



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'hélium-3 polarisé gazeux. I. Relaxation à la surface de H₂ solide. II. Relaxation en volume: effets quantiques d'indiscernabilité

Valérie Lefevre

► To cite this version:

Valérie Lefevre. Contribution à l'étude de l'hélium-3 polarisé gazeux. I. Relaxation à la surface de H₂ solide. II. Relaxation en volume: effets quantiques d'indiscernabilité. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1984. Français. NNT : . tel-00011847

HAL Id: tel-00011847

<https://theses.hal.science/tel-00011847>

Submitted on 8 Mar 2006

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.

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée à
L'Université Pierre et Marie CURIE
(PARIS VI)

par

Valérie LEFEVRE-SEGUIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "CONTRIBUTION A L'ETUDE DE ^3He ↑ GAZEUX.

I. RELAXATION NUCLEAIRE A LA SURFACE DE
 H_2 SOLIDE.

II. RELAXATION EN VOLUME : EFFETS QUAN-
TIQUES D'INDISCERNABILITE."

Soutenue le 10 Mai 1984 devant le jury composé de :

MM. J. BROSEL)	Président
J. WINTER)	Examineurs
M. BIENFAIT		
B. CASTAING		
J. DUPONT-ROC		
F. LALOË		

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS, où MM. les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL ont su créer et renouveler des conditions particulièrement propices à la recherche. Je leur suis très reconnaissante de m'y avoir accueillie. Je remercie particulièrement Monsieur J. BROSSEL d'avoir manifesté pour mon travail une attention constante, à laquelle j'ai été très sensible, et d'avoir contribué directement à la réalisation de nos expériences, en assurant la tâche cruciale du remplissage des cellules de mesures.

La direction de cette thèse a été assumée par F. LALOE avec autant de clairvoyance que de compétence. Je suis heureuse de lui exprimer ici, outre mon amitié, ma reconnaissance profonde d'avoir été associée aux projets de recherche dont il a eu l'initiative et mes remerciements pour l'aide constante et amicale qu'il m'a apportée tout au long de cette thèse. C'est un privilège d'avoir eu l'occasion, pendant cette période, de collaborer avec M. LEDUC, C. LHUILLIER, J. DUPONT-ROC et P. J. NACHER, ainsi qu'avec W. N. HARDY et S. B. CRAMPTON, pendant leur séjour. Leur enthousiasme et leurs qualités scientifiques ont été très stimulants et je leur dois, ainsi qu'à F. LALOE, l'essentiel de l'enrichissement et des joies que m'ont apportées ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à R. BARBE pour avoir défriché le domaine expérimental de la relaxation de ^3He sur des enduits cryogéniques et accumulé des informations précieuses dont j'ai grandement bénéficié. Je tiens aussi à exprimer, ici, mon amitié et ma reconnaissance à tous les chercheurs du laboratoire, auprès de qui j'ai toujours trouvé aide et sympathie.

Les différentes équipes d'ingénieurs, de techniciens et d'administratifs ont manifesté, en toutes occasions, un accueil chaleureux et efficace à mes demandes, de sorte que les résultats présentés ici doivent beaucoup à leur ingéniosité et à leur compétence. Ils ont été si nombreux à m'apporter aide et conseils dans tous les domaines que je ne peux tous les citer ici : qu'ils soient cependant assurés de ma gratitude. Je voudrais remercier particulièrement J. C. MARECHAL pour la conception et la mise au point du cryostat,

les compagnons mécaniciens qui en ont effectué la réalisation, me procurant ainsi un outil de travail extrêmement fiable, ainsi que G. FLORY pour la fabrication d'une verrerie souvent délicate et complexe.

Je voudrais enfin marquer, ici, ma reconnaissance à I. BRODSCHI, A. MOISSENET et M. AUDOIN. La réalisation matérielle de ce mémoire est, en effet, leur oeuvre.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée à

L'Université Pierre et Marie CURIE
(PARIS VI)

par

Valérie LEFEVRE-SEGUIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "CONTRIBUTION A L'ETUDE DE $^3\text{He}^\dagger$ GAZEUX.

I. RELAXATION NUCLEAIRE A LA SURFACE DE
 H_2 SOLIDE.

II. RELAXATION EN VOLUME : EFFETS QUAN-
TIQUES D'INDISCERNABILITE."

Soutenu le 10 Mai 1984 devant le jury composé de :

MM. J. BROSSEL)	Président
J. WINTER	}	Examineurs
M. BIENFAIT		
B. CASTAING		
J. DUPONT-ROC		
F. LALOË		

TABLE DES MATIERES

Présentation générale

Première partie

Relaxation nucléaire de ^3He gazeux à la surface de H_2 solide

INTRODUCTION	p. 2
CHAPITRE I : Caractères généraux de la relaxation paroi	p. 7
I.1. Temps de relaxation global de l'échantillon	p. 8
I.2. Temps de corrélation en phase adsorbée	p. 13
I.3. Discussion : dépendance en température du temps de relaxation	p. 17
CHAPITRE II : Montage expérimental	p. 21
II.1. Les cellules	p. 22
II.2. Le cryostat	p. 23
II.3. Le champ magnétique \vec{B}_0	p. 26
II.4. Polarisation nucléaire de ^3He	p. 27
II.5. Détection radioélectrique de l'orientation nucléaire	p. 29
CHAPITRE III : Présentation des résultats expérimentaux	p. 34
III.1 Expériences préliminaires	p. 35
III.2 Rôle éventuel de la décharge sur la relaxation-paroi	p. 37
III.3 Variation de T_1 en fonction de la température	p. 40
III.4 Effet de la densité de ^3He	p. 42
III.5 Rôle de l'épaisseur de l'enduit de H_2	p. 44
III.6 Expériences sur des enduits de D_2 solide	p. 49
III.7 Expériences sur des enduits de Ne solide	p. 51

CHAPITRE IV : Discussion des résultats expérimentaux	p. 54
IV.1. Energies d'adsorption de ^3He sur H_2 , D_2 , Ne solides	p. 55
IV.2. Tentative d'identification des centres relaxants	p. 57
CONCLUSION	p. 61
APPENDICE A :	
Discussion du comportement de T_1 à "basse température" : effet des interactions entre atomes adsorbés	p. 63
APPENDICE B :	
Forme géométrique de l'enduit de H_2 solide	p. 71
APPENDICE C :	
Comportement du temps de relaxation T_a en phase adsorbée	p. 83
APPENDICE D :	
Quelques ordres de grandeur utiles	p. 93

Deuxième partie

Relaxation nucléaire de ^3He dans un champ magnétique inhomogène :
Effets de l'indiscernabilité des atomes

INTRODUCTION	p. 97
CHAPITRE I : Présentation de l'effet quantique de "rotation des spins identiques"	p. 100
I.1. Collision entre deux atomes : effet de rotation des spins identiques	p. 101
I.2. Situations physiques dans lesquelles l'effet de rotation des spins identiques peut se manifester	p. 107
I.3. Introduction des équations hydrodynamiques décrivant la diffusion de spin	p. 109

CHAPITRE II : Etude de la relaxation de l'orientation nucléaire de ^3He par diffusion de spin en champ magnétique modéré	p. 114
II.1. Relaxation longitudinale	p. 119
II.2. Relaxation en présence d'orientation transversale	p. 126
CHAPITRE III : Relaxation en champ magnétique élevé	p. 136
III.1 Etude de la relaxation de l'aimantation totale	p. 138
III.2 Discussion physique	p. 141
CONCLUSION	p. 146
REFERENCES	p. 149

PRESENTATION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire se trouve à l'intersection de deux domaines de recherche qui ont suscité depuis quelques années une vague d'activité croissante, tant sur le plan expérimental que théorique. Il s'agit, d'une part, des propriétés de $^3\text{He}\uparrow$ polarisé et, d'autre part, de la physique à deux dimensions.

Ces deux sujets sont liés puisqu'il faut, pour étudier $^3\text{He}\uparrow$, conserver son orientation nucléaire aussi longtemps que possible, ce qui, à basse température, pose le problème du comportement des atomes de $^3\text{He}\uparrow$ sur la surface de la cellule de mesure. C'est précisément à la relaxation nucléaire de ^3He sur des enduits cryogéniques et, plus particulièrement, sur un film de H_2 solide qu'est consacrée la première partie de ce mémoire.

La deuxième partie concerne directement $^3\text{He}\uparrow$ puisqu'il s'agit d'une étude théorique de la relaxation nucléaire (en volume) d'un échantillon gazeux de $^3\text{He}\uparrow$ dans un champ magnétique faiblement inhomogène. L'intérêt principal de ce travail est de montrer comment ce processus de relaxation est sensible aux modifications de la diffusion de spin produites par l'indiscernabilité des atomes de $^3\text{He}\uparrow$, c'est-à-dire en particulier à l'apparition d'ondes de spin créées par des gradients du champ magnétique imposés de l'extérieur.

PREMIERE PARTIE

RELAXATION NUCLEAIRE DE ^3He GAZEUX
A LA SURFACE DE H_2 SOLIDE

INTRODUCTION

On sait l'intérêt que suscite depuis quelques années l'étude de ^3He (hélium polarisé), "nouveau" fluide quantique dont le comportement macroscopique à basse température est fortement marqué par l'indiscernabilité totale des atomes [1]. C'est ainsi que les propriétés de transport dans ^3He à quelques degrés Kelvin (viscosité, conduction de la chaleur, diffusion de spin) sont nettement modifiées par la présence d'une forte polarisation nucléaire [2]. Pour observer ces effets, il faut en premier lieu polariser les spins nucléaires de ^3He , soit par pompage optique [3], soit par l'utilisation d'un champ magnétique élevé et d'une température très basse [en fait cette dernière méthode s'applique mieux à ^3He solide (*) que gazeux; la raison en est la très faible pression de vapeur saturante de ^3He aux températures très basses où la polarisation nucléaire est appréciable dans les champs magnétiques qui sont accessibles en pratique]. En second lieu, il faut conserver le plus longtemps possible la polarisation nucléaire ainsi obtenue, ce qui implique une bonne maîtrise des processus de relaxation nucléaire dans les conditions où est effectuée l'expérience.

Pour un échantillon gazeux dilué, la relaxation en volume par couplage magnétique dipolaire entre spins nucléaires est très lente [4] [5]. En revanche, la présence inévitable des parois de la cellule qui contient le gaz peut imposer une limitation beaucoup plus sévère au temps de relaxation nucléaire longitudinale T_1 de l'échantillon. La paroi crée en effet un puits de potentiel pour chaque atome (forces de Van der Waals entre un atome et une paroi) et attire ainsi un certain nombre de ^3He dans son voisinage immédiat: il se produit un équilibre dynamique entre l'ensemble des atomes adsorbés sur la paroi, où chacun d'entre eux passe en moyenne un temps τ_s (temps de séjour) et l'ensemble des atomes libres dans le gaz. Mais la paroi agit également par interaction magnétique sur les spins nucléaires des atomes: en pratique, il existe toujours, soit des impuretés paramagnétiques microscopiques (spins électroniques ou nucléaires), soit des domaines d'impuretés magnétiques qui créent près d'une paroi des inhomogénéités locales. En

(*) Le liquide étant un système de Fermi dégénéré possède une faible susceptibilité magnétique, ce qui le rend très difficile à polariser.

conséquence, au cours de leur adsorption, les spins nucléaires de ^3He peuvent être dépolarisés par des champs magnétiques fluctuants: ces fluctuations sont d'ailleurs, soit intrinsèques à la paroi, soit liées au mouvement des atomes de ^3He . Du fait de l'échange constant d'atomes entre phase adsorbée sur la paroi et phase gazeuse en volume, il en résulte une dépolarisation de l'ensemble de l'échantillon.

Ce mécanisme de relaxation conduit généralement à des dépendances rapides de T_1 en fonction de la température de la paroi. En effet, il est clair qu'il est d'autant plus efficace que la proportion d'atomes adsorbés (ou le temps de séjour τ_S) est plus grande (le temps moyen entre deux adsorptions successives d'un même atome étant supposé fixe). Or, dans beaucoup de cas, les variations de τ_S en fonction de la température sont très rapides (variations exponentielles suivant la loi de Frenkel). Par exemple, les mesures de R. Barbé du temps T_1 dans des cellules sphériques de quelques centimètres, dont les parois internes sont du verre nu, ont montré que $T_1 > 1\text{h}$. à 77K, $T_1 = 10\text{s}$. à 30K, 1s. à 25K, les valeurs de T_1 devenant ensuite rapidement trop petites pour être mesurables [6].

Aussi est-ce dans le but d'obtenir des temps T_1 à basse température aussi longs que possible qu'a été mise au point la technique des "enduits cryogéniques" couvrant la paroi interne des cellules. Ces enduits sont constitués par un film d'hydrogène moléculaire ou de gaz rare solide qui empêchent les atomes d'atteindre la paroi de verre et de s'y adsorber. L'effet de ces "enduits" est double. En premier lieu, ils sont choisis parmi des corps à faible polarisabilité électrique, exerçant donc une faible attraction de Van der Waals, de sorte que le puits de potentiel "vu" par les atomes de ^3He sur la surface est nettement plus faible que pour une surface de verre nu; ainsi le temps de séjour τ_S , et donc la proportion d'atomes adsorbés, sont-ils fortement réduits. En second lieu, ces enduits sont peu magnétiques en eux-mêmes, ce qui diminue les perturbations magnétiques tendant à dépolariser les spins nucléaires de ^3He (éventuellement, les perturbations magnétiques du verre servant de substrat à l'enduit cryogénique peuvent encore faire sentir leur effet, mais à plus grande distance). Les expériences de R. Barbé [6][7] comme celles de R. Chapman et M. Bloom [5][8] ont bien montré les allongements considérables des temps T_1 que permettent les enduits cryogéniques, rendant possible l'obtention d'une polarisation nucléaire par pompage optique d'un gaz de ^3He à 4,2K. Signalons également l'utilisation

par M. Taber [9] d'enduits cryogéniques de H_2 solide dans une situation expérimentale légèrement différente (atomes de 3He en solution dans 4He liquide normal) .

Ces enduits cryogéniques ne donnent en fait pas seulement la possibilité de polariser nucléairement 3He gazeux à plus basse température; ils constituent également des systèmes physiques intéressants à étudier par eux-mêmes. Etant donnée l'absence presque totale de relaxation en phase gazeuse, la mesure de T_1 fournit des informations sur les interactions subies par les atomes adsorbés, même si ces interactions sont très faibles et si la proportion d'atomes adsorbés est minuscule. Les atomes fournissent donc une "sonde" non-destructive de l'état de la surface de l'enduit, de sa régularité ou de sa rugosité, etc. . . Ainsi, dans cet exposé, nous montrerons que des mesures de T_1 permettent de déterminer expérimentalement l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de 3He à la surface d'un film de H_2 solide de quelques couches moléculaires d'épaisseur. Par l'intermédiaire des temps de corrélation de la perturbation magnétique agissant sur les atomes adsorbés, la valeur de T_1 dépend également de la mobilité sur la surface des atomes, de leurs interactions mutuelles éventuelles (si les atomes adsorbés sont assez nombreux), etc. . . De plus, et bien que ce type d'expérience n'ait pas encore été tenté à notre connaissance, on pourrait imaginer de détecter de cette façon des changements de phase du film adsorbé lui-même tels que liquéfaction, superfluidité, transition rugueuse, etc. . .

De façon indirecte, nos expériences - où l'on mesure le temps de relaxation T_1 de l'échantillon global - donnent accès au temps de relaxation T_a des atomes en phase bidimensionnelle adsorbée (dans notre cas, $T_a \ll T_1$). Des mesures directes de temps de relaxation en phase adsorbée existent déjà dans la littérature et l'on pourra en trouver un certain nombre d'exemples dans l'article de revue de la référence [10]. Pour des raisons techniques qui ont trait à la sensibilité des mesures, il faut alors travailler dans des conditions où le nombre d'atomes adsorbés est grand. Deux contraintes en résultent: en premier lieu, les surfaces effectives des substrats d'adsorption doivent être grandes (de l'ordre du m^2), ce qui explique l'utilisation généralisée du "Papyex" ou du "Grafoil", dont la microscopie électronique montre la structure géométrique compliquée; en second lieu, il faut se placer dans des situations où le nombre d'atomes 3He adsorbés est tel qu'ils forment une (voire plusieurs) monocouche, de sorte que T_a est souvent dominé par

les interactions $^3\text{He}-^3\text{He}$ en phase adsorbée (*2). En comparaison, les expériences de pompage optique portent sur des systèmes adsorbés de surface et de densité beaucoup plus faibles, où les atomes interagissent donc individuellement avec la paroi. On peut également relever une certaine analogie avec les travaux récents de R. Richardson et coll. [11] et de M. Chapellier [12] où les surfaces étudiées sont celles de billes de fluorocarbone de très petite dimension.

Dans ce mémoire, nous présentons des expériences qui ont permis une étude détaillée de la relaxation nucléaire de ^3He sur des enduits d'hydrogène, de deutérium et de néon solides, et en particulier la mesure de l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de ^3He sur ces surfaces. L'idée d'utiliser comme nous l'avons fait les méthodes du pompage optique pour ce genre d'études n'est pas nouvelle, et l'on peut citer un certain nombre d'expériences effectuées à température ordinaire, ou plus élevée, où elle a été mise en oeuvre [13] [14] [15]. Les énergies d'adsorption trouvées pour un atome de Hg sur du quartz, ou de Rb sur des enduits de paraffines sont assez élevées, de l'ordre de 10^3K , ce qui implique un grand nombre d'états liés de l'atome sur la surface et complique l'interprétation des expériences. La relaxation nucléaire d'atomes de ^3He sur divers types de verre a été étudiée en détail par W. A. Fitzsimmons et coll. [16] à des températures allant de 77 à 350K. R. S. Timsit et coll. [17] ont d'ailleurs complété ces travaux en mesurant l'effet produit sur les temps de relaxation par différents matériaux étrangers introduits dans la cellule de mesure. L'énergie d'adsorption ΔW est alors de l'ordre de 100K; les résultats des expériences sont interprétés comme indiquant la présence de plusieurs processus de relaxation différents (adsorption des ^3He sur la surface du verre, ou perméation à l'intérieur).

Dans notre cas, en revanche, l'énergie ΔW est de l'ordre de 15K et l'expérience est effectuée à quelques K; étant donné la faible masse de l'atome de ^3He , ceci implique que très probablement un seul état lié possède une énergie grande devant kT et contribue aux phénomènes observés. On

(*2) C'est également le cas dans les expériences des références [4] et [5] où, en l'absence de pompage optique pour polariser les spins, il faut pour des raisons de sensibilité effectuer les expériences de R. M. N. sur un gaz suffisamment dense.

peut également penser que la surface d'un corps simple comme H_2 est mieux définie qu'une surface de quartz contenant des impuretés paramagnétiques. Enfin, l'utilisation de basses températures, où les pressions résiduelles des impuretés sont extrêmement faibles, devrait assurer une meilleure propreté des surfaces. Ce sont probablement les raisons qui nous ont permis d'observer, avec une grande dynamique, des variations bien exponentielles de T_1 en fonction de $1/kT$, alors que dans les références précédemment citées, ce n'est pas le cas [13] [14] (les variations ne sont en fait pas uniformes, même pour des changements relatifs assez faibles de T_1 , ce qui indique la présence de plusieurs phénomènes physiques distincts).

Enfin, nos expériences peuvent également être rapprochées de celles, plus récentes, effectuées sur l'hydrogène atomique adsorbé sur H_2 à basse température [18] [19] – en particulier de l'étude détaillée de S. B. Crampton et coll. [20] – ou adsorbé à la surface d'un film de 4He liquide [21] à [24].

Le plan de cet exposé est le suivant : au chapitre I, nous présentons un modèle simple de relaxation magnétique d'atomes adsorbés sur une paroi, modèle probablement simpliste mais dont le mérite est d'introduire les paramètres physiques essentiels dont dépend cette relaxation ; au chapitre II, nous décrivons le montage expérimental que nous avons utilisé ; enfin, les résultats obtenus sont présentés au chapitre III et discutés au chapitre IV.

CHAPITRE I

I. CARACTERES GENERAUX DE LA RELAXATION DUE AUX PAROIS

1.1. Temps de relaxation global de l'échantillon

La grandeur mesurée dans nos expériences est le temps de relaxation T_1 de l'orientation nucléaire d'un échantillon gazeux de ^3He à faible densité ($n = 10^{16}$ à 10^{17} cm^{-3}), dans des conditions où la relaxation produite par la paroi domine largement les autres causes de désorientation des spins nucléaires, telles que les collisions en phase vapeur [5] ou la diffusion des atomes dans des gradients magnétiques (*3) [3][25][26].

Pour évaluer la probabilité de relaxation par unité de temps $1/T_1$ due à la présence des parois, nous considérons que les atomes de ^3He de l'échantillon se répartissent en deux phases distinctes en équilibre: l'une d'atomes en volume, en nombre total N_V , et l'autre d'atomes adsorbés (phase bidimensionnelle), en nombre total N_a . Pour décrire cette dernière, nous allons utiliser comme point de départ une description fondée sur un modèle simple, probablement quelque peu idéalisé (*4) (certaines limites de ce modèle sont discutées dans l'Appendice A). Ainsi, nous supposons que la paroi relaxante est une surface parfaitement lisse et homogène, qui crée pour les atomes de ^3He un potentiel $V(\vec{r}) = V(z)$ uniforme suivant les directions parallèles à la paroi (z est la coordonnée de l'atome sur un axe perpendiculaire à la paroi). Nous supposons de plus que, dans le puits de potentiel $V(z)$, il n'existe qu'un seul état lié, d'énergie $-\Delta W$; enfin, nous considérerons souvent que les atomes se comportent comme un gaz parfait bidimensionnel en ce qui concerne leur mouvement parallèle à la paroi. Dans ces conditions, l'égalité des potentiels chimiques des deux phases s'écrit :

(*3) Ce dernier phénomène est en pratique celui qui détermine le temps T_2 de relaxation transversale dans nos expériences, mais pas T_1 grâce au fait que $\omega_0 \tau_D \gg 1$ (τ_D : temps de diffusion dans la cellule; $\omega_0/2\pi$: fréquence de Larmor nucléaire.)

(*4) On trouvera dans le livre de J. G. Dash [27] la description d'un certain nombre de modèles, de complexité croissante, aptes à décrire l'adsorption d'atomes sur une surface.

$$- \Delta W + kT \text{ Log } \frac{N_a \lambda^2}{S} = kT \text{ Log } \frac{N_v \lambda^3}{V} \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde de De Broglie thermique :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

T la température, k la constante de Boltzmann, V et S respectivement le volume et la surface interne de la cellule contenant le gaz de ^3He . Le rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre d'atomes en volume est donc :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{S\lambda}{V} \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad (2)$$

On peut également considérer d'un point de vue dynamique l'équilibre entre les deux phases, ce qui permet d'introduire un paramètre physique important du problème, le temps de séjour moyen τ_s d'un atome de ^3He sur la paroi. Partant de la pression exercée par le gaz sur les parois de la cellule (*5), on peut évaluer le taux moyen de collision de chaque atome sur la paroi, qui vaut :

$$\frac{1}{T_v} = \frac{\bar{v}S}{4V} \quad (3-a)$$

où :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (3-b)$$

est la vitesse thermique moyenne à la température T d'un atome de ^3He de masse m. Le temps T_v n'est en fait autre que le temps de vol moyen d'un atome qui irait en vol libre (en régime moléculaire) d'une paroi à l'autre, ce qui explique notre notation: ceci reste vrai même à des densités du gaz où le libre parcours moyen ℓ d'un atome est très petit devant R (régime de diffusion). Désignons par β la "probabilité de collage" d'un atome rencontrant la paroi (probabilité pour l'atome de tomber dans l'état lié d'énergie $-\Delta W$; β est lié à

(*5) Nous supposons cette paroi lisse à l'échelle microscopique; la présence d'irrégularités, cavités microscopiques, etc. . . , augmenterait le taux moyen de collision $1/T_v$.

ce que l'on définit par "coefficient d'accomodation" de la paroi). Si nous écrivons les égalités à l'équilibre des flux d'atomes échangés entre phases gazeuse et adsorbée, il vient :

$$\frac{\beta}{T_v} N_v = \frac{1}{\tau_s} N_a \quad (4)$$

Si alors nous utilisons (2) et (3-a), nous obtenons :

$$\tau_s = \tau_s^0 \exp \left(\frac{\Delta W}{kT} \right) \quad (5-a)$$

avec :

$$\tau_s^0 = \frac{4\lambda}{\bar{v}\beta} \quad (5-b)$$

L'égalité (5-a) ne fait qu'exprimer la loi bien connue de Frenkel (*6).

Nous pouvons maintenant écrire les équations d'évolution couplées des taux d'orientation M_v et M_a des deux phases ($0 < M_v, M_a < 1$; nous supposons que les deux orientations sont longitudinales). Il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_v &= \frac{\beta}{T_v} (M_a - M_v) \\ \frac{d}{dt} M_a &= \frac{1}{\tau_s} (M_v - M_a) - \frac{1}{T_a} M_a \end{aligned} \quad (6)$$

où T_a est le temps de relaxation longitudinale des atomes en phase adsorbée (effets des gradients magnétiques localisés sur les parois). Dans nos expériences, les temps intervenant dans ces équations sont très différents, puisque :

$$\begin{aligned} T_a &\approx 0,1 \text{ à } 10 \text{ s.} \\ T_v &\approx 10^{-4} \text{ s.} \\ \tau_s &\approx 10^{-8} \text{ s.} \end{aligned} \quad (7)$$

(*6) On vérifie qu'aucune grandeur macroscopique (S ou V) n'apparaît dans τ_s .

(Il ne s'agit là que d'ordres de grandeurs très grossiers: en particulier, τ_s augmente très rapidement quand la température diminue: dans nos expériences, il reste cependant toujours court devant T_a et T_v). Dans ces conditions, les deux constantes de temps d'évolution du système couplé (6) sont très différentes (*7). En un temps de l'ordre de τ_s l'orientation M_a de la phase adsorbée s'ajuste sur celle M_v de la phase gazeuse, sans que cette dernière ait le temps de changer de façon appréciable. Ensuite, les deux orientations couplées relaxent ensemble avec une constante de temps T_1 donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \beta \frac{\tau_s}{T_v} \left[1 + \frac{\tau_s}{T_a} + \beta \frac{\tau_s}{T_v} \right]^{-1} \frac{1}{T_a} \\ &\approx \beta \frac{\tau_s}{T_v} \frac{1}{T_a} = \frac{N_a}{N_v} \frac{1}{T_a} \end{aligned} \quad (8)$$

qui est le temps de relaxation mesuré dans nos expériences: l'égalité (8) montre que la probabilité de relaxation est simplement le produit de la probabilité pour qu'un atome donné soit en phase adsorbée (*8) par le taux de relaxation $1/T_a$ dans cette phase. Un tel résultat est facile à comprendre physiquement en termes de taux relatif de perte par unité de temps du moment cinétique total.

Comme nous l'avons déjà vu, la relaxation en phase adsorbée provient des inhomogénéités locales inévitables du champ magnétique au voisinage de la paroi: ces inhomogénéités ont pour origine des impuretés paramagnétiques se trouvant, soit dans ou sur le film cryogénique d'hydrogène (atomes H par

(*7) Si $(\beta/T_v T_a) \ll [(1/\tau_s) + (1/T_a) + (\beta/T_v)]^2$, les inverses de ces constantes de temps valent :

$$\lambda_1 = - \frac{\beta}{T_v T_a} \left[\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{T_a} + \frac{\beta}{T_v} \right]^{-1}$$

et

$$\lambda_2 = - \left[\left(\frac{1}{\tau_s} \right) + \left(\frac{1}{T_a} \right) + \left(\frac{\beta}{T_v} \right) \right]$$

(*8) Cette probabilité est $N_a/(N_a + N_v) \approx N_a/N_v$ si $(\beta\tau_s/T_v) = (N_a/N_v) \ll 1$.

exemple [28]), soit dans la paroi de verre. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'impuretés ioniques isolées, mais aussi et plus probablement [29], de micro-domaines magnétiques dont la taille et le nombre peuvent varier suivant le verre utilisé. Quoi qu'il en soit, la perturbation magnétique qui en découle pour chaque atome est une perturbation fluctuante, ne fût-ce que sous l'effet du déplacement de cet atome dans les directions parallèles ou perpendiculaire à la paroi; nous désignons par τ_C le temps de corrélation de cette perturbation et par $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2}$ son amplitude. Si τ_C est suffisamment court pour que :

$$\tau_C \langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \ll 1,$$

nous pouvons appliquer la théorie de la "relaxation rétrécie par le mouvement" [30] et écrire T_a sous la forme :

$$\frac{1}{T_a} = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \frac{\tau_C}{1 + (\omega_0 \tau_C)^2} \quad (9-a)$$

où γ est le rapport gyromagnétique d'un noyau de ^3He :

$$\begin{aligned} \gamma &= -2\pi (3,243 \text{ KHz/G}) \\ &= -2.10^4 \text{ rd/s.G} \end{aligned} \quad (9-b)$$

et

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (9-c)$$

la notation B_0 désignant le champ magnétique statique homogène.

Dans nos expériences, la condition de rétrécissement extrême :

$$\omega_0 \tau_C \ll 1$$

est satisfaite, de sorte que l'on obtient, en regroupant les résultats précédents :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c \exp \left[-\frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (10)$$

avec, pour une cellule sphérique de rayon R :

$$\frac{S\lambda}{V} = \frac{3\lambda}{R}$$

La formule (10) sert de base à toute la discussion qui suit.

Remarque

Dans la formule (10), la probabilité de relaxation $1/T_1$ est indépendante de la densité du gaz de ^3He dans la cellule ou, de façon équivalente, du nombre total N d'atomes de ^3He : le processus physique étudié est l'interaction d'un atome unique avec la paroi. Cela ne reste évidemment valable que tant que les interactions entre atomes adsorbés ont des effets négligeables, ce qui implique que N_a est suffisamment faible devant le nombre d'atomes nécessaires pour la formation d'une monocouche (les interactions en phase bidimensionnelle peuvent être dipolaires magnétiques et conduire à un raccourcissement de T_a ; elles peuvent également affecter le mouvement des atomes par empêchement stérique et modifier τ_c). De même, nous avons négligé les effets de dégénérescence de la phase adsorbée en lui appliquant la statistique de Boltzmann, ce qui est justifié si $N_a \lambda^2 \ll S$ [cf. appendice A].

1.2. Temps de corrélation en phase adsorbée

Dans la formule (10) qui donne la probabilité de relaxation, la seule grandeur physique que nous n'ayons pas encore discutée est le temps de corrélation τ_c de la perturbation magnétique subie par les atomes en phase adsorbée. Ce temps τ_c dépend de l'origine des perturbations qui contrôlent la relaxation des spins : par exemple, il est court si les impuretés magnétiques responsables de la relaxation fluctuent rapidement dans le temps, plus long si elles sont statiques. Dans tous les cas, il ne peut être supérieur au temps de séjour τ_s d'un atome sur la paroi (les perturbations ressenties par un atome lors de deux adsorptions successives sont supposées incorrélées). Nous allons donc envisager plusieurs situations possibles.

a. *Forte corrélation*

Commençons par supposer que :

$$\tau_c = \tau_s \quad (11)$$

Cette situation se rencontre si la relaxation est produite par des impuretés magnétiques statiques, et si les atomes restent immobiles durant le temps où ils sont adsorbés sur la paroi (adsorption localisée). De façon plus générale, elle se produit chaque fois que le mouvement latéral des atomes adsorbés pendant le temps τ_s se fait sur une distance inférieure, soit à la taille des impuretés magnétiques dans le verre, soit à l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène (supposé intrinsèquement non magnétique).

Si les atomes adsorbés sont assimilables à un gaz parfait bidimensionnel, l'excursion du mouvement latéral des atomes est simplement de l'ordre de $\bar{v} \tau_s$ (nous négligeons les effets de modification de la masse effective en phase adsorbée), ce qui correspond en ordre de grandeur à une longueur comprise entre approximativement 100 et 10.000 Å dans les conditions de nos expériences. Mais bien des phénomènes physiques tendent à limiter ce mouvement latéral : taille finie des facettes cristallines de H_2 solide (inconnue mais probablement guère supérieure à 100 Å) [43], collisions entre atomes de 3He en phase adsorbée, etc. . . Aussi, chaque fois que la taille des impuretés créant le champ magnétique local n'est pas microscopique, est-il probable que la condition (11) est réalisée.

Combinant (5) et (10), on obtient alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_s^0 \exp \left[2 \frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (12)$$

où τ_s^0 est donné par (5-b) et n'a pas de variation exponentielle avec la température (le coefficient de collage β étant supposé varier lentement avec T ; en fait, il est vraisemblable qu'il reste proche de 1 pour l'adsorption d'un atome sur une surface solide [31]).

Remarque

Un cas légèrement différent de forte corrélation de la perturbation magnétique se produit si la relaxation est due à des sites localisés (irrégularités de la

surface, etc. . .) où, avant d'être désorbés, les atomes restent piégés tout en étant soumis à un champ magnétique local constant. Désignons par n_s la densité superficielle de ces sites et par $-\Delta W$ l'énergie d'un atome de ^3He qui y est adsorbé. L'égalité (1) entre potentiels chimiques est alors à remplacer par :

$$-\Delta W + kT \text{ Log } \frac{N_a}{n_s S} = kT \text{ Log } \frac{N_v \lambda^3}{V} \quad (13-a)$$

ce qui donne :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{n_s S}{V} \lambda^3 \exp \left(\frac{\Delta W}{kT} \right) \quad (13-b)$$

(nous avons supposé que $N_a \ll n_s S$, c'est-à-dire une non-saturation des sites).

Supposons maintenant que, lors de chaque choc sur la paroi, un atome donné ait une probabilité $\beta n_s a_0^2$ de s'adsorber sur l'un des sites en question (*9). Il vient alors :

$$\begin{aligned} \tau_c = \tau_s &= T_v \left[\beta n_s a_0^2 \right]^{-1} \frac{N_a}{N_v} \\ &= \frac{4\lambda^3}{\bar{v} \beta a_0^2} \exp \left[\frac{\Delta W}{kT} \right] \end{aligned} \quad (13-c)$$

formule qu'il suffit de reporter dans (10) pour obtenir le taux de relaxation de l'échantillon dû à la présence de ces sites relaxants, ce qui donne une variation de $1/T_1$ en $\exp(2\Delta W/kT)$, comme dans (12).

(*9) Cette probabilité étant évidemment proportionnelle à n_s , il est commode d'introduire ici le carré d'une dimension atomique a_0 ; ainsi, β est un nombre sans dimension qui peut être de l'ordre de 1.

b. Faible corrélation

A l'opposé, si la taille des perturbations magnétiques est faible et si la mémoire des perturbations qu'elles créent pour un atome est perdue lors du mouvement latéral de ce dernier en phase adsorbée, alors :

$$\tau_C < \tau_S \quad (14)$$

condition d'autant plus facilement réalisée que la température est basse, puisque τ_S varie comme $\exp(\Delta W/kT)$.

Désignons par L_C la "longueur de corrélation" de la perturbation magnétique (taille des impuretés magnétiques ou épaisseur de l'enduit cryogénique d'hydrogène si celui-ci est non magnétique). Alors, on peut écrire :

$$\tau_C = \frac{L_C}{\bar{v}} \quad (15-a)$$

en assimilant la phase adsorbée à un gaz parfait bidimensionnel, ce qui conduit à la formule :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S\lambda}{V} \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle L_C \sqrt{\frac{m^*}{kT}} \exp \left[\frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (15-b)$$

où m^* est la masse effective des atomes adsorbés.

Remarque

Pour obtenir (15-b), contrairement à ce qui a été fait au § a, nous n'avons pas supposé de variation exponentielle du temps de corrélation τ_C . On peut cependant prendre un point de vue en quelque sorte intermédiaire en

supposant que le mouvement latéral des atomes s'effectue entre sites relaxants localisés (énergie de liaison ΔW) et qu'il requière une énergie d'activation thermique $\Delta W'$ (hauteur de la barrière qu'un atome doit franchir pour passer d'un site au site voisin). Si les champs locaux des sites sont incorrélés, on a :

$$\tau_c \propto \exp \left[\frac{\Delta W'}{kT} \right] \quad (16-a)$$

et, en conséquence :

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp \left[\frac{\Delta W + \Delta W'}{kT} \right] \quad (16-b)$$

Lorsque $\Delta W'$ croît progressivement de 0 à ΔW , on passe du modèle du gaz parfait bidimensionnel à celui des sites localisés associé aux formules (13).

1.3. Discussion : dépendance en température du temps de relaxation

Les expériences que nous présenterons ont été effectuées à quelques degrés Kelvin, de sorte que l'on a toujours :

$$kT < \Delta W \quad (17-a)$$

Dans ces conditions, l'exponentielle :

$$\exp \left[q \frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (17-b)$$

[avec $q=2$ si l'on prend les formules (12) ou (13) ; $q=1$ si l'on prend (15)] présente des variations très rapides avec la température, dominant celles des autres grandeurs physiques importantes pour la relaxation, dont les variations s'effectuent suivant des puissances de T .

L'essentiel des variations en fonction de la température est donc contenue dans l'exponentielle (17-b). Inversement, si l'on fixe T et si l'on cherche à minimiser le taux de relaxation dans une expérience donnée, il est clair que le paramètre essentiel à minimiser est l'énergie d'adsorption ΔW ; c'est

ainsi que s'explique le fait qu'un enduit cryogénique de H_2 solide permette d'obtenir des temps de relaxation T_1 de plusieurs dizaines d'heures à des températures où des parois de verre nu donneraient des fractions de seconde, voire des millisecondes (ces temps sont trop courts pour avoir été mesurés).

Une discussion importante pour l'interprétation des expériences est de trancher entre les deux possibilités $q=1$ ou 2 [ou éventuellement des valeurs intermédiaires; cf. (16-b)]. A haute température, c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{\Delta W}{10} \ll kT \ll \Delta W \quad (18-a)$$

les temps de séjour τ_S sont si courts que l'on a très probablement $\tau_C = \tau_S$, ce qui conduit à la formule (12) [ou aux formules (13)] et à la valeur $q=2$. A température plus basse, il peut exister un régime où les temps de séjour τ_S sont si longs que τ_C est vraisemblablement limité par un autre phénomène physique que l'adsorption elle-même, et donc plus court. On a alors $q=1$.

Il faut cependant garder à l'esprit que, aussitôt que :

$$kT \lesssim \Delta W/10 \quad (18-b)$$

il se produit divers phénomènes (saturation ou dégénérescence de la monocouche, etc...) qui font que l'on sort du cadre où nous avons raisonné, celui de l'étude de la relaxation d'un atome de 3He isolé en interaction avec une paroi; le temps de relaxation T_1 n'a en fait aucune raison d'être indépendant du nombre d'atomes dans le gaz dès que (18-b) est réalisée. Une analyse plus détaillée de ces effets est donnée dans l'appendice A dont les figures 14 et 15 résument les différents régimes pouvant apparaître dans la dépendance de $\text{Log } T_1$ en fonction de $1/T$.

C'est donc un cas d'espèce, dépendant des variations spatiales des inhomogénéités magnétiques locales, et il n'y a pas de règle générale pour savoir si les deux régimes ($q=2$) et ($q=1$) sont observables, le second apparaissant d'autant plus facilement que les longueurs caractéristiques des inhomogénéités sont faibles. En pratique, il faudra effectuer des expériences spécifiques pour pouvoir trancher cette question; en particulier, on cherchera à voir les effets liés à la formation d'une monocouche aux températures où la condition (18-b) est réalisée.

Pour dominante qu'elle soit, la variation exponentielle en température n'est pas la seule qui soit physiquement intéressante, puisque les préfacteurs en puissance de la température donnent des informations sur la phase adsorbée (relaxation sur des sites localisés ou non, par exemple). Pour le régime "haute température" où $1/T_1$ ne dépend pas de N , le tableau I donne un résumé des différentes dépendances en température des préfacteurs de $1/T_1$, suivant les hypothèses que l'on adopte pour la phase d'atomes adsorbés et le temps de corrélation τ_C du champ magnétique local au voisinage de la paroi (que l'on suppose indépendant de la température).

En conclusion, une étude expérimentale détaillée doit permettre de trancher entre ces différentes possibilités pour déterminer l'énergie d'adsorption ΔW des atomes de ^3He .

Remarque : Cas où deux énergies d'adsorption interviennent

Il est facile de généraliser les considérations du §.1 au cas où la paroi n'est pas homogène et comprend des régions où l'énergie d'adsorption est différente. Une telle situation peut se produire par exemple si l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène n'est pas uniforme, ce qui permet aux atomes de ^3He d'être plus sensibles à l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre dans les régions où l'enduit est mince. On peut également penser à des variations de ΔW en fonction de l'orientation des faces d'un monocristal de H_2 , etc... Quoi qu'il en soit, il suffit pour tenir compte de tels effets d'ajouter les contributions des diverses régions relaxantes, à condition toutefois que les conditions de validité du calcul du § 1 soient remplies. Pour deux régions distinctes où les atomes adsorbés forment un gaz parfait bidimensionnel, on écrira, avec des notations évidentes:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\lambda}{V} \gamma^2 \left[S_1 \langle \delta B_1^2 \rangle \tau_C^1 \exp \left(-\frac{\Delta W_1}{kT} \right) + S_2 \langle \delta B_2^2 \rangle \tau_C^2 \exp \left[-\frac{\Delta W_2}{kT} \right] \right]$$

Si par exemple $\Delta W_1 > \Delta W_2$ (et sauf si $S_1 \ll S_2$), ce sera la région 1 qui tendra à dominer la relaxation aux températures telles que $kT \ll \Delta W_{1,2}$. De la même façon, on peut ajouter des formules du type (10) et (13) pour tenir compte simultanément de l'existence de phases adsorbées libre et localisée.

De façon générale, aux basses températures, ce sont les processus d'adsorption d'énergie ΔW la plus grande qui dominent la relaxation nucléaire, sauf s'ils correspondent à un nombre de sites extrêmement faibles.

Si toutefois $\Delta W > 10 kT$, la théorie que nous avons utilisée ne s'applique plus. Nous avons déjà mentionné plus haut que la situation devient alors plus compliquée (T_1 dépend du nombre d'atomes ^3He , etc...). Elle peut toutefois redevenir simple à la limite où $\Delta W \gg 10kT$ et où les sites concernés ne sont pas trop nombreux. Du fait des variations extrêmement rapides de la fonction $\exp(\Delta W/kT)$, ces sites sont totalement saturés et les temps de séjour correspondants peuvent devenir extrêmement grands. Les atomes en question sont alors "perdus" mais, dans la mesure où leur aimantation n'est pas couplée à celle de la phase vapeur, ils ne jouent aucun rôle dans sa relaxation.

En résumé, on peut dire que nos expériences sont principalement sensibles aux sites d'adsorption dont l'énergie d'adsorption est comprise entre quelques kT et kT multiplié par 25 ou 30.

TABLEAU I

Dépendances en températures possibles de

$$1/T_1 = (N_a/N_v) \times \gamma^2 < \delta B^2 > T_C$$

dans le régime "haute température" où T_1 ne dépend pas de N .

a. GAZ PARFAIT 2-D	
N_a/N_v	$1/T_1$
$T^{-1/2} \exp(\Delta W/kT)$	$T^{-1/2} \exp(\Delta W/kT)$
	$T^{-1} \exp(\Delta W/kT)$
	$T^{-3/2} \exp(2\Delta W/kT)$
a. ADSORPTION LOCALISEE	
N_a/N_v	$1/T_1$
$T^{-3/2} \exp(\Delta W/kT)$	$T^{-3/2} \exp(\Delta W/kT)$
	$T^{-3/2} \exp[(\Delta W + \Delta W')/kT]$
	$T^{-7/2} \exp(2\Delta W/kT)$

CHAPITRE II

II. MONTAGE EXPERIMENTAL

II. 1. Les cellules

Les cellules que nous avons utilisées sont des bulbes sphériques de 3cm de diamètre, soufflés, en général, dans du Pyrex. Cependant, pour tester l'effet du substrat sur lequel l'enduit de H_2 se dépose, nous avons également essayé des cellules en verre Corning 1720 (alumino-silicate imperméable à l'hélium), en Pursil K (silice fondue de grande pureté) et en B40, verre à bas point de fusion. Les raisons qui nous ont finalement porté à choisir le Pyrex sont discutées au § III. 1.

Le diamètre de 3cm de ces cellules est déterminé par le fait qu'il devient très difficile pour un diamètre inférieur d'entretenir des décharges suffisamment faibles pour que le taux de polarisation nucléaire des atomes de 3He obtenu par pompage optique soit satisfaisant.

Les procédures de soufflage, de nettoyage et de scellement des cellules font l'objet d'un soin tout particulier puisque ces opérations déterminent les caractéristiques de la surface interne du verre sur lequel se forment les enduits de H_2 . Les tubes de Pyrex utilisés pour le soufflage des cellules sont choisis parmi ceux qui semblent présenter, à l'oeil nu, le moins de défauts. Avant d'être travaillés à la flamme, ils sont également nettoyés des poussières (surtout métalliques), qui auraient pu s'y déposer, avec un chiffon imbibé d'alcool. De plus, au cours du soufflage des cellules, des précautions sont prises pour ne pas introduire dans le bulbe sphérique des poussières de verre qui pourraient augmenter considérablement la surface effective et produire des régions où les atomes de 3He , se trouvant confinés pendant un temps relativement long, seraient fortement relaxés. Une fois mises en place sur le banc de pompage, les cellules sont étuvées et dégazées sous vide pendant 15 heures environ (à 440°C pour du Pyrex). Elles sont ensuite remplies (provisoirement) de 3He dans lequel on entretient une décharge HF intense (pendant 3 à 15 minutes), ce qui a pour effet de faire désorber de la paroi de verre les impuretés O_2 , N_2 , H_2O , ... qui pouvaient s'y être fixées. Cette opération de "nettoyage" et de rinçage des cellules est répétée (en général 3 fois) jusqu'à ce que les bandes spectrales caractéristiques de la présence des impuretés n'apparaissent plus. Les cellules sont ensuite remplies d'un mélange de 3He et de H_2 , si c'est une

enduit de H_2 que l'on désire étudier (*10). Les pressions de remplissage à 300 K vont de 0,5 à 10 bars pour 3He (pour lesquelles la densité du gaz est telle que le pompage optique et l'entretien d'une décharge faible se fait sans difficultés) et de 0,1 à 200 t pour H_2 (une couche de H_2 requiert théoriquement un nombre de molécules correspondant à environ 0,06 t de gaz à 300 K). Il pourrait sembler plus commode de relier directement la cellule de mesure à un banc de pompage pour changer à volonté densité de 3He et épaisseur de l'enduit. Il serait cependant alors plus difficile de savoir exactement où se condense l'hydrogène solide et quelle proportion le fait dans la cellule de mesure. De plus, les cellules scellées présentent une caractéristique fort utile : au cours de la descente en température, les impuretés résiduelles (N_2 , O_2 , H_2O , ...), dont les pressions partielles à 300 K sont déjà très faibles, se condensent sur le verre bien avant que l'enduit ne se forme, ce qui assure à l'enduit une grande propreté.

