines, *Proc. 10th Intern. Conf. on Low Temp. Physics* (Moscou, 1967), Vol. 1, p345.
- [Jeener 99] J. Jeener, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1772 (1999).
- [Kerr] E. C. Kerr, *Low Temperature Physics and Chemistry*, University of Wisconsin Press, 1958.
- [Khalatnikov 57] I. M. Khalatnikov and V. N. Zharkov, *Z. Eksperim. i Teor. Fiz.* **5**, 905 (1957) [*Soviet Phys. JETP* **32**, 1108 (1957)]
- [Kierstead 76] H. A. Kierstead, *J. Low Temp. Phys.* **24**, 497 (1976).
- [Landau 48] L. D. Landau and I. Pomeranchuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59**, 669 (1948).
- [Larat 91] C. Larat, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1991).
- [Leduc 83] M. Leduc et al., *Nuclear Science App.* 41486, Vol 1 (1983).
- [Lefevre-Seguin 84] V. Lefevre-Seguin, Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université Paris VI (1984).
- [Low 60] F. J. Low and H. E. Rorschach, *Phys. Rev.* **120**, 1111 (1960).
- [Lowe 88] M. Lowe et al., *Phys. Rev. B* **37**, 2281 (1988).
- [Lusher 88] C. P. Lusher, *J. Low Temp. Phys.* **72**, 25 (1988).
- [Major 93] J. S. Major et D.F. Welch, *Electronics Letters* **29**, 2121 (1993)
- [Matsushita 96] T. Matsushita et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, 67 (1996).
- [Miller 93] A. J. Miller and P. M. Joseph **11**, 1051 (1993).

- [Mullin 90] W. J. Mullin, F. Laloë and M. G. Richards, *J. Low Temp. Phys.* **80**, 1 (1990).
- [Nacher 85] P. J. Nacher, Thèse d'Etat, Paris (1985).
- [Nacher 02] P. J. Nacher, F. Marion, B. Villard, et G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 157 (2002).
- [Opfer 68] J. E. Opfer, K. Luszczynski and R.E. Norberg, *Phys. Rev.* **172**, 192 (1968).
- [Oppenheim 61] I. Oppenheim and M. Bloom, *Can. J. Phys.* **46**, 3937 (1967).
- [Osheroff 87] D. D. Osheroff and M. C. Cross, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 94 (1987).
- [Owers-Bradley 00] J. R. Owers-Bradley et al., *Physica B* **284**, 190 (2000).
- [Pomeranchuk 49] I. Pomeranchuk, *Z. Eksperim. i Teor. Fiz.* **19**, 42 (1949).
- [Ptukha 61] T. P. *Soviet Phys. JETP* **13**, 1112 (1961).
- [Romer 59] R. H. Romer, *Phys. Rev.* **115**, 1415 (1959).
- [Romer 60] R. H. Romer, *Phys. Rev.* **117**, 1183 (1960).
- [Rusby 84] R. L. Rusby et M. Durieux, *Cryogenics* **24**, 363 (1984).
- [Sauer 2001] K. Sauer, F. Marion, P. J. Nacher et G. Tastevin, *Phys. Rev. B* **63**, 184427 (2001).
- [Shizgal 73] B. Shizgal, *J. Chem. Phys.* **58**, 3424 (1973).
- [Siqueira 91] M. L. Siqueira, R.J. Viana et R.E. Rapp, *Cryogenics* **31**, 796 (1991).
- [Stoltz 95] E. Stoltz, J. Tannenhauser and P.-J. Nacher, *J. Low Temp. Phys.* **101**, 839 (1995).
- [Stoltz 96] E. Stoltz, thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1996.
- [Taber] M. A. Taber, Thèse de Doctorat de l'Université de Stanford -1978).
- [Tastevin 87] G. Tastevin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1987).
- [Tastevin 88] G. Tastevin et al., *J. Phys. France* **49**, 1-6 (1988).
- [Tastevin 92a] G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 317 (1992).
- [Tastevin 92b] G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 669 (1992).
- [Tastevin 96] G. Tastevin, B. Villard et P. J. Nacher, *Czech. J. Phys.* **46-S1**, 237 (1996).
- [Torrey 53] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **92**, 962 (1953).
- [Torrey 54] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **96**, 690 (1954).
- [Torrey 58] H. C. Torrey, *Nuovo Cim. Suppl.* **9**, 95 (1958).
- [van der Weerd 00] L. van der Weerd, *Magn. Res. Imaging* **18**, 1151 (2000).