II.2. Le cryostat

Le cryostat que nous avons utilisé a été conçu et réalisé au Laboratoire, sous la responsabilité de J. C. Maréchal. Il répond à plusieurs exigences : la température peut varier (en étant régulée) de 2 à 40K, ce qui est indispensable pour étudier l'influence de la température sur la

(*10) Dans nos premières expériences, les mélanges de gaz se faisaient de la façon suivante : on raccordait la cellule à remplir de 3He à une bouteille dite "à queue de cochon", remplie au préalable de H_2 . Une fois la cellule remplie et scellée, la "queue de cochon" était cassée, le mélange des gaz se faisant rapidement par diffusion. Un nouveau scellement permettait alors de séparer la cellule d'expérience de la bouteille à "queue de cochon". Après les difficultés que nous avons rencontrées sur la reproductibilité des résultats donnés par des cellules remplies avec la même quantité de 3He et de H_2 , nous avons pensé qu'au moment où la "queue de cochon" est cassée, des micropoussières de verre sont peut-être entraînées dans la cellule de mesure ; nous avons donc préféré abandonner cette technique et effectuer directement le mélange dans la cellule. Faute de temps, nous n'avons pas testé systématiquement par la suite si les remplissages avec bouteilles à "queue de cochon" étaient réellement responsables d'une dégradation très nette des propriétés relaxantes des parois de verre.

relaxation par des enduits variés : H_2 , D_2 , Ne, gaz rares solides qui sont efficaces dans des zones de température différentes. Sa capacité en hélium liquide assure une grande autonomie (réserve de 22 litres, pertes à 4,2 K : 0,25 ℓ/h) qui facilite la mesure de longs temps de relaxation. Ce cryostat tient compte également des contraintes suivantes : placer la cellule au centre des bobines de Helmholtz qui créent le champ statique \vec{B}_0 , faire du pompage optique (et éventuellement de la détection optique de la polarisation), ce qui impose la présence de grandes fenêtres et, surtout, préserver l'homogénéité du champ magnétique au niveau de la cellule de mesure. Lors d'expériences préliminaires, la présence de vis en acier inoxydable à 2cm environ de la cellule induisait une relaxation suffisamment efficace ($T_1 < 10s$) pour rendre impossible toute orientation par pompage optique. Ceci nous a d'ailleurs conduit à modifier la version initiale du cryostat de façon à n'utiliser au voisinage de la cellule que des matériaux très peu magnétiques : verre, cuivre, résines époxy non chargées et visserie Arcap (alliage non ferreux).

Le cryostat est représenté schématiquement dans sa forme actuelle sur la figure 1-a. La réserve d'azote liquide (22 ℓ) permet de réduire les pertes par rayonnement thermique, en thermalisant un écran thermique en cuivre. Les ouvertures dans cet écran, pour le passage des faisceaux lumineux, sont munies de fenêtres en verre au plomb aussi bien thermalisées que possible et opaques au rayonnement thermique à 300 K.

Le montage expérimental proprement dit (cellule + équipement RMN + dispositif de décharge) est suspendu par des colonnettes (tubes d'inox ou, à proximité de la cellule, baguettes de plexiglas) fixées au couvercle du cryostat. On peut ainsi introduire le montage dans le vase central, ou l'en sortir sans difficultés. Une série d'écrans en cuivre disposés le long de l'assemblage permet de protéger la cellule de mesure du rayonnement thermique à 300 K, venant du sommet du cryostat.

Le vase central est relié au réservoir d'hélium liquide par un tube capillaire de cuivre (diam. int. 2mm) dont le débit est commandé de l'extérieur par un robinet à pointeau. Une fois le cryostat amené à la température de l'azote liquide, la cellule peut être refroidie de deux façons différentes : soit "par le bas", en pompant sur le réservoir d'hélium liquide à travers le capillaire, ce qui a pour résultat de faire monter le niveau d'hélium liquide

Figure 1-a : schéma général du cryostat

- A : flasque auquel est suspendu le montage expérimental
(cellule + équipement RMN ...)
- B : vase central (inox + manchon verre) à température variable
- C : vase extérieur (verre doré)
- D : écran en cuivre thermalisé sur le réservoir d'azote liquide (LN₂)
- E : manchon de verre du vase central
- F : fenêtres de pompage optique
- G : échangeur en cuivre réglable en température
- H : capillaire de cuivre relié à la réserve d'hélium liquide (LHe)

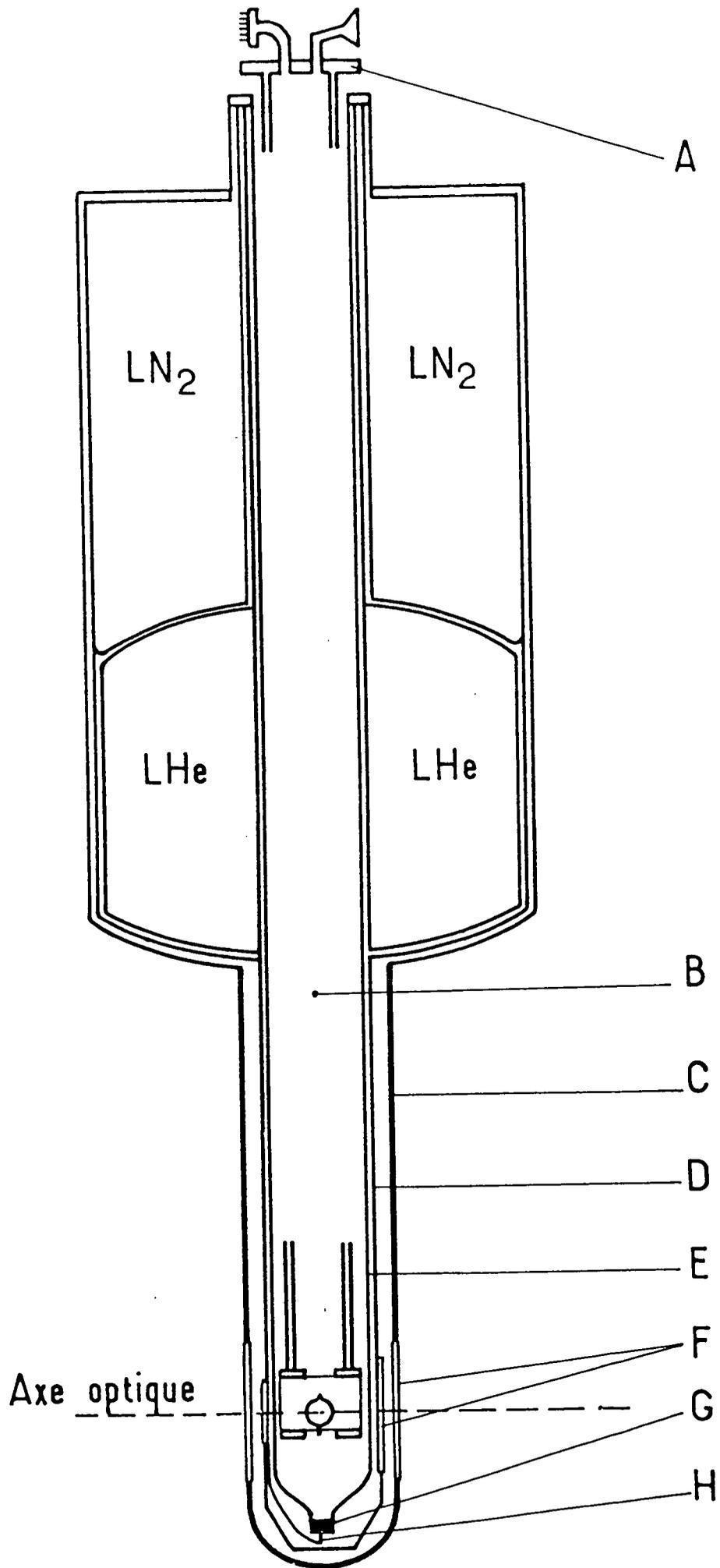


Figure 1-b : Schéma du centre de l'expérience (vue suivant l'axe optique)

A à H : voir figure 1-a

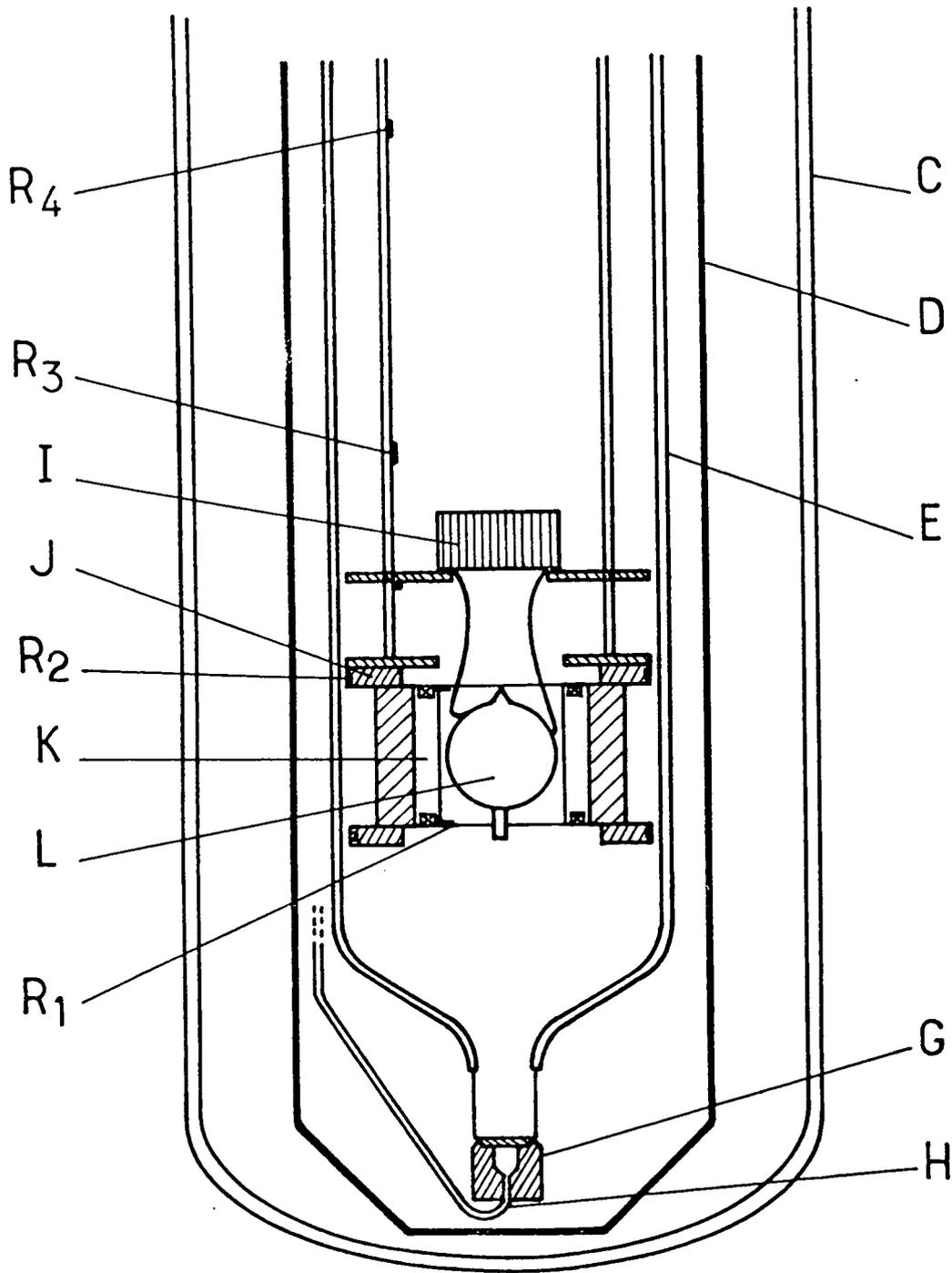
I : transformateur élévateur de tension utilisé pour amorcer et entretenir la décharge

J : bobines inductrices

K : bobines réceptrices

L : cellule

R₁, R₂, R₃, R₄ : résistances Allen Bradley de mesure de la température



dans le vase central, soit "par le haut" en transférant directement du liquide à travers une canne introduite dans le vase central par le "couvercle" du cryostat.

Le contrôle de la température (effectué par des résistances au carbone Allen-Bradley limitées R_1 , R_2 , R_3 , R_4) montre que ces deux procédés ne sont pas équivalents. Dans le premier cas, on observe une descente en température lente et régulière avec un gradient de température au niveau de la cellule de 1 à 1.5K aux alentours de 4.2K, lorsque le liquide affleure la première sonde de température (R_1). Quand la cellule est refroidie par le haut, la descente en température se fait de façon tout à fait différente. On assiste d'abord à une homogénéisation progressive de la température de la colonne de gaz autour de 25K, sans doute grâce à des mouvements de convection gazeuse efficaces. La température descend ensuite rapidement (1K/s, environ autour de 7K), toutes les sondes résistives indiquant la même température. On peut observer à travers les fenêtres de pompage optique que lorsqu'elles atteignent 4.2 K, la cellule est encore dans le gaz d'hélium. C'est ensuite (sans variation sensible de la température qu'on voit tomber une pluie d'hélium liquide qui permet la formation d'un bain dont le niveau monte rapidement au-dessus de la cellule (*11).

Pour les mesures de temps de relaxation à des températures différentes de 4.2K, la régulation de température sur la cellule fonctionne suivant deux régimes différents :

- En-dessous de 4.2K, c'est la pression du bain d'hélium pompé qui est asservie, à l'extérieur du cryostat, par un dispositif à membrane d'usage courant. Les variations relatives de température au niveau de la cellule sont alors inférieures à 1%.
- Au-dessus de 4.2K, la température est maintenue par une circulation d'hélium gazeux prélevé dans le réservoir d'hélium à travers le capillaire; la température de ce courant gazeux est fixée par celle d'un échangeur en cuivre dont la température est régulée par une résistance chauffante (fil de cuivre).

(*11) L'effet de ces deux procédés de refroidissement sur les temps de relaxation T_1 mesurés sera discuté au § III.1.

II. 3. Le champ magnétique \vec{B}_0

La polarisation nucléaire de ^3He par pompage optique et la mesure de cette polarisation se font dans un champ magnétique \vec{B}_0 qui fixe la direction de l'aimantation nucléaire des atomes de ^3He . Il est produit par une paire de bobines en position de Helmholtz de 70cm de diamètre, ce qui permet d'avoir un volume accessible important et favorise une bonne homogénéité du champ magnétique sur le volume de la cellule d'expérience. Il est en effet nécessaire de minimiser les gradients de champ magnétique au niveau de la cellule pour éviter une cause de relaxation qui masquerait les effets de la relaxation-paroi que l'on veut étudier. Les bobines que nous avons utilisées sont semblables à celles mises au point par B. Cagnac pour sa thèse (diamètre 70cm, champ maximal 400G). Leur position a été ajustée à l'aide d'une sonde à protons, pour optimiser l'homogénéité du champ [3 2]. Nous avons de plus cherché à conserver cette homogénéité une fois le reste du montage mis en place (cryostat, équipement RMN, mesures de température, . . .), en sélectionnant soigneusement les matériaux proches de la cellule. L'aimantisme de l'environnement de la cellule a été également contrôlé à froid (4. 2K) par des mesures du temps de relaxation transversale T_2 des atomes de ^3He (cf. § II. 2). Ces différents tests nous ont conduits à écarter du voisinage de la cellule toute pièce en inox (la visserie inox a été remplacée par des vis en Arcap: alliage Cu-nickel) et à supprimer les brasures ou les soudures Sn-Pb qui deviennent supraconductrices à basse température. Nous avons ainsi une inhomogénéité ΔB sur les 3cm de la cellule de l'ordre de 0, 5mG, c'est-à-dire une inhomogénéité relative $(\Delta B/B) < 2 \cdot 10^{-5}$ dans 30G, valeur habituelle du champ de mesure (ce qui conduirait à un temps de relaxation T_1 à 4. 2K dépassant largement un mois). Cette inhomogénéité provient en partie (dans 30G) de l'environnement du montage expérimental (poutrelles d'acier dans la charpente du bâtiment, . . .). Pour opérer dans les meilleures conditions, on a d'ailleurs tout intérêt à pratiquer une désaimantation par des renversements successifs du champ magnétique de sa valeur maximale jusqu'à zéro. Ce procédé permet, en particulier, de rallonger T_2 après des mesures de T_1 en champ élevé. Cet effet du champ magnétique créé par les bobines de Helmholtz sur

l'aimantation de l'environnement de l'expérience, s'il est visible sur T_2 , n'a cependant aucune conséquence sur les valeurs de T_1 qui sont toujours dominées par la relaxation-paroi (*12).

II.4. Polarisation nucléaire de ^3He

Dans nos expériences, la polarisation nucléaire initiale des atomes de ^3He dont on veut étudier la relaxation est obtenue par pompage optique [3]. Le pompage optique de ^3He a fait l'objet d'études détaillées dans le passé ([33][34][35]) et nous n'en décrivons donc que sommairement les différentes étapes : on entretient dans la cellule qui contient le gaz ^3He une décharge faible qui peuple le niveau métastable 2^3S_1 . La cellule est éclairée par la raie $\lambda = 1,08 \mu$ polarisée circulairement reliant ce niveau métastable aux niveaux 2^3P , le faisceau de pompage étant issu d'une lampe à décharge et se propageant parallèlement au champ magnétique statique \vec{B}_0 . On crée ainsi une orientation électronique dans le niveau métastable triplet qui, par couplage hyperfin, produit aussi de l'orientation nucléaire. Cette orientation nucléaire est ensuite transférée au niveau fondamental lors des collisions d'échange de métastabilité.

(*12) Ceci peut se vérifier de plusieurs manières : soit en calculant la contribution à T_1 des inhomogénéités du champ statique par la relation $T_1 = T_2 (\omega_0 \tau_D)^2$, soit par l'expérience, en dégradant volontairement T_2 par une aimantation résiduelle de "la pièce" et en observant que les valeurs de T_1 mesurées n'y sont pas sensibles.

On utilise pour la décharge un transformateur élévateur de tension dont le secondaire est un bobinage de 100 tours de fil de cuivre émaillé Φ 0,4 mm sur un cylindre de téflon (Φ 2,5 cm, L = 4 cm) résonnant à 11 MHz sur sa capacité propre (*13). Ce système sert successivement d'éclateur pour amorcer la décharge et de dispositif d'entretien d'une décharge douce pendant les phases d'orientation par pompage optique. Le transformateur est placé à 6 cm environ au-dessus de la cellule et la décharge est excitée par le champ électrique créé par les deux extrémités du secondaire qui descendent au niveau de la cellule comme l'indique la figure 1-b. Il suffit d'une fraction de watt pour allumer la décharge et d'une dizaine de mW pour l'entretenir.

Le faisceau de pompage à $1,08 \mu$ provient d'une lampe remplie à 6 torrs de ^3He dans laquelle on excite une décharge intense grâce au rayonnement à 2,4 GHz d'une antenne reliée à un magnétron. Quoiqu'un laser à centres colorés ait récemment été mis au point pour le pompage optique de ^3He par P. J. Nacher et coll. [36], l'utilisation d'une lampe s'est révélée plus commode dans nos expériences où l'obtention d'une polarisation nucléaire très élevée n'est pas cruciale. Le faisceau de pompage est convenablement filtré (filtre Wratten 87C) et focalisé avant de pénétrer dans le cryostat: le polariseur (Polaroid HR) et la lame 1/4 onde ($280 \text{ m}\mu$) sont fixés dans le vase central du cryostat sur le dispositif de RMN, ce qui évite la dépolarisation par les fenêtres du cryostat. L'orientation nucléaire ainsi obtenue est de l'ordre de 3%.

Nous avons souvent utilisé, au cours d'expériences préliminaires ou comme mesure de contrôle, la possibilité de détecter optiquement le taux de polarisation nucléaire. Ce type de détection repose sur le fait que, lorsqu'un atome dans l'état fondamental est porté par la décharge dans un état excité, il conserve son orientation nucléaire qui, par couplage hyperfin, produit de l'orientation électronique si la durée de vie de l'état excité est assez longue [34]. On trouve ainsi que de nombreuses raies émises

(*13) Le choix de cette fréquence est justifié par les expériences préliminaires décrites dans la référence [32] et rappelées ici brièvement au § III.2.

par la décharge ont un taux de polarisation circulaire proportionnelle à l'orientation nucléaire du fondamental. L'appareillage nécessaire à cette mesure est décrit, par exemple, dans la référence [6].

La détection optique peut être utilisée pour mesurer des temps de relaxation-paroi : c'est une méthode du type "relaxation dans le noir" [14][6]. Il est en effet indispensable d'éteindre la décharge entre l'instant initial et l'instant de la mesure, car le temps de relaxation en présence de décharge (effet des collisions électroniques, ioniques, etc. . .) est beaucoup plus court (100 s. environ) que le temps de relaxation-paroi (qui peut atteindre des jours). De plus, pour mesurer convenablement le taux de polarisation circulaire d'une raie lumineuse (c'est-à-dire l'orientation nucléaire du fondamental), il faut détruire cette polarisation par RMN dans le niveau fondamental afin d'avoir une référence du zéro d'orientation nucléaire. Une telle mesure "destructive" présente évidemment des inconvénients sérieux pour la mesure de temps de relaxation-paroi de plusieurs dizaines d'heures. De plus, des expériences préliminaires (cf. § III.2) nous ont montré que le temps de relaxation en présence de décharge décroissait rapidement en-dessous d'une certaine température, ce qui rend impossible toute investigation par voie optique de la relaxation-paroi en-dessous de cette température. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode de détection RMN de l'orientation nucléaire, qui ne présente pas ces inconvénients.

II. 5. Détection radioélectrique de l'orientation nucléaire

La technique de détection radioélectrique que nous avons utilisée permet de s'affranchir des difficultés évoquées au paragraphe précédent. Elle consiste à mesurer directement l'orientation nucléaire des spins de ^3He (dans l'état fondamental) lors d'un passage adiabatique rapide (AFP) sur la résonance magnétique nucléaire. Nous avons opté pour un dispositif de détection à "bobines croisées" (voir figure 2). La première paire de bobines, dites "inductrices", crée le champ de radiofréquence $\vec{B}_1 \cos \omega t$ perpendiculaire au champ statique \vec{B}_0 ; la seconde (bobines réceptrices), placée perpendiculairement à la fois au champ statique et aux bobines inductrices, recueille un signal électrique de pulsation ω induit par le champ magnétique des spins nucléaires basculant autour de \vec{B}_1 lorsqu'on

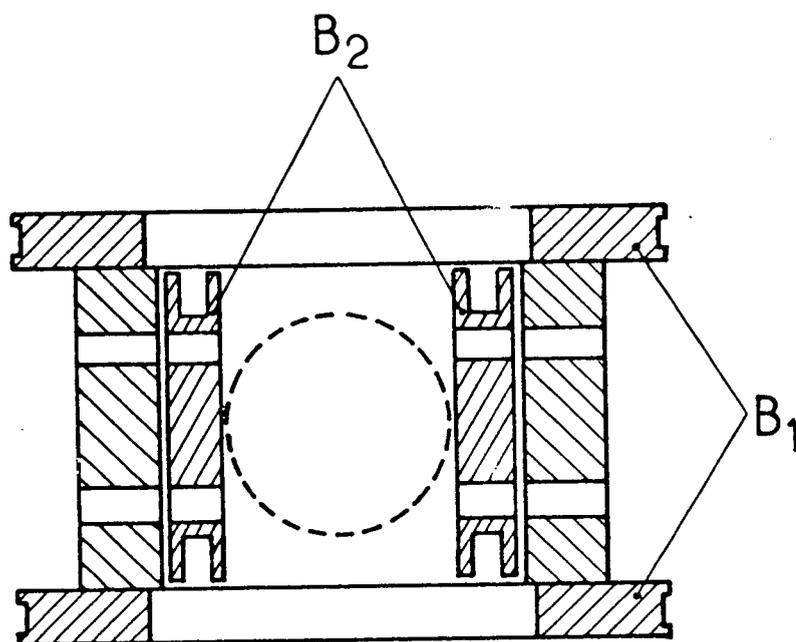


Figure 2 : Dispositif RMN à bobines croisées

B₁ : bobines inductrices Φ 82 mm de 22 tours chacune de fil de cuivre émaillé Φ 0.3 mm, en position de Helmholtz

B₂ : bobines réceptrices de diamètre moyen Φ 37 mm de 150 tours chacune de fil de cuivre émaillé Φ 0.3 mm

balaie le champ magnétique statique autour de la résonance nucléaire $\omega = -\gamma B_0$ (*14). Pour ne pas perdre d'orientation dans cette opération, il faut satisfaire les conditions du "passage adiabatique rapide" [30] réalisées lorsque :

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{B_1} \frac{dB_0}{dt} \ll \gamma B_1 \quad (19)$$

La première inégalité signifie que le temps de passage sur la résonance caractérisé par $B_1 (dB_0/dt)^{-1}$ est très court devant le temps de relaxation transversale T_2 ; la seconde, que la vitesse angulaire de variation du champ effectif $(1/B_1) dB_0/dt$ est faible devant la pulsation de Larmor à résonance γB_1 (condition d'adiabaticité).

La valeur de T_2 étant déterminée par les inhomogénéités du champ statique (on a typiquement $T_2 = 4s.$ à $4.2K$), la formule (19) montre qu'on a intérêt, pour minimiser la perte d'orientation par passage, à créer un champ de radiofréquence B_1 aussi grand que possible. On ne peut cependant augmenter B_1 indéfiniment, car les inhomogénéités de ce champ donnent une contribution à $1/T_2$ qui croît comme B_1^2 [26]. En pratique, la valeur optimale est de 10mG (amplitude de la composante tournante en résonance du champ B_1), ce qui détermine une vitesse optimale de balayage du champ statique dB_0/dt de 600mG/s. Dans ces conditions, la perte d'orientation nucléaire par passage est inférieure à 2% en valeur relative.

On peut se livrer à une estimation du signal induit par la précession des spins dans les bobines réceptrices. Avec une densité en 3He équivalente à 1 t à 300 K et une polarisation de 1%, l'aimantation des spins crée un champ de $10^{-7}G$ environ à l'intérieur de la cellule, ce qui produit dans les bobines réceptrices (4cm de diamètre, 150 tours, surtension de 100 à 4.2 K) un signal de $20\mu V$ environ. Cependant, des parasites variés sont susceptibles de masquer ce signal.

(*14) γ est le rapport gyromagnétique du spin nucléaire de 3He qui vaut 3,24KHz/G.

En premier lieu, à cause de l'orthogonalité imparfaite des paires de bobines inductrices et réceptrices, ces dernières captent un flux équivalent à $10^{-3}B_1$, c'est-à-dire 100 fois environ le champ créé par les spins. Il est donc important de compenser ce signal. A cet effet, on prélève une fraction de la tension d'alimentation des bobines inductrices dont on ajuste l'amplitude et la phase (par un circuit passif) pour le soustraire au signal reçu par les bobines réceptrices grâce à un ampli différentiel. Il est également indispensable d'assurer une bonne stabilité de l'orthogonalité des bobines, puisqu'une variation de 1% du flux induit directement dans les bobines réceptrices, donne une tension comparable au signal des spins. Cette contrainte, ajoutée au fait que l'équipage de bobines croisées relativement massif (voir figure 2) doit subir avec un minimum de déformations un nombre élevé de cycles thermiques, nous a conduits à réaliser un assemblage en silice fondue pour les bobines inductrices et les entretoises qui les relient. Quant aux bobines réceptrices (de configuration plus sensible aux différences de contraction thermique entre le fil de cuivre et le matériau de la bobine), la meilleure durée de vie (en nombre de cycles thermiques) a été obtenue avec des bobines en plexiglas, en imprégnant chaque couche de fil de cuivre d'un mastic siliconé.

Une deuxième source dont il faut protéger les bobines réceptrices est le bruit hertzien ambiant; nous nous en sommes affranchis en plaçant la partie inférieure du cryostat dans un blindage en cuivre de 2mm d'épaisseur.

L'appareillage électrique que nous utilisons est le suivant. Un synthétiseur de fréquences (Adret Electronique) alimente un pont qui fournit la tension d'alimentation des bobines inductrices et le signal (ajustable en phase et en amplitude) de compensation de l'induction parasite dans les bobines réceptrices. La tension délivrée par les bobines réceptrices est mesurée en mode différentiel aux bornes de leur capacité d'accord par un premier amplificateur, avant d'être envoyée (ainsi que le signal de compensation) sur l'amplificateur d'entrée différentiel de la détection synchrone. Le signal de sortie de cette détection synchrone est stocké sous forme digitale dans un enregistreur (réalisé au Laboratoire sous la responsabilité de A. Clouqueur) déclenché par une rampe de balayage du champ statique. Les signaux de passage adiabatique rapide sont ensuite restitués à un rythme plus lent sur une table traçante $X(t)$ de type conventionnel. Le rapport signal sur bruit obtenu est couramment de 50 sur une cellule contenant 2t de

^3He (pression mesurée à 300 K) pour une polarisation nucléaire de 3% environ (*15).

La procédure de mesure d'un temps de relaxation T_1 est la suivante : après extinction de la décharge et du faisceau de pompage qui ont permis d'obtenir un certain taux de polarisation nucléaire P_0 , on observe le retour à l'équilibre thermique (où $P = 0$ pour $B_0 = 30\text{G}$ et $T = 4\text{K}$) de cette polarisation suivant la loi $P(t) = P_0 \exp(-t/T_1)$ en effectuant à des intervalles de temps successifs un aller et retour sur la résonance en passage adiabatique rapide (figure 3). L'amplitude des signaux mesurés étant proportionnelle à la polarisation $P(t)$ à l'instant t de la mesure, on détermine le temps de relaxation T_1 par une série de mesures échelonnées sur un intervalle de l'ordre de 2 fois T_1 (*16).

(*15) Le rapport S/B théorique serait de 300 environ si la température de la source de bruit était de 4.2K. Dans la pratique, on observe un bruit plus important qui limite le rapport S/B à 50 environ parce que la capacité d'accord des bobines réceptrices est située à l'extérieur du cryostat (300K) pour des raisons d'amagnétisme et de résistance aux cycles thermiques, ce qui augmente la "température de bruit".

(*16) On opère bien sûr sur chaque mesure une correction due à la perte d'orientation (de l'ordre de 2%) provoquée par chaque passage à résonance du fait que la condition (19) n'est pas parfaitement réalisée. Cette perte d'orientation par passage est initialement calibrée par une série de passages consécutifs.

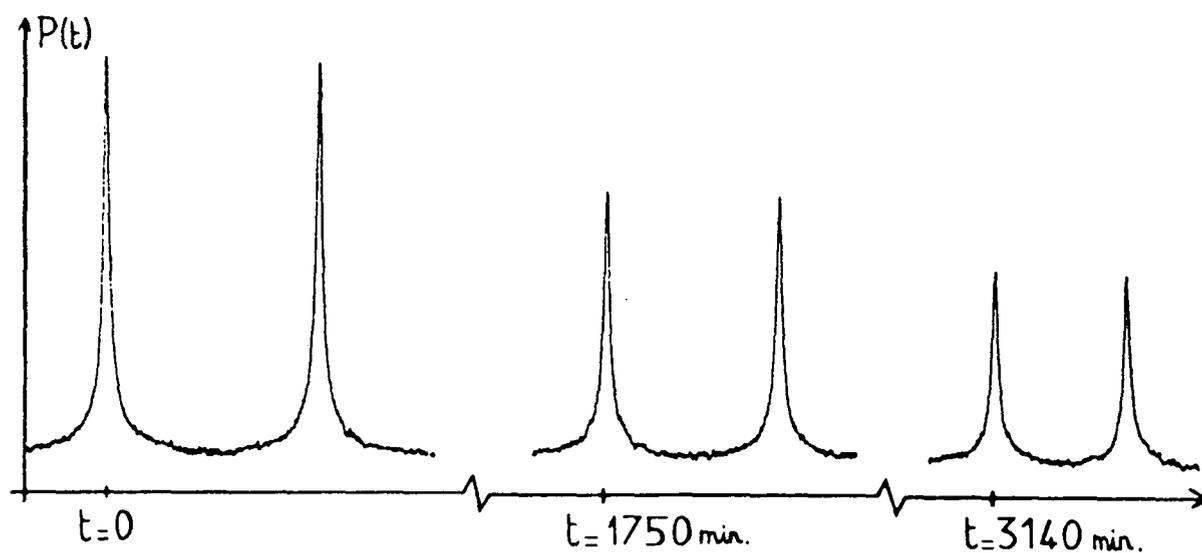


Figure 3 : Enregistrement de 3 allers et retours sur la résonance en passage adiabatique rapide aux instants: $t=0$, $t=1750$ minutes et $t=3140$ minutes sur une cellule $\{^3\text{He} : 1.87t + \text{H}_2 : 1.46t\}$ polarisée initialement à 2% ($B_1 = 10$ mG; $B_0 = 39$ G; $dB_0/dt = 600$ mG/sec; constante de temps de la détection synchrone 10 ms (à 6 db/octave); $\theta = 4.2$ K). Dans ce cas particulier, la valeur de T_1 déduite de ces mesures et des suivantes (non représentées ici) était de 4000 ± 100 minutes.

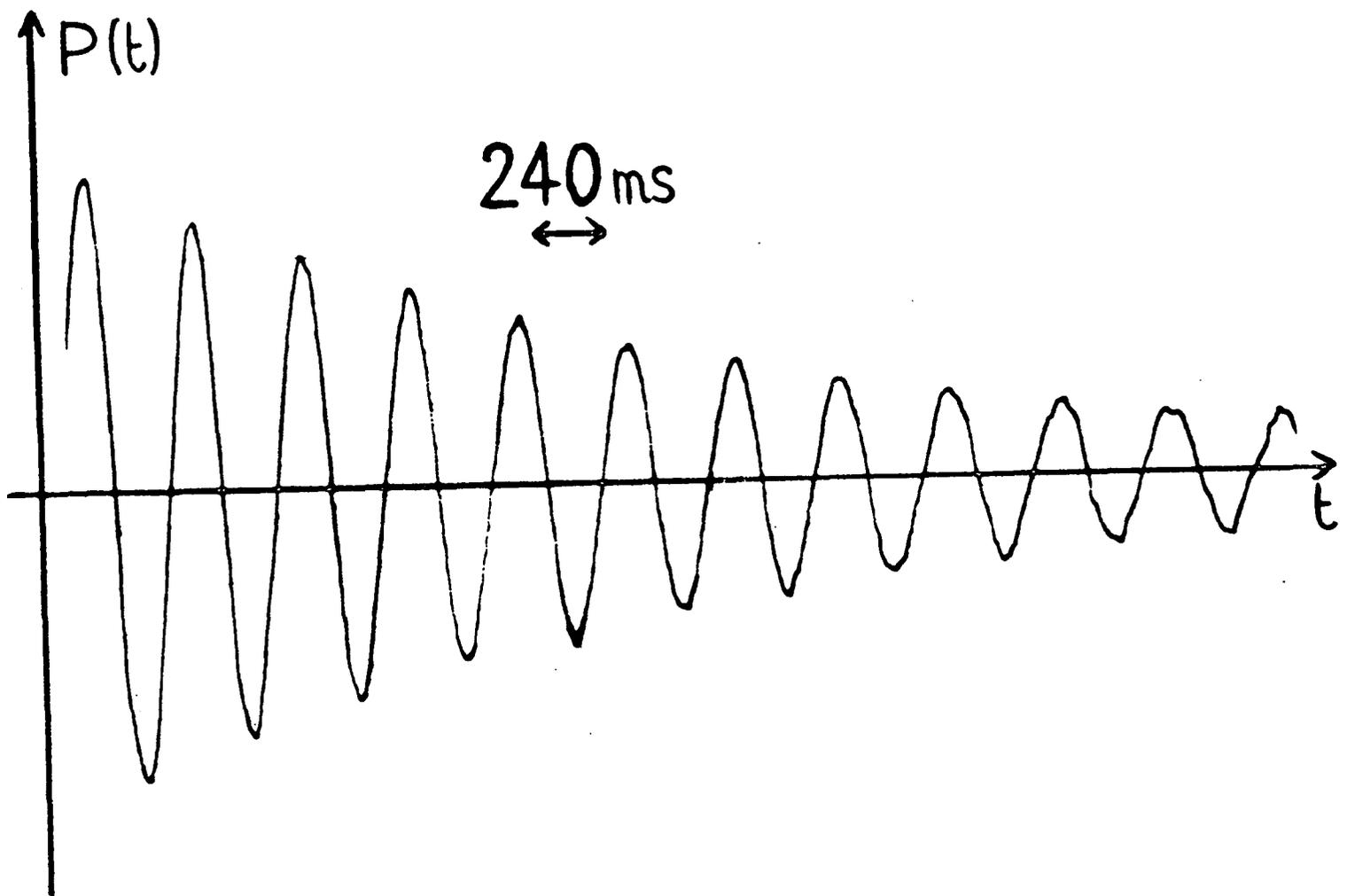


Figure 4 : Signal de précession libre après une impulsion $\pi/2$ sur une cellule $\{^3\text{He} : 1.87\text{t} + \text{H}_2 : 1.46\text{t}\}$ polarisée à 2% ($B_0 = 39 \text{ G}$; $\theta = 4.2\text{K}$). On mesure, dans ce cas particulier, $T_2 = 2.4 \text{ sec}$.

Notre appareillage nous permet aussi de mesurer le temps de relaxation transversale T_2 dû aux inhomogénéités du champ statique sur la cellule, information qui nous a permis de contrôler l'amagnétisme de l'environnement de la cellule comme on l'a déjà vu au § II. 3 (*17). On mesure T_2 en enregistrant le signal de précession libre des spins de ^3He après une impulsion $\pi/2$ du champ de radiofréquence (voir figure 4). Ceci permet d'estimer l'inhomogénéité ΔB du champ statique sur la cellule d'après la formule :

$$1/T_2 = \gamma^2 \Delta B^2 \tau_D$$

ainsi que la contribution à $1/T_1$ de ces inhomogénéités de champ statique qui est de l'ordre de $1/(T_2 \omega_0^2 \tau_D^2)$. La mesure de T_2 permet donc de discriminer les contributions à T_1 du champ local sur la paroi et les inhomogénéités créées par l'environnement extérieur de la cellule et de s'assurer que le temps T_1 effectivement mesuré est bien le temps de relaxation-paroi.

(*17) La relaxation-paroi caractérisé par un temps de corrélation τ_C très court ($\omega_0 \tau_C \ll 1$, condition de rétrécissement extrême) donne une contribution à $1/T_2$ de l'ordre de $1/T_1$, qui est donc tout à fait négligeable (voir § I.1).

CHAPITRE III

III. PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'utilisation d'enduits cryogéniques tels que H_2 solide couvrant la partie interne des cellules contenant un gaz de 3He polarisé permet d'atteindre des probabilités de relaxation par collisions sur la paroi extrêmement faibles. Les mesures que nous présentons plus bas montrent en effet qu'il faut typiquement 10^8 collisions paroi pour relaxer un spin nucléaire de 3He sur un enduit de H_2 solide à 4.2K. On peut donc craindre que plusieurs phénomènes plus ou moins bien identifiés n'entrent en jeu et que les résultats expérimentaux soient difficiles à interpréter. Ainsi, il nous est apparu assez vite au cours des premières expériences que le type de verre utilisé pour la fabrication des cellules et la procédure de remplissage donnaient lieu à des différences marquées sur les T_1 mesurés. Aussi, en préalable à une étude systématique des paramètres gouvernant le temps de relaxation-paroi T_1 , avons-nous cherché à mettre au point des conditions expérimentales (choix du verre, préparation des cellules de mesure) qui nous assurent une bonne reproductibilité des valeurs de T_1 mesurées. Ces expériences préliminaires sont exposées au § III. 1. Le rôle éventuel de la décharge sur la relaxation-paroi est examiné au § III. 2. Les résultats expérimentaux concernant la variation de T_1 en fonction de la température, de la pression de 3He et de l'épaisseur de l'enduit de H_2 sont l'objet des § III. 3, 4 et 5. Nous donnons aux § III. 6 et III. 7 les résultats d'expériences complémentaires effectuées sur des enduits de deutérium solide et de néon solide.

III. 1. Expériences préliminaires

Nous avons essayé différents types de verre pour la fabrication des cellules : pyrex, Corning 1720 (alumino-silicate imperméable à l'hélium), Pursil K (silice fondue de grande pureté) et B40 (verre à bas point de fusion). Les valeurs de T_1 mesurées s'avèrent très sensibles au choix du verre. On peut en effet observer des variations dans un facteur de l'ordre de 20 sur des cellules soufflées à partir de verres différents mais remplies dans les mêmes conditions, avec les mêmes quantités de 3He et de H_2 . C'est avec le pyrex que nous avons obtenu les meilleurs résultats (T_1 longs et assez bien reproductibles sur un ensemble de cellules identiques). Il semble que ce verre réalise le meilleur compromis entre les deux exigences suivantes : présenter un bon état de surface interne après soufflage et scellement; cette qualité semble

difficile à obtenir sur des verres à haut point de fusion comme le Pursil K (ou même le Corning 1720) (*18) et nous pensons que les mauvais résultats obtenus sur T_1 avec le Pursil K sont dus à une surface interne effective importante et non reproductible. La seconde exigence concerne la composition et l'homogénéité du verre qui déterminent la "qualité" du magnétisme du verre. Nous avons en particulier observé sur des cellules soufflées en Corning 1720 que T_1 diminuait très nettement en champ magnétique élevé (typiquement T_1 se trouvait divisé par des facteurs allant de 3 à 10 quand B_0 passait de 30 à 300 G). On peut attribuer ce comportement à un effet du champ magnétique statique sur le champ local créé par des centres relaxants dans ou à la surface du verre, mais la nature exacte de ce mécanisme de magnétisation du verre reste énigmatique. Nous avons aussi effectué quelques essais avec du verre B40 en raison de son bas point de fusion. Mais il s'est avéré que ce verre présentait des défauts d'homogénéité trop importants (visible à l'oeil nu pour certains) qui expliquent probablement la mauvaise reproductibilité des T_1 que nous avons mesurés.

Notre choix s'est donc finalement porté sur le pyrex, qui d'emblée donnait des valeurs de T_1 peu sensibles au champ magnétique et sensiblement plus longs que les autres verres. Nos efforts ont alors porté sur l'amélioration de la reproductibilité des temps de relaxation mesurés. Dans ce but, nous avons défini une procédure de fabrication et de remplissage des cellules décrite en détail au § II. 1. Cette procédure pourrait probablement être améliorée (*19); elle a néanmoins représenté un progrès substantiel

(*18) *On observe souvent sur des cellules soufflées en Pursil K ou en Corning 1720 des zones légèrement opaques (apparaissant éventuellement juste après le scellement final), qui sont sans doute des régions de grande surface effective.*

(*19) *On peut s'interroger, en particulier, sur le rôle des décharges intenses, effectuées avant le remplissage des cellules qui font désorber du verre des éléments (O_2 , N_2 , H_2O , OH ...) qui assuraient peut-être une meilleure neutralité de la paroi de verre. D'ailleurs, le temps de relaxation le plus long (126 h. à 4.2K) a été obtenu avec une cellule simplement pompée pendant 15 h. avant d'être remplie de 3He et de H_2 (ni étuvage, ni décharges de rinçage).*

puisque nous avons pu limiter, de la sorte, la dispersion des valeurs de T_1 sur des cellules identiques à $\pm 13\%$, la comparaison se faisant bien sûr à température donnée (voir figure 5 à titre d'exemple). Ceci représente une reproductibilité satisfaisante si l'on songe aux très faibles probabilités de relaxation mises en jeu. Ces résultats nous ont permis d'étudier le rôle de l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène solide, expériences que nous ne pouvions envisager avant d'avoir maîtrisé le problème de la reproductibilité des temps de relaxation.

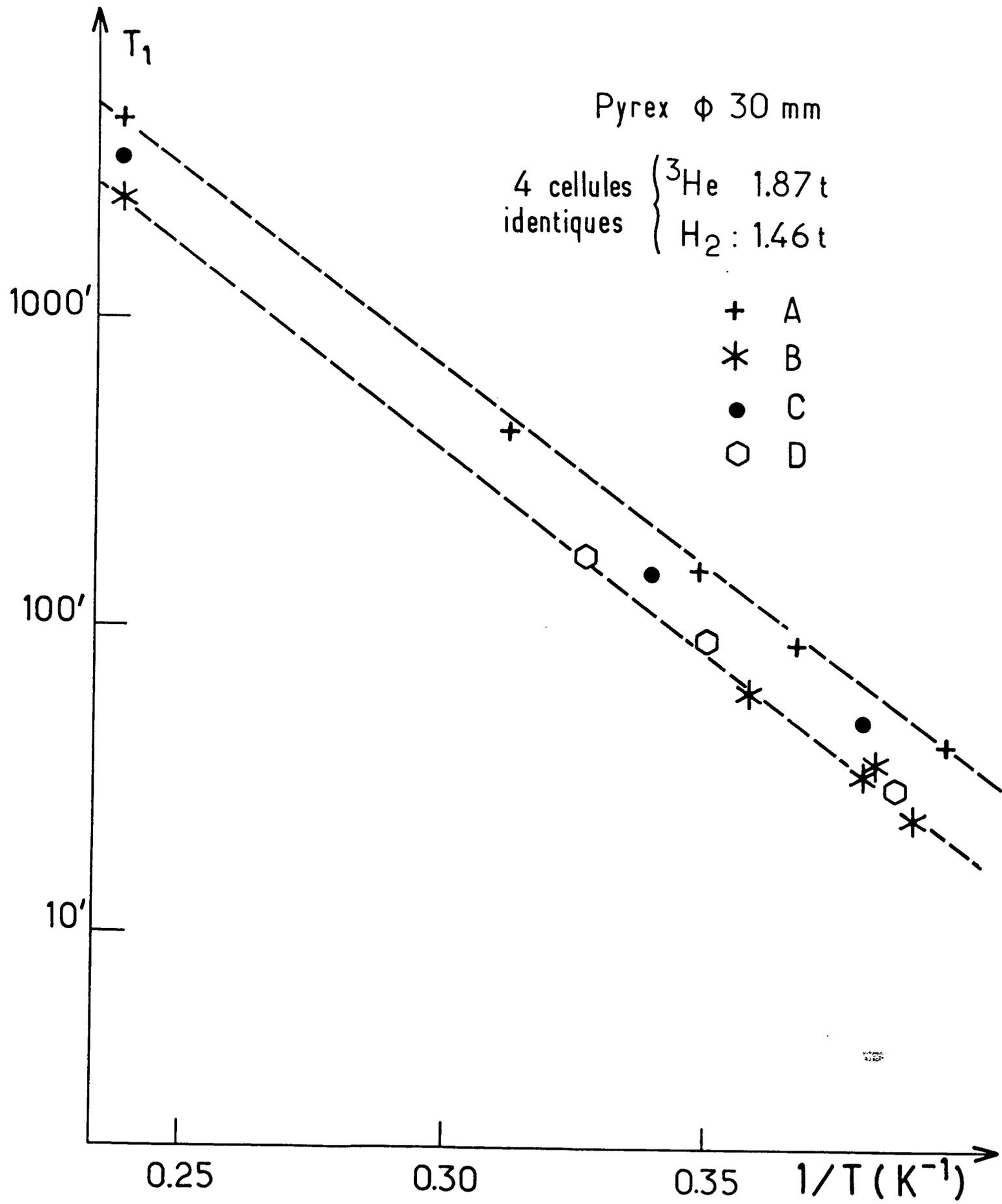
Enfin, la technique de remplissage finalement adoptée a également supprimé l'effet des procédures de refroidissement (cf. § II. 2) sur les mesures de T_1 suivant la formation de l'enduit : nous observions après un transfert "par le bas" un T_1 extrêmement court évoluant lentement (sur 3 jours environ) vers sa valeur limite, que l'on pouvait obtenir d'emblée après un transfert "par le haut" (avec une bonne homogénéité de température). Ce phénomène ne se produisait que sur les cellules de pyrex, verre qui donnait les temps de relaxation les plus longs. Il a cependant totalement disparu quand nous avons changé le procédé de fabrication et de remplissage des cellules sans que nous ayons d'interprétation définitive à proposer pour expliquer ces observations.

III. 2. Rôle éventuel de la décharge sur la relaxation-paroi

Au cours des premières expériences que nous avons réalisées, nous avons observé assez rapidement que certains paramètres de la décharge (fréquence et température de la cellule) pouvaient avoir un effet catastrophique sur les taux de polarisation nucléaire obtenus. Cet effet se mesurait de façon équivalente sur le temps de relaxation de l'orientation nucléaire en présence de décharge noté T_1^d [32]. Nous ne reviendrons pas sur l'ensemble des mesures effectuées à l'époque pour mieux cerner ces phénomènes. Nous rappellerons simplement que nous avons défini une bande de fréquences favorables, assez large, centrée vers 10 MHz mais que, même pour ces fréquences là, on assiste au voisinage de 3.8 K à une décroissance rapide de T_1^d , au point que le pompage optique ne donne plus aucun résultat en-dessous de cette température. Comme les processus qui ont lieu dans la décharge ont peu de chances de voir varier brusquement leurs sections efficaces dans cette zone de température, nous avons plutôt cherché la cause de ce phénomène dans le comportement de l'enduit de H_2

Figure 5 : Temps de relaxation T_1 en fonction de $1/T$ (sur échelle semi-logarithmique) pour 4 cellules identiques, désignées par A. B. C. D, remplies de ^3He : 1.87t + H_2 : 1.46t.

Les deux droites en tirets indiquent la zone de reproductibilité où se rangent l'ensemble des mesures effectuées sur ces 4 cellules, ainsi que sur 8 autres cellules dont les pressions de remplissage en H_2 comprises entre 0.6t et 3t (^3He : 1.87t). Ces deux droites correspondent à l'écart ΔT_1 à la moyenne $\overline{T_1}$ des valeurs de temps de relaxation à 4.2 K pour cet ensemble de 12 cellules ($\overline{T_1} = 3550'$; $\Delta T_1 = \pm 1000'$). L'écart type de la distribution des valeurs de T_1 mesurées sur cette même population est de 13% en pourcentage de $\overline{T_1}$.



solide en présence de décharge. Les couches limites du plasma que forme la décharge sont le lieu de désexcitation d'espèces variées et on peut admettre que les énergies mises en jeu (l'énergie du métastable 2^3S_1 est de 20 eV) peuvent provoquer la désorption et éventuellement la dissociation d'un nombre élevé de molécules de H_2 . En supposant que l'enduit ainsi détérioré se "répare" grâce aux molécules de H_2 de la phase vapeur qui viennent se recondenser à sa surface, on peut estimer facilement la vitesse de réparation d'un enduit à partir de la pression de vapeur saturante de H_2 (cf. appendice B). On trouve ainsi des vitesses de 15 couches/seconde à 4.2 K, ce qui semble suffisant pour ne pas gêner le pompage optique. Par contre, cette vitesse qui chute exponentiellement, comme la pression de vapeur de H_2 , n'est plus que de 1 couche/seconde vers 3.8 K et il semble que la relaxation provoquée dans ces conditions soit très efficace pour faire disparaître la polarisation nucléaire.

On peut se demander si des effets de post-décharge liés à la recombinaison d'espèces ionisées ou à un changement de la structure de l'enduit de H_2 solide peuvent se manifester sur les temps de relaxation-paroi que nous mesurons après extinction de la décharge. En prenant la précaution de toujours effectuer le pompage optique à 4.2 K (*20) (où la pression de vapeur de H_2 assure une réparation rapide de l'enduit) et en ne commençant les mesures de T_1 que 10 minutes après extinction de la décharge, nous n'avons jamais observé d'anomalies dans la décroissance du signal de polarisation nucléaire qui suit bien une exponentielle même sur des temps très longs (~ 60 h.). Autrement dit, la plupart des processus associés à la post-décharge, évoqués plus haut, ont une durée de vie trop courte pour que nous les observions. Cependant, les expériences relatées plus bas au § III. 5 sur des cellules remplies de peu d'hydrogène montrent bien que la décharge peut avoir des effets à long terme qui se traduisent par un raccourcissement des T_1 mesurés quand la cellule ne contient pas "assez" de H_2 . On peut alors se demander si les enduits épais ne gardent pas aussi la trace des décharges effectuées sous forme d'ions H^+ , H_2^+ , $^3He^+$ ou d'atomes

(*20) Nous avons choisi cette température par commodité mais aussi parce que l'efficacité du pompage optique est limitée au-delà de 5.2 K par l'augmentation en phase gazeuse du nombre de molécules de H_2 qui "quenchent" efficacement les métastables de He.

d'hydrogène piégés dans le réseau d'hydrogène solide, ces impuretés étant alors responsables de la relaxation-paroi observée. Des expériences récentes ont en effet mis en évidence des durées de vie très longues pour des atomes d'hydrogène à l'intérieur d'une matrice de H_2 solide [28][37][38]. Leurs auteurs montrent d'ailleurs que la stabilité des atomes H est d'autant meilleure que leur concentration est faible, ce qui n'est pas surprenant puisque leur recombinaison en H_2 dépend nécessairement de leur concentration. A titre d'exemple, on peut avoir à 4.2 K, sur plus de 20 h. une concentration constante d'atomes d'hydrogène de l'ordre de 10^{-4} , c'est-à-dire 1 atome tous les 70 Å environ. Cependant, pour invoquer ce type d'impuretés comme source de relaxation, il faudrait trouver un mécanisme régulant leur densité initiale puisque nous n'avons jamais décelé de variations de T_1 liées au nombre de décharges subies, ou à leur intensité. On pourrait à la rigueur imaginer que la recombinaison joue ce rôle si la concentration d'hydrogène atomique tombe en quelques minutes à des valeurs telles, que la durée de vie à 4.2 K des atomes restants est supérieure aux T_1 mesurés, c'est-à-dire plusieurs jours (*21). Pour tester plus avant cette éventualité, nous avons effectué l'expérience suivante : après extinction de la décharge, on évalue T_1 à 4.2 K (en laissant l'orientation relaxer pendant $T_1/3$ environ) : on évapore ensuite le film de H_2 en faisant monter la température jusqu'à 20 K, après quoi on recondense le film de H_2 par un nouveau transfert d'hélium. De retour à 4.2 K, on reprend la mesure de T_1 sur la polarisation restante (la perte en signal étant du reste négligeable). Après cette opération, il est clair que la relaxation s'effectue sur un enduit "neuf" exempt, sinon totalement, au moins en partie, des impuretés que la décharge aurait pu y déposer. Or des mesures sur différentes cellules ont toujours donné les mêmes valeurs de T_1 avant et après cette opération. Il semble donc peu plausible que la relaxation-paroi que nous observons puisse être attribuée à des impuretés créées par la décharge et piégées dans l'enduit de H_2 solide, au moins tant que l'on prend la précaution d'effectuer la décharge nécessaire au pompage optique à 4.2 K, ce que nous avons toujours fait pour les mesures présentées ici.

(*21) Des hypothèses analogues peuvent être faites pour les autres types d'impuretés : H^+ , $^3He^+$, ...

III.3. Variation de T_1 en fonction de la température

Nous avons étudié systématiquement les variations de T_1 en fonction de la température, pour plusieurs pressions de remplissage en ^3He et en H_2 . Pour plus de clarté, nous ne discuterons ici, pour commencer, que les résultats obtenus sur une cellule typique remplie à 1,87t de ^3He et 1,46t de H_2 . Ces résultats sont représentés sur la figure 6 où est porté $\text{Log}(T_1^{-1})$ en fonction de $1/T$.

Cette figure montre clairement que les enduits d'hydrogène solide conduisent à des temps de relaxation extrêmement longs à 4,2 K puisqu'ils sont de l'ordre de 66 h. L'interprétation des ordres de grandeur de T_1 est reportée au chapitre IV.

La deuxième remarque qui s'impose est que l'on peut raisonnablement faire passer une droite sur les points de mesure : cela indique, au moins en première approximation, que l'on observe une décroissance exponentielle de T_1 avec l'inverse de la température, ce qui apporte la preuve que la relaxation se produit dans la phase adsorbée, puisque c'est bien ce type de variation que prédisaient les modèles développés au chapitre I dans la zone de température où $kT < \Delta W$. Ceci implique, en particulier, que le champ magnétique inhomogène, responsable de la relaxation observée, est à courte portée sans quoi il agirait directement sur les atomes en volume, ce qui conduirait donc à une probabilité de relaxation variant lentement avec la température. Les informations que l'on peut en tirer sur la nature des centres magnétiques relaxants seront discutées au § IV.2. On peut noter aussi que cette variation exponentielle de T_1 avec l'inverse de la température est observée avec une grande dynamique puisqu'il y a un facteur supérieur à 1000 entre les valeurs extrêmes de T_1 mesurées : $T_1 = 4000'$ à 4,2 K et $T_1 = 3'$ à 2,15 K. C'est un fait expérimental assez remarquable par comparaison avec les résultats d'autres expériences de relaxation-paroi ([5] et [13] à [16]) qui tient à la relative simplicité du système étudié : un atome de spin 1/2 couplé à une paroi où n'existe qu'un seul état lié. C'était d'ailleurs le but annoncé de ces expériences de tirer parti de cette situation pour déterminer l'énergie d'adsorption d'un atome de ^3He sur une surface de H_2 solide.

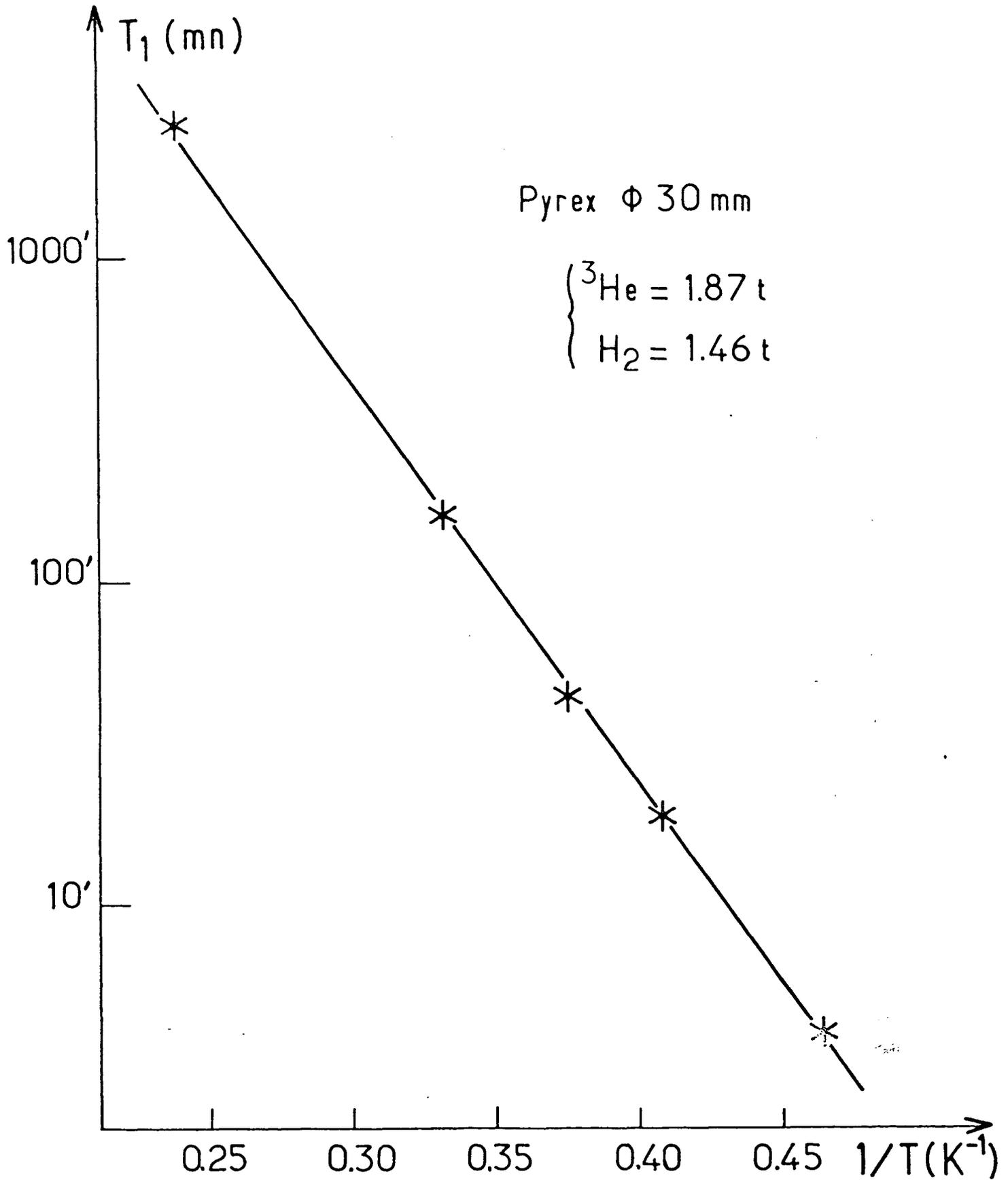


Figure 6 : T_1 en fonction de $1/T$ sur la cellule A (pyrex ϕ 30 mm)
 $\{ {}^3\text{He} : 1.87\text{t} + \text{H}_2 : 1.46\text{t} \}$: illustration de la dépendance exponentielle de T_1 en fonction de $1/T$.

Les modèles développés au chapitre I nous ont permis de mettre en évidence les caractères généraux de la dépendance de T_1 en fonction de la température. Outre le facteur dominant $\exp(q\Delta W/kT)$ (où $1 \leq q \leq 2$). le tableau I montre que $1/T_1$ contient aussi une dépendance en T^α où la valeur de α dépend de l'hypothèse adoptée sur τ_C , temps de corrélation du champ magnétique local subi par les spins lors de leur séjour sur la paroi. En principe, la valeur de α tient compte aussi d'une éventuelle dépendance en température de la valeur quadratique moyenne $\langle \delta B^2 \rangle$ du champ local. On peut imaginer différents types de variation en température selon que les centres relaxants se comportent comme un milieu para-, dia-, ferro-, antiferro-, ferri- ou superparamagnétique (voir par exemple la référence [29]). Cependant, le fait expérimental que T_1 ne dépend pratiquement pas du champ magnétique ou de son histoire conduit à penser que $\langle \delta B^2 \rangle$ ne varie pas sur la gamme de températures où se déroulent nos expériences. C'est ce que nous supposerons dans toute la suite de cet exposé.

Guidés par les expressions données dans le tableau I (qui n'a pas la prétention d'être exhaustif), nous avons porté sur la figure 7 en unités logarithmiques la quantité $[T_1(T)/T_1(T_0)] \times (T_0/T)^\alpha$ en fonction de $1/T$ pour une cellule donnée en choisissant $T_0 = 4.2$ K pour plus de commodité. Comme pour l'ensemble des cellules que nous avons étudiées, il apparaît sur cette figure que la valeur de α n'est vraisemblablement pas supérieure à 2. Mais nos résultats ne permettent pas de trancher entre des valeurs de α comprises entre 0 et 2, ce qui n'est pas surprenant : nos mesures se déroulent en effet dans une région où le facteur exponentiel est largement dominant. Une détermination de α n'aurait été possible qu'en effectuant des mesures à plus haute température que 4.2 K. L'extrapolation des courbes présentées sur la figure 7 montre qu'on aurait pu distinguer les valeurs 0, 1/2, 1... de α vers 7 K environ. Mais la valeur attendue pour T_1 serait alors de 45 jours ! Outre les difficultés expérimentales d'une telle mesure (risque de sublimation de l'enduit, stabilité de la température...), il est peu probable que la probabilité de relaxation T_1^{-1} suivrait encore la même loi.

La figure 7 montre aussi que suivant la valeur de α , les pentes des droites obtenues sont légèrement différentes. Sur cette cellule particulière et sur l'ensemble de celles que nous avons mesurées, on obtient ainsi des pentes $q\Delta W$ de :

$$q\Delta W = \begin{cases} 29 \pm 2 \text{ K si } \alpha = 0 \\ 27 \pm 2 \text{ K si } \alpha = 1/2 \\ 25 \pm 2 \text{ K si } \alpha = 1 \\ 24 \pm 2 \text{ K si } \alpha = 3/2 \\ 22 \pm 2 \text{ K si } \alpha = 2 \end{cases} \quad (20)$$

L'interprétation de ces pentes en termes d'énergie d'adsorption d'un atome de ^3He sur une surface de H_2 solide dépend du modèle utilisé pour le temps de corrélation τ_c (voir tableau I), de sorte que les résultats expérimentaux présentés jusqu'ici ne permettent pas à eux seuls de déterminer q sans ambiguïté.

Cependant, si l'on regarde les ordres de grandeurs présentés dans le tableau II, on s'aperçoit que dans l'hypothèse $q = 1$ ($1/T_1 \propto \exp(\Delta W/kT)$), le libre parcours moyen des atomes adsorbés, sous l'effet des collisions qu'ils effectuent entre eux, devient très court vers 2.5 K et il paraît surprenant qu'un régime $q = 1$ puisse se maintenir malgré la grande dynamique que subit ce paramètre ℓ_{2D} entre 4.2 K et 2.2 K. En d'autres termes, on aurait attendu que le régime $q = 1$ s'interrompe lorsque la self-diffusion des atomes adsorbés détermine le temps de corrélation L_c^2/D du champ local qu'ils subissent. La discussion de l'appendice A montre que l'on doit alors observer un régime $q=2$ où, de plus, T_1 dépend du nombre total N d'atomes de ^3He (voir appendice A, § 2 et figures 14 et 15).

Le fait que l'on observe sur la figure 6 une pente constante de $\text{Log } T_1$ en fonction de $1/T$ sur un si large domaine de températures est donc le premier indice qui met fortement en question la possibilité du scénario $q = 1$. Nous allons montrer au paragraphe suivant que l'étude des variations de T_1 en fonction de la température à plus forte densité de ^3He apporte des arguments supplémentaires pour rejeter l'hypothèse $q = 1$.

III.4. Effet de la densité de ^3He

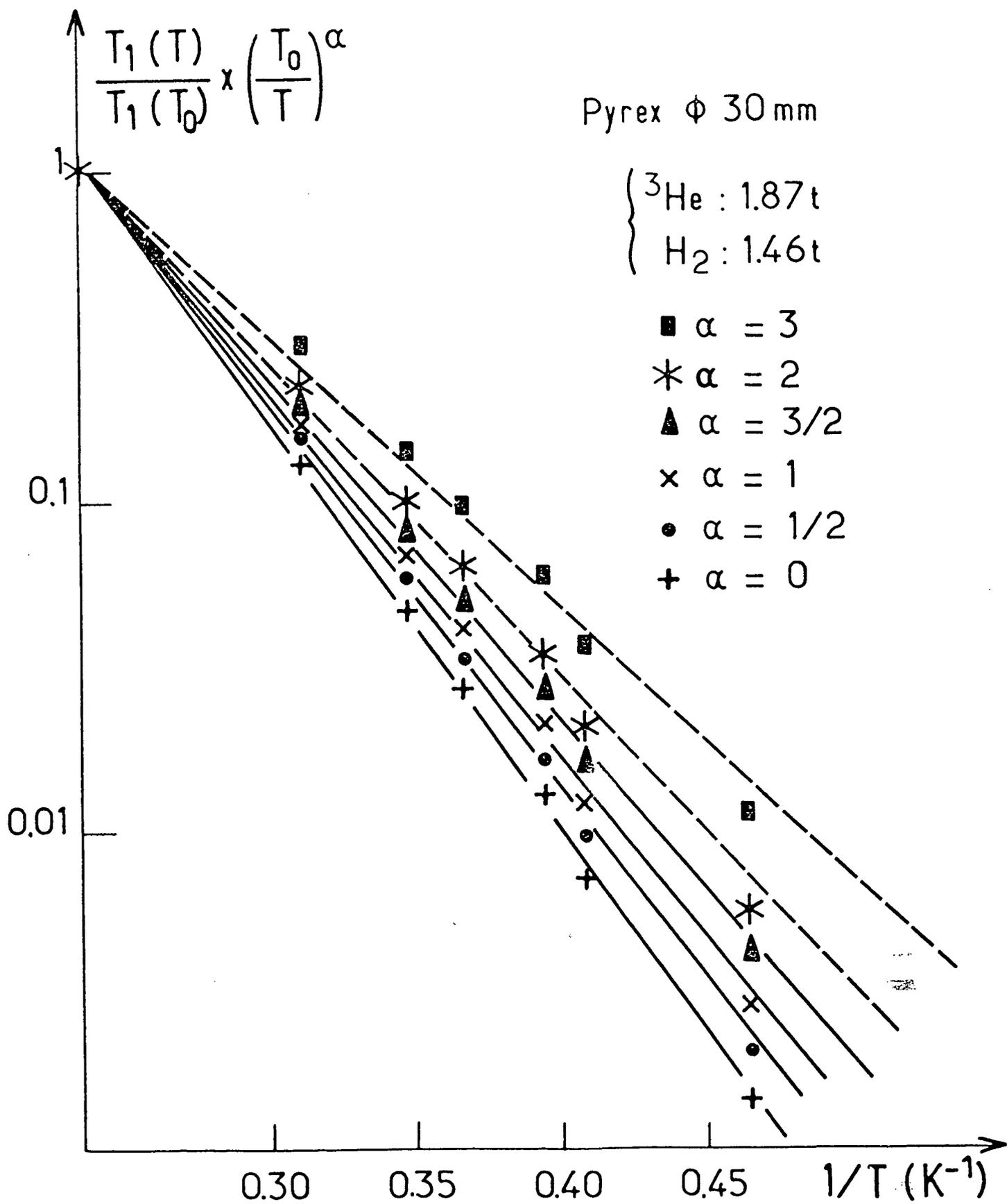
Nous présentons dans ce paragraphe quelques mesures de $T_1 = f(T)$ obtenues sur des cellules remplies à des densités croissantes en ^3He . Le but de ces expériences était d'augmenter ainsi les taux de remplissage d'une monocouche X .

Le tableau II de l'appendice D montre que, dans l'hypothèse $q = 1$ pour le régime "haute température", l'énergie d'adsorption déduite de nos

Figure 7 :

$$\frac{T_1(T)}{T_1(T_0)} \left[\frac{T_0}{T} \right]^\alpha$$

(sur échelle logarithmique) en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de α : $\alpha = 0, 1/2, 1, 3/2, 2$ et 3 , pour la même cellule A (^3He : 1.87t + H_2 : 1.46t), avec $T_0 = 4.2\text{K}$.



mesures ($\Delta W \sim 25$ K) est suffisamment élevée pour qu'une monocouche complète se forme vers 2.4 K pour une densité de remplissage équivalente à 10t à 300 K. Ce scénario, s'il était correct, devrait donc se traduire par des changements importants de T_1 par rapport aux données expérimentales obtenues à plus faible densité de ^3He (voir appendice A).

En revanche, dans les mêmes conditions de températures et de densité, l'hypothèse $q = 2$ conduirait à des taux de remplissage toujours très faibles dans le domaine que nous avons exploré ($X \leq 10^{-3}$) où il n'est pas sûr que les interactions entre atomes adsorbés puissent influencer T_1 .

Il s'ensuit que le comportement de T_1 au voisinage et en-dessous de 2.5 K pour des densités croissantes en ^3He devrait permettre de discriminer les deux éventualités $q = 1$ ou $q = 2$ pour les résultats présentés au paragraphe précédent.

La figure 8 montre nos mesures de T_1 pour des cellules remplies de 5t, 8t et 12t de ^3He (avec des quantités de H_2 voisines de 1.45t pour ces 3 cellules). On voit que T_1 suit bien une loi $\text{Log } T_1^{-1} \propto q\Delta W/kT$ avec la pente habituelle entre 4.2 K et 2.5 K. En-dessous de cette température, on observe, semble-t-il, une pente plus faible, phénomène dont l'origine n'est pas comprise, pour l'instant.

Ces résultats sont incompatibles avec le scénario $q = 1$ dans le domaine "haute température" où $\text{Log } T_1$ varie comme $q\Delta W/kT$ en étant indépendant de N (c'est-à-dire aussi de la densité de remplissage en ^3He). Comme le montrent les figures 14 et 15 de l'appendice A, un régime $q = 1$ du domaine "haute température" est dans tous les cas de figure suivi d'un régime intermédiaire $q = 2$ avant qu'une monocouche complète ne se forme ($X = 1$). Or les courbes de la figure 8 montrent bien que l'on traverse des zones de température où X serait voisin de 1 si ΔW était de l'ordre de 25 K, sans raccourcissement notable de T_1 (c'est même plutôt le contraire qui se produit). Ces mesures conduisent donc à rejeter le modèle $q = 1$, ce qui exclut les valeurs $\Delta W \sim 25$ K que l'on en déduirait [formules (20)].

Par voie de conséquence, le scénario $q = 2$ est donc plus vraisemblable, ce qui entraîne une valeur de l'énergie d'adsorption voisine de 12 K. D'ailleurs, la dépendance de T_1 vis-à-vis de la densité de ^3He

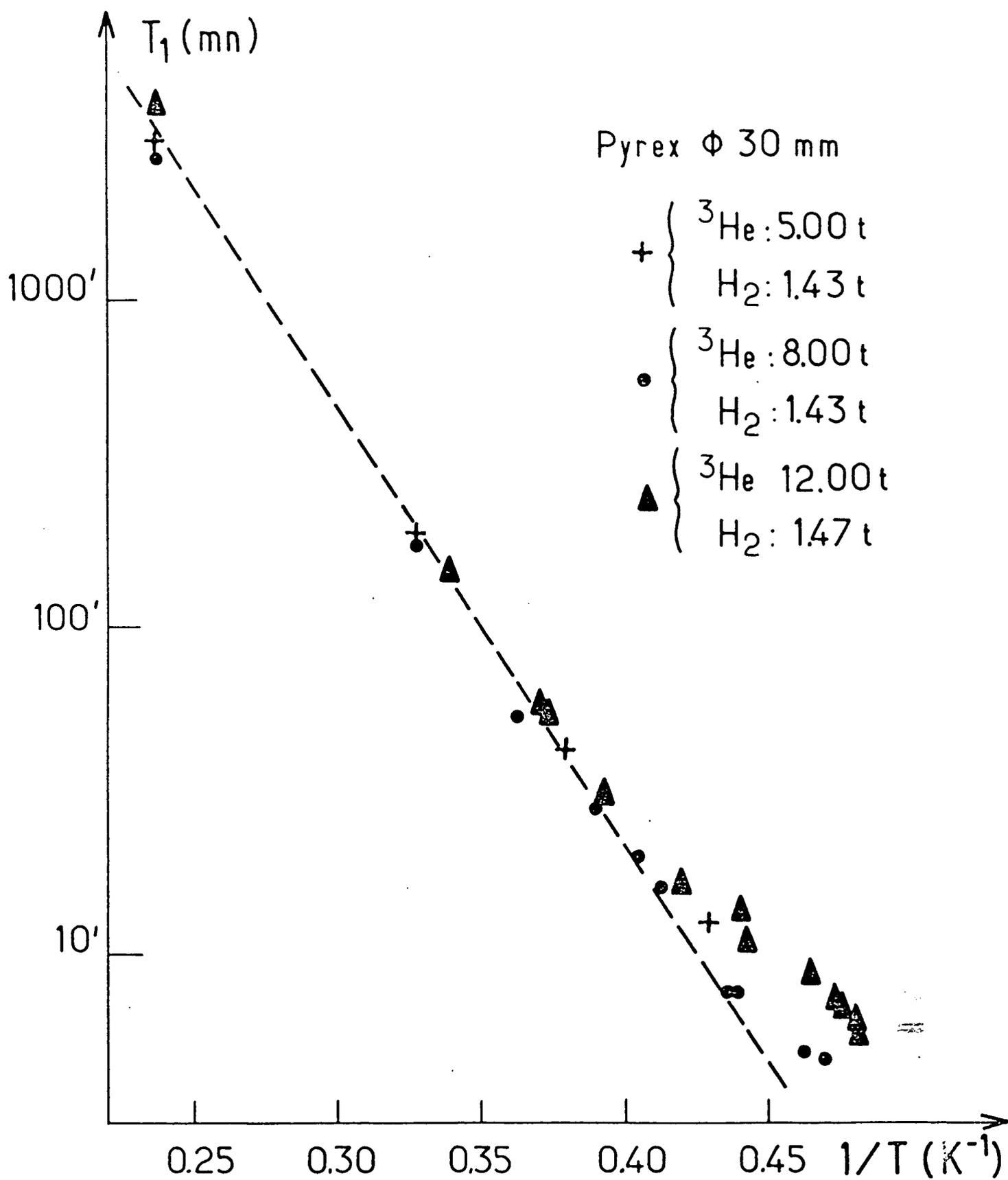


Figure 8 : T_1 en fonction de $1/T$ pour 3 cellules (Pyrex ϕ 30 mm)
 { ${}^3\text{He}$: 5.00t + H₂ : 1.43t } (+); { ${}^3\text{He}$: 8.00t + H₂ : 1.43t }
 (•) : { ${}^3\text{He}$: 12.00t + H₂ : 1.47t } (▲) : effet de la
 densité de ${}^3\text{He}$.

en-dessous de 2.5 K pour des pressions de remplissage supérieures à 10t environ ($n > 3 \cdot 10^{17}$ at/cm³) peut signaler une transition entre le régime "haute température" de forte corrélation : $\tau_C = \tau_S$, $q = 2$ et T_1 indépendant de N , et un régime intermédiaire où, même si $X \ll 1$, les interactions entre ³He adsorbés agissent sur le mouvement des atomes et déterminent un temps de corrélation de la perturbation relaxante $\tau_C < \tau_S$. C'est ce qui se produit par exemple dans la situation examinée au paragraphe 2 de l'appendice A, où l'on suppose que les atomes adsorbés diffusent par collisions entre eux dans les gradients créés par la paroi. La figure 14 montre (si l'on écarte le régime $q = 1$, T_1 indépendant de N) que cette éventualité conduit, entre les deux régions $q = 2$, à une zone de transition où $\text{Log } T_1$ varie avec une pente plus faible que $2\Delta W$, qui pourrait correspondre à ce que nous observons.

Ce n'est bien sûr à ce stade qu'une tentative d'interprétation qui demanderait à être confirmée par des expériences complémentaires (*22).

III. 5. Rôle de l'épaisseur de l'enduit de H₂

Grâce à la reproductibilité des mesures de T_1 sur des cellules identiques (même verre de fabrication, mêmes quantités de ³He et de H₂ au

(*22) Nous n'avons pas pu poursuivre l'investigation des effets de la densité de ³He sur T_1 au-delà de $p = 12t$. En effet, avec les cellules scellées que nous utilisons, la décharge entretenue dans le gaz pour effectuer le pompage optique est le lieu de processus collisionnels qui, à forte densité de ³He, limitent sévèrement les taux de polarisation nucléaire que l'on peut obtenir. Une difficulté encore plus sérieuse s'y ajoute : pour une pression de remplissage de 30t, nous avons observé une décroissance dans le temps de l'orientation nucléaire, non exponentielle, et des taux de polarisation nucléaire obtenus par pompage optique, non reproductibles, d'un coup sur l'autre. Bien que ces faits soient restés incompris, on peut sans doute les attribuer à un effet de la décharge sur les enduits de H₂. Nous avons donc limité nos mesures à des cellules remplies à des pressions inférieures ou égales à 13t qui donnent toujours des résultats satisfaisants : décroissance exponentielle de l'orientation et T_1 reproductibles.

remplissage). nous avons pu étudier systématiquement le rôle de la pression de remplissage en H_2 (*23).

A priori, l'épaisseur de l'enduit peut avoir plusieurs effets d'origine différente sur le temps de relaxation T_1 :

Pour les faibles épaisseurs d'hydrogène, l'attraction de Van der Waals résiduelle du substrat de verre contribue à augmenter l'énergie d'adsorption d'un atome de 3He . En tenant compte des mesures effectuées par divers auteurs [16][39], on peut donner une estimation de cet effet par la formule :

$$\delta W = \frac{\alpha}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^3} \quad (21)$$

où $\alpha = 25$ K et où x désigne le nombre de couches d'hydrogène solide. Pour $x = 2$, on prévoit ainsi une augmentation de l'énergie d'adsorption $\delta W \approx 1.6$ K. Compte tenu de notre précision expérimentale, on s'attend donc à observer une augmentation de l'énergie d'adsorption pour $x \leq 2$. Au-delà, l'énergie d'adsorption mesurée devrait être insensible à l'épaisseur du film.

La pression de remplissage en H_2 peut aussi affecter T_1 par l'intermédiaire de la surface effective d'adsorption présentée aux atomes de 3He . En effet, si l'enduit de H_2 n'est pas uniforme (ce qui est extrêmement probable au-delà de 5 ou 6 couches; cf. appendice B), sa surface réelle peut être beaucoup plus grande que celle du substrat de verre sur lequel il s'est déposé. Cela ne peut influencer T_1 que si la surface relaxante S qui entre dans la formule (10) est bien la surface effective de l'enduit d'hydrogène; ceci suppose que les champs magnétiques locaux inhomogènes sont produits par l'enduit d'hydrogène lui-même ou par des centres relaxants situés dans le verre de taille comparable aux structures de l'enduit.

(*23) Connaissant la pression de H_2 et le volume de la cellule, on en déduit le nombre de molécules de H_2 présentes dans la cellule. En attribuant à 1 molécule de H_2 une surface moyenne de 13 \AA^2 , on peut calculer que dans nos cellules de surface interne $\sim 25 \text{ cm}^2$, une couche complète correspond à une pression de remplissage de 0.06t.

Enfin, dans l'hypothèse où les centres relaxants sont situés dans le verre ou à sa surface, l'enduit d'hydrogène peut se comporter comme un écran permettant d'éloigner les atomes de ^3He de ces centres relaxants. Dans ce cas, en plus des variations mentionnées plus haut de l'énergie d'adsorption avec le nombre de couches de H_2 , l'épaisseur du film peut modifier aussi le temps de relaxation T_a des atomes adsorbés si l'intensité de la perturbation magnétique $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2}$ diminue quand la distance des atomes de ^3He à la paroi de verre augmente. Si l'effet de l'épaisseur du film via l'énergie d'adsorption ne peut guère être sensible au-delà de 2 couches, l'écrantage des centres relaxants dans le verre peut être de plus longue portée (voir à ce sujet les modèles développés dans l'appendice C). Cependant, si la taille caractéristique des centres relaxants est grande devant celle des enduits étudiés, il est possible que le champ local varie peu en fonction de leur épaisseur.

Nous avons étudié systématiquement des séries de cellules toutes remplies à des pressions voisines de 1.85t de ^3He avec les quantités de H_2 suivantes (*24) :

- 1 cellule à 0.23t (x^* = 4)
- 4 cellules à 0.36t (x^* = 6)
- 1 cellule à 0.41t (x^* = 7)
- 1 cellule à 0.60t (x^* = 10)
- 1 cellule à 1.04t (x^* = 17)
- 4 cellules à 1.46t (x^* = 24)
- 4 cellules à 3.00t (x^* = 50)
- 1 cellule à 9.95t (x^* = 170).

(*24) Les valeurs de x^* entre parenthèses indiquent le nombre de couches de l'enduit calculées pour un film parfaitement uniforme, avec une surface égale à la surface géométrique de nos cellules. Nous montrerons plus bas que leur surface effective n'est pas plus grande que 4 fois la surface géométrique. Il s'ensuit, au moins pour les épaisseurs pas trop grandes, que le nombre réel de couches formées est compris entre le nombre calculé que nous avons indiqué et ce même nombre divisé par 4 environ.

Sur un premier groupe de cellules qui correspondent à des pressions de remplissage en H_2 comprises entre 0.41t et 3t de H_2 , les mesures de T_1 à différentes températures se rangent à l'intérieur des zones de reproductibilité représentées en tirets sur la figure 5. Ceci suggère deux remarques : la première est que la pente de $\text{Log } T_1 = f(1/T)$ étant la même pour tous ces échantillons, ces mesures conduisent à une détermination de ΔW ($^3\text{He}/H_2$) indépendante de la quantité de H_2 adsorbée sur les parois de la cellule (c'est-à-dire de la structure de l'enduit au niveau microscopique). La deuxième idée qui se dégage de ces résultats est la suivante : puisqu'à température donnée, on obtient les mêmes valeurs de T_1 (dans la limite des reproductibilités obtenues), il semble que le temps de relaxation en phase adsorbée $T_a = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c$ soit lui aussi indépendant de la quantité de H_2 solide condensée.

Les premiers effets sensibles sur T_1 apparaissent sur des cellules remplies à 0.36t de H_2 . On observe tout d'abord un "vieillessement" des cellules, sous l'effet des décharges effectuées dans le gaz pour préparer la polarisation nucléaire par pompage optique (*25). Chaque période de 3 minutes de décharge raccourcit les T_1 mesurés de 15%, comme si la décharge dissociait une fraction de molécules de H_2 sans qu'il y ait recombinaison totale après extinction de la décharge (migration d'atomes d'hydrogène dans l'enduit de H_2 suivie de leur perméation dans le verre ou de leur fixation par liaison chimique à la surface du verre?). Après avoir rendu inutilisable à basse température la première cellule à 0.36t de H_2 sur laquelle nous avons travaillé sans précaution particulière, nous avons cependant remarqué qu'après un séjour de quelques jours à 300 K, cette cellule donnait à nouveau des signaux convenables à 4.2 K, comme si l'hydrogène avait rediffusé vers la surface du verre, permettant alors la formation d'un enduit de nouveau efficace.

Pour obtenir des informations plus quantitatives, nous avons alors utilisé des cellules neuves remplies aux mêmes pressions : 1.85t de ^3He plus

(*25) Ce phénomène s'accompagne d'une perte sur la polarisation nucléaire obtenue par pompage optique à 4.2 K, significative d'une mauvaise efficacité de l'enduit de H_2 pendant la décharge.

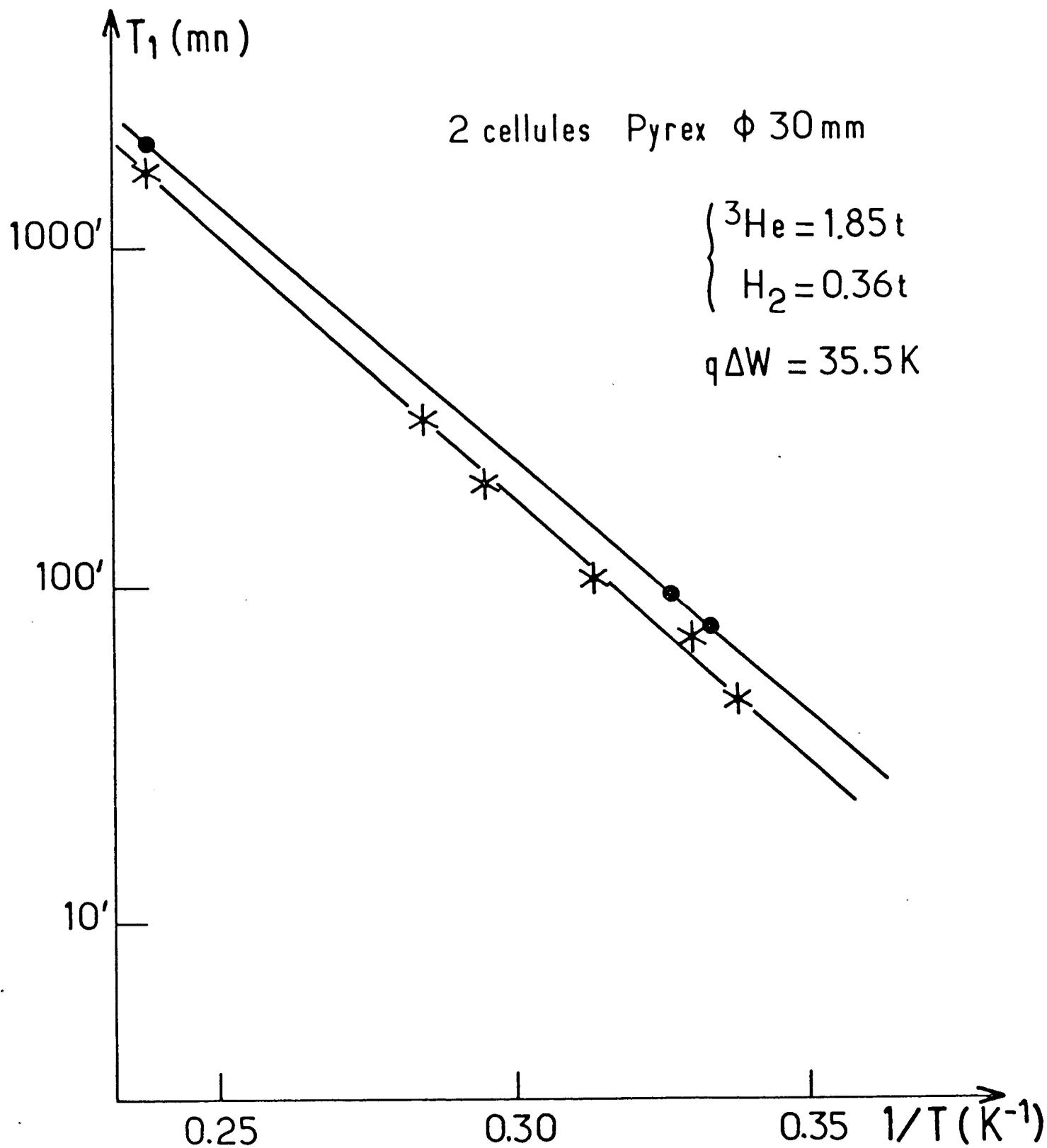


Figure 9 : T_1 en fonction de $1/T$ pour 2 cellules (Pyrex ϕ 30 mm) remplies de $\{ {}^3\text{He} : 1.85\text{t} + \text{H}_2 : 0.36\text{t} \}$.

0.36t de H_2 , en prenant la précaution de calibrer la perte sur T_1 due aux nombres de décharge (de même intensité et de même durée). Les résultats obtenus, compte tenu de cette correction, sont portés sur la figure 9 pour deux cellules différentes. La pente de $\text{Log } T_1^{-1}$ en fonction de $1/T$ est $q\Delta W = 35 \text{ K}$, ce qui représente une augmentation de 6 K environ par rapport aux cellules contenant plus de H_2 . Si l'on adopte le modèle $q = 2$, la formule (21) donne une estimation du nombre de couches de H_2 de l'ordre de 1.5. Ce n'est bien sûr qu'une évaluation grossière, la valeur de $\alpha = 25 \text{ K}$ étant elle-même peu fiable. Si on la compare aux 6 couches calculées d'après la surface géométrique de nos cellules, ceci indique que la surface effective du substrat de verre n'est probablement pas supérieure à 4 ou 5 fois sa surface géométrique. Cela concorde avec le fait que nous n'avons pas observé d'augmentation de l'énergie d'adsorption sur la cellule à 0.41t de H_2 , ce que l'on attend si $x \geq 2$.

Une autre information peut être extraite de la comparaison des valeurs de T_1 à une température donnée (par exemple 4.2 K). En effet, on observe sur les cellules à 0.36t de H_2 des T_1 à 4.2 K environ 3 fois plus courts que sur les cellules à plus forte pression de remplissage en H_2 , à comparer au facteur $\exp(35-29)/4.2 \approx 4$, que l'on attendrait en prenant simplement en compte les différences des pentes $q\Delta W$. Ces ordres de grandeur sont en bon accord. Ils montrent qu'aux faibles épaisseurs de H_2 solide, il n'y a pas de raccourcissement supplémentaire des temps de relaxation T_1 ayant pour origine une augmentation du champ local inhomogène ($\langle \delta B \rangle^2$)^{1/2}.

Après ces expériences, nous avons vérifié qu'avec 0.41t de H_2 , nous n'observions pas d'effet de "vieillessement" mesurable qui aurait pu altérer les résultats obtenus auparavant.

Nous avons ensuite tenté de travailler sur une cellule remplie de 0.24t de H_2 , sans succès, à cause des mauvais taux de polarisation nucléaire obtenus (inférieur à 1% après 2 fois 3 minutes de décharge). Les expériences à faible épaisseur d'enduit de H_2 se sont donc arrêtées là.

Nous avons poursuivi cette série d'expériences sur le rôle de l'épaisseur de l'enduit d'hydrogène en étudiant des cellules contenant "beaucoup" de H_2 . Conscients que l'épaisseur des films était forcément limitée,

par des inhomogénéités de température (cf. appendice B). nous voulions voir l'effet d'un surplus de H_2 par rapport à la quantité nécessaire pour former 10 couches de H_2 , qui est probablement le nombre maximum de couches compatible avec les gradients thermiques existant sur la cellule. Sur une cellule remplie de 10t de H_2 , nous avons mesuré T_1 en fonction de la température : à 3 K et en-dessous, les valeurs de T_1 étaient bien reproductibles et en bon accord avec celles obtenues sur le premier groupe de cellules (entre 0.4t et 3t de H_2). Par contre, à 4.2 K, nous avons observé des temps de relaxation T_1 en moyenne deux fois trop courts et non reproductibles (compris entre 1000' et 1900'). Nous avons essayé d'améliorer ces résultats à 4.2 K en réchauffant lentement la cellule, avec une bonne homogénéité de température, jusqu'à une température donnée (que nous avons fait varier entre 4.7 K, température inférieure au point de sublimation et 30 K où il ne reste probablement qu'une couche de H_2 adsorbé) ; ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès, probablement parce que nous ne pouvions pas refroidir la cellule assez lentement avec une bonne homogénéité de température (voir § II. 2). N'espérant pas contrôler la formation de films épais d'hydrogène sans modifier sérieusement le cryostat, nous avons renoncé à poursuivre ces expériences. L'interprétation du raccourcissement à 4.2 K des temps de relaxation par un facteur compris entre 2 et 4 environ, pour des remplissages en H_2 de l'ordre de 10t, n'est donc pas comprise pour l'instant.

Nous reviendrons au chapitre IV sur l'interprétation de ces expériences dont les résultats marquants sont :

- la surface effective du verre peut être plus grande que la surface géométrique par un facteur qui, lui, n'est vraisemblablement pas supérieur à 4.
- pas d'augmentation notable du champ local relaxant les spins de 3He quand l'épaisseur de l'enduit diminue.
- au-delà d'une certaine épaisseur, la structure des enduits devient difficile à contrôler.

III. 6. Expériences sur des enduits de D_2 solide

Nous avons également effectué des mesures sur des cellules contenant du deutérium D_2 au lieu de H_2 . Les expériences se déroulent de façon tout

à fait analogue dans les deux cas mais dans une plage de températures plus élevées pour D_2 .

Comme pour H_2 , nous avons observé que le pompage optique ne donnait plus aucun résultat en-dessous d'une certaine température qui est de 6.7 K pour D_2 (au lieu de 3.8 K pour H_2) (*26); de la même façon, cela n'empêche pas bien sûr les temps de relaxation en l'absence de décharge d'être très longs en-dessous de cette température. On trouve également une limitation des taux de polarisation vers les "hautes" températures (8.6 K environ), due à la présence dans le gaz de molécules de D_2 qui "quenchent" les métastables d'hélium lorsque l'enduit est près de se sublimer.