- [van Steenbergen 98] A. S. van Steenbergen and S. A. J. Wieggers, *Physical Review B* **58**, 925 (1998).
- [Villard 99] B. Villard, thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1999.
- [Wilks] J. Wilks et D. S. Betts, *Introduction to liquid Helium*, Oxford Science Publications (1987).

Abstract

We present a detailed study of the evolution of the nuclear magnetisation in ^3He - ^4He polarised solutions at saturated vapour pressure at temperatures of order 1 K. Precise NMR measurements are made at low magnetic field (\sim mT), on ^3He - ^4He hyperpolarised solutions which were produced by liquefaction of optically pump polarised gas. We have measured two intrinsic quantities : the longitudinal relaxation time and the coefficient of diffusion, which provide informations about effective atomic interactions in non-degenerate solutions. Precautions were taken (in particular, the use of cesium coating) to limit the effect of wall relaxation thereby allowing us to extract the relaxation due to dipolar interaction between the nucleus of ^3He atoms. Relaxation times up to 8 hours have been measured in the most dilute solutions. At fixed temperature, dipolar relaxation time was found to be inversely proportionnal to the density of ^3He , in agreement with the theory of dilute quantum mixtures. However, the temperature dependence does not agree with existing theoretical predictions, which should be revised. We have measured values of the coefficient of diffusion with great precision and determined the experimental conditions where the evolution of transverse magnetisation is not affected by the dipolar field. We have systematically studied the evolution of this magnetisation following a single 90° pulse as a function of magnetisation density of the sample and the applied gradient. We have observed the development of instabilities in the evolution of magnetisation due to the dipolar field. It was also found that the refocalisation of transverse magnetisation following a second 180° pulse is strongly affected by the dipolar field.

Résumé

Nous présentons une étude détaillée de l'évolution de l'aimantation nucléaire au sein d'une solution d' ^3He polarisé dans l' ^4He à pression de vapeur saturante à des températures de l'ordre de 1 K. En champ magnétique très faible (\sim mT), des mesures RMN précises sont réalisées sur des solutions ^3He - ^4He hyperpolarisées, obtenues par liquéfaction de gaz polarisé par pompage optique. Nous avons mesuré deux quantités intrinsèques : le temps de relaxation longitudinale et le coefficient de diffusion de spin, susceptibles d'apporter des informations sur les interactions atomiques effectives dans les solutions non-dégénérées. Les précautions expérimentales prises (en particulier l'utilisation d'enduit de césium) garantissent une relaxation très peu influencée par les termes de surface et permettent d'extraire la relaxation due aux interactions dipolaires entre les noyaux des atomes d' ^3He . Nous avons mesuré des temps de relaxation allant jusqu'à 8 heures pour les solutions les plus diluées. Nous avons trouvé qu'à température fixée, le temps de relaxation dipolaire est inversement proportionnel à la densité en ^3He , en accord avec la théorie des solutions quantiques diluées. Par contre, la mesure de la dépendance en température ne reflète pas clairement les prédictions théoriques existantes qui devront être revues. Nous avons mesuré des valeurs du coefficient de diffusion avec une grande précision et déterminé les conditions expérimentales où cette mesure n'est pas faussée par l'effet du champ dipolaire sur l'évolution de l'aimantation transverse. Nous avons systématiquement étudié l'évolution de cette aimantation après une simple impulsion 90° en fonction de la densité d'aimantation de l'échantillon et d'un gradient appliqué. Nous avons observé le développement d'instabilités dans l'évolution de l'aimantation dues au champ dipolaire. Il est également apparu que la refocalisation de l'aimantation transverse après une seconde impulsion 180° est profondément perturbée par le champ dipolaire.