C'est pourquoi dans ces expériences, la préparation de la polarisation initiale par pompage optique s'effectue à 7.3 K (au lieu de 4.2 K pour H_2). Les mesures se déroulent ensuite de la façon suivante : après un transfert d'hélium liquide, on fait descendre la température à la valeur choisie et on mesure T_1 à cette température; puis on réchauffe rapidement le bain jusqu'à 4.2 K et on mesure T_1 à cette température sur la polarisation restante. Nous avons choisi cette procédure de mesure pour contrôler par les mesures finales de T_1 à 4.2 K que l'enduit de D_2 était bien reproductible puisque chaque nouvelle mesure, à cause des contraintes du pompage optique, oblige à évaporer le bain d'hélium liquide autour de la cellule pour remonter à 7.3 K et que, bien souvent dans cette opération, l'enduit de D_2 risque de se sublimer.

La figure 10 montre les résultats obtenus : nous y avons porté $T_1(T)/T_1(4.2\text{ K})$ en fonction de $1/T$ pour 3 cellules (de pyrex Φ 30 mm) : une contenant 2.00t de ^3He plus 3.01t de D_2 , deux contenant 2.00t de ^3He plus 1.00t de D_2 . La pente de $\text{Log } T_1^{-1}$ en fonction de $1/T$ est de 42 ± 2 K. Si on tient compte du rôle d'un préfacteur en $1/T^\alpha$ dans l'expression de $1/T_1$, on détermine les valeurs suivantes de $q\Delta W$ (même démarche que pour H_2) :

(*26) C'est un nouvel argument qui justifie les hypothèses du § 2 incriminant les modifications de l'enduit par la décharge pour expliquer la brusque chute des taux de polarisation.

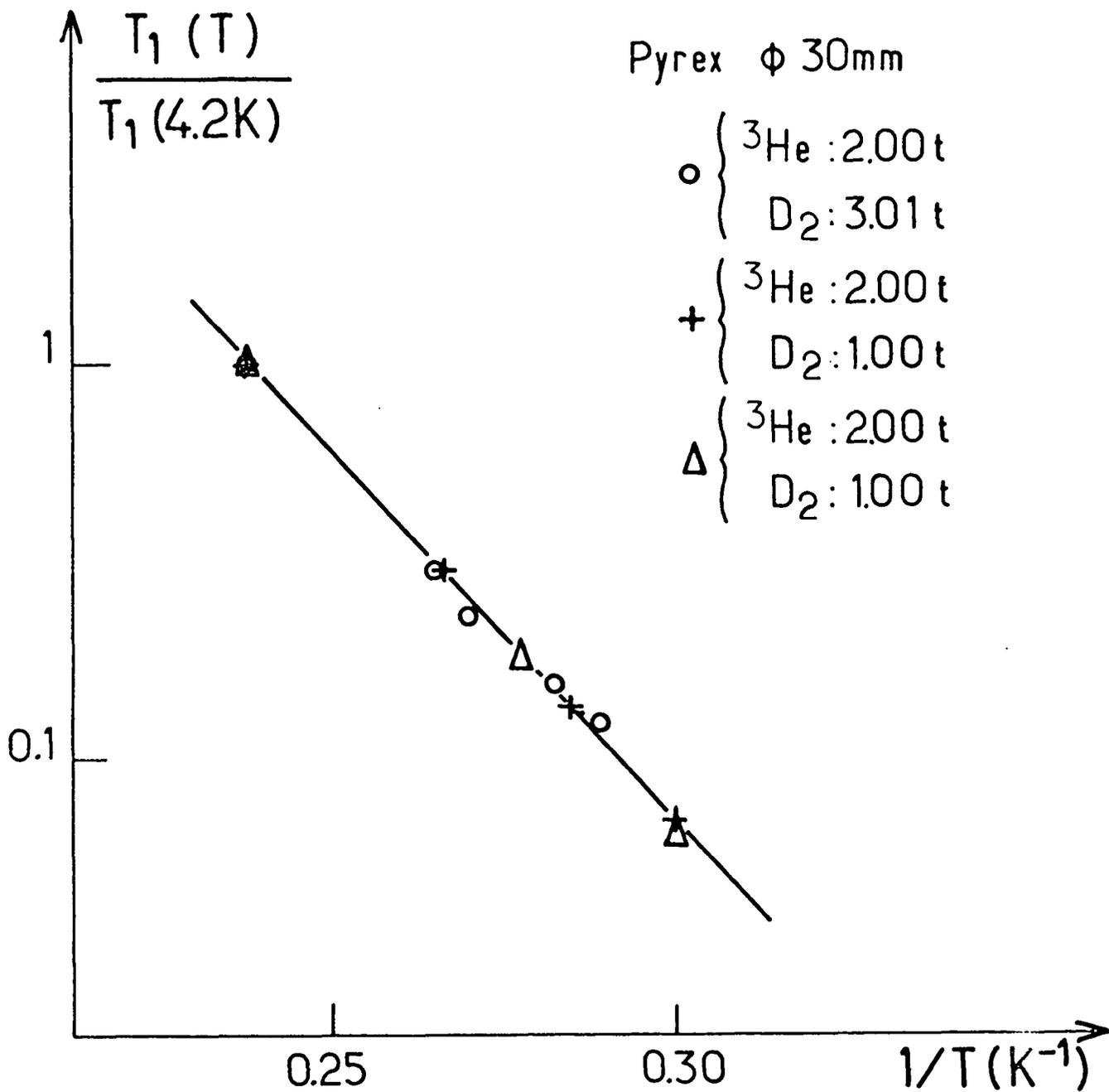


Figure 10 : Relaxation sur D₂ solide : variation de $T_1(T)/T_1(4,2\text{K})$ en fonction de $1/T$.

si $\alpha = 0.$	$q\Delta W = 42 \pm 2 \text{ K}$	
si $\alpha = 1/2.$	$q\Delta W = 41 \pm 2 \text{ K}$	(22)
si $\alpha = 1.$	$q\Delta W = 39 \pm 2 \text{ K}$	
si $\alpha = 3/2.$	$q\Delta W = 37 \pm 2 \text{ K}$	

En outre, le rapport des valeurs de T_1 , à une température donnée, sur un enduit de D_2 et de H_2 s'accorde avec le rapport des facteurs exponentiels $\exp [q\Delta W(D_2) - q\Delta W(H_2)] / kT$. On trouve par exemple à 4.2 K, $T_1(D_2) = 250'$ contre $T_1(H_2) = 4000'$ soit $T_1(H_2) / T_1(D_2) \approx 16$ en bon accord avec $\exp [(42-29) / 4.2] = 22$ (*27). Ceci indique que les champs locaux au voisinage de la paroi relaxant les spins de ^3He sont quasiment identiques, indépendamment de la nature de l'enduit, ce qui confirme l'interprétation du § IV.2.

III.7. Expériences sur des enduits de néon solide

Ces mesures avaient pour but non seulement de déterminer l'énergie d'adsorption de ^3He sur un enduit de néon mais aussi de comparer les temps de relaxation sur un enduit de ^20Ne ($l = 0, J = 0$) et de ^21Ne ($l = 3/2, J = 0$).

Après avoir déterminé la zone de température favorable au pompage optique, située entre 8 et 11.5 K, nous avons effectué des mesures de T_1 sur deux cellules (pyrex ϕ 30 mm) : l'une remplie de ^3He : 1.88t plus ^20Ne : 1.20t, l'autre remplie de ^3He = 1.87t plus ^21Ne : 1.24t. Les résultats sont portés sur la figure 11. Dans ces expériences, l'étape initiale de pompage optique se déroulait à 10.6 K.

(*27) On a pris les valeurs de $q\Delta W$ correspondant à $\alpha = 0$ pour H_2 et D_2 . On trouverait le même rapport en prenant les valeurs de $q\Delta W$ correspondant aux autres valeurs de α .

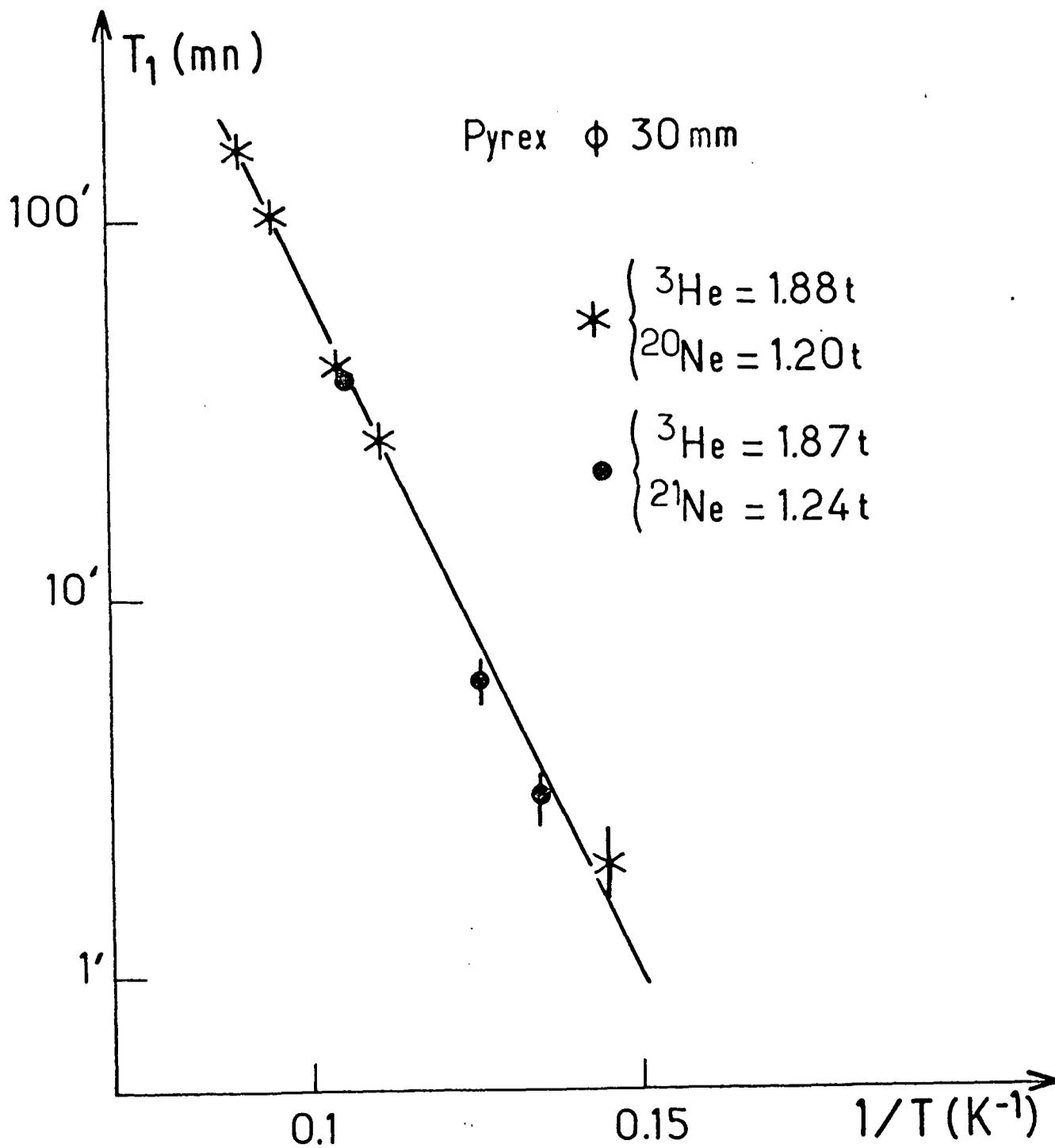


Figure 11 : Relaxation sur Ne solide : T_1 en fonction de $1/T$ pour 2 cellules (Pyrex ϕ 30 mm) $\{ {}^3\text{He} : 1.88\text{t} + {}^{20}\text{Ne} : 1.20\text{t} \}$ (*) et $\{ {}^3\text{He} : 1.87\text{t} + {}^{21}\text{Ne} : 1.24\text{t} \}$ (•).

On voit qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux isotopes du néon, l'un de spin nucléaire nul, l'autre de spin nucléaire non nul.

Comme pour les enduits de H_2 et D_2 , on attend une loi de variation de T_1 en fonction de la température du type :

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{T^\alpha} \exp \left[\frac{q\Delta W}{kT} \right]$$

les valeurs les plus raisonnables de α étant 0, 1/2, 1 ou 3/2. Nos résultats expérimentaux s'accordent bien avec ces prédictions. On déduit ainsi des valeurs de $q\Delta W$, légèrement différentes suivant les valeurs de α , qui sont:

$$q\Delta W = \begin{cases} 83 \pm 4 \text{ K si } \alpha = 0 \\ 79 \pm 4 \text{ K si } \alpha = 1/2 \\ 74 \pm 4 \text{ K si } \alpha = 1 \\ 70 \pm 4 \text{ K si } \alpha = 3/2 \end{cases} \quad (23)$$

Il est tentant de comparer des rapports T_1 ($^3\text{He}/\text{Ne}; T$) sur T_1 ($^3\text{He}/H_2; T'$) ou T_1 ($^3\text{He}/D_2; T'$) avec les rapports adéquats de facteurs $\exp(q\Delta W/kT)$, pour évaluer si les champs locaux de la paroi sont du même ordre de grandeur. Cette comparaison était satisfaisante entre H_2 et D_2 , indiquant des champs inhomogènes relaxants très voisins; le même procédé conduit dans le cas du néon à un désaccord marqué, comme si les T_1 que nous avons mesurés sur des enduits de néon étaient dix fois trop courts. C'est peut-être le signe qu'il est plus difficile de former, avec du néon, un enduit uniforme de plusieurs couches et que l'état de surface des enduits que nous avons étudiés était beaucoup moins bon qu'avec D_2 ou H_2 .

Les résultats que nous avons présentés ici ne sont malheureusement pas comparables directement aux travaux antérieurs de R. Chapman et M. G. Richards [4]. Ces auteurs utilisaient en effet des densités en ^3He bien supérieures aux nôtres par un facteur 10^5 environ, à des températures telles qu'ils avaient certainement une couche complète de ^3He adsorbé sur le néon. Ceci explique qu'ils aient trouvé des temps de relaxation quasiment indépendants de la température et proportionnels à la densité de ^3He (*28).

(*28) Quand les enduits cryogéniques sont recouverts d'une couche complète de ^3He , on a toujours $T_1^{-1} = (N_g/N_v) \times T_g^{-1}$ mais cette fois N_g est fixe (nombre d'atomes de la monocouche) et N_v augmente (à volume constant) comme la densité du gaz de ^3He (voir appendice A).

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but de ce chapitre est de donner une interprétation d'ensemble de nos résultats expérimentaux. Au paragraphe IV. 1. nous reviendrons sur la détermination de l'énergie d'adsorption de ^3He sur les différents enduits que nous avons étudiés en confrontant nos résultats avec les calculs théoriques existants. Au paragraphe IV. 2. nous tenterons de dégager quelques indications sur l'origine des champs locaux responsables de la relaxation de l'orientation nucléaire de ^3He .

IV. 1. Energies d'adsorption de ^3He sur H_2 , D_2 , Ne solides

Notre principale préoccupation au cours des expériences que nous venons de décrire était de déterminer l'énergie d'adsorption ΔW d'un atome de ^3He à la surface de différents enduits solides : H_2 , D_2 , Ne.

Les modèles développés au chapitre I prédisaient des variations de $1/T_1$ en $\exp(q\Delta W/kT)$ avec $1 \leq q \leq 2$. Les expériences détaillées que nous avons effectuées sur H_2 solide ont montré que le scénario $q = 1$ était en contradiction avec nos mesures : il implique, en effet, une valeur de $\Delta W \approx 25\text{K}$ suffisamment élevée pour conduire à des taux de remplissage X d'une monocouche proches ou égaux à 1 dans la zone de température que nous avons étudiée. Or, d'après la discussion de l'appendice A, on aurait dû, dans ces conditions, obtenir un comportement de T_1 marqué par les interactions entre atomes adsorbés et donc très différent de ce que prévoient les modèles du chapitre I, valables pour $X \ll 1$. Le fait que nous n'ayons rien observé dans ce sens montre donc que, dans la gamme de températures et de densités de ^3He que nous avons explorée, X reste toujours petit devant 1. En conséquence, l'énergie d'adsorption ΔW de ^3He sur H_2 est beaucoup plus faible que 25K. Le même raisonnement s'applique aux expériences sur D_2 et Ne. Là aussi, l'hypothèse $q = 1$ donnerait, aux températures les plus basses atteintes, $X \approx 0,3$ et $\ell_{2D} \approx 7 \text{ \AA}$ pour ^3He sur D_2 , $X \approx 0,1$ et $\ell_{2D} \approx 20 \text{ \AA}$ pour ^3He sur Ne, sans effets notables sur T_1 .

En revanche, le scénario $q = 2$ est cohérent avec l'ensemble de nos mesures. Il conduit pour les trois types d'enduits étudiés à des fractions de monocouche X inférieures ou égales à 10^{-3} dans toutes nos expériences. Ceci permet de bien comprendre pourquoi le temps de relaxation mesuré T_1 suit partout la loi simple donnée au chapitre I, formule (12), dont les

caractéristiques sont : variation exponentielle de T_1 avec $1/T$. T_1 indépendant du nombre N d'atomes de ^3He (*29). Ce modèle $q = 2$ nous conduit donc, d'après les formules (20), (22) et (23), à proposer les valeurs suivantes pour ΔW :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta W (^3\text{He sur H}_2) = 12 \pm 3 \text{ K} \\ \Delta W (^3\text{He sur D}_2) = 20 \pm 3 \text{ K} \\ \Delta W (^3\text{He sur Ne}) = 38 \pm 5 \text{ K} \end{array} \right. \quad (24)$$

où la marge d'erreur indiquée tient compte à la fois des barres d'erreur expérimentales et de l'incertitude sur le coefficient α . Ilé à la dépendance en température des préfacteurs non-exponentiels intervenant dans T_1 .

Les valeurs expérimentales données ci-dessus s'accordent bien avec les résultats numériques de L. Pierre, H. Guignes et C. Lhuillier [40]. Leur calcul consiste en une résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour un atome de ^3He soumis au potentiel créé par un solide donné : H_2 , D_2 ou Ne , dont les atomes (ou molécules) sont délocalisés du réseau de base suivant une loi de probabilité gaussienne (celle du solide massif). Cette méthode de calcul permet d'obtenir la valeur de ΔW_{th} sur différentes faces cristallines. Nous donnerons ici, comme élément de comparaison, les valeurs ΔW_{th} calculées pour le plan cristallin (111) le plus dense (voir [40] pour plus d'information):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta W_{\text{th}} (^3\text{He sur H}_2) = 13,7 \text{ K} \\ \Delta W_{\text{th}} (^3\text{He sur D}_2) = 18 \text{ K} \\ \Delta W_{\text{th}} (^3\text{He sur Ne}) = 37 \text{ K} \end{array} \right. \quad (25)$$

La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques données en (24) et (25) est donc satisfaisante. Pour ^3He sur H_2 et ^3He sur D_2 , il n'existe pas d'autres déterminations expérimentales de ΔW à notre

(*29) Exception faite du comportement de T_1 vers 2.15K indiqué sur la figure 8 que l'on peut interpréter comme l'apparition de l'effet des interactions entre adatoms.

connaissance. Des expériences sont actuellement en cours à Sussex University dans le groupe de M. G. Richards [41] dont les préliminaires s'accordent avec nos résultats. Pour ^3He sur Ne, on peut citer les mesures de P. Wennerström, A. Torne et T. Lindqvist [42] de la capacité calorifique de ^3He adsorbé sur des films de néon solide qui indiquent une énergie d'adsorption de 55K. Cependant, cette valeur est obtenue assez indirectement puisqu'elle résulte de l'ajustement des mesures de capacité calorifique sur un modèle contenant plusieurs paramètres ajustables, ce qui peut expliquer l'écart sensible entre cette détermination et la nôtre.

IV.2. Tentative d'identification des centres relaxants

Pour discuter l'origine physique de la relaxation-paroi que nous avons observée, nous utiliserons surtout les résultats des expériences sur H_2 solide.

Des valeurs de T_1 mesurées, on peut déduire un ordre de grandeur de la perturbation magnétique subie par un atome adsorbé pendant son temps de séjour τ_s par la relation :

$$\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} = (\gamma^2 \tau_s T_a)^{-1/2} = [\gamma^2 \tau_s T_1 (N_a/N_v)]^{-1/2}$$

(voir tableau III, appendice D). On obtient ainsi $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \approx 5 \text{ G} (*30)$. A quoi l'attribuer ?

On peut difficilement envisager qu'un enduit de H_2 solide crée un champ inhomogène de cet ordre : le diamagnétisme électronique d'une molécule de H_2 ($\chi \approx -4 \cdot 10^{-6}$) et le paramagnétisme nucléaire d'une molécule dans l'état ortho sont beaucoup trop faibles. D'autre part, nous avons déjà écarté plus haut (cf. § III.2) la possibilité que des impuretés telles que H, H^+ , H_2^+ , $^3\text{He}^+$... piégées dans l'enduit de H_2 soient responsables de la relaxation.

(*30) A titre de comparaison, un spin nucléaire et un spin électronique produisent respectivement des champs magnétiques de l'ordre de 1 G et 1000 G à 3 Å du point où ils sont situés.

En revanche, les temps de relaxation T_1 mesurés se sont révélés sensibles à la nature du verre utilisé pour la fabrication des cellules (cf. § III. 1). Il paraît donc raisonnable d'imputer les inhomogénéités du champ magnétique à la paroi de verre, substrat des enduits cryogéniques que nous avons étudiés. Ces inhomogénéités peuvent être créées, par exemple, par des petits domaines ferromagnétiques liés à la présence d'impuretés de fer dont l'existence est connue dans le pyrex et dont le comportement a été étudié en fonction de plusieurs paramètres : température, concentration, "histoire" thermique du verre. . . [29]. On trouvera dans l'appendice C une évaluation du temps de relaxation T_2 d'un atome de ^3He en phase adsorbée, soumis au champ magnétique produit par une assemblée de tels domaines orientés aléatoirement. Nous allons montrer que nos résultats expérimentaux s'interprètent bien si la taille caractéristique "a" de ces domaines est "assez" grande (l'ordre de grandeur de a sera précisé plus bas).

En premier lieu, le fait que nous n'observions pas d'effet de l'épaisseur "d" du film de H_2 se comprend facilement si la taille "a" des domaines est plus grande que d (voir appendice C). Or, il est probable que les films de H_2 solide ne dépassent guère 6 ou 7 couches uniformes, ce qui donne une épaisseur d maximum de 20 \AA environ (cette limitation est examinée dans l'appendice B). Si, pour fixer les idées, a est de l'ordre de 100 \AA , l'effet recherché sera réalisé : T_1 dépendra peu de l'épaisseur du film et donc de la pression de remplissage des cellules en H_2 (*31).

On peut, d'autre part, fixer une limite supérieure à la taille a des domaines ferromagnétiques, composés de N_m moments magnétiques \vec{m} , en tirant parti du fait que la relaxation nucléaire observée se produit bien dans la phase adsorbée (dépendance exponentielle de T_1 avec $1/T$) et ne contient pas de contribution notable de la relaxation que les champs locaux de la paroi pourraient produire directement sur les atomes en volume. Le rapport des temps

(*31) Ceci n'est vrai que si le surplus de H_2 par rapport à la quantité nécessaire pour faire 6 ou 7 couches uniformes ne forme pas une surface trop importante. Les résultats du § III. 5 indiquent que cette condition est sans doute bien réalisée jusqu'à des pressions de remplissage de l'ordre de 10 torrs mais qu'au-delà, on ne contrôle plus bien la structure du film.

de relaxation produits par un domaine de taille a sur les atomes en volume ou adsorbés est donc grand devant 1. Or ce rapport $T_{1(\text{vol.})}/T_{1(\text{ads.})}$ est approximativement donné par la relation :

$$\frac{T_{1(\text{vol.})}}{T_{1(\text{ads.})}} \approx \frac{a^2 \lambda \exp(\Delta W/kT)}{a^3} \times \left[\frac{\gamma^2 \mu_0^2 m^2 N_m^2 \tau_S}{a^6} \right] \times \frac{1}{\left[\frac{\gamma^2 \mu_0^2 m^2 N_m^2}{a^6} \times \frac{a}{\bar{v}} \right]}$$

Dans cette expression, le premier facteur est le rapport du nombre d'atomes adsorbés au nombre d'atomes en volume concernés: on reconnaît ensuite les probabilités de relaxation par unité de temps du type $\gamma^2 \delta B^2 \tau_C$ pour un atome adsorbé (2ème facteur où $\tau_C = \tau_S$) ou en volume (dénominateur du 3ème facteur avec $\tau_C = a/\bar{v}$). Comme $\bar{v} \tau_S \sim \lambda \exp(\Delta W/kT)$, la condition: $T_{1(\text{vol.})}/T_{1(\text{ads.})} > 1$ prend la forme simple :

$$\bar{v} \tau_S > a.$$

Cette condition doit être remplie en particulier à 4.2K où $\bar{v} \tau_S$ vaut 300 Å environ (cf. tableau III).

On peut donc encadrer la taille a des domaines relaxants par la double inégalité (*32) :

$$20 \text{ \AA} < a < 300 \text{ \AA}$$

A partir de cette estimation des valeurs possibles de a , on peut tirer quelques informations sur le mouvement des atomes adsorbés. En effet, pour que le temps de séjour soit le temps de corrélation effectif de la perturbation magnétique subie par un atome adsorbé, il faut qu'il explore une distance L_S inférieure ou comparable à a qui joue ici le rôle de la longueur de corrélation L_C du champ local (voir, à ce sujet, la discussion de l'appendice C).

(*32) La borne supérieure de 300 Å ne doit pas être considérée comme fixée très strictement puisqu'elle résulte d'une évaluation grossière de $T_{1(\text{vol.})}/T_{1(\text{ads.})}$.

(i) Cette condition serait automatiquement réalisée si les atomes adsorbés étaient fortement localisés. Cette situation semble cependant peu probable si l'on tient compte des expériences réalisées sur ^3He adsorbé sur du grafoil, ou sur du grafoil enduit de néon, où la mobilité des atomes de ^3He est proche de celle d'un gaz parfait bidimensionnel (à faible taux de remplissage) [10][27].

(ii) Cependant, les atomes adsorbés ne se déplacent certainement pas en vol libre dans toute la zone de température que nous avons étudiée. On voit dans le tableau III qu'ils parcourraient alors vers 2.2K une distance $\bar{v}\tau_S$ supérieure à 5000 Å, trop grande pour que τ_S puisse encore être assimilé au temps de corrélation τ_C . En d'autres termes, les conditions $L_S \sim a$ et $a < \bar{v}\tau_S$ sont incompatibles avec un régime où les atomes adsorbés se déplacent absolument librement à la surface de H_2 solide.

On peut effectuer un compromis entre les deux situations extrêmes que nous venons d'examiner en (i) et (ii). Bien que nous n'ayons aucune information directe sur la structure de la surface des enduits de H_2 solide, la densité des défauts de surface (dislocations, marches, vallées...) peut être suffisante pour réduire la distance que les atomes de ^3He parcourent pendant leur temps de séjour [43], ce qui permet de concilier les conditions $L_S \sim a$ et $a < \bar{v}\tau_S$.

Enfin, l'hypothèse que les centres relaxants sont des petits domaines ferromagnétiques situés dans le verre permet de rendre compte des valeurs de T_1 que nous avons mesurées. L'application numérique de la formule (C.13) et les estimations de τ_S et N_a/N_V du tableau III donne bien un temps de relaxation, pour ^3He sur H_2 , $T_1 \sim 3000$ minutes à 4.2K (c'est-à-dire aussi $\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} \approx 5$ G) si l'on prend, par exemple, une aimantation par unité de volume de $1.5 \cdot 10^{21} \mu_B/\text{cm}^3$ dans des domaines de taille $a \sim 100$ Å séparés par une distance moyenne $b \sim 3000$ Å (ordres de grandeur compatibles avec les pourcentages typiques ($\sim 0.1\%$) d'impuretés Fe_2O_3 dans le pyrex). Dans cet exemple, il faut de plus supposer qu'un atome adsorbé est confiné dans des régions de 100 Å environ pour que τ_S soit bien le temps de corrélation qui intervient dans $1/T_1$, ce qui est plausible d'après la référence [43] (*33).

(*33) Les ordres de grandeur donnés ici sont également valables pour les expériences sur D_2 et Ne.

CONCLUSION

A l'issue de la discussion du chapitre IV, nous sommes donc en mesure de proposer une interprétation globale de nos résultats. Il n'est peut-être pas inutile d'en rappeler ici les grandes lignes :

* L'analyse de la dépendance de T_1 avec la température nous a conduits à admettre une loi de variation de la forme $1/T_1 \propto \exp(2\Delta W/kT)$. Un premier facteur $\exp(\Delta W/kT)$ est assuré par la fraction d'atomes adsorbés N_a/N_v . Le second est lié au fait que le temps de séjour des atomes de ^3He adsorbés est le temps de corrélation de la perturbation magnétique qu'ils subissent. Le taux de relaxation en phase adsorbée $1/T_a$ est alors proportionnel à τ_S , qui lui-même varie comme $\exp(\Delta W/kT)$ (Loi de Frenkel). Nos mesures permettent alors de déterminer l'énergie d'adsorption de ^3He à la surface des enduits que nous avons étudiés : H_2 , D_2 , Ne (formules 24) en bon accord avec les calculs théoriques existants [40].

* De cette détermination des énergies d'adsorption découle un ordre de grandeur du champ local responsable de la relaxation-paroi, semblable pour les trois types d'enduits cryogéniques. Nous en attribuons l'origine à la présence dans le substrat de verre sous-jacent d'impuretés ferromagnétiques, assemblées en micro-domaines de 100 \AA environ. Pour avoir une preuve directe de cette hypothèse, il faudrait connaître la structure microscopique du verre des cellules de pyrex que nous avons utilisées, ce qui est difficilement réalisable.

Les expériences que nous avons décrites ont montré que l'utilisation du pompage optique conduisait à une méthode originale, complémentaire des techniques existantes, pour l'étude de l'adsorption de ^3He sur des surfaces cryogéniques. A l'issue de ce travail, deux types de prolongements sont possibles, en droite ligne d'ailleurs avec les deux objectifs que nous nous étions fixés au départ.

Il serait fructueux de diminuer encore la relaxation-paroi en supprimant la contribution du substrat de verre. En ce sens, l'utilisation d'enduits composites (tels que Ar + H₂) ou de minces dépôts de cuivre sur la surface interne du verre pourrait être efficace, en augmentant la distance séparant les atomes de ³He de la paroi de verre. Si l'effet des impuretés magnétiques du pyrex était éliminé, il serait alors possible d'étudier, par exemple, la relaxation produite par un enduit de H₂ (rôle de la concentration ortho-para, rugosité de la surface...) ou tout autre phénomène de surface caractéristique de l'enduit étudié.

D'autre part, notre technique expérimentale offre la possibilité d'étudier continûment la formation d'une monocouche de ³He adsorbé sur une très large gamme de valeurs de X, taux de remplissage d'une couche complète. De plus, l'originalité du pompage optique (vis-à-vis de la polarisation par un champ magnétique intense) ouvre la voie à des expériences sur le comportement bidimensionnel de ³He↑ fortement polarisé. De même qu'on assiste, à 3 dimensions, à des modifications des coefficients de transport et du diagramme de phase de ³He↑ ([2], [4 4], [4 5]), on devrait pouvoir mettre en évidence le rôle joué par la polarisation nucléaire sur certaines propriétés de ³He à 2 dimensions comme la diffusion de spin ou les processus de saturation et de dégénérescence dans une fraction de monocouche de ³He. Ce serait là un domaine d'études tout à fait ouvert tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

APPENDICE A

DISCUSSION DU COMPORTEMENT DE T_1 A "BASSE TEMPERATURE" :
EFFETS DES INTERACTIONS ENTRE ATOMES ADSORBES

Au chapitre I, nous avons développé un modèle destiné à dégager les caractères généraux de la relaxation nucléaire due à la présence des parois. Nous avons ainsi obtenu des formules telles que (10) ou (12) qui prévoient des variations simples de la probabilité de relaxation $1/T_1$ en fonction de la température T ; de plus, ces formules impliquent que $1/T_1$ est complètement indépendant de la quantité du gaz de ^3He qui se trouve dans la cellule.

Le but de cet appendice est de discuter comment ces prédictions sont modifiées lorsqu'on atteint des températures assez basses pour qu'il ne soit plus possible d'ignorer les interactions entre adatoms ou la dégénérescence de la phase adsorbée. Les effets produits sur T_1 sont de deux sortes : modification de la fraction d'atomes adsorbés N_a/N_v par rapport aux formules (2) ou (13. b) et changement du temps de relaxation en phase adsorbée T_a sous l'influence des interactions entre adatoms. Nous examinerons successivement chacun de ces processus, en utilisant toujours la formule (8) (*34):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N_a}{N_v} \times \frac{1}{T_a}$$

et la formule (9. a) (avec $\omega_0\tau_c \ll 1$) :

$$\frac{1}{T_a} = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c .$$

(*34) Cette expression est en effet valable, même lorsqu'une couche complète est formée ($X = 1$), pourvu que $T_a \gg \tau_s$ et $N_a \ll N_v$, conditions qui restent toujours satisfaites dans nos expériences, d'où il résulte d'ailleurs que le temps de relaxation global de l'échantillon T_1 est toujours très grand devant T_a .

1. Limite du modèle simple d'une phase adsorbée non saturée et non dégénérée

A "haute" température, lorsque la phase bidimensionnelle se comporte comme un gaz parfait, le rapport du nombre d'atomes adsorbés N_a au nombre d'atomes en volume N_v est donné par la formule (2) :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{\lambda S}{V} \exp \left[\frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (2)$$

ou par la formule (13-b) si, au contraire, l'adsorption est de type "localisée":

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{n_s S \cdot \lambda^3}{V} \exp \left[\frac{\Delta W}{kT} \right] \quad (13-b)$$

A "basse" température, il existe une région où une monocouche complète d'atomes de ^3He adsorbés est formée et où la deuxième couche quasiment inexistante joue un rôle négligeable. Notons a_0 la distance moyenne entre atomes dans une couche complète. Dans cette région, le nombre d'atomes adsorbés est constant : $N_a = (S/a_0^2)$ et le nombre d'atomes en volume N_v aussi. Dans nos expériences, la cellule contient assez d'atomes pour former une dizaine de couches, de sorte que N_v en présence d'une monocouche complète reste quasiment égal à N , nombre total d'atomes. Dans une telle situation, on a donc :

$$\frac{N_a}{N_v} = \frac{S}{a_0^2 N} \quad (A-1)$$

où, cette fois, N_a/N_v est indépendant de la température mais inversement proportionnel à N , c'est-à-dire aussi à la densité de remplissage de la cellule en ^3He .

Il est difficile de prévoir comment s'effectue le raccordement entre ces deux régimes. Lorsque le taux de remplissage de la monocouche devient appréciable, plusieurs processus entrent en jeu. On peut citer par exemple les interactions entre adatoms qui, suivant le signe du coefficient du viriel bidimensionnel, tendent à favoriser ou à entraver la formation d'une monocouche, les effets d'empêchement stérique et de dégénérescence qui se traduisent par une répulsion effective entre adatoms.

Les variations de N_a/N_v avec la température ont donc l'allure représentée sur la figure 12-a où les raccordements possibles entre les deux régimes "haute" et "basse" température sont indiqués en pointillés. En complément, les variations du taux de remplissage $X = N_a a_0^2/S$ en fonction de $\Delta W/kT$ sont représentées sur les figures 12-b et 12-c, pour les modèles de gaz bidimensionnel ou d'adsorption localisée.

S'il est délicat de prédire "a priori" les détails du régime intermédiaire, on peut cependant donner un ordre de grandeur de la température où apparaît ce régime de transition. Nous allons en effet montrer que les trois conditions : atomes adsorbés sans interaction, non-saturation et non-dégénérescence de la phase adsorbée cessent d'être valables à des températures très voisines.

Le fait que les deux premières conditions soient confondues est évident et vient de ce que la portée a_0 des interactions entre ^3He est du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre atomes adsorbés dans une couche complète. Cette condition de non-saturation et de non-interaction des adatoms s'écrit :

$$X \ll 1 \quad (\text{A-2})$$

Lorsque la phase adsorbée se comporte comme un gaz parfait, la formule (2) jointe au fait que $N_v \approx N$ permet d'écrire cette condition sous la forme :

$$\exp \left[\frac{\Delta W}{kT} \right] \ll \frac{V}{\lambda S} \times \frac{S}{N a_0^2} \quad (\text{A-3-a})$$

$$\text{ou. :} \quad kT \gg \frac{\Delta W}{\text{Log} (V/N a_0^2 \lambda)} \quad (\text{A-3-b})$$

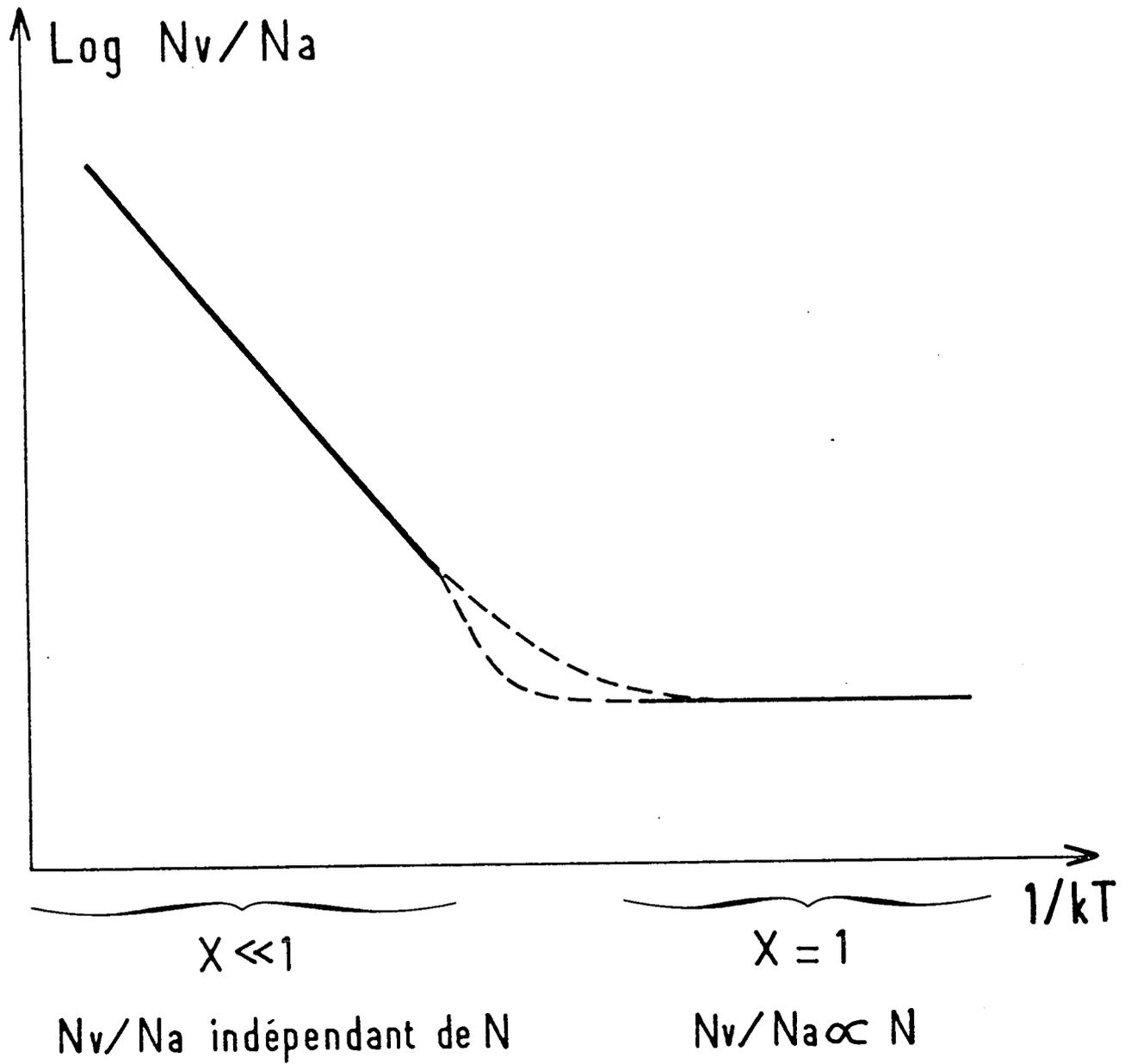


Figure 12-a : Allure de $\text{Log } N_v / N_a$ en fonction de $1/T$.

Figure 12-b : Taux de remplissage d'une monocouche X en fonction de $\Delta W/kT$, pour un modèle de gaz bidimensionnel adsorbé

A haute température ($X \ll 1$), X est donné par la formule simple (déduite de l'expression (2)) :

$$X = (N_a a_0^2 / S) = n_v \lambda a_0^2 \exp(\Delta W/kT).$$

Cette loi de variation est représentée, sur la figure, en traits pleins, en prenant $a_0^2 = 10 \text{Å}^2$ et $\lambda = 7 \text{Å}$ (valeur de λ à 2K pour ^3He). La dépendance en température de λ est donc négligée.

Lorsque le taux de remplissage est plus important ($X > 0.1$), il faut tenir compte des interactions entre atomes adsorbés et des effets de statistique. Le second coefficient du viriel $b_2^{(2D)}$ de ^3He permet de corriger, à l'ordre le plus bas en densité, l'expression précédente de X, suivant la formule :

$$X = n_v \lambda a_0^2 \exp(\Delta W/kT) \left[1 - 2 \left(\frac{b_2^{(2D)}(T)}{a_0^2} \right) n_v \lambda a_0^2 \exp(\Delta W/kT) \right] \quad (\text{A-8})$$

où $b_2^{(2D)}$ (exprimé, ici, en unités de surface) vaut, pour fixer les idées, $+\lambda^2/8$ pour un gaz de fermions de spin 1/2 (non polarisés) et $-a_0^2/2$ pour un gaz "classique" de sphères dures (de surface a_0^2). Plus généralement, ce coefficient $b_2^{(2D)}$ peut être positif ou négatif suivant les poids respectifs, à température donnée, de la partie répulsive du potentiel He-He et des effets de statistique (analogues à une répulsion effective pour des fermions) vis-à-vis de la partie attractive du potentiel d'interaction He-He. Suivant que $b_2^{(2D)}$ est positif (ou négatif), ces effets peuvent donc tendre à entraver (ou à favoriser) la formation d'une monocouche, comme le montre la formule (A-8) et la figure 12-b dans la région en tirets.

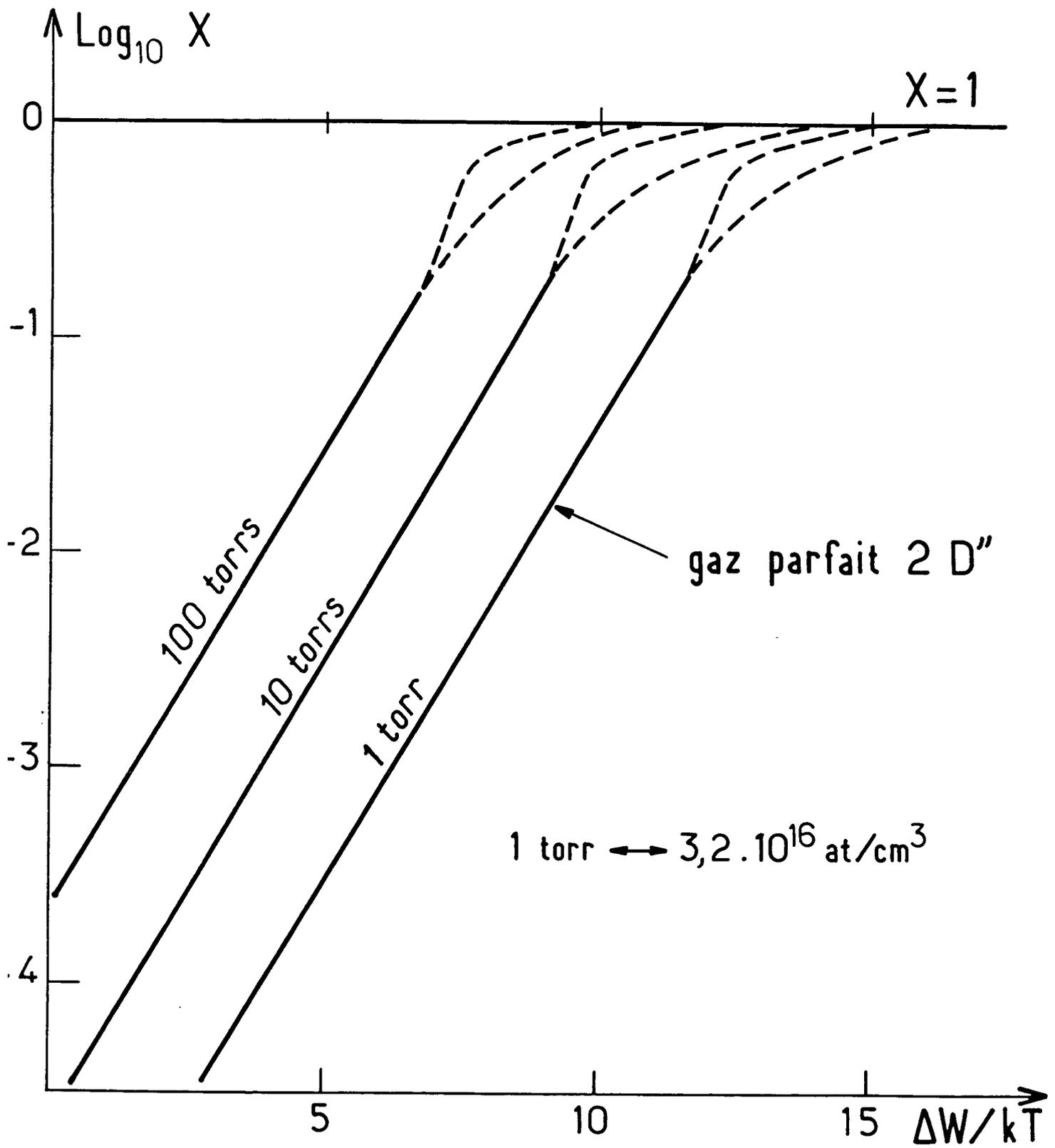


Figure 12-c : Taux de remplissage d'une monocouche X en fonction de $\Delta W/kT$ dans un modèle d'adsorption localisée

A haute température $X \ll 1$, X varie suivant la loi simple (déduite de la formule (13-b) en prenant $n_s = N_s/S = 1/a_0^2$) :

$$X = n\lambda^3 \exp \Delta W/kT \quad (A-9)$$

Lorsque $X > 0.1$, on peut tenir compte des effets de saturation, en prenant l'entropie des atomes adsorbés égale à $k \log [N_s! / (N_a! (N_s - N_a)!)]$, ce qui conduit, par un calcul thermodynamique simple, à l'expression suivante de X :

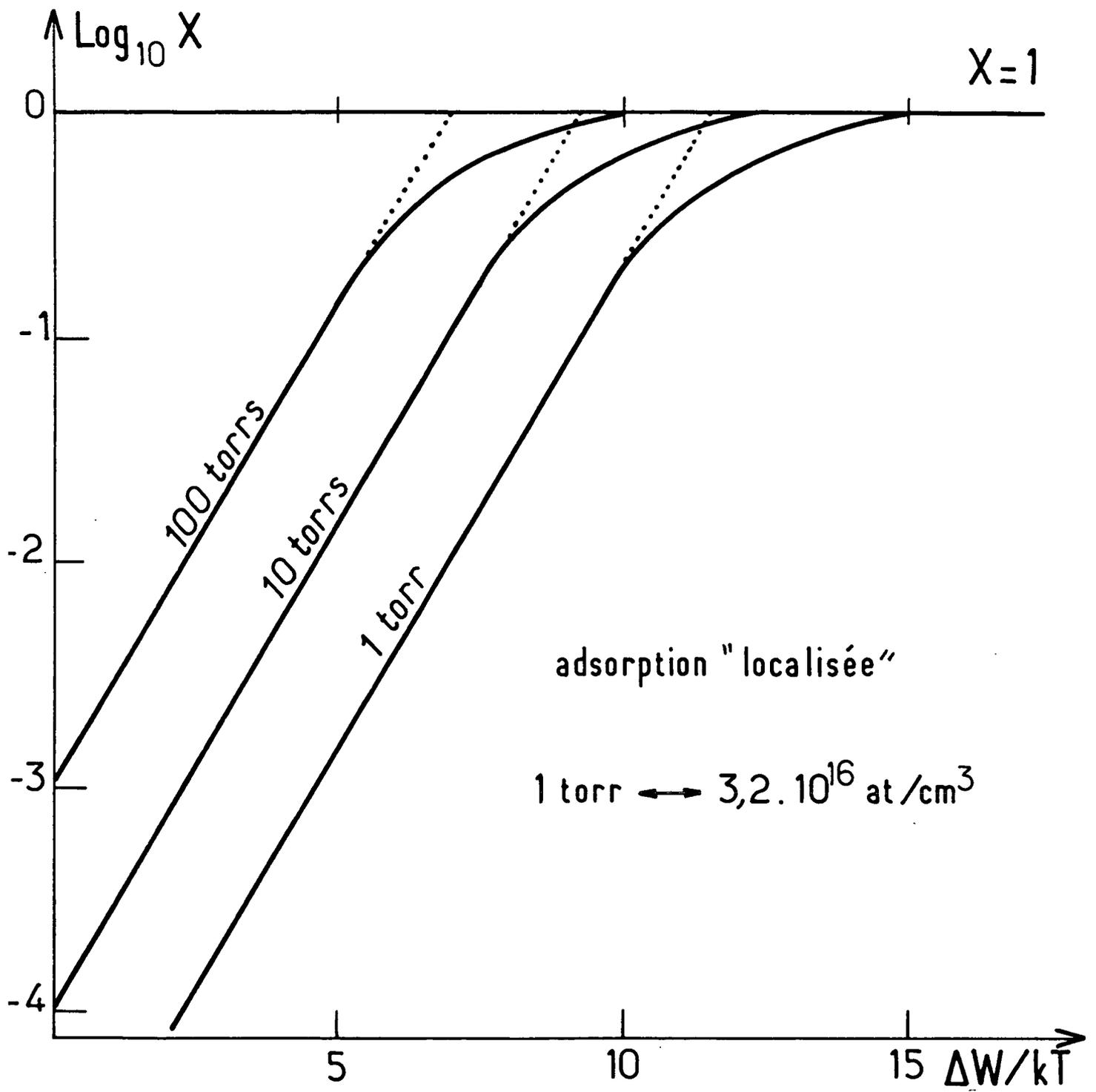
$$X = \frac{1}{1 + n\lambda^3 \exp(\Delta W/kT)} \quad (A-10)$$

(équivalente à (A-9) pour $X \ll 1$).

C'est cette loi de variation qui est représentée sur la figure, où l'on a négligé la dépendance en température de λ en prenant partout $\lambda = 7\text{Å}$, comme sur la figure 12-b.

Remarque :

Ce modèle conduit (dans la région où $X \ll 1$) à des taux de remplissage X différant par un facteur multiplicatif λ^2 / a_0^2 du modèle "gaz parfait 2D", ce qui explique le décalage que l'on peut observer entre les droites des figures 12-b et 12-c.



Si, en revanche, l'adsorption est du type "localisée", on montre à partir de (13-b), sachant que $n_s a_0^2 \approx 1$, que (A-2) est réalisée si :

$$kT \gg \frac{\Delta W}{\text{Log} (V/N\lambda^3)} \quad (\text{A-4})$$

Enfin, pour un gaz parfait bidimensionnel, la condition de non-dégénérescence s'écrit :

$$\frac{N_a \lambda^2}{S} \ll 1 \quad (\text{A-5})$$

c'est-à-dire :

$$kT \gg \frac{\Delta W}{\text{Log} (V/N\lambda^3)}$$

condition identique à (A-4). De plus, comme la longueur d'onde thermique λ est du même ordre de grandeur que a_0 , aux températures où nous opérons, (A-5) est également semblable à (A-3-b), comme nous l'avions annoncé.

Ainsi, les modèles simples développés au chapitre I cessent d'être valables lorsque :

$$kT \approx \frac{\Delta W}{\text{Log} (V/N\lambda^3)} \approx \frac{\Delta W}{\text{Log} (V/N\lambda a_0^2)}$$

Dans nos expériences, où le facteur $\text{Log} (V/N\lambda^3)$ est compris entre 10 et 15, ceci se produit, comme le montrent les figures 12-b et 12-c, lorsque :

$$kT \approx \frac{\Delta W}{10} \quad (\text{A-6})$$

Remarque :

Cette discussion montre que, si les atomes en volume ne sont jamais susceptibles d'être dégénérés dans nos expériences parce que $V/N\lambda^3 \gg 1$, on peut, par contre, atteindre assez facilement des températures où les atomes adsorbés ont une densité suffisante pour former un fluide dégénéré bidimensionnel.

2. Effets sur T_a des interactions entre adatoms

Comme pour N_a/N_v , on peut distinguer plusieurs régimes dans les variations de T_a au fur et à mesure que la densité d'atomes adsorbés augmente et que la température diminue. Il est utile, pour comprendre comment ces différents régimes apparaissent, de comparer la distance L_s parcourue par un atome adsorbé pendant son temps de séjour sur la paroi à la longueur L_c de corrélation du champ local que nous supposerons fixée. Nous avons représenté schématiquement sur la figure 13 les variations de L_s avec la température pour 3 valeurs différentes de N , nombre total d'atomes de ^3He , ainsi que le comportement de T_a qui en découle.

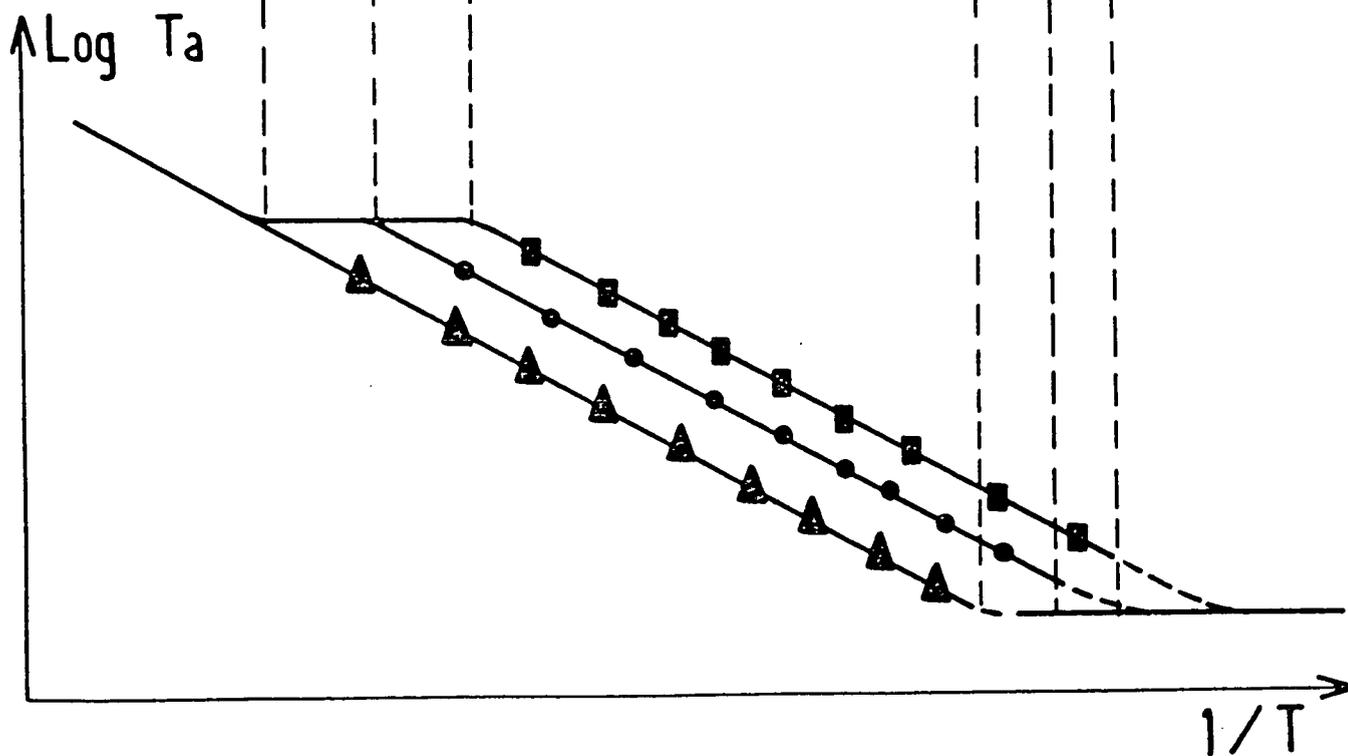
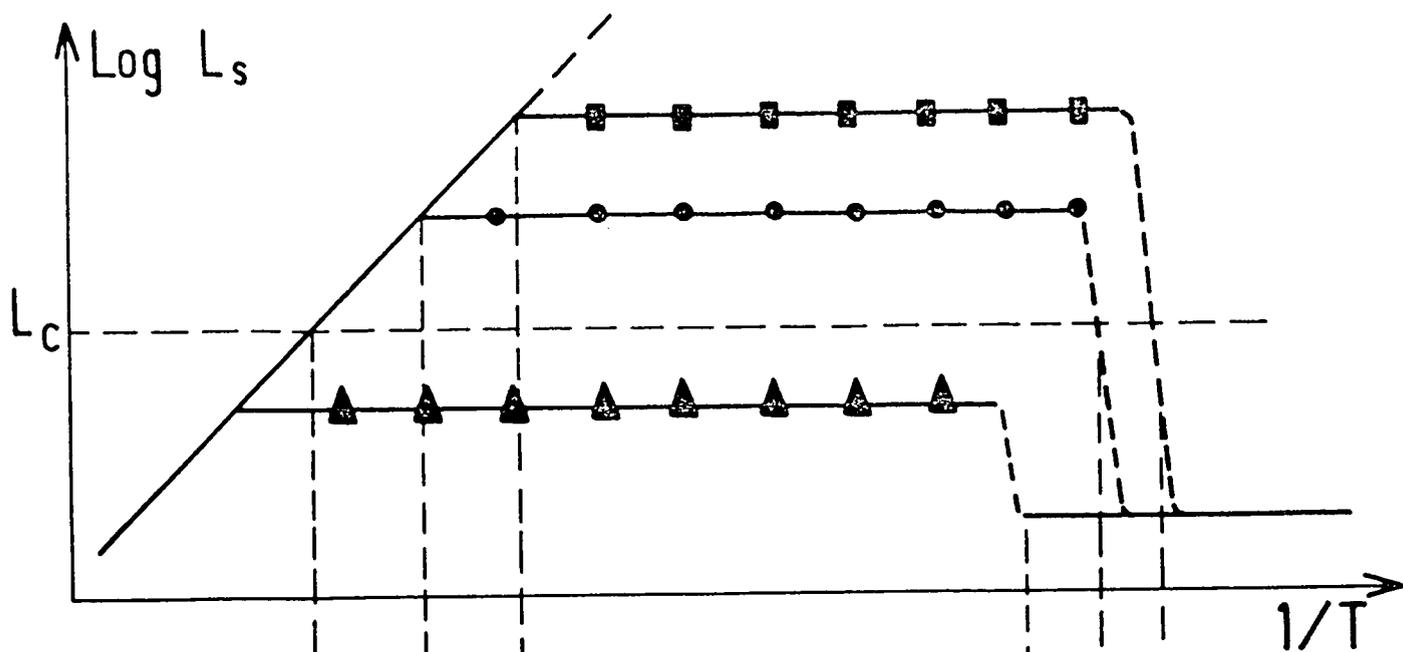
(i) A "haute température", L_s augmente comme le temps de séjour lorsque T diminue. La région où L_s est inférieure à L_c correspond au cas de forte corrélation ($\tau_c = \tau_s$) mentionné au chapitre I : $1/T_a$ est proportionnel à τ_s et varie donc en $\exp(\Delta W/kT)$. Lorsque L_s devient supérieure à L_c , le temps de corrélation τ_c qui intervient dans $1/T_a$ est le temps mis par un atome pour parcourir L_c (L_c/\bar{v} en vol libre, par exemple) et $1/T_a$ varie peu avec la température (cas de faible corrélation : $\tau_c < \tau_s$). Rappelons que dans ces deux cas de figure, $1/T_a$ est indépendant du nombre total d'atomes N .

(ii) Vient ensuite une zone de température où la densité d'atomes adsorbés est suffisante pour qu'ils effectuent un mouvement de diffusion sous l'effet des collisions qu'ils subissent entre eux. La distance L_s parcourue par un atome adsorbé pendant son temps de séjour est alors de l'ordre de :

Figure 13 : Allures comparées des variations, en fonction de $1/T$, de L_s : distance parcourue par un atome adsorbé pendant son temps de séjour, et de $1/T_a$, pour 3 valeurs de N , nombre total d'atomes de ^3He :

N_1 —■—
 N_2 —●— avec : $N_1 < N_2 < N_3$
 N_3 —▲—

On suppose ici que les adatoms se déplacent en vol libre à "haute température", puis par self-diffusion, à température intermédiaire (avant la formation d'une monocouche).



$$L_s \sim \sqrt{D\tau_s} \sim \sqrt{\bar{v} \ell_{2D} \tau_s} \sim \sqrt{\frac{\bar{v} \tau_s}{n_a a_{coll}}} \sim \sqrt{\frac{v}{N a_{coll}}}$$

(d'après les expressions de n_a , τ_s et la définition de ℓ_{2D} adoptées dans l'appendice D).

Il s'ensuit que L_s est indépendant de T parce que n_a et τ_s varient tous deux en $\exp(\Delta W/kT)$, mais est proportionnel à cause de n_a , à $1/\sqrt{N}$, ce qui se comprend bien physiquement.

Ainsi, dans ce régime de diffusion, le fait que L_s soit inférieure ou supérieure à L_c dépend de N pour L_c fixée.

- pour N tel que $L_s < L_c$, $1/T_a$ est toujours proportionnel à τ_s .
- à plus faible densité, lorsque $L_s > L_c$, le temps de corrélation qui apparaît dans $1/T_a$ est alors :

$$\tau_D(L_c) \sim \frac{L_c^2}{D}$$

de sorte que $1/T_a$ varie comme $\exp(\Delta W/kT)$ et comme N . De plus, la condition $L_s > L_c$ entraîne $\tau_D(L_c) < \tau_s$: T_a est donc plus long que si le régime $\tau_c = \tau_s$ s'était poursuivi, ce qui explique le décalage indiqué sur la figure 13. Ce nouveau régime apparaît lorsque :

$$\sqrt{D\tau_s} \leq \bar{v}\tau_s$$

soit : $\ell_{2D} \leq \bar{v}\tau_s$

c'est-à-dire à une température telle que :

$$\exp(2\Delta W/kT) \leq \frac{v}{N} \times \frac{1}{\lambda^2 a_{coll}}$$

température d'autant plus élevée que N est grand (*35).

(iii) A "basse température", lorsque X devient égal à 1, on atteint un dernier régime où, en première approximation au moins, les atomes adsorbés sont quasiment immobiles, où leur temps de séjour ne dépend plus de la température (ou très peu) de sorte que $1/T_a$ est constant.

3. Effets sur T_1

Les effets sur T_1 des interactions entre atomes adsorbés se déduisent simplement de ceux que nous avons examinés pour N_a/N_v et $1/T_a$: $1/T_1$ varie en $\exp(q\Delta W/kT)$ avec $q = 2, 1$ ou 0 suivant les dépendances en température de N_a/N_v et T_a . Ces variations sont indiquées sur la figure 14.

Rien n'assure que tous les régimes représentés peuvent effectivement être observés. Leur existence dépend en effet de plusieurs paramètres donc L_c et N . En particulier, le régime $q = 1$ disparaît pour des densités telles que la distance parcourue sur la paroi pendant τ_s est toujours petite devant L_c (C'est ce qui se produit pour une valeur de N telle que la valeur N_3 utilisée pour la figure 13, mais nous n'avons pas indiqué cette possibilité sur la figure 14 pour ne pas en alourdir le dessin).

Remarque :

Dans cette discussion, nous avons négligé le rôle des interactions magnétiques dipolaires entre adatoms. Si elles entraient en jeu, on aurait des variations de T_1 avec la température et le nombre d'atomes N analogues à ce qui se produit dans le régime intermédiaire $\tau_c = \tau_D(L_c)$. Cependant, ce processus de relaxation venant s'ajouter à la contribution des gradients du champ local créé par la paroi, on pourrait observer une "chute" de T_1 semblable à celle que montre la figure 15.

(*35) Ceci n'est vrai que si les atomes adsorbés se déplacent en vol libre avant que les effets de self-diffusion n'apparaissent. La température d'apparition de ce nouveau régime est diminuée si, à plus haute température, les atomes se déplacent par diffusion sur des défauts de H_2 par exemple.

Figure 14 : Comportement de $\text{Log } T_1$ en fonction de $1/T$ lorsqu'on peut observer un régime intermédiaire de self-diffusion des atomes adsorbés dans les gradients de champ créés par la paroi. (Les variations de T_1 sont représentées ici pour les valeurs N_1 (—■—) et N_2 (—●—) utilisées sur la figure 13).

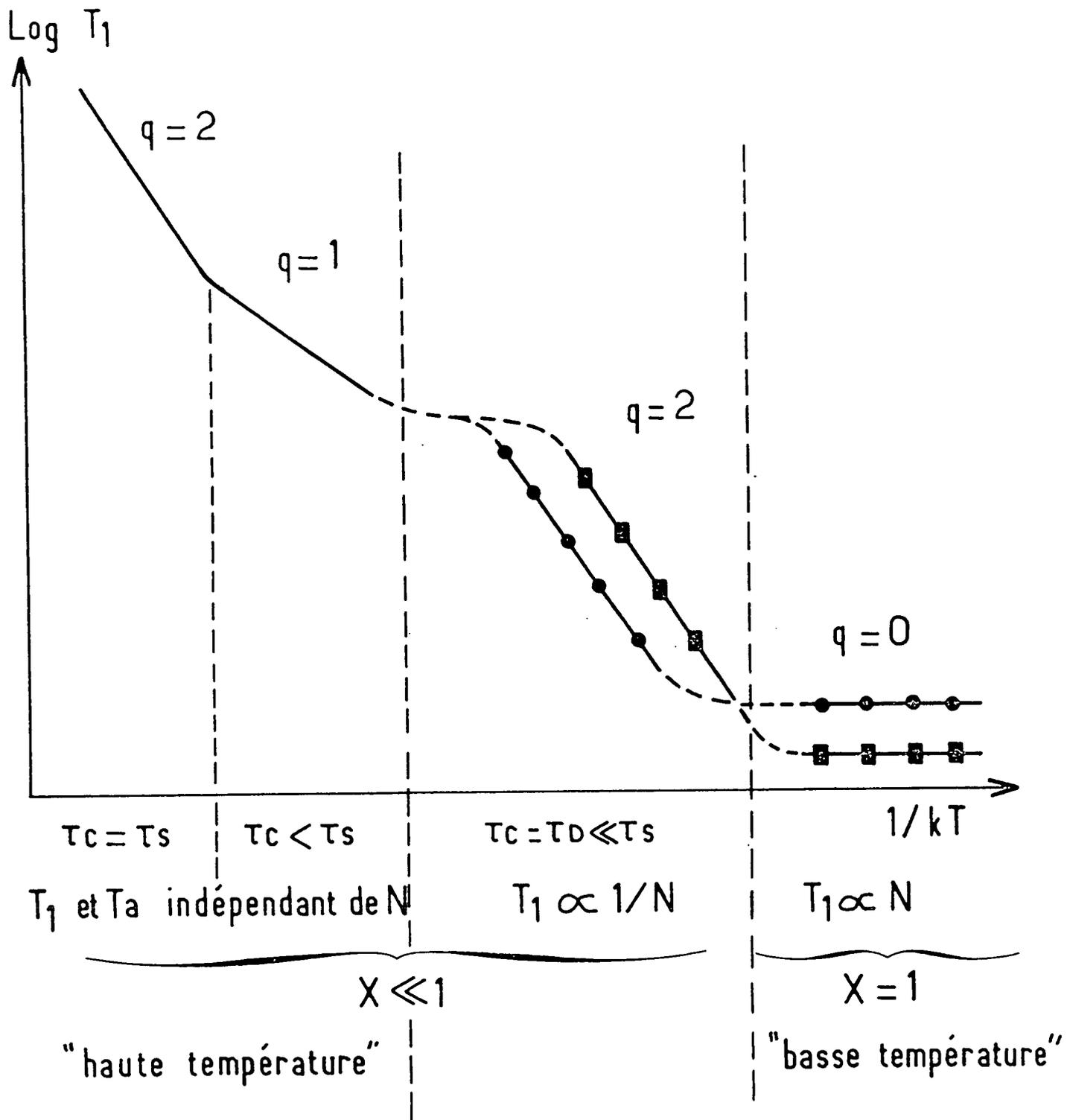
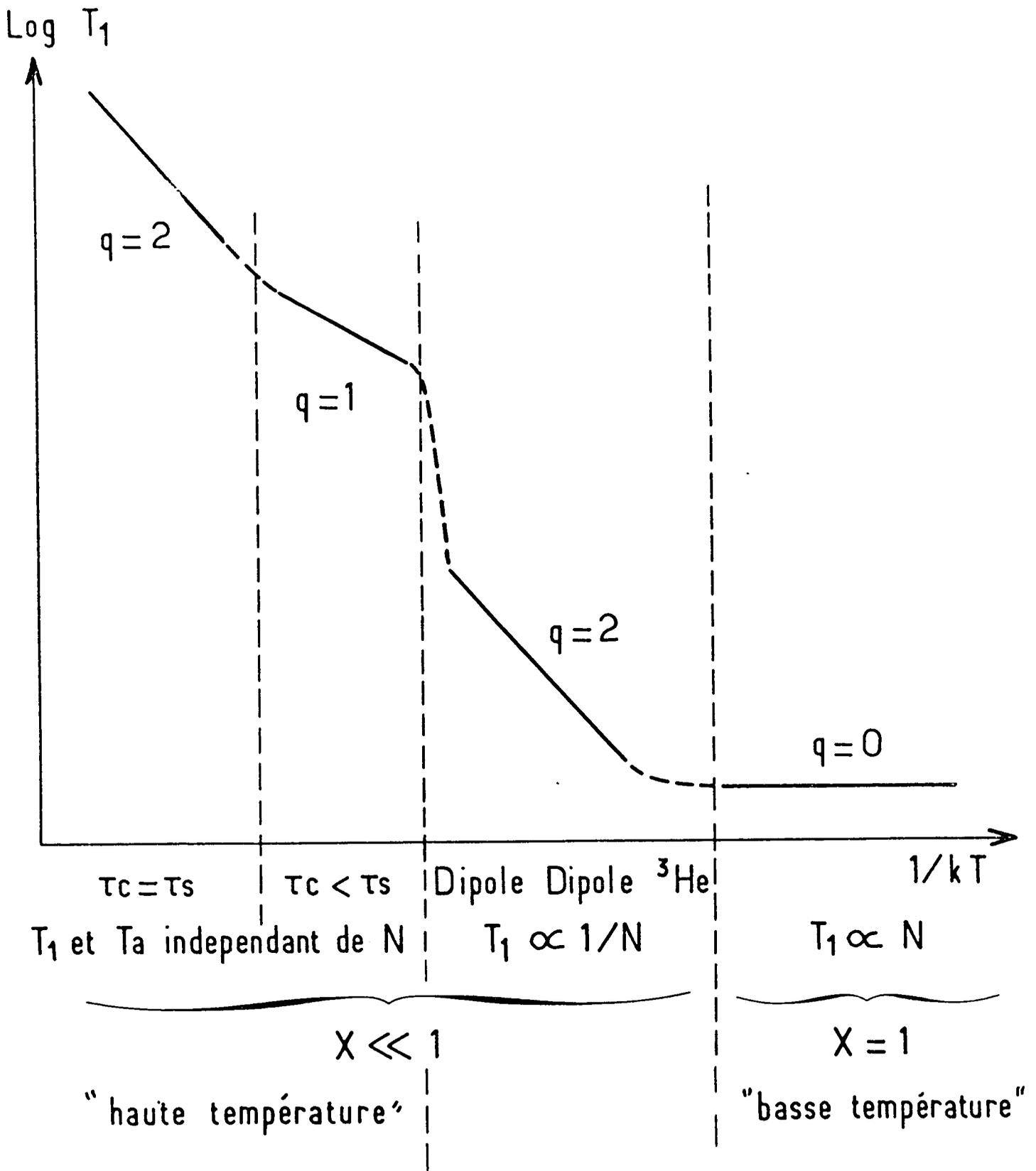


Figure 15 : Allure de T_1 en fonction de $1/T$ lorsque le processus de relaxation dipôle-dipôle dans la phase adsorbée intervient entre les régimes "haute" et "basse température".



APPENDICE B

FORME GEOMETRIQUE DE L'ENDUIT D'HYDROGENE SOLIDE

La forme géométrique de l'enduit cryogénique déposé sur la paroi interne de la cellule peut jouer un rôle important pour la valeur du temps de relaxation T_1 des spins nucléaires de ^3He . La situation idéale serait celle où l'hydrogène forme un film d'épaisseur uniforme, sa surface étant la plus régulière possible à l'échelle microscopique (peu de marches, etc. . .) et où le film reste figé dans cet état pendant toute la durée de l'expérience. Dans une telle situation, l'énergie d'adsorption ΔW des atomes de ^3He serait bien définie; pour un film suffisamment mince, elle serait d'ailleurs fonction de l'épaisseur du film d'hydrogène (effet de l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre); il serait, en outre, aisé de faire varier à volonté cette épaisseur puisqu'elle serait simplement proportionnelle à la quantité d'hydrogène gazeux initialement admise dans la cellule. De plus, si l'interaction magnétique qui dépolarise les spins nucléaires de ^3He provient des impuretés magnétiques dans la paroi de verre, il suffirait en principe de mettre suffisamment d'hydrogène pour diminuer la perturbation magnétique vue par les spins, et donc allonger T_1 .

A l'inverse, la situation la pire serait probablement celle où l'enduit d'hydrogène formerait des cavités ou des régions spongieuses dans lesquelles les atomes de ^3He pourraient pénétrer. Le temps de corrélation des perturbations magnétiques pourrait alors devenir très long et, en conséquence, le taux de relaxation nucléaire très élevé.

La seule force qui tend à rendre uniforme l'épaisseur d'un film d'hydrogène est l'attraction de Van der Waals de la paroi de verre. Le but de ce complément est de discuter dans quelles conditions (homogénéité de température, . . .) le film est effectivement uniforme, et en combien de temps la forme du film peut changer lorsque certaines régions se sont évaporées et d'autres condensées. Nous verrons que, tant que l'on se limite à des films très minces de quelques couches moléculaires, l'attraction du substrat de verre est probablement suffisante pour leur donner une épaisseur pratiquement uniforme. En revanche, au-delà d'une dizaine de couches environ, les films deviennent très fragiles et, de plus, très mobiles à 4,2K. Il est donc important de bien choisir la quantité d'hydrogène initialement mise dans les cellules, car il faut éviter deux écueils: d'une part, si l'on ne met pas suffisamment d'hydrogène, les atomes de ^3He ne sont pas efficacement protégés, ni de l'attraction de Van der Waals de la paroi, ni de ses perturbations magnétiques; mais d'autre part, si l'on en met trop, on risque de permettre la formation de cristallites de

structure plus ou moins complexe, dont l'effet sur la relaxation nucléaire est néfaste (sites d'adsorption très liés, déformation des lignes de champ magnétique, etc...)

La discussion qui suit n'est en fait qu'une étude très qualitative et simplifiée, son but n'étant que de fixer des ordres de grandeur pour les conditions expérimentales à rechercher. Par exemple, nous pourrions en tirer une idée de la valeur des gradients thermiques sur la cellule qui sont acceptables, ou des temps nécessaires avant que l'enduit n'ait pris sa forme d'équilibre à une température donnée.

a. Enduit cryogénique en équilibre à température uniforme

Commençons par étudier une situation où l'enduit cryogénique est à l'équilibre thermique à une température T , supposée parfaitement uniforme: nous calculerons en particulier la pression d'hydrogène p_{H_2} en phase gazeuse en fonction de l'épaisseur x du film (évalué en couches moléculaires de H_2) et de T .

Considérons un solide, où l'énergie de liaison par molécule est u , en équilibre avec sa vapeur. Pour cette dernière (gaz dilué), le potentiel chimique est :

$$\begin{aligned} \mu_G &= kT \text{ Log } \left[n_{H_2} (\lambda_{H_2})^3 \right] \\ &= kT \text{ Log } \left[A^{-1} T^{-3/2} n_{H_2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B-1-a})$$

où n_{H_2} est la densité numérique du gaz moléculaire de H_2 , λ_{H_2} la longueur d'onde de de Broglie d'une molécule de H_2 , et A une constante proportionnelle à la masse m_{H_2} d'une molécule. Pour le solide, nous prendrons l'approximation où le potentiel chimique μ_S est égal à l'énergie de liaison par molécule :

$$\mu_S = -u \quad (\text{B-1-b})$$

ce qui revient à négliger les effets d'entropie et de pression (μ_S est approximé par sa valeur à $P=T=0$). L'égalité des potentiels chimiques donne alors :

$$n_{H_2} = A T^{3/2} \exp \left[- \frac{u}{kT} \right] \quad (B-2-a)$$

$$p_{H_2} = A kT^{5/2} \exp \left[- \frac{u}{kT} \right] \quad (B-2-b)$$

Remplaçons maintenant le solide précédent par un film solide de H_2 , uniforme, de x couches moléculaires d'épaisseur, stabilisé sur une paroi par l'attraction de Van der Waals de cette dernière. Le potentiel chimique μ_F associé à ce film sera approximé par l'énergie de liaison des molécules de la couche superficielle (celles qui sont soumises à une faible pression, contrairement à celles des couches internes) :

$$\mu_F(x) = -u(x) = - \left[u_{H_2} + \frac{u_v}{x^3} \right] \quad (B-3-a)$$

(nous supposons $x > 1$), où u_{H_2} est l'énergie de liaison d'une molécule H_2 dans un solide et u_v une constante correspondant à l'attraction de Van der Waals d'une molécule H_2 par une paroi de verre, diminuée de celle due à une paroi de H_2 . Il suffit alors de remplacer u par $u(x)$ dans les formules (B-2) pour obtenir les pression et densité de vapeur d'un gaz d'hydrogène en équilibre avec un film solide d'épaisseur x à la température T .

Inversement, il suffit de faire $x \rightarrow \infty$ pour obtenir la pression de vapeur saturante d'un solide macroscopique. De cette façon, connaissant les courbes de pression de vapeur saturante de H_2 , on peut en déduire u_{H_2} . Partant des données expérimentales de la référence [46], on obtient :

$$u_{H_2} = 90,62K \approx 90K \quad (B-3-b)$$

La quantité u_v est plus difficile à évaluer et, en fait, moins bien définie car l'homogénéité microscopique d'une paroi de verre peut être assez mauvaise. Partant des résultats de la référence [47] et négligeant l'attraction de Van der Waals par un solide de H_2 (de faible densité), nous choisissons :

$$u_v = 80K \quad (B-3-c)$$

mais il faut garder à l'esprit que des erreurs d'un facteur 2 sur u_v sont parfaitement possibles (*36).

On peut se demander si les effets gravitationnels jouent un rôle dans l'expérience. Un calcul d'ordre de grandeur montre que l'énergie gravitationnelle d'une molécule H_2 ne varie que de ≈ 1 mK lorsqu'elle s'élève de quelques centimètres: les effets de la gravité sont donc négligeables.

Pour finir, les formules (B-2) et (B-3) nous donnent la pression de vapeur saturante du gaz en fonction de x et T :

$$\begin{aligned} p_{H_2}(x, T) &= A k T^{5/2} \exp \left[- \left(u_{H_2} + \frac{u_v}{x^3} \right) / kT \right] \\ &= p_{\infty}(T) \exp \left[- \frac{u_v}{x^3 kT} \right] \end{aligned} \quad (B-4-a)$$

où $p_{\infty}(T)$ est la pression de vapeur saturante d'un solide macroscopique. La pression devient pratiquement indépendante de l'épaisseur du film x lorsque:

$$x \gg \left[\frac{u_v}{kT} \right]^{1/3} \quad (B-4-b)$$

condition qui exprime que le film est saturé (dans nos conditions expérimentales, la saturation se produit quand x dépasse environ 4 ou 5).

Cependant, dans le cadre du modèle simpliste que nous avons utilisé pour écrire (B-3-a), quelle que soit son épaisseur, la forme d'équilibre du film mince est toujours celle d'un enduit d'épaisseur uniforme, pourvu que la température soit parfaitement uniforme. En effet, s'il existait des régions du film plus épaisses que d'autres, elles tendraient à entretenir une pression de vapeur d'hydrogène plus élevée et, via la phase gazeuse, les molécules iraient se condenser dans les régions les plus minces jusqu'au moment où l'épaisseur serait redevenue uniforme. La rapidité d'un tel rééquilibrage, qui dépend beaucoup de la température, sera discutée au § c ci-dessous.

(*36) Rappelons que u_v n'est pas l'énergie d'adsorption de H_2 sur du verre nu, qui serait probablement supérieure [u_v est défini par la formule (B-3-a) où $x > 1$].

b. Effets des gradients de température

Supposons maintenant l'existence d'un gradient de température sur l'échantillon. Suivant l'argument ci-dessus, on voit facilement que les régions chaudes vont tendre à évaporer des molécules de H_2 jusqu'à ce que la diminution du nombre x de couches moléculaires, et l'augmentation consécutive de $u(x)$, ramène la pression d'équilibre à ce qu'elle est pour la région froide (*37).

Pour avoir une idée de l'importance de ces effets, prenons un cas particulièrement simple en évaluant le nombre x de couches moléculaires d'un film à la température $T + \delta T$, en équilibre avec la même pression de vapeur saturante qu'un échantillon macroscopique de H_2 solide ($u = u_{H_2}$) à la température T . Nous supposons que $\delta T \ll T$ et que $kT \ll u$, de sorte que les variations de la pression p_{H_2} proviennent principalement de l'exponentielle. Ecrivant alors que $\delta T/T = \delta u/u$, nous obtenons:

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{x^3} \frac{u_v}{u_{H_2}} \quad (B-5-a)$$

c'est-à-dire, puisque u_v et u_{H_2} sont du même ordre de grandeur:

$$x = [\delta T/T]^{-1/3} \quad (B-5-b)$$

Cette formule simplifiée a l'intérêt de montrer que x ne dépend que lentement du rapport $\delta T/T$. Si l'homogénéité de température sur la cellule est médiocre, de 10% en valeur relative par exemple, il existe à l'équilibre des régions de la cellule où l'enduit s'amincit jusqu'à 2 ou 3 couches. Si l'homogénéité relative est bien meilleure, de 10^{-3} par exemple, les régions où la température est la plus élevée sont, à l'équilibre, recouvertes d'un enduit de 10 couches moléculaires environ. Donc, dans toutes les situations où l'enduit d'hydrogène a le temps de se mettre en équilibre avec sa pression de vapeur saturante, il semble a priori inutile -voire nuisible- de mettre plus d'hydrogène que la quantité nécessaire à former une dizaine de couches: au-delà, on

(*37) Nous discutons ici la forme d'équilibre d'un film solide, dont les déformations se produisent, par évaporation et condensation, c'est-à-dire via les molécules en phase vapeur. Pour un film liquide (ou, mieux, superfluide), le retour à l'équilibre pourrait être effectué par des écoulements au sein du fluide, et la situation serait très différente.

risque de former aux points froids des cristallites qui augmentent probablement le taux de relaxation (accroissement de la surface relaxante, déformation des lignes de champ magnétique [30], création de sites d'adsorption privilégiés pour les atomes de ^3He tels que marches, etc. . . . voire de régions spongieuses où les atomes de ^3He pourraient rester trappés).

c. Mobilité de l'enduit cryogénique

(i) *première couche moléculaire*

Commençons par évaluer la vitesse de formation de la première couche de l'enduit à partir de la vapeur d'hydrogène, en supposant qu'il existe initialement une région où la paroi de verre est nue (*38). Une paroi de ce type est très active et va fixer toutes les molécules de H_2 qui la frappent (nous supposons un coefficient de collage égal à 1). La température T étant supposée uniforme, nous supposons d'autre part qu'il existe dans la cellule une quantité suffisante d'hydrogène solide pour y maintenir la pression de vapeur saturante d'hydrogène correspondante.

Le taux de croissance à partir de zéro de la couche solide d'épaisseur x est alors donné par :

$$\dot{x}_0 = n_{\text{H}_2} (\bar{v}/4) \sigma \quad (\text{B-6-a})$$

où n_{H_2} est donné par (B-2-a) avec $u = u_{\text{H}_2}$; σ est la surface occupée par une molécule de H_2 adsorbée :

$$\sigma = 12 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\text{B-6-b})$$

et \bar{v} , la vitesse thermique moyenne des molécules de H_2 en phase gazeuse :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{\text{H}_2}}} \quad (\text{B-6-c})$$

(*38) Cette région peut avoir été créée par un chauffage ponctuel de la paroi. Elle peut par exemple être produite par une décharge gazeuse dans le mélange de ^3He et H_2 que contient la cellule; dans certaines situations et en particulier près des électrodes, une décharge peut être intense et faire subir un bombardement électronique ou ionique violent à une région localisée de la paroi.

Dans (B-6-a) . la variation exponentielle avec la température de n_{H_2} entraîne une variation très rapide du taux de croissance x_0 en fonction de T. On trouve par exemple :

T	4,6K	4,2K	3,8K	3,4K
x_0	120 couches/s	15 couches/s	1,5 couche/s	0,1 couche/s

Clairement, si un enduit d'hydrogène solide endommagé se "répare" relativement rapidement à 4,2K (température de l'hélium liquide) . ce n'est plus le cas dès que l'on descend la température d'un degré ou plus. En dessous de 3K, un enduit peut souvent être considéré comme "figé" dans la géométrie où il a été préparé initialement.

(ii) *formation d'un film épais*

Considérons maintenant le cas plus général où l'enduit est déjà partiellement formé et croît dans des conditions telles que celles schématisées sur la figure 16 : dans une cellule à température uniforme T se trouve contenu un mélange gazeux de ^3He et de H_2 ; cette cellule contient également, à une distance mutuelle L, un échantillon macroscopique d'hydrogène solide, et un film de x couches moléculaires. Ce dernier ayant une pression de vapeur saturante d'autant plus faible que x est petit, la pression partielle d'hydrogène ne sera pas uniforme sur la cellule (celle d'hélium non plus, mais leur somme est constante). Le transport d'hydrogène depuis le solide macroscopique vers le film mince sera donc limité par le phénomène de diffusion des molécules H_2 dans le gaz d'hélium. Si nous appelons D le coefficient de diffusion correspondant, et δn , la différence des densités d'hydrogène aux deux extrémités, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \dot{x} &= D \frac{\delta n}{L} \sigma \\ &= \frac{D\sigma}{L} n_{H_2} \frac{u_v}{kT} \frac{1}{x^3} \end{aligned} \quad (\text{B-7-a})$$

[nous avons supposé $|u(x) - u(\infty)| \ll u(x)$].

Posons :

$$D = \bar{v} \ell \quad (\text{B-7-b})$$

où ℓ est le libre parcours moyen des molécules H_2 dans le gaz de ^3He . Il vient :

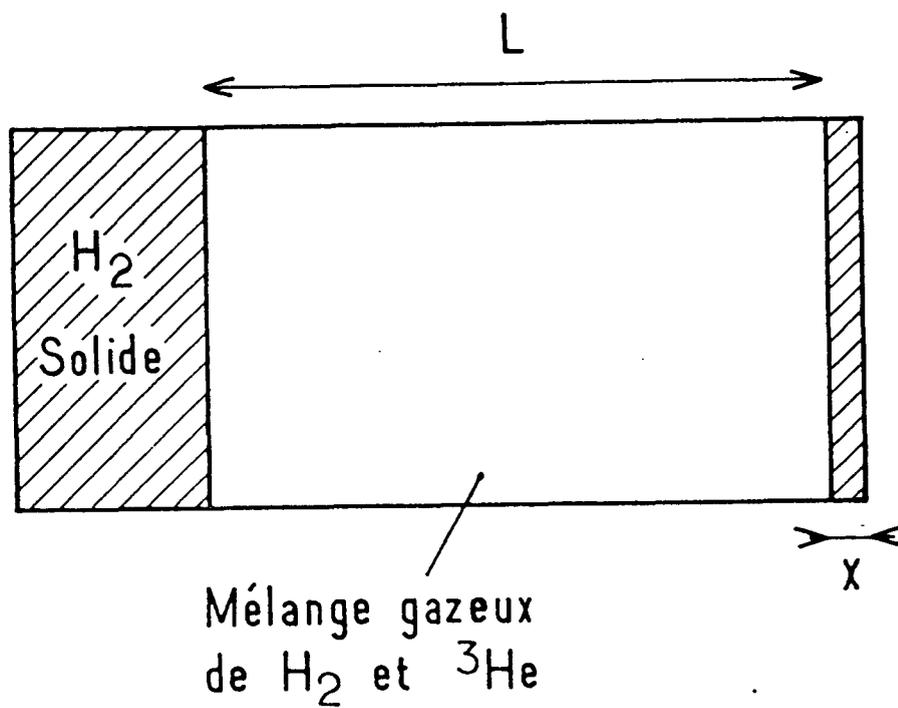


Figure 16 : Situation discutée dans le texte :

Dans une cellule à température uniforme T , il existe un échantillon macroscopique d'hydrogène solide et, à une distance L , un film de x couches moléculaires d'hydrogène. Le transport de molécules de H₂ de l'un vers l'autre et donc, la croissance de l'épaisseur x , sont limités par la diffusion des molécules de H₂ dans le mélange gazeux d'hélium et d'hydrogène.

$$\dot{x} = \left[\dot{x}_0(T) \frac{\ell}{L} - \frac{u_v}{kT} \right] \frac{4}{x^3} \quad (\text{B-7-c})$$

qui s'intègre en (*39) :

$$x(t) = \left[\dot{x}_0(T) \frac{\ell}{L} - \frac{u_v}{kT} \right]^{1/4} (t-t_0)^{1/4} \quad (\text{B-7-d})$$

Les variations de $x(t)$ ne sont donc pas exponentielles, et la limite d'une couche macroscopique très épaisse est atteinte relativement lentement [le caractère non exponentiel provient physiquement des variations rapides, en x^{-3} , de $u(x)$]. Il n'est donc pas possible de définir un temps caractéristique du phénomène. Numériquement, en supposant que :

$$\ell/L = 10^{-2}$$

et que la température est de 4,2K, on trouve les résultats suivants :

t	0	0,3s	5s	80s	1 heure	15 heures
x	0	1	2	4	10	20

A la température de l'hélium liquide, la formation d'un film d'hydrogène de 5 à 10 couches est donc relativement rapide (*40). Il faut cependant à nouveau garder à l'esprit les variations très rapides de \dot{x}_0 en fonction de la température : une variation de quelques dixièmes de Kelvin de la température peut changer d'un facteur 10 l'échelle des temps dans un sens ou dans l'autre.

 (*39) L'utilisation de la formule (B-3-a), qui n'est valide que si $x > 1$ (la divergence de l'énergie de liaison si $x \rightarrow 0$ n'est pas physique) implique que la formule (B-7-d) ne s'applique pas à des temps t trop proches de t_0 .

(*40) En revanche, pour des films plus épais, comme ceux considérés dans la référence [18] qui ont de l'ordre de 10^5 couches moléculaires de H_2 , les temps de formation ou de déplacement par diffusion dans un gaz de 3He pourraient être extrêmement longs.

Remarque

Nous avons implicitement supposé en écrivant les équations du modèle que les pressions de vapeur d'hydrogène au contact du solide et du film étaient les pressions de vapeur saturante correspondantes. Ceci est justifié dans la mesure où le libre parcours moyen λ est suffisamment petit devant L pour que ce soit le processus de diffusion dans ^3He qui limite le transport de molécules d'hydrogène. C'est le cas dans nos expériences où la densité de gaz de ^3He , de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} , correspond à des libres parcours moyens de l'ordre de 0,1 mm. Mais, dans des expériences comme celles de la référence [19], aucun gaz tampon d'hélium n'est présent. Pour étudier ce cas, on pourrait modifier le modèle précédent en supposant que la pression d'hydrogène est uniforme et égale à la valeur moyenne $[p(x) + p(\infty)]/2$. Ni le solide macroscopique, ni le film ne sont alors en contact avec leur pression de vapeur saturante et le premier désorbe plus de molécules qu'il n'en adsorbe à partir du gaz (le film mince faisant évidemment l'opposé). Un calcul simple montre alors qu'il suffit de supprimer des équations précédentes le facteur λ/L (ou de le remplacer par le coefficient de collage β si l'on veut inclure le cas où ce dernier est inférieur à un). L'évolution de x est alors du même type que celle déjà étudiée, mais L/λ fois plus rapide.

(iii) formation du film à partir d'un petit cristal

Etudions pour finir le cas où l'échantillon macroscopique d'hydrogène solide est de surface très petite devant celle du film à former. C'est ce qui se produit si, au cours d'un refroidissement très rapide, tout l'hydrogène forme un (ou quelques) petit cristal localisé en un point froid de la cellule. Quel est alors le temps nécessaire pour former un film de 5 ou 10 couches sur la surface de la cellule ?

Appelons donc d la dimension du cristal initial d'hydrogène (dans nos expériences, la quantité totale d'hydrogène conduirait à un cube de dimension $d = 0,2 \text{ mm}$). Nous supposons que d est grand devant le libre parcours moyen λ . En ce qui concerne la diffusion de l'hydrogène, la situation est semblable à celle discutée (dans un but d'application différent) dans la référence [32] (cf. p. 46 et appendice A.2) : le gradient de densité d'hydrogène est localisé autour du cristal dans une région de taille

comparable. Ce gradient est donc approximativement donné par $\delta n/d$, et le flux de molécules d'hydrogène est :

$$D d^2 \delta n/d \text{ molécules par s.} \quad (\text{B-8-a})$$

Si S' est la surface à couvrir par l'enduit d'épaisseur x , on voit alors facilement qu'il faut remplacer l'équation (B-7-a) par :

$$\dot{x} = D \sigma \delta n d/S \quad (\text{B-8-b})$$

Tous les calculs précédents s'appliquent donc, mais il faut changer l'échelle des temps, qui deviennent plus longs dans le rapport :

$$S/(Ld) \quad (\text{B-8-c})$$

Remarque

Comme dans le § (II) ci-dessus, on peut se demander si le cristal d'hydrogène est capable de maintenir dans son voisinage une pression égale à la pression de vapeur saturante d'hydrogène. Un cristal de dimension d peut désorber un nombre maximum de molécules par seconde qui est $n_{H_2} \bar{v}/4 d^2$. Le calcul précédent n'est cohérent que si ce flux est plus grand que celui écrit en (B-8-a); c'est effectivement le cas si $d > \ell$ mais, dès que $d < \ell$, il faut mener le calcul autrement [si $d \ll \ell$, il faut remplacer (B-8-a) par $D \delta n d^2/\ell^3$].

On peut donc imaginer des situations où c'est le taux de désorption du cristal qui limite les mouvements d'hydrogène. A titre de point de repère, un cristal de 0,1 mm de côté a approximativement 3×10^5 couches d'épaisseur; le calcul du § a ci-dessus montre qu'il peut en évaporer une dizaine par seconde à 4,2K; il faut donc une dizaine d'heures pour l'évaporer totalement.

En conclusion de cette étude concernant les caractéristiques géométriques du film et leur évolution, il apparaît raisonnable expérimentalement d'espérer produire des films cryogéniques réguliers allant jusqu'à 5 ou 10 couches moléculaires, les temps d'équilibrage diminuant très vite lorsque T croît et étant au maximum de quelques heures à 4,2K. Il y a cependant bien des problèmes que nous n'avons pas abordés du fait de leur complexité : structure microscopique de la surface (présence de marches, rugosité, etc...), caractère polycristallin du film, ... dont les constantes de temps peuvent être beaucoup plus longues que celles que nous avons évaluées. Il serait évidemment souhaitable de le faire car, par exemple, la rugosité d'une surface devrait créer des sites d'adsorption privilégiés pour les atomes de ^3He et

donc affecter les temps de relaxation nucléaire. Il existe cependant peu de données dans ce domaine et nous nous limiterons à un modèle simple qui semble en accord acceptable avec nos expériences.

APPENDICE C

EVALUATION DU TEMPS DE RELAXATION T_a EN PHASE ADSORBEE

Dans nos expériences, la relaxation de l'orientation nucléaire de ^3He se produit dans la phase adsorbée. Elle est due à la présence, au voisinage de la paroi, d'inhomogénéités du champ magnétique. L'ensemble de nos résultats suggère que des centres magnétiques situés dans ou à la surface du verre qui sert de substrat aux enduits d'hydrogène sont responsables de ces inhomogénéités (au moins pour une bonne part, si ce n'est totalement).

Dans cet appendice, nous commençons par calculer, au § 1, l'ordre de grandeur du temps de relaxation T_a des atomes adsorbés en supposant que les atomes adsorbés diffusent dans les inhomogénéités de champ magnétiques créées par une configuration particulière des centres relaxants (fig. 17). Nous verrons au § 2 comment les résultats obtenus peuvent être généralisés. Cette discussion nous permettra de mieux cerner dans quelles conditions le temps de relaxation T_a est proportionnel au temps de séjour τ_S des atomes adsorbés.

1. Evaluation de T_a dans un cas particulier simple

Imaginons que les centres relaxants soient des petits domaines ferromagnétiques d'orientation aléatoire, de taille a , disposés aux noeuds d'un réseau de maille b ($b \gg a$) remplissant le demi-espace $z < 0$.

On suppose que ces domaines sont formés de N_m dipôles individuels \vec{m} , tous alignés à l'intérieur d'un même domaine mais qu'en revanche, il n'existe aucune corrélation entre des dipôles appartenant à des domaines différents (voir figure 17). On considère de plus que l'aimantation moyenne totale est nulle. Si on considère un ensemble de telles configurations de centres relaxants, ces hypothèses se traduisent par les relations suivantes sur les moyennes d'ensemble $\langle m_{i\alpha} \rangle$ et $\langle m_{i\alpha} m_{j\beta} \rangle$ (où i et j sont les indices qui repèrent des dipôles élémentaires et où α, β désignent les composantes x, y ou z d'un dipôle \vec{m}_i) :

$$\langle m_{i\alpha} \rangle = 0$$

$$\langle m_{i\alpha} m_{j\beta} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } i \text{ et } j \text{ appartiennent à des domaines différents.} \\ \delta_{\alpha\beta} \frac{m^2}{3} & \text{si } i \text{ et } j \text{ appartiennent au même domaine.} \end{cases}$$

(C-1)

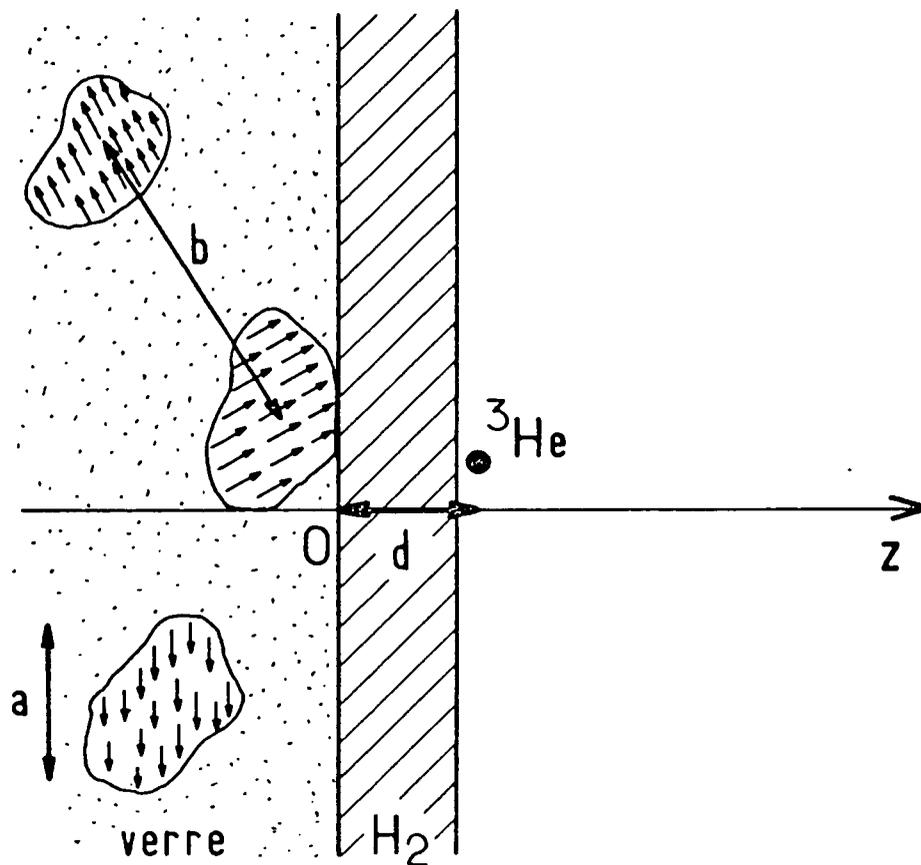


Figure 17 : Représentation d'une configuration particulière de centres relaxants

- a : taille caractéristique des domaines ferromagnétiques
- b : distance moyenne entre domaines
- d : distance d'un atome de ³He adsorbé au substrat de verre.

Une distribution de dipôles donnée crée en un point \vec{r} un champ magnétique qui a l'expression suivante :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left[\frac{m_i}{|\vec{r}-\vec{r}_i|^3} - \frac{3 [\vec{m}_i \cdot (\vec{r}-\vec{r}_i)] (\vec{r}-\vec{r}_i)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|^5} \right] \quad (C-2)$$

On a bien sûr :

$$\langle \vec{B}(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (C-3)$$

Dans la suite, nous utiliserons plutôt la transformée de Fourier $\vec{B}(\vec{k})$ de $\vec{B}(\vec{r})$ dont les composantes s'écrivent :

$$B_\alpha(\vec{k}) = \sum_i \mu_0 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{k})}{k^2} k_\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (C-4)$$

avec, par convention :

$$B_\alpha(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int B_\alpha(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3k \quad (C-5)$$

Enfin, nous supposons que les inhomogénéités de champ local sont suffisamment faibles pour que la théorie de la relaxation "rétrécie par le mouvement" s'applique et nous désignerons par \vec{B}_0 le champ magnétique statique homogène, parallèle à Oz, dans lequel est plongé l'échantillon.

La probabilité de relaxation moyenne $1/T_a$ qui nous intéresse est le résultat de deux moyennes d'ensemble : l'une, sur le mouvement de surface effectué par un atome de ^3He pendant son séjour sur la paroi; la seconde, sur la configuration de dipôles créant le champ local qu'il subit. Cette probabilité de relaxation $1/T_a$ s'écrit [26] :

$$\frac{1}{T_a} = \Re e \int_0^{\infty} d\tau e^{-\tau/\tau_s} e^{i\omega_0\tau} \iint \gamma^2 \left\{ \langle B_x(\vec{r}) B_x(\vec{r}') \rangle + \langle B_y(\vec{r}) B_y(\vec{r}') \rangle \right\} \\ \times f(\vec{r}, t) F(\vec{r}, t; \vec{r}', t+\tau) d^2r d^2r' \quad (C-6)$$

où le facteur $e^{-\tau/\tau_s}$ représente la probabilité d'être adsorbé pendant une durée τ . Comme, dans nos expériences, $\omega_0\tau_s \ll 1$, nous omettrons dorénavant le facteur $e^{i\omega_0\tau}$. Nous supposons ici que le mouvement des atomes s'effectue à une cote z constante, égale à d , de sorte que l'intégration est limitée à la surface sur laquelle se déplacent les atomes. La fonction $f(\vec{r}, t)$ désigne la probabilité par unité de surface, que nous prendrons indépendante de \vec{r} , de s'adsorber au temps t au point \vec{r} (La probabilité d'adsorption proprement dite est incluse dans le rapport entre T_a et T_1). Quant à $F(\vec{r}, t; \vec{r}', t+\tau)$, c'est le propagateur qui donne la probabilité par unité de surface de trouver un atome adsorbé au point \vec{r}' à l'instant $t+\tau$ sachant qu'il était en \vec{r} à l'instant antérieur t .

Comme nous l'avons annoncé au début de cet appendice, nous supposerons que le mouvement de surface des atomes de ^3He est régi par une équation de diffusion et nous prendrons (*41) :

$$F(\vec{r}, t; \vec{r}'; t+\tau) = \frac{1}{4\pi D\tau} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D\tau}} \quad (C-7)$$

En utilisant l'ensemble des équations que nous avons écrites, on peut exprimer $1/T_a$ sous la forme :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\gamma^2 \mu_0^2 m^2}{3} \sum_n \sum_{i,j} \int_0^{\infty} d\tau e^{-\tau/\tau_s} \int \frac{d^2r}{S} \times \frac{d^2r'}{4\pi D\tau} e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D\tau}} \\ \int \frac{d^2k d^2k'}{(2\pi)^6} \frac{(\vec{k} \cdot \vec{k}') (k_x k'_x + k_y k'_y)}{k^2 k'^2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}_i)} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}'-\vec{r}_j)} \quad (C-8)$$

(*41) Ce mouvement de diffusion peut se produire par collisions d'un atome de ^3He adsorbé soit sur des défauts de l'enduit d'hydrogène, soit à densité assez élevée, avec d'autres atomes de ^3He adsorbés.

où $\sum'_{i,j}$ désigne la sommation sur des sites i et j appartenant à un même domaine n et \sum_n la sommation sur les différents domaines n .

Il est commode d'utiliser la transformée à 2 dimensions d'une gaussienne qui permet d'écrire :

$$e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4D\tau}} = \frac{D\tau}{\pi} \int e^{-i\vec{k}'' \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} e^{-D\tau k''^2} d^2k''$$

On a donc :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{3S(2\pi)^8} \sum_n \sum'_{i,j} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau/\tau_s} \int d^2k'' e^{-D\tau k''^2} \int d^2r d^2r' d^3k d^3k' (\vec{k} \cdot \vec{k}') \frac{(k_x k'_x + k_y k'_y)}{k^2 k'^2} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}-\vec{r}_i)} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}'-\vec{r}_j)} e^{-i\vec{k}'' \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} x$$

En intégrant sur \vec{r} et \vec{r}' puis sur k_x, k'_x, k_y et k'_y et en tenant compte de ce que $z = z' = d$, on obtient :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{3S(2\pi)^4} \sum_n \sum'_{i,j} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau/\tau_s} \int d^2k'' dk_z dk'_z e^{-D\tau k''^2} \frac{k''^2 (k''^2 + k_z k'_z)}{(k''^2 + k_z^2) (k''^2 + k_z'^2)} e^{ik_z (d-z_i)} e^{-ik'_z (d-z_j)} e^{-i\vec{k}'' \cdot (\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j)}$$

où $\vec{\rho}_i$ et $\vec{\rho}_j$ sont les projections sur le plan xOy de \vec{r}_i et \vec{r}_j .

On peut calculer les intégrales sur k_z et k'_z par la méthode des résidus. Comme, par hypothèse, $d-z_i$ et $d-z_j$ sont toujours positifs, on trouve:

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{6S(2\pi)^2} \sum_n \sum_{i,j} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau/\tau_s} \int d^2k'' k''^2 e^{-D\tau k''^2} e^{-k''(2d-z_i-z_j)} e^{-i\vec{k}'' \cdot (\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j)}$$

soit encore :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{12\pi S} \sum_n \sum_{i,j} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau/\tau_s} \int_0^\infty dk'' k''^3 e^{-D\tau k''^2} e^{-k''(2d-z_i-z_j)} \times J_0(k'' |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|)$$

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{12\pi S} \sum_n \sum_{i,j} \int_0^\infty dk'' \frac{k''^3 e^{-k''(2d-z_i-z_j)} J_0(k'' |\rho_i - \rho_j|)}{Dk''^2 + \frac{1}{\tau_s}}$$

(C-9)

On peut transformer encore cette expression en remarquant que chaque terme ne dépend que de $(z_i + z_j)/2$ et de $|\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|$ (et non de $(z_i - z_j)$ ou $(\vec{\rho}_i + \vec{\rho}_j)/2$, ce qui est d'ailleurs satisfaisant d'un point de vue physique. Soit $1/b^2$ le nombre de domaines par unité de surface et N_m le nombre de dipôles élémentaires par domaine, on peut remplacer (C-9) par :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{12\pi S} \frac{S}{b^2} N_m \sum_{\{(z_i+z_j)\}} \sum_{\{|\vec{\rho}_i-\vec{\rho}_j|\}} \int_0^\infty dk'' \frac{k''^3 e^{-k''(2d-z_i-z_j)} J_0(k'' |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|)}{Dk''^2 + \frac{1}{\tau_s}}$$

(C-10)

où les sommations se font sur les valeurs possibles de $|\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j|$ dans un domaine: $0 \leq |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_j| \leq 2a$ et de $(z_i + z_j)$ où i et j appartiennent au même domaine.

A partir de (C-10), il est intéressant de considérer deux situations extrêmes, suivant que la distance moyenne $\sqrt{D\tau_S}$ sur laquelle les atomes adsorbés diffusent pendant leur temps de séjour est beaucoup plus grande ou beaucoup plus petite que la taille caractéristique a des domaines ferromagnétiques.

$$a. \sqrt{D\tau_S} \gg a$$

Dans ce cas, il est légitime de négliger $1/\tau_S$ au dénominateur de (C-10) et l'intégrale peut s'exprimer simplement en utilisant la transformée de Laplace de la fonction de Bessel J_0 . On obtient :

$$\frac{1}{T_a} = \frac{\mu_0^2 m^2 \gamma^2}{12\pi} \times N_m \times \frac{1}{b^2 D} \times \sum_{\{(z_i+z_j)\}} \sum_{\{|\vec{\rho}_i-\vec{\rho}_j|\}} \frac{[2d - (z_i+z_j)]}{\left[|\vec{\rho}_i-\vec{\rho}_j|^2 + [2d - (z_i+z_j)]^2 \right]^{3/2}} \quad (C-11)$$

Pour $b \gg a$, si l'on considère de plus que $a \gg d$ (*42), l'ordre de grandeur de $1/T_a$ est :

$$\frac{1}{T_a} \approx \frac{\gamma^2 \mu_0^2 m^2 N_m^2}{a^2 b^2 D} \approx \gamma^2 \left[\frac{\mu_0^2 m^2 N_m^2}{a^6} \right] \tau_D(a) \times \frac{a^2}{b^2} \quad (C-12)$$

(*42) Dans nos expériences, d est de l'ordre de l'épaisseur du film d'hydrogène, c'est-à-dire inférieure ou égale à 20 \AA puisqu'on ne peut probablement pas former plus de 6 ou 7 couches uniformes (cf. appendice B).

Le sens physique de cette expressions (sous sa 2ème forme) est clair: on reconnaît, en effet, le champ dipolaire créé par un domaine de taille a élevé au carré $\delta B^2 = (\mu_0^2 m^2 N_m^2 / a^6)$ multiplié par le temps de corrélation $\tau_D(a) = a^2/D$, temps de diffusion sur la distance a , caractéristique des variations de δB^2 . La probabilité de relaxation $1/T_a$ s'obtient en multipliant encore $\gamma^2 \delta B^2 \tau_D(a)$ par un facteur a^2/b^2 , proportion de surface effectivement relaxante.

$$b. \sqrt{D\tau_S} \ll a$$

Dans cette situation, on obtient une bonne approximation de (C-10) en remplaçant le dénominateur par $1/\tau_S$. Avec $b \gg a$, si $\sqrt{D\tau_S} > d$ (ce qui est très probable), l'ordre de grandeur de $1/T_a$ est alors :

$$\frac{1}{T_a} = \gamma^2 \left[\frac{\mu_0^2 m^2 N_m^2}{a^6} \right] \tau_S \frac{a^2}{b^2} \quad (C-13)$$

On a une expression de la probabilité de relaxation analogue à (C-12) où le temps de corrélation $\tau_D(a)$ a été remplacé par un temps de corrélation effectif τ_S , temps de séjour des atomes sur la paroi relaxante.

2. Discussion

Sans prétendre que le modèle que nous avons choisi au § 1 pour les calculs décrit correctement la réalité expérimentale, on peut tout de même tirer quelques indications des formules (C-10), (C-12) et (C-13) pour interpréter nos résultats expérimentaux.

(i)

En premier lieu, si l'on veut expliquer que nous n'observons pas de dépendance des temps de relaxation en fonction de l'épaisseur d des enduits d'hydrogène, il faut supposer que cette épaisseur d est inférieure à la taille a des domaines relaxants et à la distance latérale parcourue par un atome adsorbé.

(ii)

Les formules (C-12) et (C-13) permettent aussi de mieux cerner le rôle de la nature des centres relaxants sur la dépendance en température de $1/T_a$.

Ainsi, si la région qu'explore par diffusion un atome pendant son temps de séjour est de dimension petite devant la taille d'un domaine orienté : ($\sqrt{D\tau_S} \ll a$), la probabilité de relaxation $1/T_a$ est proportionnelle à τ_S de sorte que $1/T_1 = (N_a/N_v) \times 1/T_a$ variera comme $\exp(2\Delta W/kT)$. On trouverait un résultat analogue dans un modèle où les atomes adsorbés se déplaceraient en vol libre. La condition $\sqrt{D\tau_S} \ll a$ serait alors remplacée par $\bar{v}\tau_S \ll a$.

Cependant, il n'est pas nécessaire que les atomes adsorbés explorent une région plus petite que la taille d'un domaine orienté pour que $1/T_a$ soit proportionnel à τ_S . Si, par exemple, le mouvement des adatoms est confiné par des défauts des films de H_2 solide, le temps de mémoire des inhomogénéités de champ qu'ils subissent peut être considérablement augmenté au point que le temps de corrélation effectif intervenant dans $1/T_a$ soit à nouveau τ_S .

Lorsque le temps de séjour τ_S est trop long pour déterminer ce temps de corrélation, $1/T_a$ est donné en ordre de grandeur par (C-12-a) où, comme on l'a vu, $1/T_a$ est proportionnel au temps de diffusion $\tau_D(a) \approx a^2/D$ sur une distance a (qui, dans notre modèle, est la longueur de corrélation L_C du champ local). La dépendance en température de $1/T_a$ est alors liée à celle de D . Si D est déterminé par les collisions des adatoms sur des défauts de H_2 solide (dislocations, marches...), on peut considérer, au moins en première approximation, que ce coefficient de diffusion dépend peu de la température. On voit que les variations de T_1 avec la température correspondent alors à un régime $q = 1$ (cf. chap. I, § 2. b) où $T_1^{-1} \propto \exp(\Delta W/kT)$. En revanche, si la densité d'atomes adsorbés est suffisante, le coefficient de diffusion D est déterminé par les collisions entre atomes adsorbés et le comportement de T_1 a l'allure décrite dans l'appendice A, § 2: T_1 est proportionnel à N , nombre total d'atomes dans la cellule et varie comme $\exp(2\Delta W/kT)$.

Jusqu'ici, nous avons supposé que les adatoms se déplaçaient à une distance d constante du substrat de verre. En réalité, il est possible que cette distance soit modulée par des irrégularités du film de H_2 ou de la surface du verre. Cependant, le modèle simple que nous avons développé nous permet de prévoir que cette modulation ne peut influencer le temps de corrélation τ_C que si son amplitude est comparable à la distance latérale parcourue par un atome de 3He pendant son temps de séjour ou à la longueur de corrélation du champ local qu'il subit à la distance moyenne \bar{d} .

Remarque :

Les calculs que nous avons présentés aboutissent à une probabilité de relaxation $1/T_B$ finie même lorsque le temps de séjour est pris infiniment long (cf. formule (C-12-a)). Ceci vient du fait que nous avons considéré les fonctions de corrélation du type $\langle B_x(\vec{r}) B_x(\vec{r}') \rangle$ ou $\langle B_y(\vec{r}) B_y(\vec{r}') \rangle$. Pour le terme en $\langle B_z(\vec{r}) B_z(\vec{r}') \rangle$, faisant intervenir la composante du champ inhomogène parallèle à la normale Oz au demi-espace contenant les dipôles relaxants, on trouverait un comportement "pathologique" de la probabilité de relaxation vis-à-vis du temps de séjour, ou de la taille de l'échantillon, ou encore de la fréquence de Larmor $\omega_0 = -\gamma B_0$. C'est une particularité liée au caractère bidimensionnel du problème posé. Ce phénomène est responsable par exemple de l'anisotropie prévue dans la relaxation de 3He adsorbé sur des plans de gratioil quand on fait varier l'angle θ de la direction du champ magnétique \vec{B}_0 vis-à-vis de l'axe normal à ces plans [48]. C'est ce même phénomène qui est censé minimiser la relaxation nucléaire de H^\ddagger (et par suite leur taux de recombinaison en surface). En ajustant la géométrie des cellules pour que leurs parois soient autant que possible perpendiculaires au champ \vec{B}_0 [48]. Cependant, la confrontation entre les expériences et les théories existantes est encore souvent difficile à établir et la mise en évidence de ces effets est délicate.

Dans nos expériences, on peut considérer que la forme sphérique des cellules et la taille restreinte des régions explorées par un atome adsorbé permet de moyennner convenablement ces effets de diffusion bidimensionnelle de sorte que les formules (C-12) et (C-13) donnent bien l'ordre de grandeur de $1/T_B$.

APPENDICE D

QUELQUES ORDRES DE GRANDEUR UTILES

Comme nous l'avons montré au chapitre I, deux modèles concurrents peuvent expliquer nos mesures de T_1 en fonction de la température. Ils conduisent à des déterminations de l'énergie d'adsorption qui diffèrent d'un facteur 2. Ceci entraîne des estimations très différentes pour l'ensemble des paramètres auxquels le temps de relaxation est sensible : temps de séjour τ_S , fraction d'atomes adsorbés N_a/N_v , temps de relaxation en phase adsorbée T_a , distance moyenne entre atomes adsorbés $N_a^{-1/2}$, taux de remplissage de la monocouche X , libre parcours moyen à 2 dimensions ℓ_{2D} et temps intercollision τ_{ic} associés aux collisions entre ^3He adsorbés. (Nous supposons que le coefficient d'accommodation β introduit au chapitre I est égal à 1, approximation raisonnable d'après la référence [31]).

Le but de cet appendice est d'évaluer l'ordre de grandeur de ces paramètres dans deux cas particuliers.

Dans le tableau II, on suppose que T_1 est donné par :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\lambda S}{V} \exp \left[-\frac{\Delta W}{kT} \right] \frac{1}{T_a}$$

où
$$\frac{1}{T_a} = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_C$$

Cette loi correspond à une situation où les atomes adsorbés se comportent comme un gaz parfait à 2 dimensions et où le temps de corrélation τ_C de la perturbation relaxante est plus court que τ_S .

Dans le tableau III, on considère aussi que les atomes adsorbés se comportent comme un gaz parfait à 2 dimensions mais on suppose cette fois que $\tau_C = \tau_S$. Ceci conduit à l'expression suivante de $1/T_1$:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\lambda^2 S}{\bar{V}} \exp \left[-\frac{2\Delta W}{kT} \right] \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle$$

Dans ces 2 tableaux, nous avons effectué les calculs pour une cellule sphérique dans l'hypothèse d'une surface effective égale à la surface géométrique de sorte que $\lambda S/V = 3\lambda/R$ (avec $R = 1.5 \text{ cm}$, $V = 10 \text{ cm}^3$, $S = 30 \text{ cm}^2$, dans nos expériences). De plus, nous avons pris :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \sim 5 \text{ \AA} \text{ à } 4.2 \text{ K}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \sim 150 \text{ m/s à } 4.2 \text{ K}$$

$$a_0^2 = n_a^{*-1} = 10 \text{ \AA}^2 \text{ pour 1 couche complète.}$$

La longueur de diffusion a_{coll} , qui intervient dans le libre parcours moyen, a pour ordre de grandeur la racine carrée de la section efficace de diffusion donnée dans la référence [45], ce qui donne $a_{\text{coll}} \sim 5 \text{ \AA}$.

Si la surface effective S_{eff} , est supérieure à la surface géométrique S , la fraction d'atomes adsorbés est multipliée par un facteur S_{eff}/S qui se répercute sur T_a , n_a , ℓ_{2D} et τ_{ic} . Par contre, τ_s et X ne sont pas modifiés.

On peut remarquer aussi que, dans les deux cas de figures correspondant aux tableaux II et III, l'hypothèse de rétrécissement par le mouvement est bien justifiée :

- tableau II :

le temps de corrélation τ_c n'est pas précisé. Cependant, la condition de rétrécissement par le mouvement $\gamma < \delta B^2 >^{1/2} \tau_c \ll 1$ qui s'écrit aussi $(\tau_c/T_a)^{1/2} \ll 1$ est vérifiée largement quel que soit l'ordre de grandeur de τ_c , qui est nécessairement compris entre $\approx 10^{-12}$ sec. et τ_s .

- tableau III :

dans ce cas, $\tau_c = \tau_s$ et l'on peut voir sur ce tableau que $(\tau_s/T_a)^{1/2} \ll 1$. Nos mesures permettent de plus de déterminer l'ordre de grandeur de $< \delta B^2 >^{1/2}$.

(Dans ces deux tableaux, les valeurs de n : densité de ^3He en volume sont repérées en unités de pression mesurée à 300 K, avec la correspondance : (1 torr (t) équivaut à $3.2 \cdot 10^{16}$ at/cm³)).

TABLEAU II

CALCULS DE DIFFERENTS ORDRES DE GRANDEUR DANS LE SCENARIO SUIVANT :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\lambda}{R} \exp \frac{\Delta W}{kT} \times \frac{1}{T_a} \text{ avec } \frac{1}{T_a} = \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \tau_c$$

$$+ \Delta W \approx 25 \text{ K}$$

T		4.2	2.5	2.2
$\frac{N_a}{N_v} = \frac{3\lambda}{R} \exp(\Delta W/kT)$		4.10^{-5}	3.10^{-3}	10^{-2}
$\tau_s = \frac{4\lambda}{\bar{v}} \exp(\Delta W/kT)$ (si $\beta=1$)		5.10^{-9} s	5.10^{-7}	2.10^{-6}
$T_a = T_1 \times \frac{N_a}{N_v}$		8 s	8 s	8 s
$n_a^{-1/2} = \left(\frac{N_a}{S} \right)^{-1/2} = \left[n_v \times \lambda \exp(\Delta W/kT) \right]^{-1/2}$	n			
	2t	90 Å	12 Å	6 Å
	5t	57 Å	7,5 Å	-
	10t	40 Å	5 Å	-
$x = \frac{N_a a_o^2}{S} = n_v \times \lambda a_o^2 \exp(\Delta W/kT)$	2t	$1,2.10^{-3}$	7.10^{-2}	0,28
	5t	3.10^{-3}	0,17	0,7
	10t	6.10^{-3}	0,35	(1,4)
$l_{2d} = \frac{1}{n_a \times a_{coll}}$	2t	1600 Å	28 Å	7 Å
	5t	640 Å	11 Å	3 Å
	10t	320 Å	5,6 Å	-
$\tau_{ic} = \frac{l_{2d}}{\bar{v}}$	2t	10^{-9} s	$1,8.10^{-11} \text{ s}$	4.10^{-12} s
	5t	4.10^{-10} s	7.10^{-12} s	-
	10t	2.10^{-10} s	$3,5.10^{-12} \text{ s}$	-

TABLEAU III

ORDRES DE GRANDEUR ASSOCIES AU SCENARIO SUIVANT :

GAZ PARFAIT 2D : FORTE CORRELATION $\tau_c = \tau_s$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\lambda^2 S}{vV} \exp\left(\frac{2\Delta W}{kT}\right) \times \gamma^2 \langle \delta B^2 \rangle \text{ avec } \Delta W = 12K$$

T (K)	4.2	2.5	2.2	
$\frac{N_a}{N_v} = \frac{\lambda S}{V} \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	
$\tau_s = \frac{4\lambda}{v} \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)$ (si $B = 1$)	$2 \cdot 10^{-10}$ sec	$3 \cdot 10^{-9}$ sec	$5 \cdot 10^{-9}$ sec	
$T_a = T_1 \times \frac{N_a}{N_v}$	0,4 sec	60 msec	30 msec	
$\langle \delta B^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\gamma(T_a \tau_s)^{1/2}}$	5 G	5 G	5 G	
$\bar{v} \tau_s$	300 Å	3500 Å	5400 Å	
$n_a^{-1/2} = \left(\frac{N_a}{S}\right)^{-1/2} = (n_v \times \lambda \times \exp(\Delta W/kT))^{-1/2}$	n_v			
	2t	500 Å	170 Å	130 Å
	5t	300 Å	110 Å	80 Å
	10t	220 Å	76 Å	60 Å
$X = \frac{N_a \cdot a_0^2}{S} = n_v \times \lambda \times a_0^2 \times \exp(\Delta W/kT)$ (indépendant de S et de V)	2t	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
	5t	10^{-4}	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	10t	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$l_{2D} = \frac{1}{n_a a_{coll}}$	2t	50000 Å	5800 Å	3400 Å
	5t	18000 Å	2500 Å	1300 Å
	10t	9700 Å	1100 Å	720 Å
$\tau_{ic} = \frac{l_{2D}}{v}$	2t	$3 \cdot 10^{-8}$ sec	$5 \cdot 10^{-9}$ sec	$3 \cdot 10^{-9}$ sec
	5t	$1,5 \cdot 10^{-8}$ sec	$2 \cdot 10^{-9}$ sec	10^{-9} sec
	10t	$6 \cdot 10^{-9}$ sec	10^{-9} sec	$6 \cdot 10^{-10}$ sec

DEUXIEME PARTIE

RELAXATION NUCLEAIRE DE ^3HeI
DANS UN CHAMP MAGNETIQUE INHOMOGENE:
EFFETS DE L'INDISCERNABILITE DES ATOMES

INTRODUCTION

Dans un gaz atomique tel que ^3He , une orientation du spin nucléaire $i = 1/2$ peut être obtenue par diverses méthodes, telles que le pompage optique ou encore l'action d'un champ magnétique homogène intense à basse température. Il est bien connu, et nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans ce qui suit, que des gradients de champ magnétique régnant dans le volume occupé par le gaz sont responsables de la relaxation de l'orientation de cet ensemble de spins. L'étude expérimentale de ce processus a d'ailleurs permis, dans le passé, de mesurer, avec précision, le coefficient de diffusion de spin de ^3He à température ordinaire [3] [25] [26] [50] [51] et à basse température [6] [52]. Le principe de ces expériences semble donc particulièrement bien adapté à la mise en évidence du rôle de l'indiscernabilité des atomes sur la diffusion de spin de ^3He . A forte polarisation et à basse température, cette propriété de transport particulière, comme également la viscosité et la conduction de la chaleur est, en effet, marquée par des modifications importantes, d'origine purement quantique, liées à l'application du principe de Pauli aux particules indiscernables que sont les atomes de ^3He [44] [45].

Pour calculer le taux de relaxation nucléaire par diffusion dans des gradients de champ magnétique en tenant compte de ce terme nouveau, les théories utilisées dans le passé ne sont pas applicables (voir références [3] [25] [26] [50] [51] [53] à [56]), car elles reposent sur un raisonnement où l'on suit par l'esprit un atome donné du gaz dans son mouvement. Le champ magnétique inhomogène "vu" par cet atome est alors une fonction aléatoire fluctuant rapidement dans le temps, à cause des collisions que cet atome subit avec ses congénères et avec les parois du récipient contenant le gaz. (Nous nous plaçons ici dans des conditions où le libre parcours moyen des atomes est beaucoup plus petit que les dimensions du récipient.). Si l'on suppose de plus que les fluctuations de ce champ aléatoire perdent toute mémoire avant d'agir notablement sur les spins, cette hypothèse permet d'utiliser les résultats de la "théorie BPP" [58] de la relaxation dans les liquides et les gaz, ou encore "théorie du rétrécissement par le mouvement" [30] [59].

identiques entrent en collision, il devient en général impossible de suivre l'un d'entre eux à la trace et la notion même de fonction de corrélation de la position d'un atome donné, élément de base dans le calcul de la relaxation par la "théorie BPP", perd toute signification physique. Il faut donc changer radicalement de point de vue et raisonner exclusivement en termes de quantités physiquement bien définies : aimantation de spin en chaque point $\vec{M}(\vec{r})$, courants d'aimantation \vec{J} associés à chaque composante de l'aimantation (grandeurs dont la définition précise sera donnée plus bas).

La démarche que nous allons suivre est fondée sur un point de vue hydrodynamique de l'étude de la relaxation [60] [61] qui permet justement d'utiliser ces observables.

Rappelons qu'il faut prendre quelque soin pour tenir compte correctement du principe de Pauli dans l'étude des propriétés de transport macroscopique d'un gaz quantique tel que ^3He et que cette difficulté est à l'origine de nombreuses erreurs dans la littérature. Une clarification importante a été apportée par V. Emery [62] qui, le premier, a signalé que le rôle de l'indiscernabilité des particules était très différent pour la diffusion de spin par rapport aux autres coefficients de transport : conduction de la chaleur et viscosité. Cette spécificité vient de ce que seules les collisions entre atomes dans des états de spin différents rendent observable la diffusion de spin, ce qui, dans certains cas simples (si ces états de spin sont orthogonaux), rend les atomes discernables, en quelque sorte par la direction de leur polarisation (le spin nucléaire n'étant pas affecté pendant une collision). Emery a pu ainsi expliquer pourquoi l'indiscernabilité des particules joue un rôle négligeable sur la diffusion de spin dans un gaz non polarisé, en analysant le problème en termes de diffusion d'une espèce de spin $|\uparrow\rangle$ dans une espèce de spin $|\downarrow\rangle$, considérés comme deux espèces atomiques discernables.

Cependant, une telle approche devient tout à fait insuffisante dès qu'interviennent les éléments non diagonaux de la matrice densité de spin et nous ne l'utiliserons pas ici. Il n'est d'ailleurs pas surprenant que l'étude de la relaxation par des gradients du champ magnétique, phénomène où, par essence, les atomes changent d'état de spin nucléaire, entre mal dans le cadre d'un raisonnement où l'on assimile les états de spin à des espèces distinctes.

En revanche, les équations hydrodynamiques établies dans la référence [44], que nous utiliserons pour le calcul de la relaxation nucléaire dans un champ magnétique inhomogène, sont valables quel que soit l'état de polarisation des atomes. Ces équations, résultat de l'analyse détaillée d'une collision entre deux atomes identiques, montrent qu'il apparaît des termes nouveaux dans l'évolution des observables de spin, lorsqu'on tient compte correctement du principe de Pauli. L'un d'eux, nommé "terme de rotation de spins identiques", est équivalent à un champ magnétique fictif colinéaire au vecteur polarisation nucléaire $\vec{M}(\vec{r})$ agissant sur les courants d'aimantation qui apparaissent en présence de gradients de champ magnétique. C'est ce terme qui rend possible l'existence "d'ondes de spin" dans ^3He et qui modifie, ainsi, la relaxation nucléaire d'un échantillon fortement polarisé.

Le plan de cette étude est le suivant : nous commencerons au chapitre I à montrer sur un schéma simple comment une collision entre atomes identiques conduit à des effets de "rotation de spins identiques" liés au principe de Pauli. Ceci nous permettra d'introduire l'équation de Boltzmann quantique établie dans la référence [44] que nous utiliserons pour les calculs. Au chapitre II, nous étudierons la relaxation en champ magnétique \vec{B}_0 "modéré", ce qui conduit à une expression simple des courants d'aimantation et nous discuterons les phénomènes physiques introduits par l'effet de "rotation des spins identiques", tels que le "blocage" de la relaxation d'un gaz fortement polarisé à basse température, les déplacements observables de la fréquence de résonance et le caractère anisotrope de la relaxation. Ceci facilitera la discussion, au chapitre III, de la relaxation en champ magnétique \vec{B}_0 élevé. Nous obtiendrons alors une expression plus générale de la probabilité de relaxation longitudinale ou transversale en fonction de B_0 qui concilient, à la limite des faibles polarisations, les résultats des références [3][25][50] et des références [26][53] qui ne donnaient pas les mêmes prédictions des temps de relaxation, ni en fonction de la densité du gaz ^3He , ni en fonction de B_0 .

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'EFFET QUANTIQUE
DE "ROTATION DES SPINS IDENTIQUES"

Nous commençons par montrer, au § 1, comment les collisions entre atomes identiques modifient l'évolution des observables de spin lorsqu'on tient compte de l'indiscernabilité des particules. Cette analyse qualitative au niveau microscopique d'une collision, analogue à celle effectuée dans la référence [63], permettra de faire apparaître plus facilement la physique contenue dans les équations hydrodynamiques que nous introduirons au § 2 et sur lesquelles sera fondé le calcul de la relaxation par diffusion dans des gradients du champ magnétique.

1. 1. Collision entre deux atomes : effet de rotation des spins identiques

Nous négligeons dans le hamiltonien d'interaction les termes agissant directement sur le spin nucléaire, comme par exemple le couplage dipôle-dipôle entre les spins nucléaires des atomes entrant en collision (*43). L'effet que nous voulons mettre en évidence est d'une tout autre nature : il est lié aux corrélations entre les spins nucléaires introduites par le principe de Pauli.

1. a. Cas de 2 atomes indiscernables

Pour plus de clarté, nous allons d'abord considérer le cas d'une collision entre deux atomes discernables, dans le référentiel de leur centre de masse. Ces deux atomes, numérotés 1 et 2, sont tous deux dans l'état fondamental. Les variables internes de spin nucléaire sont décrites par deux matrices densité ρ_1 pour l'atome 1 et ρ_2 pour l'atome 2, toutes deux de trace égale à 1. Dans le référentiel du centre de masse, l'état des variables externes s'écrit $|1: \vec{k}_i\rangle$ pour l'atome 1, $|2: -\vec{k}_i\rangle$ pour l'atome 2 où $\hbar\vec{k}_i$ et $-\hbar\vec{k}_i$ sont les impulsions respectives des atomes 1 et 2. On suppose de plus qu'il n'existe aucune corrélation initiale entre les variables internes et externes

(*43) Le hamiltonien dipôle-dipôle est effectivement source de relaxation de l'orientation nucléaire. Cet effet est cependant négligeable aux densités de gaz qui nous intéressent ici [5].

de chaque atome, ou entre les variables internes des deux atomes. Dans ces conditions, la matrice densité initiale σ_i de l'ensemble des deux atomes est :

$$\sigma_i = |1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i\rangle\langle 1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i| \otimes \rho_1(1) \otimes \rho_2(2) \quad (1)$$

Soit S l'opérateur unitaire qui décrit l'évolution du système entre les instants $-t$ (longtemps avant que les atomes interagissent) et $+t$ (longtemps après la collision). Ainsi, la matrice densité après la collision est $S\sigma_i S^\dagger$. Nous supposons que le temps d'interaction τ_c est suffisamment court pour considérer que S n'agit que sur les variables externes des atomes : c'est une approximation usuelle puisque l'angle dont peut tourner le spin nucléaire d'un atome de ${}^3\text{He}$ pendant $\tau_c \sim 10^{-12}\text{s}$ sous l'action d'un champ magnétique \vec{B} est de l'ordre de $|\gamma B \tau_c| \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ rad/G}$ (*44).

Nous nous intéressons pour notre démonstration à des états finals où l'un des atomes est diffusé dans une direction \vec{k}_f faisant un angle θ avec \vec{k}_i : $\theta = (\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ (l'autre atome étant diffusé dans la direction $-\vec{k}_f$ par conservation de l'impulsion). Dans ces conditions, les éléments de matrice de l'opérateur S qui vont jouer un rôle correspondent aux événements représentés sur la figure 18. Ils s'écrivent :

$$\langle 1:\vec{k}_f; 2:-\vec{k}_f | S | 1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i \rangle = S(\theta) \quad (2-a)$$

ainsi que :

$$\langle 1:-\vec{k}_f; 2:\vec{k}_f | S | 1:\vec{k}_i; 2:-\vec{k}_i \rangle = S(\pi-\theta) \quad (2-b)$$

(Nous n'avons pas indiqué, pour simplifier les notations, la dépendance de ces amplitudes de probabilité vis-à-vis de l'énergie, c'est-à-dire vis-à-vis du module commun de \vec{k}_i et \vec{k}_f . Nous avons également omis de préciser pour l'instant l'état de spin des particules 1 et 2 sur lesquelles S n'agit pas).

(*44) γ est le rapport gyromagnétique du spin nucléaire de ${}^3\text{He}$ égal à $-2 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ dont le signe négatif est lié à la présence dans le noyau d'un neutron célibataire.

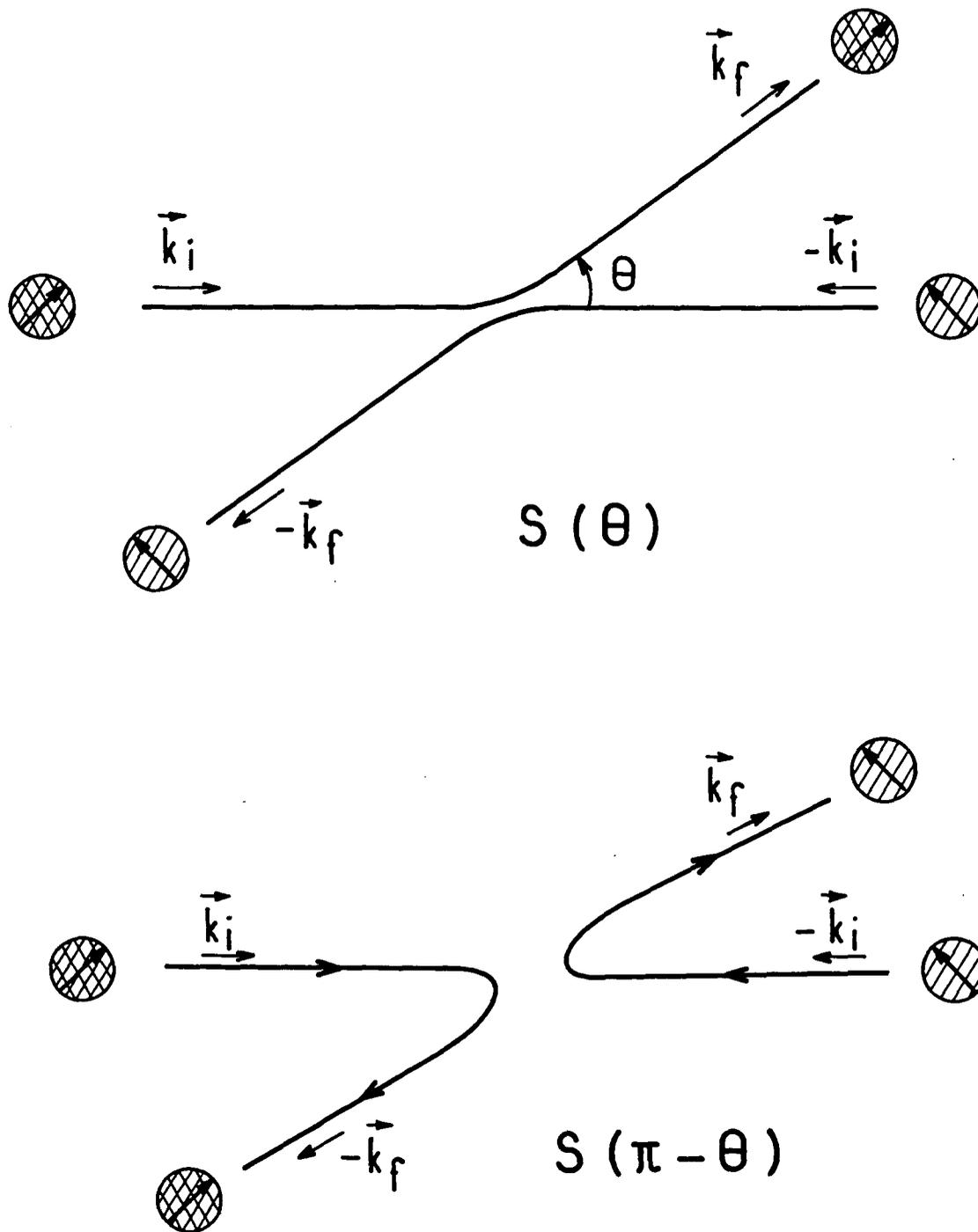


Figure 18 : Représentation dans le référentiel du centre de masse d'une collision entre deux atomes. Leur discernabilité est matérialisée, ici, par un hachurage différent et leur état de spin est symbolisé par une flèche de direction quelconque. Lorsque les deux atomes sont indiscernables, il y a interférence entre les deux processus schématisés sur cette figure.

Nous voulons obtenir la matrice densité réduite relative aux variables de spin $\rho(\Omega_f)$ pour les atomes diffusés dans la direction $+\vec{k}_f$. C'est ce qu'on chercherait à faire par exemple dans une expérience de collision "jet sur jet" où les atomes seraient préparés dans des conditions initiales décrites par σ_i et où l'on sélectionnerait les atomes détectés dans une direction déterminée \vec{k}_f par rapport à la direction incidente \vec{k}_i . Il s'agit donc d'évaluer les éléments de matrice suivants (où $|m\rangle$ désigne les états propres de spin nucléaire):

$$\begin{aligned} \langle m|\rho(\Omega_f)|m'\rangle &= \sum_{m''} \langle 1:\vec{k}_f,m; 2:-\vec{k}_f,m'' | S\sigma_i S^\dagger | 1:\vec{k}_f,m'; 2:-\vec{k}_f,m'' \rangle \\ &+ \sum_{m''} \langle 1:-\vec{k}_f,m''; 2:\vec{k}_f,m | S\sigma_i S^\dagger | 1:-\vec{k}_f,m''; 2:\vec{k}_f,m' \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

En écrivant cette expression, on a effectué deux opérations : la première est une projection sur les états finals des variables externes $|1:\vec{k}_f; 2:-\vec{k}_f\rangle$ et $|1:-\vec{k}_f; 2:\vec{k}_f\rangle$, puisqu'on s'intéresse à l'état de spin des atomes diffusés dans la direction $+\vec{k}_f$, qu'il s'agisse d'atomes de l'espèce 1 ou de l'espèce 2. Comme ce sont des états orthogonaux, la diffusion dans chacun de ces états correspond à des événements indépendants et la probabilité qui nous intéresse est la somme des probabilités correspondant à chacun de ces événements. La seconde opération conduisant à l'expression (3) est la trace sur les états propres de spin $|m''\rangle$ de la particule diffusée dans la direction $-\vec{k}_f$.

En combinant (1), (2-a) et (2-b) et en utilisant le fait que : $\text{Tr}\rho_2 = \text{Tr}\rho_1 = 1$, on obtient facilement :

$$\langle m|\rho(\Omega_f)|m'\rangle = |S(\theta)|^2 \langle m|\rho_1|m'\rangle + |S(\pi-\theta)|^2 \langle m|\rho_2|m'\rangle$$

que l'on peut transposer en égalité entre opérateurs de spin :

$$\rho(\Omega_f) = |S(\theta)|^2 \rho_1 + |S(\pi-\theta)|^2 \rho_2 \quad (4)$$

C'est un résultat dont la signification physique est claire. La matrice densité de spin des atomes diffusés dans l'angle solide Ω_f est la somme des matrices densité de spin initiales ρ_1 et ρ_2 pondérée par des coefficients qui

sont respectivement les probabilités $|S(\theta)|^2$ de diffusion des atomes 1 dans la direction $+\vec{k}_f$ et $|S(\pi-\theta)|^2$ de diffusion des atomes 2 dans cette même direction, à partir de l'état initial que nous avons fixé.

1. b. Collision entre deux atomes indiscernables

Nous analysons ici l'effet d'une collision en partant du même état initial que précédemment. Mais cette fois, nous considérons que les atomes de ^3He sont indiscernables et nous devons tenir compte du principe de Pauli pour évaluer $\rho(\Omega_f)$. Pour ce faire, on utilise l'expression (3) en antisymétrisant l'état initial (tout en conservant sa norme). Ceci revient à remplacer σ_i par :

$$\left[\frac{1 + \epsilon P_{12}}{\sqrt{2}} \right] \sigma_i \left[\frac{1 + \epsilon P_{12}}{\sqrt{2}} \right]$$

où P_{12} est l'opérateur d'échange entre les particules 1 et 2. Les atomes de ^3He étant des fermions de spin 1/2, ϵ vaut -1 . Cependant, nous garderons ϵ tel quel pour repérer plus facilement les termes d'interférence liés à l'application du principe de Pauli.

Comme le hamiltonien d'interaction commute avec P_{12} , il en est de même pour S et la matrice densité après collision de l'ensemble des 2 particules est donc :

$$\frac{1}{2} (1 + \epsilon P_{12}) S \sigma_i S^\dagger (1 + \epsilon P_{12}) = \sigma_f.$$

Il s'agit donc de calculer :

$$\begin{aligned} \langle m | \rho(\Omega_f) | m' \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m''} \langle 1: \vec{k}_f, m; 2: -\vec{k}_f, m'' | (1 + \epsilon P_{12}) S \sigma_i S^\dagger (1 + \epsilon P_{12}) | 1: \vec{k}_f, m'; 2: -\vec{k}_f, m'' \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m''} \langle 1: -\vec{k}_f, m''; 2: \vec{k}_f, m | (1 + \epsilon P_{12}) S \sigma_i S^\dagger (1 + \epsilon P_{12}) | 1: -\vec{k}_f, m''; 2: \vec{k}_f, m' \rangle \end{aligned}$$

(5)

Comme $\rho_{12}^2 = 1$, on peut écrire, en utilisant (2) et (3) :

$$\begin{aligned}
 \langle m | \rho(\Omega_f) | m' \rangle &= \sum_{m''} |S(\theta)|^2 \langle m | \rho_1 | m' \rangle \langle m'' | \rho_2 | m'' \rangle \\
 &+ |S(\pi-\theta)|^2 \langle m'' | \rho_1 | m'' \rangle \langle m | \rho_2 | m' \rangle \\
 &+ \epsilon S(\theta) S^*(\pi-\theta) \langle m | \rho_1 | m'' \rangle \langle m'' | \rho_2 | m' \rangle \\
 &+ \epsilon S(\pi-\theta) S^*(\theta) \langle m | \rho_2 | m'' \rangle \langle m'' | \rho_1 | m' \rangle
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Comme $\sum_{m''} \langle m'' | m'' \rangle = 1$ et que $\text{Tr} \rho_2 = 1$ par hypothèse, l'égalité (6) peut être transposée en :

$$\rho(\Omega_f) = |S(\theta)|^2 \rho_1 + |S(\pi-\theta)|^2 \rho_2 + \epsilon [S(\theta) S^*(\pi-\theta) \rho_1 \rho_2 + S(\pi-\theta) S^*(\theta) \rho_2 \rho_1]
 \tag{7}$$

On retrouve sans changement les deux premiers termes dont la signification physique a déjà été discutée au § 1. a. Les deux derniers termes proviennent de l'interférence entre les deux chemins de collision représentés sur la figure 18. Nous allons en discuter la signification physique au paragraphe suivant.

1. c. Discussion physique des termes d'interférence

La première remarque qui s'impose est que les termes d'interférence disparaissent si $\rho_1 \rho_2 = \rho_2 \rho_1 = 0$. Cette condition est réalisée lorsque les deux atomes entrant en collision sont dans des états purs orthogonaux : ils sont alors, en quelque sorte, discernables par leur état de spin.

En dehors de ce cas particulier, les termes d'interférence jouent un double rôle : modifier le nombre de particules diffusées dans une direction donnée et la direction de la polarisation.

Pour mettre en évidence plus explicitement ces deux effets, il est commode de poser :

$$S(\theta) S^*(\pi-\theta) = C_R(\theta) + iC_I(\theta)$$

L'expression (7) se met alors sous la forme :

$$\rho(\Omega_f) = |S(\theta)|^2 \rho_1 + |S(\pi-\theta)|^2 \rho_2 + \epsilon C_R(\theta) [\rho_1, \rho_2]_+ + i\epsilon C_I(\theta) [\rho_1, \rho_2]$$

(8)

où $[\rho_1, \rho_2]_+ = \rho_1 \rho_2 + \rho_2 \rho_1$ est l'anticommutateur de ρ_1 et ρ_2 .

Nous n'insisterons pas ici sur le rôle de $C_R(\theta)$ qui est associé à une modification du nombre de particules diffusées dans la direction θ , donnée par $\text{Tr} \rho(\Omega_f)$ (*45). Ce terme est responsable de la symétrisation des sections efficaces de collision. C'est par l'intermédiaire de $C_R(\theta)$ qu'apparaissent les effets importants de divergence de la viscosité et de la conductivité de la chaleur de ^3HeI à basse température prévus dans [2] et [44].

En revanche, le deuxième terme $i\epsilon C_I(\theta) [\rho_1, \rho_2]$ introduit par l'indiscernabilité des atomes est lié exclusivement aux éléments non diagonaux des matrices densité ρ_1 et ρ_2 . Il s'annule si les matrices ρ_1 et ρ_2 sont simultanément diagonalisables. Ceci se produit chaque fois que les orientations moyennes de spin associées à ρ_1 et ρ_2 sont parallèles, comme on peut le voir en utilisant la forme générale des matrices densité décrivant un ensemble de spins 1/2 :

$$\rho_1 = \frac{1}{2} \left[1 + \vec{M}_1 \cdot \vec{\sigma} \right] \quad \rho_2 = \frac{1}{2} \left[1 + \vec{M}_2 \cdot \vec{\sigma} \right]$$

(9)

(*45) Comme la trace d'un commutateur est toujours nulle, $C_I(\theta)$ ne participe pas à cet effet. D'autre part, il est bien clair que si l'indiscernabilité des atomes module en fonction de l'angle de diffusion le nombre de particules diffusées dans une direction donnée, par contre le nombre total de particules diffusées dans toutes les directions est conservé. (Par construction, l'opérateur d'évolution S est un opérateur unitaire qui conserve la norme de la matrice densité au cours d'une collision.)

où $\vec{\sigma}$ est un opérateur dont les composantes σ_x , σ_y , σ_z sont les matrices de Pauli usuelles et où \vec{M}_1 et \vec{M}_2 sont des vecteurs de module compris entre 0 et 1 tels que :

$$\langle \vec{I}_1 \rangle = \text{Tr } \rho_1 \vec{I} = \frac{\hbar}{2} \vec{M}_1 \quad \text{et} \quad \langle \vec{I}_2 \rangle = \text{Tr } \rho_2 \vec{I} = \frac{\hbar}{2} \vec{M}_2 .$$

Avec les formules (9), on calcule facilement que :

$$[\rho_1, \rho_2] = \frac{i}{2} (\vec{M}_1 \times \vec{M}_2) \cdot \vec{\sigma} = \frac{i}{2} \left[(\vec{M}_1 - \vec{M}_2) \times \frac{1}{2} (\vec{M}_1 + \vec{M}_2) \right] \cdot \vec{\sigma} \quad (10)$$

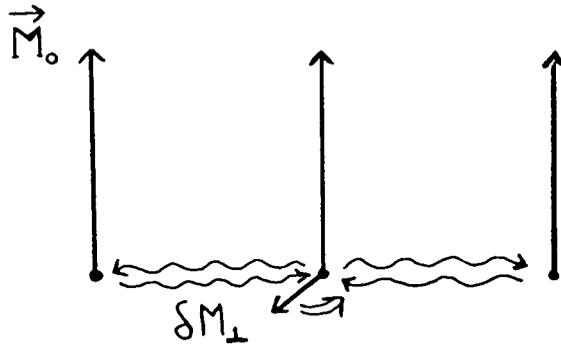
Sous cette forme, on voit que le terme $i\epsilon C_I(\theta) [\rho_1, \rho_2]$ traduit une rotation de la polarisation relative $\vec{M}_1 - \vec{M}_2$ autour de la polarisation moyenne $(\vec{M}_1 + \vec{M}_2)/2$, d'où son nom de terme de "rotation des spins identiques". Il est analogue à un champ magnétique fictif proportionnel à $(\vec{M}_1 + \vec{M}_2)$ agissant sur la différence de polarisation $\vec{M}_1 - \vec{M}_2$.

1.2. Situations physiques dans lesquelles l'effet de rotation des spins identiques peut se manifester

La première possibilité est d'effectuer une expérience de collisions "jet sur jet" où l'on enverrait des atomes polarisés suivant Ox ($\vec{M}_1 // \text{Ox}$) sur des atomes polarisés suivant Oz ($\vec{M}_2 // \text{Oz}$) : il apparaîtrait alors, dans une direction θ par rapport à la direction des atomes incidents, une composante de la polarisation dans la direction Oy. Dans cette situation, on obtient en effet en combinant (8), (9) et (10) une composante de l'orientation nucléaire dans la direction Oy : $\langle I_y \rangle = (\hbar/2) \text{Tr } \sigma_y \rho(\Omega_f) = \epsilon (\hbar/2) C_I(\theta) M_{1x} M_{2z}$ maximale (en valeur absolue) lorsque les deux faisceaux sont complètement polarisés, l'un suivant Ox, l'autre suivant Oz (*46).

(*46) Comme le spin total est conservé, il apparaîtrait bien sûr une composante $\langle I_y \rangle$ de signe opposé dans la direction $(\pi - \theta)$.

A ce stade, on peut se demander s'il est possible de mettre en évidence le terme de rotation des spins identiques sur un gaz de ^3He contenu dans une cellule. En effet, dans une telle situation, le cas le plus simple est celui où $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, $\vec{M}_1 = \vec{M}_2 = \vec{M}$ (aimantation uniforme). Le champ magnétique fictif associé à l'effet de rotation des spins identiques est alors partout parallèle à la polarisation \vec{M} et n'agit donc pas sur elle (*47). Par contre, si l'on a pu créer une inhomogénéité spatiale de polarisation, ce champ magnétique fictif va alors jouer son rôle, en agissant directement sur les courants d'aimantation, engendrés par les gradients d'aimantation régnant dans les gaz, par le mécanisme schématisé ci-dessous :



où l'on voit que le transport des gradients d'aimantation, par l'intermédiaire des collisions qui font entrer et sortir les atomes d'une région de polarisation donnée (flèches \rightsquigarrow , ou \curvearrowright) s'accompagne d'une rotation des inhomogénéités relatives d'aimantation (notée ici δM_{\perp}) autour de la polarisation moyenne (\vec{M}_0), rotation symbolisée par la double flèche (\curvearrowright).

(*47) De même [63], l'effet du principe de Pauli sur les collisions d'échange de métastabilité dans ^3He ne modifie pas la construction des taux de polarisation, par pompage optique, du niveau métastable ou fondamental, lorsque toutes les observables de spin sont longitudinales (faisceau de pompage parallèle au champ magnétique extérieur).

Une expérience possible consiste donc à polariser un gaz de ^3He , par pompage optique, par exemple, puis à appliquer des gradients de champ magnétique pour créer des gradients d'aimantation sur l'échantillon et observer ensuite comment s'effectue la relaxation de l'orientation nucléaire en présence de ce mécanisme purement quantique de "rotation des spins identiques".

Cette ébauche qualitative du phénomène que nous voulons étudier nécessite une description plus précise et plus complète. C'est ce que réalisent les équations hydrodynamiques que nous allons introduire au paragraphe suivant.

1. 3. Introduction des équations hydrodynamiques décrivant la diffusion de spin

Nous ne démontrerons pas ici comment l'on passe de l'analyse d'une collision unique entre atomes identiques à l'équation de Boltzmann quantique qui décrit les propriétés de transport d'un gaz de fermions ou de bosons polarisés, c'est-à-dire véritablement indiscernables, renvoyant pour cela à la référence [44].

Nous nous contenterons ici de reproduire et de commenter les équations hydrodynamiques dont nous avons besoin pour la suite.

Les variables hydrodynamiques dont nous voulons étudier l'évolution sont $\vec{M}(\vec{r})$, taux de polarisation moyen au point r à l'intérieur de l'échantillon gazeux et les courants associés $\vec{J}(\vec{M}(\vec{r}))$. Ces quantités physiques sont définies à l'aide de la matrice densité de spin $\rho_S(\vec{r}, \vec{p})$, utilisée dans la référence [44], qui est la transformée de Wigner de l'opérateur densité quantique à un atome: $\rho_S(\vec{r}, \vec{p})$ est un opérateur agissant dans l'espace des variables internes de spin nucléaire, fonction des variables \vec{r} et \vec{p} , position et impulsion d'un atome.

Les composantes $i = x, y, z$ de la polarisation moyenne au point \vec{r} sont :

$$M_i(\vec{r}) = \frac{1}{n} \int d^3p \text{Tr}_S \{ \rho_S(\vec{r}, \vec{p}) \sigma_i \} \quad (11)$$

où n est le nombre d'atomes par unité de volume supposé ici constant et uniforme, σ_i , l'une des matrices de Pauli σ_x , σ_y , σ_z ; le symbole Tr_S désigne l'opération de trace sur les variables de spin; on a : $|\vec{M}(\vec{r})| \leq 1$.

A chaque composante de l'aimantation de spin $\vec{M}(\vec{r})$ est associé un courant d'aimantation $\vec{J}(M_i)$ défini par :

$$\vec{J}(M_i) = \frac{1}{n} \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} \text{Tr}_S \{ \sigma_i \rho_S(\vec{r}, \vec{p}) \} \quad (12)$$

L'hypothèse que les collisions ne changent pas les composantes de l'orientation locale $\vec{M}(\vec{r})$ se traduit par l'équation de continuité :

$$\frac{\partial}{\partial t} M_i(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i) \quad (13)$$

Pour traiter le problème de la diffusion de spin, nous avons encore besoin d'une équation qui puisse fournir la valeur stationnaire des courants d'aimantation couplés par (13) à l'évolution de $\vec{M}(\vec{r})$. Cette équation peut être obtenue à partir de l'équation d'évolution de $\rho_S(\vec{r}, \vec{p})$ établie dans la référence [44]. Comme l'équation de Boltzmann classique, c'est une équation intégral-différentielle non linéaire qui repose sur un certain nombre d'approximations (non dégénérescence du gaz, prise en compte des collisions binaires uniquement, approximation soudaine). La résolution de cette équation d'évolution de $\rho_S(\vec{r}, \vec{p})$ nécessite des approximations supplémentaires.

La démarche utilisée dans [44], dont nous reprenons ici les résultats, consiste, en premier lieu, à linéariser l'équation de Boltzmann quantique au voisinage de l'équilibre (*48), où l'on pose :

(*48) Cet équilibre est défini dans notre cas en fixant un certain nombre de grandeurs physiques : la densité n et l'orientation locale $\vec{M}(\vec{r})$ déjà évoquées auxquelles s'ajoutent l'impulsion moyenne $\int d^3p \vec{p} \text{Tr}_S \rho_S(\vec{r}, \vec{p})$ supposée nulle partout et l'énergie cinétique moyenne $\int d^3p (\vec{p}^2/2m) \text{Tr}_S \rho_S(\vec{r}, \vec{p})$, égale à $3/2 \times kT$ et uniforme.

$$\rho_s(\vec{r}, \vec{p}) = \rho_s^0(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{p}) \times \bar{\rho}_s^0(\vec{r})$$

avec : $f_0(\vec{p}) = n(\beta/2\pi m)^{3/2} \exp(-\beta p^2/2m)$

$$\bar{\rho}_s^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[1 + \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma} \right]$$

On reconnaît en $f_0(\vec{p})$ la distribution de Boltzmann classique pour un gaz de densité n et de température T uniformes ($\beta = 1/kT$).

La première correction à $\rho_s^0(\vec{r}, \vec{p})$ notée $\delta\rho_s(\vec{r}, \vec{p})$ est définie par :

$$\rho_s(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{p}) \left[\bar{\rho}_s^0(\vec{r}) + \delta\bar{\rho}_s \right]$$

Le développement de Chapman-Enskog à l'ordre le plus bas donne pour l'évolution de $\delta\bar{\rho}_s$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\bar{\rho}_s(\vec{r}, \vec{p}) + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r \left\{ \bar{\rho}_s^0(\vec{r}) \right\} = I_{\text{coll.}} \left[\delta\rho_s(\vec{r}, \vec{p}) \right] \quad (14-a)$$

(C'est l'équation (1-a) de la 2ème partie de [44] : l'expression de $I_{\text{coll.}}$ est donnée par l'équation (1-b) de cette référence).

Le deuxième terme du 1er membre est la contribution du terme de "vol libre" de l'équation de Boltzmann. Au second membre, $I_{\text{coll.}}$ est l'intégrale de collision qui comprend, en plus du terme classique présent pour des particules discernables, des termes nouveaux dus à l'indiscernabilité des atomes. Comme dans l'équation (8) que nous avons écrite au § 1. b, ces termes ont la forme d'anticommutateurs (effets de symétrisation sur les sections efficaces totales) ou de commutateurs (effets de rotation des spins identiques).

En multipliant (14-a) par $f_0(\vec{p}) (p_k/m) \vec{\sigma}$ (où $k = x, y, z$) pour ensuite en prendre la trace sur les variables de spin et intégrer sur d^3p , on obtient compte tenu de la définition (12) des courants d'aimantation (*49) :

(*49) $J_k(\vec{M})$ désigne ici un vecteur de composantes $J_k(M_x)$, $J_k(M_y)$, $J_k(M_z)$:-

$$\frac{\partial}{\partial t} J_k(\vec{M}) + \frac{1}{m\beta} \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{M} = \left[\frac{d}{dt} J_k(\vec{M}) \right]_{\text{coll.}} \quad (14-b)$$

Le second membre de (14-b) a, en général, une structure compliquée qui dépend des propriétés détaillées de l'intégrale de collision. Cependant, on peut obtenir une bonne approximation de son effet sur les courants $\vec{J}(\vec{M})$ en admettant que $\delta\bar{\rho}_s$ prend la forme simplifiée :

$$\delta\bar{\rho}_s = \frac{1}{2} \sum_i (\vec{c}_i \cdot \vec{p}) \sigma_i$$

où la dépendance en \vec{p} est linéaire. L'équation (14.b) devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} J_k(\vec{M}) = - \frac{1}{\tau_{ic}} \left\{ D_0 \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{M}(\vec{r}, t) + J_k(\vec{M}) + \epsilon\mu\vec{M}(\vec{r}, t) \times J_k(\vec{M}) \right\} \quad (14-c)$$

Dans cette expression, le temps τ_{ic} , de l'ordre du temps intercollision pour un atome donné, est défini avec les notations de la référence [44] par :

$$\tau_{ic} = m\beta D_0 = \frac{3}{8} \frac{1}{n \Omega_{\sigma_k}^{(1,1)}}$$

où $\Omega_{[\sigma_k]}^{(1,1)}$ est une intégrale de collision donnée dans [44] où n'intervient pas d'effet d'indiscernabilité.

Au second membre de (14-c), on reconnaît le terme source des courants d'aimantation proportionnel aux gradients d'aimantation, puis un terme qui décrit l'amortissement des courants $J_k(\vec{M})$ en un temps τ_{ic} .

Tous les effets d'indiscernabilité sont contenus dans le dernier terme de (14-b) qui provient des termes de "rotation de spins identiques". Il est analogue à un champ magnétique fictif $\epsilon\mu\vec{M}(\vec{r}, t) / \tau_{ic}$ autour duquel précessent les courants d'aimantation. (Cette similitude apparaît encore plus clairement dans les équations (17) où nous avons inclus l'action d'un champ magnétique extérieur sur $\vec{M}(\vec{r})$ et $\vec{J}(\vec{M})$). Le coefficient μ dont dépend l'intensité du champ

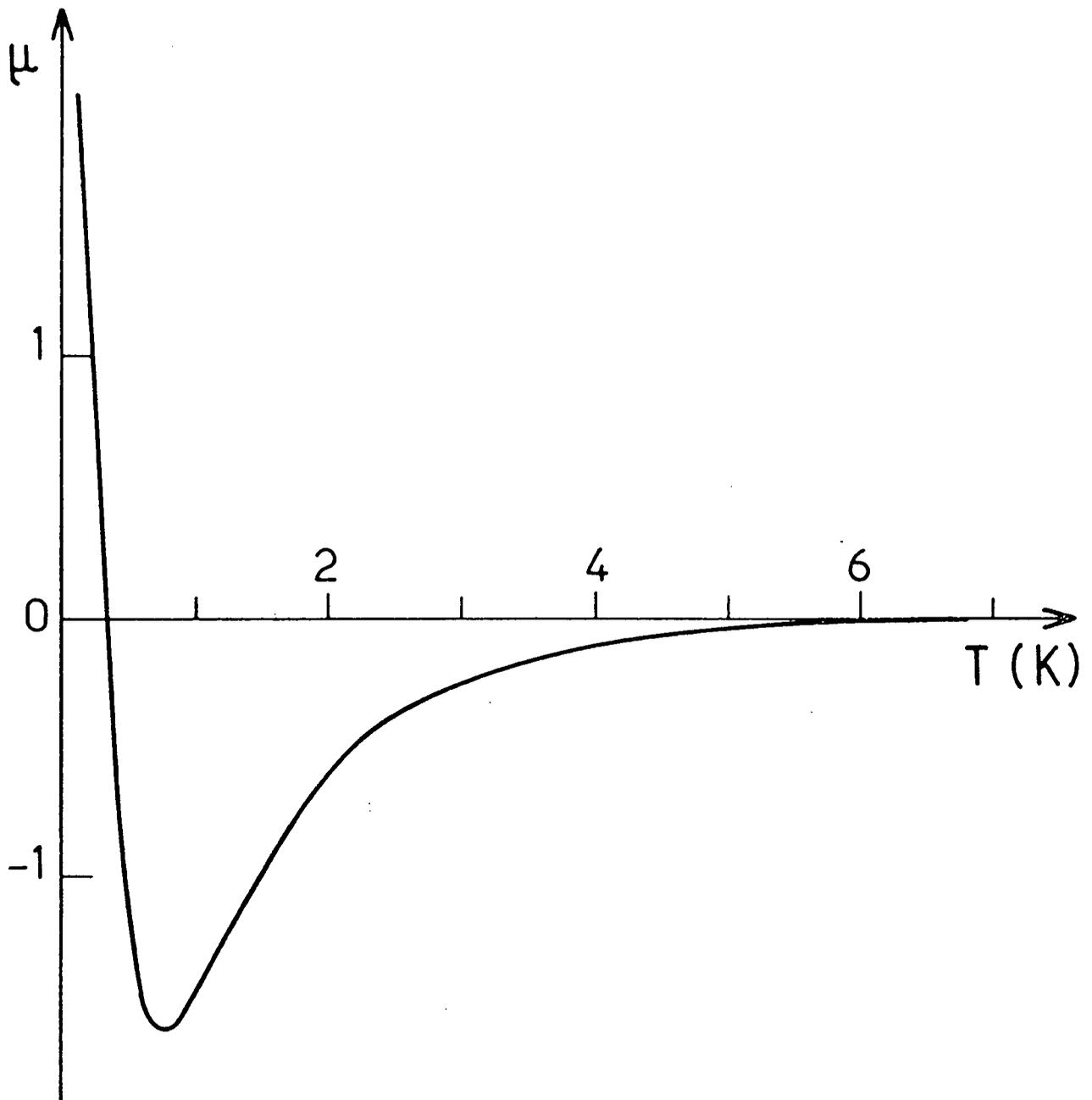


Figure 19 : Variation, en fonction de la température, du coefficient μ , calculé à partir du potentiel He-He.[45]

fictif a été calculé par C. Lhuillier [45]. La figure 19 reproduit les variations de μ en fonction de la température pour ^3He . On y remarque que μ prend des valeurs notables en-dessous de 4.2 K.

Ce champ magnétique fictif peut être rapproché du "champ moléculaire" apparaissant dans la description de ^3He liquide par des théories dérivées de la théorie de Landau des liquides de Fermi [64] [65] [66]. Mais il s'agit dans ce cas d'un système dense dégénéré et non d'un gaz dilué où les effets d'indiscernabilité n'interviennent que durant les collisions.

Les équations (13) et 14-c) sont les équations hydrodynamiques que nous utiliserons dans la suite.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA RELAXATION DE L'ORIENTATION NUCLEAIRE DE
 ^3HeI PAR DIFFUSION DE SPIN EN CHAMP MODERE

En préalable au problème que nous nous sommes posé : étudier la relaxation de ^3HeI dans un champ magnétique inhomogène, afin de mettre en évidence les effets du principe de Pauli sur la diffusion de spin, nous avons introduit au chapitre I les équations hydrodynamiques de transport des observables de spin tenant compte de l'indiscernabilité des atomes de ^3HeI . Il faut leur ajouter la contribution du champ magnétique extérieur.

Nous supposerons ici, pour simplifier les calculs, que le champ magnétique est purement statique. Soit \vec{B}_0 la partie homogène de ce champ (valeur moyenne du champ sur l'échantillon) que nous prendrons parallèle à Oz. La partie inhomogène du champ sera notée $\delta\vec{B}(\vec{r})$, de sorte que le champ magnétique local vaut donc :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \delta\vec{B}(\vec{r}) \quad (15)$$

où par définition même de la partie homogène de $B(r)$:

$$\int_V \delta\vec{B}(\vec{r}) d^3r = 0 \quad (16)$$

(L'intégrale est calculée sur le volume de la cellule contenant le gaz).

En ajoutant l'effet du champ magnétique $\vec{B}(\vec{r})$ à celui de la diffusion de spin, on obtient le système d'équations couplées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} M_i(\vec{r}) = -\gamma \left[\vec{B}(\vec{r}) \times \vec{M}(\vec{r}) \right]_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i) \quad (17-a) \\ \frac{\partial}{\partial t} J_k(\vec{M}) = -\gamma \vec{B}(\vec{r}) \times J_k(\vec{M}) \\ \quad - \frac{1}{\tau_{ic}} J_k(\vec{M}) - \frac{\epsilon\mu}{\tau_{ic}} \vec{M}(\vec{r}) \times J_k(\vec{M}) - \frac{D_0}{\tau_{ic}} \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{M}(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (17-b)$$

où, comme au chapitre précédent, pour alléger l'écriture, nous désignons par $J_k(\vec{M})$ un vecteur de composantes $J_k(M_x)$, $J_k(M_y)$, $J_k(M_z)$.

Dans ce chapitre, nous allons négliger l'action du champ magnétique $\vec{B}(\vec{r})$ sur les courants d'aimantation. Ceci revient à supposer que le temps intercollision τ_{ic} est si court que les courants d'aimantation s'ajustent immédiatement sur les gradients d'aimantation. (L'effet du champ magnétique sur les courants $\vec{J}(\vec{M})$ sera traité au chapitre III).

Dans ces conditions, les courants d'aimantation en régime stationnaire sont (*50) :

$$\vec{J}_k(\vec{M}) + \epsilon \mu \vec{M}(\vec{r}) \times \vec{J}_k(\vec{M}) = -D_0 \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{M}(\vec{r}) \quad (17-c)$$

Les équations (17-a) et (17-c) fournissent le point de départ des calculs qui vont suivre. Il nous sera commode d'introduire les modes de diffusion $\varphi_{n\ell m}$ dans la cellule contenant le gaz [68]; ce sont les solutions de l'équation aux valeurs propres :

$$\Delta \varphi_{n\ell m}(\vec{r}) = -(\kappa_{n\ell})^2 \varphi_{n\ell m}(\vec{r}) \quad (18-a)$$

satisfaisant des conditions aux limites de nullité de la dérivée normale sur les parois de la cellule (nous ignorons dans tout cet article les effets de la relaxation paroi; c'est très souvent une excellente approximation dans le cas d'expériences sur un gaz de ^3He orienté). Le temps de diffusion $\tau_{n,\ell}$ associé à $\varphi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ est (*51) :

(*50) On peut remarquer que si l'on néglige les effets d'indiscernabilité dans l'équation (17-c) (ce qui revient à faire $\mu = 0$), on retrouve alors une équation analogue à celle de H.C. Torrey [67].

(*51) Pour une cellule sphérique (ou cylindrique), l'invariance par rotation entraîne que $\tau_{n,\ell}$ est indépendant de m . Si la cellule a une forme plus compliquée, il suffit d'ajouter une dépendance en m dans les calculs qui vont suivre.

$$\tau_{nl} = \left[D_0 (k_{nl})^2 \right]^{-1} \quad (18-b)$$

Les modes sont supposés orthonormés et le mode fondamental, le seul qui soit non amorti (τ_{10} est infini), est simplement donné par la constante :

$$\varphi_{100}(\vec{r}) = V^{-1/2} \quad (18-c)$$

où V est le volume de la cellule. Pour une cellule sphérique de rayon R , le temps τ_{nl} le plus long est τ_{11} [68], qui sera appelé "temps de diffusion τ_D dans la cellule"; il vaut :

$$\tau_D = \tau_{11} \approx 0,231 \frac{R^2}{D_0} \quad (18-d)$$

On peut développer la partie inhomogène $\vec{\delta B}(\vec{r})$ en tout point \vec{r} intérieur à la cellule suivant :

$$\delta B_z(\vec{r}) = - \frac{\sqrt{V}}{\gamma} \sum'_{nlm} \beta_{nlm}^z \varphi_{nlm}(\vec{r}) \quad (19-a)$$

$$\delta B_{\pm}(\vec{r}) = \delta B_x(\vec{r}) \pm i \delta B_y(\vec{r}) = - \frac{\sqrt{V}}{\gamma} \sum'_{nlm} \beta_{nlm}^{\pm} \varphi_{nlm}(\vec{r}) \quad (19-b)$$

où les facteurs $-\sqrt{V}/\gamma$ ont été introduits par pure commodité et où Σ'_{nlm} désigne une somme sur tous les modes sauf le mode $n=1, l=m=0$ dont la contribution est nulle puisque $\int_V d^3r \vec{\delta B}(\vec{r}) = 0$.

La valeur quadratique moyenne de l'inhomogénéité transversale est :

$$\frac{1}{V} \int d^3r |\delta B_{\pm}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{\gamma^2} \sum'_{nlm} |\beta_{nlm}^{\pm}|^2 \quad (19-c)$$

Nous supposons dans toute la suite que :

$$|\beta_{nlm}^{\pm, z}| \tau_{nl} \ll 1 \quad (20-a)$$

condition qui, dans la plupart des situations simples, est équivalente à :

$$\frac{1}{\gamma} \delta B \tau_D \ll 1 \quad (20-b)$$

où δB est de l'ordre de grandeur de la valeur quadratique moyenne de l'inhomogénéité $\vec{\delta B}(\vec{r})$ sur le volume de la cellule. Les inégalités (20) sont l'équivalent, dans le point de vue hydrodynamique que nous allons prendre, de la condition de "rétrécissement par le mouvement" dans le point de vue où l'on considère les fluctuations du champ agissant sur un atome donné supposé discernable.

En l'absence du champ inhomogène $\vec{\delta B}$, l'aimantation du gaz est homogène et vaut $\vec{M}_0(t)$. En présence du champ inhomogène $\vec{\delta B}$, nous poserons :

$$\vec{M}(\vec{r}, t) = \vec{M}_0(t) + \delta \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (21)$$

Comme $\vec{\delta B}$, la fonction $\delta \vec{M}$ peut être développée sur les modes propres de diffusion :

$$\delta \vec{M}(\vec{r}, t) = \sqrt{V} \sum_{nlm} \vec{x}_{nlm}(t) \varphi_{nlm}(\vec{r}) \quad (22-a)$$

De même, on peut poser :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i) = \sqrt{V} \sum_{nlm} j_{nlm}^i(t) \varphi_{nlm}(\vec{r}) \quad (22-b)$$

Le problème est maintenant de résoudre les équations d'évolution couplées de l'aimantation et des courants associés. Nous allons suivre une méthode de perturbation, en limitant les calculs au second ordre par rapport aux paramètres

$$|\beta_{n\ell m}^{\pm, z} \tau_{n\ell}| \ll 1.$$

II. 1. Relaxation longitudinale

Nous commençons par étudier un cas simple, celui où \vec{M}_0 est parallèle à l'axe Oz qui porte le champ magnétique \vec{B}_0 . Le cas général où \vec{M}_0 a une direction initiale quelconque sera étudiée au § II.2.

II.1.1. Calcul du temps de relaxation T_1

La grandeur physique dont nous voulons calculer l'évolution est l'aimantation moyennée sur le volume de l'échantillon $\mathcal{M}_z(t)$ définie par:

$$\mathcal{M}_z(t) = \frac{1}{V} \int_V d^3r M_z(\vec{r}, t) = M_0 + \frac{1}{V} \int_V d^3r \delta M_z(\vec{r}, t) \quad (23)$$

Par intégration de (17-a), on obtient :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z(t) = \frac{i\gamma}{2V} \int_V d^3r \delta B_-(\vec{r}) \delta M_+(\vec{r}) + \text{c.c.} \quad (24-a)$$

où nous avons supposé qu'il n'y a pas de relaxation sur la paroi, ce qui entraîne la disparition du terme en $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$.

Compte tenu des développements (19-b) et (22-a) et de l'orthonormalisation des fonctions $\varphi_{n\ell m}(\vec{r})$, cette équation devient :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = - \left\{ \frac{i}{2} \sum_{n\ell m} \beta_{n\ell m}^- X_{n\ell m}^+ + \text{c.c.} \right\} \quad (24-b)$$

où le symbole $\sum'_{n\ell m}$ désigne une sommation sur tous les modes de diffusion sauf le mode fondamental non amorti qui ne contribue pas à la relaxation par définition de $\vec{\delta B}$. L'équation (16) implique en effet :

$$\beta_{100}^{z,\pm} = 0$$

A l'ordre 0 en δB , les orientations transversales et donc les fonctions $X_{n\ell m}^+$ sont nulles. Il nous faut donc les évaluer au 1er ordre et reporter le résultat obtenu dans (24-b), ce qui donnera l'évolution de \mathcal{M}_z au 2ème ordre en δB .

L'équation (17-a) montre que la valeur au premier ordre de $\delta M_+(\vec{r})$ est donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\delta M_+(\vec{r}) \right] = i\omega_0 \delta M_+(\vec{r}) + i\gamma \delta B_+(\vec{r}) M_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\delta M_+) \quad (25)$$

où l'on voit clairement que les inhomogénéités transversales du champ se comportent comme un terme source des gradients d'aimantation transversale.

Dans l'approximation que nous avons choisie, le terme de diffusion n'a besoin d'être connu qu'au 1er ordre en δM , c'est-à-dire en δM_+ (δM_z est en effet nul au 1er ordre en δB). Dans ces conditions, on obtient à partir de l'équation (17-c) en régime stationnaire :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_+) = - \frac{D_0}{1 + i\epsilon\mu M_0} \Delta \delta M_+(\vec{r}) \quad (26)$$

En utilisant à nouveau les développements donnés plus haut sur les modes de diffusion $\varphi_{n\ell m}$, les équations d'évolution des fonctions $X_{n\ell m}^+$ sont donc au 1er ordre en δB :

$$\frac{d}{dt} X_{n\ell m}^+ = \left[i\omega_0 - \frac{1}{\tau_{n\ell}} \frac{1}{1 + i\epsilon\mu_0} \right] X_{n\ell m}^+ - iM_0 \beta_{n\ell m}^+ \quad (27-a)$$

ou encore :

$$\frac{d}{dt} X_{nlm}^+ = \left\{ i \left[\omega_0 + \delta\hat{\omega}_{nl}(M_0) \right] - \frac{1}{\hat{\tau}_{nl}(M_0)} \right\} X_{nlm}^+ - iM_0 \beta_{nlm}^+ \quad (27-b)$$

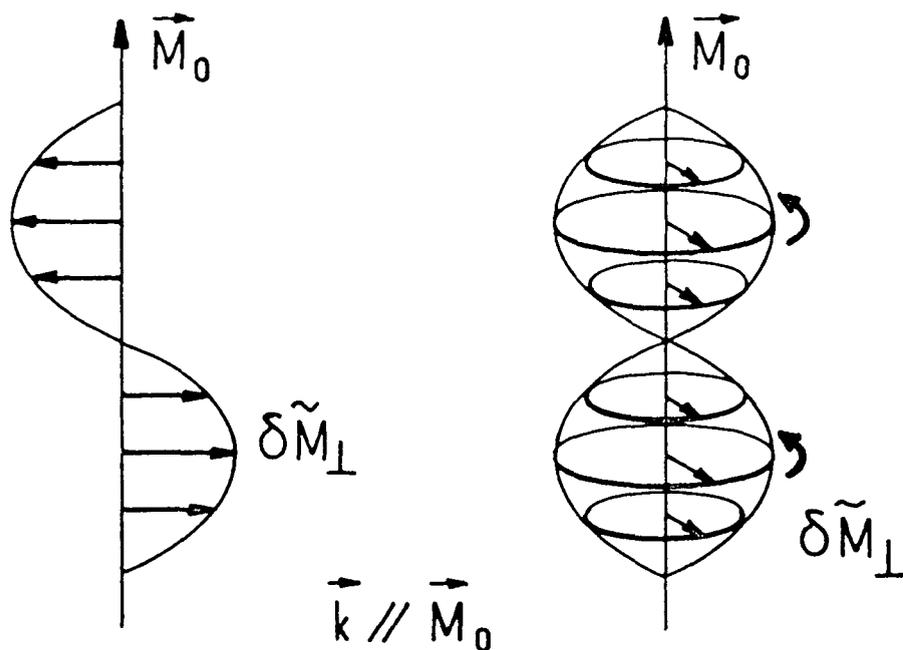
avec les définitions suivantes :

$$\hat{\tau}_{nl}(M_0) = \tau_{nl} (1 + \mu^2 M_0^2) \quad (28-a)$$

$$\delta\hat{\omega}_{nl}(M_0) = \frac{\epsilon\mu M_0}{\hat{\tau}_{nl}(M_0)} = \frac{\epsilon\mu M_0}{\tau_{nl} (1 + \mu^2 M_0^2)} \quad (28-b)$$

La signification physique de l'équation (27-b) est claire : les inhomogénéités transversales du champ magnétique associées au mode φ_{nlm} font tourner légèrement l'orientation initialement parallèle à Oz et engendrent donc des composantes transversales de l'orientation, inhomogènes elles aussi. En l'absence d'effets d'indiscernabilité, les courants d'aimantation provoqués par la diffusion des atomes tendent à "brouiller" ces gradients d'aimantation, ce qui provoque un amortissement des inhomogénéités d'aimantation transversale, en un temps caractéristique τ_{nl} propre au mode de diffusion excité, cet amortissement s'accompagnant par ailleurs de la précession usuelle autour de \vec{B}_0 .

Lorsque les effets d'indiscernabilité entrent en jeu, la réponse des courants d'aimantation transversale aux gradients d'aimantation est affaiblie par la précession qu'ils subissent autour du champ fictif $\propto \epsilon\mu\vec{M}_0$, associé au mécanisme de rotation des spins identiques. Ceci provoque un allongement du temps d'amortissement de l'inhomogénéité d'aimantation transversale qui devient $\hat{\tau}_{nl}(M_0) = \tau_{nl} (1 + \mu^2 M_0^2)$ au lieu de τ_{nl} . C'est le phénomène de blocage de la diffusion transversale dont les conséquences sur les taux de relaxation de l'orientation apparaîtront plus bas. La précession des courants d'aimantation ramène aussi un déplacement de fréquence $\delta\hat{\omega}_{nl}(M_0)$ par rapport à la fréquence de précession libre des composantes transversales de l'aimantation. Ces processus sont le résultat d'une modification des modes d'évolution de l'aimantation transversale, schématisée sur la figure 20 (pour un mode propre en $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ de vecteur d'onde \vec{k} parallèle ou perpendiculaire à \vec{M}_0). Cette figure montre que ces modes acquièrent sous l'effet de la rotation des spins



PARTICULES DISCERNABLES

PARTICULES INDISCERNABLES
(ONDES DE SPIN)

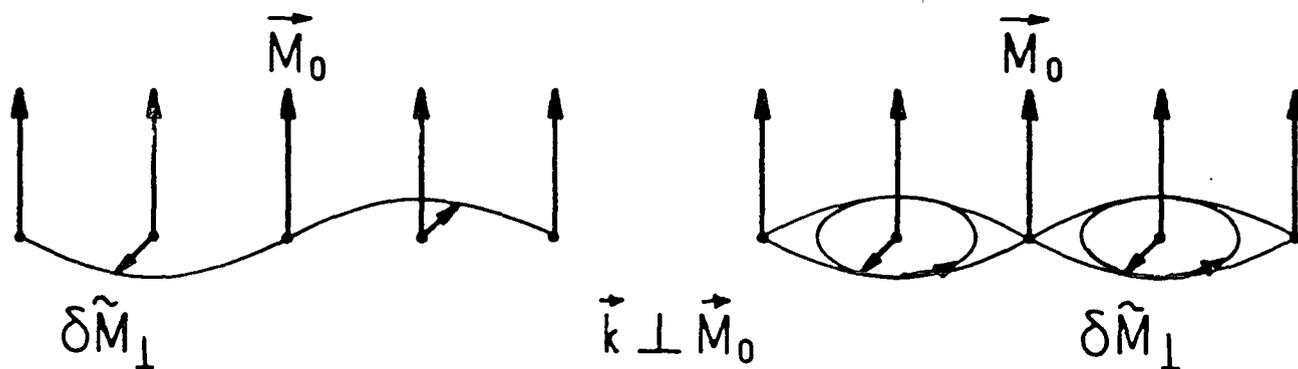
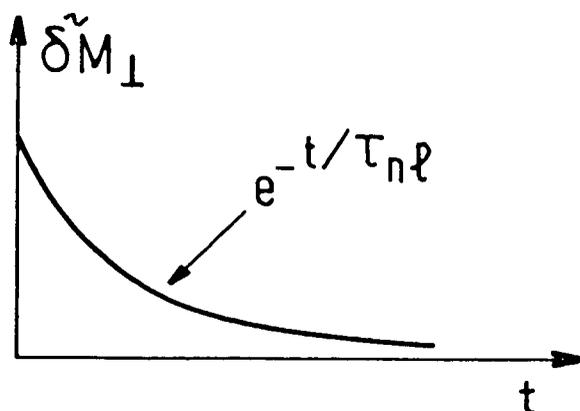
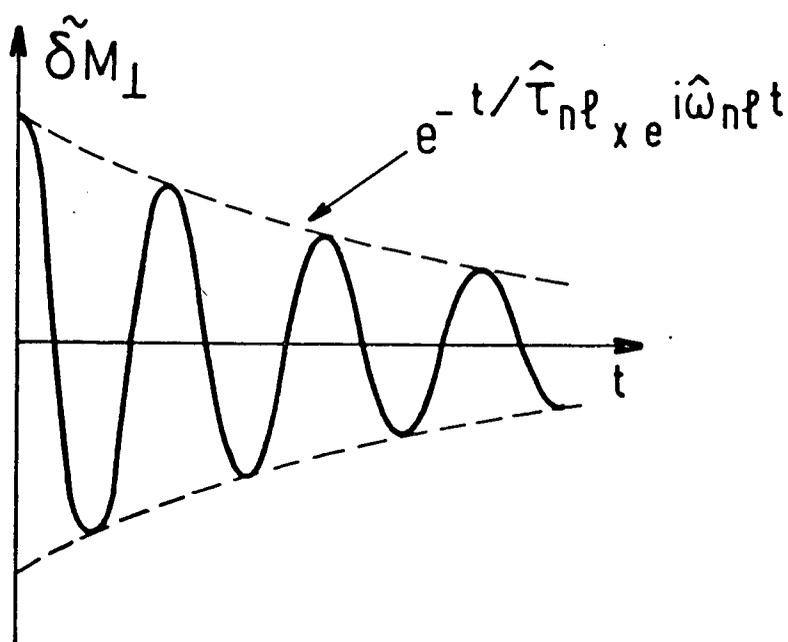


Figure 20 : Effets du mécanisme de "rotation des spins identiques" sur les modes propres de l'aimantation transversale $\delta\tilde{M}_\perp$ (dans le référentiel tournant) associés à un vecteur d'onde \vec{k} parallèle ou perpendiculaire à l'aimantation moyenne longitudinale \vec{M}_0 : apparition d'ondes de spin.

DIFFUSION DE SPIN "CLASSIQUE"



DIFFUSION DE SPIN DANS ${}^3\text{He} \uparrow$



$$\begin{cases} \hat{\tau}_{nl}(M_0) = \tau_{nl} (1 + \mu^2 M_0^2) \\ \delta \hat{\omega}_{nl}(M_0) = \frac{\epsilon \mu M_0}{\hat{\tau}_{nl}(M_0)} \end{cases}$$

Figure 21 : Modifications apportées par les effets d'indiscernabilité des atomes de ${}^3\text{He} \uparrow$ à l'évolution temporelle (dans le référentiel tournant) de $\delta \tilde{M}_\perp$. pour un mode de diffusion particulier.

identiques un caractère oscillant (d'où la dénomination d'onde de spins). La figure 21 rappelle comment est affectée l'évolution temporelle d'une inhomogénéité transversale d'aimantation (pour un mode de diffusion donné).

La solution stationnaire de (27-b) qui nous intéresse pour l'évolution de \mathcal{M}_z s'écrit :

$$X_{n\ell m}^+ = -i\beta_{n\ell m}^+ M_0 \frac{\hat{\tau}_{n\ell}(M_0)}{1 - i(\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{n\ell}(M_0)) \hat{\tau}_{n\ell}(M_0)} \quad (29)$$

On peut remarquer sur cette formule que lorsque $\epsilon\mu M_0$ devient infini (ce qui peut se produire à la limite des très basses températures), les courants d'aimantation précèdent si vite autour de $\epsilon\mu\vec{M}_0$ qu'ils se moyennent à zéro avant d'agir sur les inhomogénéités de l'orientation transversale. Il en résulte alors que l'aimantation s'équilibre simplement autour du champ local $B(r)$ de sorte que :

$$X_{n\ell m}^+ = M_0 \left(\frac{+}{n\ell m} / \omega_0 \right). \quad (*52)$$

Il ne nous reste qu'à reporter (29) dans (24-b) pour obtenir le résultat que nous cherchions :

$$\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = -\frac{1}{2} \mathcal{M}_z \sum_{n\ell m} |\beta_{n\ell m}^+|^2 \left\{ \frac{\hat{\tau}_{n\ell}}{1 - i(\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{n\ell})\tau_{n\ell}} + c.c. \right\}$$

(30-a)

ce qui montre que le taux de relaxation longitudinale $1/T_1$ est donné par :

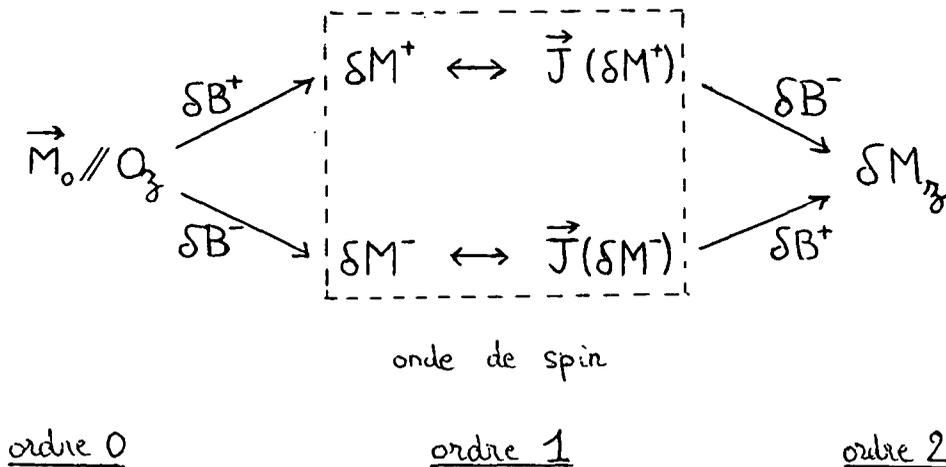
 (*52) Le calcul de la relaxation sort alors du cadre que nous nous sommes fixés ici. Il faut effectuer une démarche différente et utiliser un référentiel local parallèle au champ magnétique local.

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^+|^2 \frac{\hat{\tau}_{nl}(M_0)}{1 + [\omega_0 + \delta\omega_{nl}(M_0)]^2 \hat{\tau}_{nl}^2(M_0)}$$

(30-b)

II.1.2. Discussion physique

i) Dans la formule (30-b), les inhomogénéités du champ magnétique apparaissent au deuxième ordre sur la probabilité de relaxation, comme nous l'avons annoncé plus haut. Cela correspond au schéma de perturbation suivant, trame sous-jacente des calculs que nous venons de présenter.



On peut d'ailleurs vérifier, grâce à la formule (29), que notre calcul perturbatif au 2ème ordre est justifié : cette formule montre, en effet, que l'aimantation transversale δM_x reste faible devant l'aimantation longitudinale M_0 , compte tenu de la condition (20-a) (dans laquelle il faudrait en toute rigueur remplacer τ_{nl} par $\hat{\tau}_{nl}$, si μM_0 est grand). Cette condition signifie que le processus de diffusion est suffisamment rapide (temps τ_{nl} courts) pour empêcher les inhomogénéités magnétiques de créer un fort gradient d'aimantation dans le gaz. En d'autres termes, les corrélations entre la position des atomes et leur aimantation restent faibles. Ceci permet de comprendre physiquement que cette condition de "diffusion hydrodynamique rapide" soit, dans notre point de vue, l'équivalent de la condition de "rétrécissement par le mouvement", dans le

vue, l'équivalent de la condition de "rétrécissement par le mouvement" dans le point de vue où l'on suit le mouvement d'un atome supposé discernable (cf. Introduction). L'équation (24-b) montre, cependant, que c'est dans la mesure où les variations spatiales de $\vec{\delta M}(\vec{r})$ et de $\vec{\delta B}(\vec{r})$ sont corrélées, même faiblement, que \mathcal{M}_z évolue. De même, dans la théorie de la relaxation en régime de "rétrécissement par le mouvement", c'est parce que les éléments non diagonaux de la matrice densité ont des variations partiellement corrélées avec la perturbation magnétique aléatoire, que cette dernière produit une relaxation longitudinale : mais il s'agit, dans ce point de vue, de corrélations temporelles et non spatiales.

ii) On remarque immédiatement sur la formule (30-b) que les effets d'indiscernabilité rendent la relaxation de l'orientation longitudinale non exponentielle : ce phénomène est provoqué par l'apparition d'ondes de spin dans ^3HeI dont l'évolution est caractérisée par un amortissement et une fréquence de précession dépendant de la valeur de M_0 à un instant donné puisque $\hat{\tau}_{n\ell}(M_0)$ et $\hat{\omega}_{n\ell}(M_0)$ dépendent de M_0 .

iii) La formule (30-b) montre aussi que l'indiscernabilité des atomes de ^3HeI exerce un effet notable sur T_1 lorsque $|\mu M_0|$ n'est pas négligeable devant 1. Les variations de $1/T_1$ en fonction de ω_0 sont représentées sur la figure 22 pour $\epsilon\mu M_0 = 0,5$ et $\epsilon\mu M_0 = 0$, dans un cas simple où n'intervient qu'un seul mode de diffusion caractérisé par un temps de diffusion τ_D (*53). Ces variations suivent dans les deux cas une fonction de Lorentz en forme d'absorption.

Pour $\epsilon\mu M_0 = 0$, c'est-à-dire en l'absence d'effets d'indiscernabilité, notre théorie redonne les résultats des théories classiques déjà citées ([26] par exemple) et $1/T_1$ en fonction de ω_0 est une lorentzienne centrée à l'origine, de demi-largeur à mi-hauteur τ_D^{-1} .

(*53) C'est d'ailleurs souvent ce qui se produit en pratique où la relaxation est facilement dominée par les modes $n = \ell = 1$, $m = \pm 1, 0$, qui correspondent à des inhomogénéités variant linéairement en fonction de la distance au centre de la cellule. Pour ces modes, on a : $\tau_D = 0,231 R^2/D_0$ pour une cellule sphérique de rayon R [26].

Lorsque les effets d'indiscernabilité se manifestent, la figure 22 met en évidence le déplacement de la résonance qui vaut $\delta\hat{\omega}_D = 0,4 \tau_D^{-1}$ pour $\epsilon\mu M_0 = 0,5$. Le blocage de la diffusion transversale est de plus responsable de la diminution de largeur de la lorentzienne. Cette largeur est, en effet, dans ce cas particulier, égale à deux fois $1/\hat{\tau}_D = 1/(1,25 \tau_D) < 1/\tau_D$ au lieu de deux fois $1/\tau_D$ dans le cas classique. C'est aussi ce processus de blocage de la diffusion transversale qui est responsable de l'augmentation de la probabilité de relaxation à résonance ($\omega_0 = \delta\hat{\omega}_D$), en rendant moins efficace la réaction des courants d'aimantation à l'effet des inhomogénéités du champ magnétique.

Enfin, on peut noter aussi sur la figure 22 (ou la formule (30-b)) que les effets d'indiscernabilité ne modifient pas la probabilité de relaxation en champ nul où $\omega_0 = 0$. Dans ce cas, les deux chemins de couplage schématisés plus haut, $M_0 \rightarrow \delta M_+ \rightarrow \delta M_z$ et $M_0 \rightarrow \delta M_- \rightarrow \delta M_z$, produisent des déphasages dus au champ fictif $\epsilon\mu M_0$ de signes opposés entre δM_+ et δB_+ , d'une part, et δM_- et δB_- , d'autre part, de sorte que les effets d'indiscernabilité disparaissent sur δM_z et donc sur $1/T_1$. Un champ magnétique non nul est par contre capable de lever cette dégénérescence, ce qui explique d'ailleurs l'asymétrie de la courbe de $1/T_1$ en fonction de ω_0 ou, en d'autres termes, la dépendance de $1/T_1$ vis-à-vis du sens de \vec{B}_0 par rapport à \vec{M}_0 .

iv) Dans une expérience réelle, les situations où $\epsilon\mu M_0 > 1$ peuvent s'avérer difficiles à réaliser. Il est donc intéressant de calculer la correction à $1/T_1$, au premier ordre en $\epsilon\mu M_0$. Un calcul simple montre que cette correction vaut, en valeur relative :

$$\frac{\Delta T_1}{T_1} = \epsilon\mu M_0 \cdot \frac{2\omega_0 \tau_D}{1 + \omega_0^2 \tau_D^2} + O(\mu^2 M^2)$$

Elle est donc maximale et vaut $\epsilon\mu M_0$ lorsque $\omega_0 \tau_D = 1$, ce qui montre l'existence d'effets linéaires par rapport à M_0 avec un coefficient qui peut être de l'ordre de 1. Rappelons que, en revanche, les effets d'indiscernabilité ne se manifestent qu'au second ordre en M_0 sur la viscosité et la conduction de la chaleur du gaz [44]. Des mesures de la relaxation produite par un gradient de champ magnétique peuvent donc permettre plus facilement la mise en évidence des effets macroscopiques de la polarisation nucléaire.

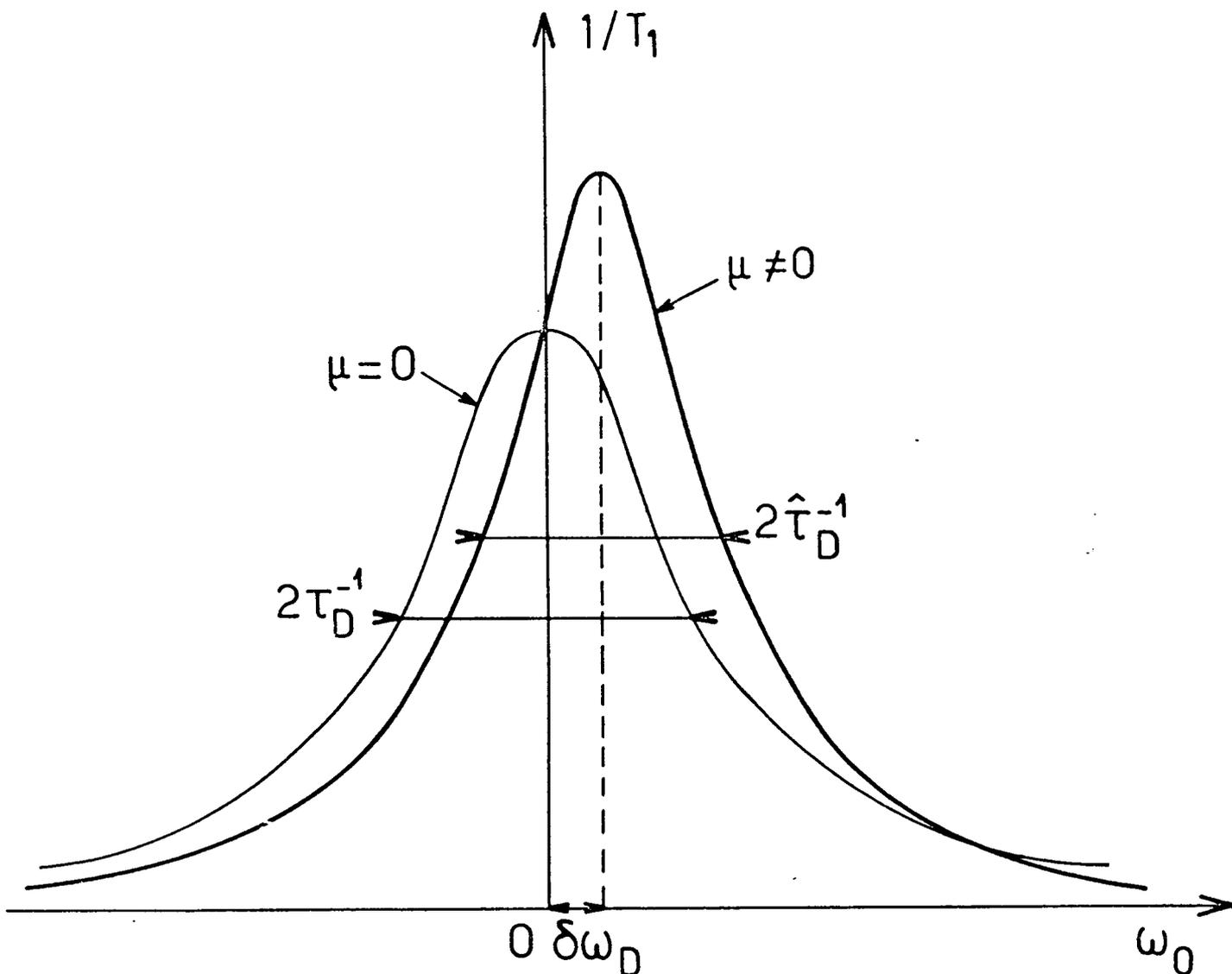


Figure 22 : Comparaison des variations, en fonction de ω_0 , de $1/T_1$, suivant que les effets d'indiscernabilité sont notables ($\epsilon\mu M_0 = 0.5$ pour la courbe en traits gras) ou absents ($\mu = 0$ pour la courbe en traits fins). Pour simplifier, on a représenté la contribution d'un seul mode de diffusion, de temps caractéristiques τ_D (pour $\mu = 0$).

Remarque

Il est parfois commode, pour diverses raisons pratiques, d'effectuer des expériences en champ B_0 pas trop faible, dans une situation où $\omega_0 \tau_D$ est grand devant 1, ce qui réduit les effets du 1er ordre en M_0 . On peut tourner cette difficulté en utilisant, comme dans la référence [26], un champ de radiofréquence inhomogène de fréquence $\omega/2\pi$. Il faut alors dans (30-b) remplacer ω_0 par $\omega_0 - \omega$. Si le champ de radiofréquence est presque résonnant, c'est-à-dire si $|\omega_0 - \omega| \tau_D < 1$, on retrouve alors une situation favorable pour observer des effets du 1er ordre en M_0 sur $1/T_1$.

II.2. Relaxation en présence d'orientation transversale

Nous généralisons ici les calculs précédents au cas où l'orientation initiale \vec{M}_0 possède une direction quelconque par rapport à \vec{B}_0 .

A l'ordre 0 en δB , on a maintenant :

$$\vec{\mathcal{M}}(t) = \vec{M}_0(t) = \mathcal{R}(t) \vec{M}_0(0),$$

où $\mathcal{R}(t)$ est la rotation d'angle $\omega_0 t$ autour de l'axe Oz qui porte \vec{B}_0 .

Comme au paragraphe II.1. nous posons :

$$\vec{M}(\vec{r}, t) = \vec{M}_0(t) + \delta \vec{M}(\vec{r}, t).$$

L'évolution de l'orientation moyenne $\vec{\mathcal{M}}(t)$ est alors calculée au second ordre grâce à l'équation (24-a) pour $\mathcal{M}_z(t)$ et à une équation analogue pour $\mathcal{M}_+(t)$ obtenue en intégrant (17-a) qui est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{M}_+ &= \\ &= i\omega_0 \mathcal{M}_+(t) - \frac{i\gamma}{V} \int_V d^3r \delta B_z(\vec{r}) \delta \mathcal{M}_+(\vec{r}) + \frac{i\gamma}{V} \int_V d^3r \delta B_+(\vec{r}) \delta \mathcal{M}_z(\vec{r}) \\ \text{ou : } \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{M}_+(t) &= i\omega_0 \mathcal{M}_+(t) + i \sum'_{n\ell m} \left[\beta_{n\ell m}^z X_{n\ell m}^+ - \beta_{n\ell m}^+ X_{n\ell m}^z \right] \end{aligned} \quad (31)$$

en utilisant les développements sur les modes de diffusion donnés en (19) et (22-a).

II.2.1. Calcul de l'évolution de $\vec{\mathcal{M}}(t)$

Il nous faut évaluer au 1er ordre en $\vec{\delta B}$ les corrections $\vec{\delta M}$ à l'orientation moyenne \vec{M}_0 , à partir du système d'équations couplées entre $\vec{\delta M}$ et les courants associés.

Les équations d'évolution de $\vec{\delta M}$ au 1er ordre en $\vec{\delta B}$ s'écrivent à partir de (17-a) (*54) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{\delta M}(\vec{r}, t) = -\gamma \vec{\delta B}(\vec{r}) \times \vec{M}_0(t) - \gamma \vec{B}_0 \times \vec{\delta M}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M}) \quad (32)$$

On obtient à partir de (17-c) la valeur stationnaire de $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M})$ à l'ordre le plus bas en δM sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M}) + \epsilon \mu \vec{M}_0 \times \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M}) = -D_0 \Delta \vec{M} \quad (33)$$

Après développement sur les modes de diffusion, les équations (32) et (33) se transforment en :

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \vec{x}_{nlm}(t) = \vec{\beta}_{nlm} \times \vec{M}_0(t) + \vec{\omega}_0 \times \vec{x}_{nlm}(t) - \vec{j}_{nlm}(t) \right] \quad (34-a)$$

$$\left[\vec{j}_{nlm}(t) + \epsilon \mu \vec{M}_0(t) \times \vec{j}_{nlm}(t) = \frac{\vec{x}_{nlm}(t)}{\tau_{nl}} \right] \quad (34-b)$$

(*54) Nous notons ici $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M})$ un vecteur de composantes $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_x)$; $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_y)$, $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_z)$.

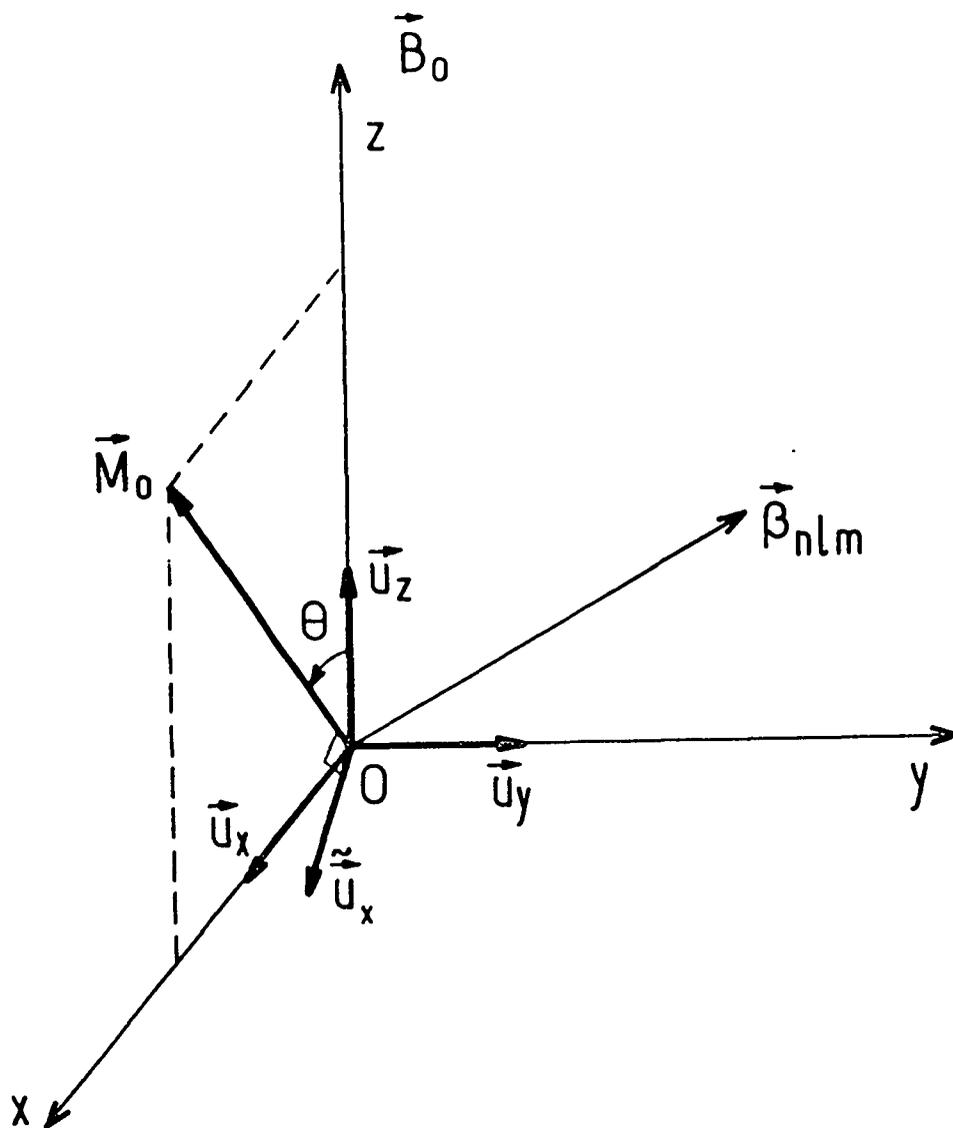


Figure 23 : Disposition relative (à $t = 0$) des vecteurs intervenant dans le calcul. L'angle θ est celui de \vec{M}_0 avec la partie homogène \vec{B}_0 du champ magnétique.

Il est commode de passer dans le référentiel tournant autour de Oz dont l'axe \vec{u}_z est parallèle à $\vec{M}_0(t)$. Les vecteurs unitaires de ce référentiel sont représentés sur la figure 23. Ils ont pour définition :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{u}_z = \cos \theta \vec{u}_z + \sin \theta \cos \omega_0 t \vec{u}_x + \sin \theta \sin \omega_0 t \vec{u}_y \\ \vec{u}_x = -\sin \theta \vec{u}_z + \cos \theta \cos \omega_0 t \vec{u}_x + \cos \theta \sin \omega_0 t \vec{u}_y \\ \vec{u}_y = -\sin \omega_0 t \vec{u}_x + \cos \omega_0 t \vec{u}_y \end{array} \right. \quad (35)$$

Dans ce référentiel, les équations d'évolution (34-a) et (34-b) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^z = -j_{nlm}^z \\ \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^x = + \beta_{nlm}^y M_0 - j_{nlm}^x \\ \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^y = - \beta_{nlm}^x M_0 - j_{nlm}^y \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} j_{nlm}^z = \frac{\tilde{X}_{nlm}^z}{\tau_{nl}} \\ j_{nlm}^x - \epsilon \mu M_0 j_{nlm}^y = \frac{\tilde{X}_{nlm}^x}{\tau_{nl}} \\ j_{nlm}^y + \epsilon \mu M_0 j_{nlm}^x = \frac{\tilde{X}_{nlm}^y}{\tau_{nl}} \end{array} \right.$$

Ces équations montrent bien que sur l'axe parallèle à \vec{M}_0 , les effets d'indiscernabilité disparaissent : les gradients d'aimantation s'amortissent simplement en un temps τ_{nl} . En régime stationnaire, on a donc :

$$\tilde{X}_{nlm}^z = 0.$$

Pour résoudre les équations restantes, on pose :

$$\begin{aligned}\tilde{X}_{nlm}^{\pm} &= \tilde{X}_{nlm}^x \pm i \tilde{X}_{nlm}^y, & \tilde{j}_{nlm}^{\pm} &= \tilde{j}_{nlm}^x \pm i \tilde{j}_{nlm}^y \\ \tilde{\beta}_{nlm}^{\pm} &= \tilde{\beta}_{nlm}^x \pm i \tilde{\beta}_{nlm}^y\end{aligned}$$

qui sont donc liés par les équations :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^{\pm} &= \mp i \tilde{\beta}_{nlm}^{\pm} M_0 - \tilde{j}_{nlm}^{\pm} \\ \tilde{j}_{nlm}^{\pm} (1 \pm i \epsilon \mu M_0) &= \frac{\tilde{X}_{nlm}^{\pm}}{\tau_{nl}} \end{aligned} \right.$$

qui se réduisent à :

$$\frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^{\pm} = \mp i \tilde{\beta}_{nlm}^{\pm} M_0 - \frac{\tilde{X}_{nlm}^{\pm}}{\tau_{nl} (1 \pm i \epsilon \mu M_0)} \quad (36)$$

Le passage dans le référentiel tournant a pour résultat que les composantes des inhomogénéités du champ, statiques dans le référentiel fixe, dépendent du temps dans le nouveau référentiel. Pour résoudre (36), nous avons donc besoin de l'expression de $\tilde{\beta}_{nlm}^{\pm}(t)$ en fonction des coefficients indépendants du temps, $\beta_{nlm}^{z,\pm}$, que l'on obtient après inversion de (35) :

$$\tilde{\beta}_{nlm}^{\pm} = -\sin \theta \beta_{nlm}^z + \frac{(\cos \theta + 1)}{2} e^{-i\omega_0 t} \beta_{nlm}^+ + \frac{(\cos \theta - 1)}{2} e^{i\omega_0 t} \beta_{nlm}^- \quad (37)$$

La solution de (36) s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
\tilde{X}_{nlm}^+ &= \pm i \beta_{nlm}^z M_0 \sin \theta (1 + i \epsilon \mu M_0) \tau_{nl} \\
&+ \frac{i M_0 \hat{\tau}_{nl}}{1 \mp i (\omega_0 + \delta \hat{\omega}_{nl}) \hat{\tau}_{nl}} \frac{(\cos \theta + 1)}{2} \beta_{nlm}^{\pm} e^{\mp i \omega_0 t} \\
&+ \frac{i M_0 \hat{\tau}_{nl}}{1 \pm i (\omega_0 - \delta \hat{\omega}_{nl}) \hat{\tau}_{nl}} \frac{(\cos \theta - 1)}{2} \beta_{nlm}^{\mp} e^{\pm i \omega_0 t}
\end{aligned} \tag{38}$$

En utilisant (35) et le fait que $\tilde{X}_{nlm}^z = 0$, on obtient les composantes des inhomogénéités de l'orientation dans le référentiel fixe :

$$\left\{ \begin{aligned}
X_{nlm}^z &= -\sin \theta \left[\frac{\tilde{X}_{nlm}^+ + \text{c.c.}}{2} \right] \\
X_{nlm}^+ &= \frac{(\cos \theta + 1)}{2} \tilde{X}_{nlm}^+ e^{i \omega_0 t} + \frac{(\cos \theta - 1)}{2} \tilde{X}_{nlm}^- e^{i \omega_0 t}
\end{aligned} \right. \tag{39}$$

Il ne reste qu'à injecter les équations (39) dans (24-b) et (31) pour obtenir l'évolution de \mathcal{M}_z et \mathcal{M}_+ . En négligeant les termes non séculaires, on trouve ainsi (*55) :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z &= \\
&= -M_0 \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^+|^2 \left\{ \left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right]^2 \frac{\hat{\tau}_{nl}}{1 + [\omega_0 + \delta \hat{\omega}_{nl}]^2 \hat{\tau}_{nl}^2} - \right. \\
&\quad \left. - \left[\frac{1 - \cos \theta}{2} \right]^2 \frac{\hat{\tau}_{nl}}{1 + (\omega_0 - \delta \hat{\omega}_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2} \right\}
\end{aligned} \tag{40}$$

(*55) Les termes séculaires sont pour \mathcal{M}_z les termes constants de X_{nlm}^{\pm} et pour \mathcal{M}_+ les termes oscillants en $e^{+i \omega_0 t}$ de X_{nlm}^z et X_{nlm}^+ .

Pour l'évolution de \mathcal{M}_+ , un calcul semblable où l'on ne retient que les termes séculaires donne :

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{d}{dt} - i\omega_0 \right] \mathcal{M}_+ \\
 &= - \sum'_{nlm} \left\{ |\beta_{nlm}^z|^2 \sin^2 \theta \tau_{nl} M_0 e^{i\omega_0 t} [1 + i\epsilon\mu M_0 \cos \theta] \right. \\
 & \quad + \frac{1}{2} |\beta_{nlm}^+|^2 M_0 e^{i\omega_0 t} \sin \theta \left[\left[\frac{1 - \cos \theta}{2} \right] \frac{\hat{\tau}_{nl}}{1 + i(\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl})\hat{\tau}_{nl}} \right. \\
 & \quad \left. \left. + \left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \frac{\hat{\tau}_{nl}}{1 + i(\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl})\hat{\tau}_{nl}} \right] \right\} \quad (41-a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\mathcal{M}_+(t) \sum'_{nlm} \left\{ |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} [1 + i\epsilon\mu M_0 \cos \theta] \right. \\
 & \quad + \frac{1}{2} |\beta_{nlm}^+|^2 \left[\left[\frac{1 - \cos \theta}{2} \right] \hat{\tau}_{nl} \frac{1 - i(\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl})\hat{\tau}_{nl}}{1 + (\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2} \right. \\
 & \quad \left. \left. + \left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \hat{\tau}_{nl} \frac{1 - i(\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl})\hat{\tau}_{nl}}{1 + (\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2} \right] \right\} \quad (41-b)
 \end{aligned}$$

On vérifie facilement à l'aide de ces deux formules que :

$$\frac{d}{dt} \vec{\mathcal{M}}^2 = \mathcal{M}_z \frac{d\mathcal{M}_z}{dt} + \frac{1}{2} \mathcal{M}_+ \frac{d\mathcal{M}_-}{dt} + \frac{1}{2} \mathcal{M}_- \frac{d\mathcal{M}_+}{dt}$$

est toujours négatif. Ceci n'empêche pas que, dans certaines circonstances (par exemple $\theta = \pi/2$ et $\hat{\delta}\omega_{nl}$ de même signe que ω_0), $d\mathcal{M}_z/dt$ peut être positif (au début de la relaxation).

11.2.2. Discussion physique

(i) Relaxation de l'orientation longitudinale

La formule (40) généralise (30-b) au cas où l'angle θ est quelconque. Lorsque $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, on peut remplacer dans le second membre M_0 par $\pm \mathcal{M}_z$; on trouve ainsi que :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = - \mathcal{M}_z \frac{1}{T_1(\pm)}$$

où $T_1(+)$ est donné par (30-b), $T_1(-)$ étant obtenu en changeant le signe des $\hat{\delta\omega}_{nl}$ dans le second membre de cette égalité. Un tel résultat était d'ailleurs prévisible sans calcul, soit à partir de (30-b), soit par un raisonnement général de symétrie.

Dans le cas général où θ prend des valeurs intermédiaires, on peut remplacer $M_0 \cos \theta$ par \mathcal{M}_z dans le second membre de (40) (approximation du second ordre) et il vient :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = - \mathcal{M}_z \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_1(+)} + \frac{1}{T_1(-)} \right] \quad (42)$$

$$- M_0 (1 + \cos^2 \theta) \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^+|^2 \frac{\omega_0 \hat{\delta\omega}_{nl} \hat{\tau}_{nl}^3}{\left[1 + (\omega_0 + \hat{\delta\omega}_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2 \right] \left[1 + (\omega_0 - \hat{\delta\omega}_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2 \right]}$$

Le premier terme du second membre correspond à une "relaxation moyenne", pondérée entre les deux valeurs qu'elle prend lorsque $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$. Le second terme correspond à un couplage entre \mathcal{M}_z et l'orientation transversale; il donne une évolution de \mathcal{M}_z même lorsque $\cos \theta$ (et donc \mathcal{M}_z) est nul. Le coefficient de couplage est proportionnel à $\hat{\delta\omega}_{nl}$ c'est-à-dire à $\epsilon \mu M_0$ lorsque $M_0 \ll 1$; il introduit donc un effet du premier ordre en M_0 .

Insistons sur le fait que ce couplage anisotrope, non-linéaire, est distinct des effets linéaires d'anisotropie de la relaxation décrits dans la référence [26]. Ici, nous obtenons un couplage séculaire induit par l'effet de rotation des spins identiques et ne faisant intervenir que les composantes

transverses de l'inhomogénéité statique. Par contre, dans les résultats de [26] (où l'on fait $\omega = 0$ pour que l'inhomogénéité soit également statique), les termes anisotropes sont non-séculaires et dépendent d'effets croisés entre composantes transversale et longitudinale [cf. équations (13.7) de cette référence]: ce n'est qu'en combinant inhomogénéités statique et oscillante que l'on introduit des couplages séculaires, donnant lieu à des distorsions des courbes de résonance (cf. figure 2 de [26]).

(ii) Relaxation de l'orientation transversale

D'après (41), l'effet du champ inhomogène sur \mathcal{M}_+ peut être décrit par un temps de relaxation transversale T_2 donné par :

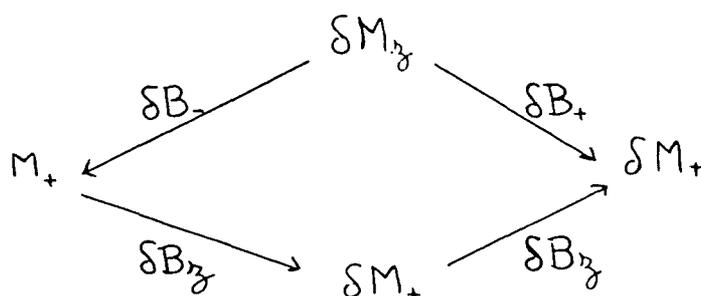
$$\frac{1}{T_2} = \left\{ \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} + \left[\frac{1+\cos\theta}{4} \right] \frac{1}{T_1(+)} + \left[\frac{1-\cos\theta}{4} \right] \frac{1}{T_1(-)} \right\} \quad (43-a)$$

ainsi que par un déplacement de fréquence $\Delta\omega_R$ de précession dont l'expression est :

$$\begin{aligned} \Delta\omega_R = \sum_{nlm} & \left\{ - |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} \epsilon\mu \mathcal{M}_z \right. \\ & + |\beta_{nlm}^+|^2 (\hat{\tau}_{nl})^2 \left[\left[\frac{1+\cos\theta}{4} \right] \frac{\omega_0 + \delta\hat{\omega}_{nl}}{1+(\omega_0 + \delta\hat{\omega}_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2} \right. \\ & \left. \left. + \left[\frac{1-\cos\theta}{4} \right] \frac{\omega_0 - \delta\hat{\omega}_{nl}}{1+(\omega_0 - \delta\hat{\omega}_{nl})^2 \hat{\tau}_{nl}^2} \right] \right\} \quad (43-b) \end{aligned}$$

Contrairement à l'évolution de \mathcal{M}_z , celle de \mathcal{M}_+ reste toujours nulle si \mathcal{M}_+ est nulle (toujours en négligeant les effets non-séculaires).

Le temps de relaxation transversale $1/T_2$ et le déplacement de fréquence $\Delta\omega_R$ sont tous deux la somme de deux contributions qui correspondent aux deux schémas de couplage séculaire suivants :



La première voie $M_+ \rightarrow \delta M_z \rightarrow M_+$ est analogue à l'une de celles qui produisent la relaxation longitudinale. Elle conduit donc, comme on peut le voir sur (43-a) à une contribution à $1/T_2$ voisine de $1/T_1$. Il apparaît également un déplacement de fréquence (deuxième terme du 2ème membre de (43-b)). [Celui-ci, en revanche, ne se manifeste pas sur l'évolution de ω_z parce qu'il est compensé exactement par le 2ème chemin de couplage (voir § II.1.2)]. Dans la pratique, on opère souvent dans une situation où $\omega_0 \tau_D \gg 1$ et ces contributions à $1/T_2$ et $\Delta\omega_R$ sont négligeables (*56).

La seconde possibilité de couplage ($M_+ \longrightarrow \delta M_+ \longrightarrow \delta M_+$) est la plus intéressante à exploiter expérimentalement, lorsqu'on provoque la relaxation par des inhomogénéités statiques. Sa contribution à $1/T_2$ n'est pas affectée par les effets d'indiscernabilité puisque seuls y apparaissent les temps de diffusion τ_{nl} non modifiés par le blocage de la diffusion transversale. Les effets d'indiscernabilité se portent entièrement sur un déplacement de fréquence proportionnel à \mathcal{M}_z (1er terme du second membre de (43-b)). Si on néglige la contribution des inhomogénéités transversales, on a :

$$\frac{1}{T_2} = \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} \quad \Delta\omega_R = \sum_{nlm} |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} \epsilon \mu \mathcal{M}_z$$

c'est-à-dire :

$$\Delta\omega_R = - \frac{\epsilon \mu \mathcal{M}_z}{T_2}$$

(*56) Elles deviennent dominantes, au contraire, si on utilise des inhomogénéités de radiofréquence résonnantes.

Cette dernière expression montre bien que ce déplacement de fréquence ne peut être observé expérimentalement que si $|\mu \mathcal{M}_z|$ n'est pas trop petit devant 1. Il disparaît, en particulier, si l'aimantation est purement transversale auquel cas $\mathcal{M}_z = 0$. On peut souligner aussi que ce déplacement de fréquence de précession change de signe si \mathcal{M}_z change de sens par rapport à \vec{B}_0 (ce qui se produit, par exemple, si on bascule l'aimantation de 180° par une impulsion de radiofréquence bien ajustée). C'est une signature de l'effet de rotation des spins identiques qui peut être utile d'un point de vue expérimental.

CHAPITRE III

RELAXATION EN CHAMP MAGNETIQUE ELEVE

Les calculs du chapitre précédent sont fondés sur une approximation que nous allons maintenant lever. Cette approximation consistait à négliger l'action du champ magnétique sur les courants d'aimantation ou, de façon équivalente, à considérer que le temps de réponse de ces courants à un terme d'excitation était infiniment court. Or ce temps de réponse n'est autre que le temps intercollision τ_{ic} et il n'est pas difficile d'atteindre expérimentalement un régime où $\omega_0 \tau_{ic} \approx 1$, ce qui invalide l'approximation effectuée au chapitre II.

Nous verrons que la prise en compte du temps de réponse fini des courants d'aimantation n'apporte rien de nouveau en ce qui concerne les effets d'indiscernabilité des atomes du gaz. Les effets intéressants sont déjà apparus dans le cadre de l'approximation utilisée au chapitre II.

Par contre, les calculs que nous allons exposer plus bas présentent l'intérêt de concilier deux types de théories "classiques", toutes fondées sur un point de vue où on suit un atome du gaz dans son mouvement aléatoire dans le gaz; dans le 1er type de modèle [3] [25] [50], le temps de corrélation pris en compte est le temps intercollision τ_{ic} et les parois du récipient sont négligées. Ce modèle a permis d'interpréter avec succès des expériences de relaxation pour en tirer des sections efficaces de collision He-He. En revanche, dans les références [26] [53], le mouvement des atomes est étudié dans le cadre de l'équation de diffusion, ce qui revient à prendre la limite $\tau_{ic} \rightarrow 0$ du raisonnement précédent. Mais, cette fois, l'existence des parois du récipient est explicitement prise en compte. On aboutit alors à une théorie où les temps de corrélation qui interviennent sont les temps $\tau_{n\ell}$ associés aux différents modes de diffusion. Comme les précédentes, ces théories ont fait l'objet de vérifications expérimentales détaillées.

Ces deux types de théorie ayant des domaines de validité différents ($\omega_0 \tau_D \gg 1$ pour les premières, $\omega_0 \tau_{ic} \ll 1$ pour les secondes) ne conduisaient pas aux mêmes prédictions concernant les variations du temps de relaxation soit en fonction de la densité du gaz, soit en fonction de ω_0 , ne s'accordant ni à la limite $\omega_0 \rightarrow \infty$, ni à la limite $\omega_0 \rightarrow 0$.

Les calculs que nous allons présenter maintenant montrent clairement comment raccorder ces deux types de théories.

Les équations de départ que nous utiliserons ici sont les équations (17-a) et (17-b). (au lieu de (17-a) et (17-c)), que nous rappelons ici:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} M_i(\vec{r}) = -\gamma [\vec{B}(\vec{r}) \times \vec{M}(\vec{r})]_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i) \\ \frac{\partial}{\partial t} J_k(\vec{M}) = -\gamma \vec{B}(\vec{r}) \times J_k(\vec{M}) - \\ \quad - \frac{1}{\tau_{ic}} J_k(\vec{M}) - \frac{\epsilon\mu}{\tau_{ic}} \vec{M}(\vec{r}) \times J_k(\vec{M}) - \frac{D_o}{\tau_{ic}} \frac{\partial}{\partial x_k} \vec{M}(\vec{r}) \end{array} \right.$$

III. 1. Etude de la relaxation de l'aimantation totale

Comme au chapitre précédent, nous nous restreindrons à des situations où l'inhomogénéité magnétique est suffisamment faible pour que l'aimantation reste presque uniforme dans le gaz (conditions (20)) de sorte qu'on peut se contenter d'un calcul à l'ordre le plus bas en δB .

A l'ordre 0 en δB , l'aimantation \vec{M} est uniforme et vaut \vec{M}_0 , vecteur qui précesse autour de \vec{B}_0 parallèle à Oz. Les courants $\vec{J}(M_i)$ sont alors nuls en régime permanent.

A l'ordre 1 en δB , \vec{M} n'est plus uniforme et peut être calculée à partir de (17-a) où intervient la divergence des courants $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i)$. A cet ordre, on peut obtenir à partir de (17-b) l'équation d'évolution de $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i)$ en remplaçant $\vec{M}(\vec{r}, t)$ par $\vec{M}_0(t)$ et $\vec{B}(\vec{r})$ par \vec{B}_0 . Il vient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M})] = \left[\vec{\omega}_0 - \frac{\epsilon\mu\vec{M}_0}{\tau_{ic}} \right] [\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M})] - \frac{1}{\tau_{ic}} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{M}) - \frac{D_o}{\tau_{ic}} \Delta \vec{M}$$

(44)

En utilisant les développements (19) et (22) sur les modes de diffusion, on a donc les équations couplées suivantes entre les inhomogénéités d'aimantation $\vec{X}_{n\ell m}(t)$ et les divergences des courants d'aimantation $\vec{j}_{n\ell m}(t)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \vec{X}_{nlm}(t) = \vec{\beta}_{nlm} \times \vec{M}_0(t) + \vec{\omega}_0 \times \vec{X}_{nlm} - \vec{j}_{nlm} \\ \tau_{ic} \frac{d}{dt} \vec{j}_{nlm}(t) = \frac{\vec{X}_{nlm}(t)}{\tau_{nl}} - \vec{j}_{nlm}(t) + \left[\vec{\omega}_0 \tau_{ic} - \epsilon \mu \vec{M}_0(t) \right] \times \vec{j}_{nlm}(t) \end{array} \right. \quad (45)$$

Nous suivrons maintenant pas à pas les calculs développés au chapitre précédent. En utilisant le même référentiel tournant d'axe \vec{u}_z parallèle à \vec{M}_0 , on obtient à partir de (45) le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^z = -\tilde{j}_{nlm}^z \\ \frac{d}{dt} \tilde{X}_{nlm}^{\pm} = \mp i \tilde{\beta}_{nlm}^{\pm}(t) M_0 - \tilde{j}_{nlm}^{\pm} \\ \tau_{ic} \frac{d}{dt} \tilde{j}_{nlm}^z = \frac{\tilde{X}_{nlm}^z}{\tau_{nl}} - \tilde{j}_{nlm}^z \\ \tau_{ic} \frac{d}{dt} \tilde{j}_{nlm}^{\pm} = \frac{\tilde{X}_{nlm}^{\pm}}{\tau_{nl}} - \tilde{j}_{nlm}^{\pm} (1 \pm i \epsilon \mu M_0) \end{array} \right. \quad (46)$$

où $\tilde{\beta}_{nlm}^{\pm}$ est donné par (37).

En régime permanent, les projections sur l'axe \vec{u}_z parallèle à \vec{M}_0 des inhomogénéités et des courants d'aimantation sont nulles, comme plus haut. D'autre part, un calcul simple donne :

$$\begin{aligned}
\tilde{X}_{nlm}^+ &= i \sin \theta M_0 \tau_{nl} [1 + i\epsilon\mu M_0] \beta_{nlm}^z \\
&- \frac{i}{2} \left[1 + \cos \theta \right] M_0 e^{-i\omega_0 t} \beta_{nlm}^+ \frac{\hat{\tau}_{nl}^{(-)}}{1 - i \left[\omega_0 + \hat{\delta\omega}_{nl}^{(-)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(-)}} \\
&+ \frac{i}{2} \left[1 - \cos \theta \right] M_0 e^{i\omega_0 t} \beta_{nlm}^- \frac{\hat{\tau}_{nl}^{(+)}}{1 + i \left[\omega_0 - \hat{\delta\omega}_{nl}^{(+)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(+)}}
\end{aligned} \tag{47}$$

avec :

$$\hat{\tau}_{nl}^{(\pm)} = \tau_{nl} \left[1 + (\epsilon\mu M_0 \pm \omega_0 \tau_{ic})^2 \right] \tag{48-a}$$

$$\hat{\delta\omega}_{nl}^{(\pm)} = \frac{\epsilon\mu M_0 \pm \omega_0 \tau_{ic}}{\hat{\tau}_{nl}^{(\pm)}} \tag{48-b}$$

qui se réduisent à $\hat{\tau}_{nl}$ et $\hat{\delta\omega}_{nl}$ lorsque $\omega_0 \tau_{ic}$ tend vers 0.

L'apparition de cette modification de $\hat{\tau}_{nl}$ et $\hat{\delta\omega}_{nl}$ traduit l'action du champ magnétique sur les courants d'aimantation qui a un effet double (comme les effets de rotation de spins identiques) : bloquer la diffusion transversale en amortissant les courants d'aimantation et introduire un déplacement de la fréquence de résonance ω_0 . Ces effets peuvent s'ajouter ou, au contraire, se retrancher des effets de rotation de spins identiques suivant la composante du champ inhomogène à laquelle ils sont associés.

L'équation (47) remplace (38). L'évolution de \mathcal{M}_z et \mathcal{M}_+ s'obtient ensuite comme au chapitre précédent en remplaçant dans les équations (40) et (41-a) $\hat{\tau}_{nl}$ et $\hat{\delta\omega}_{nl}$ par $\hat{\tau}_{nl}^{(+)}$ et $\hat{\delta\omega}_{nl}^{(-)}$ dans les termes associés au facteur $(\omega_0 + \hat{\delta\omega}_{nl}) \hat{\tau}_{nl}$, et par $\hat{\tau}_{nl}^{(-)}$ et $\hat{\delta\omega}_{nl}^{(+)}$ dans les termes associés au facteur $(\omega_0 - \hat{\delta\omega}_{nl}) \hat{\tau}_{nl}$. De la sorte, les déplacements de fréquence en

$(\omega_0 \tau_{ic}) / \hat{\tau}_{nl}^{(\pm)}$ dus à l'action du champ magnétique sur les courants d'aimantation se retranchent toujours de ω_0 , tendant ainsi systématiquement à abaisser la fréquence de résonance, au contraire des effets d'indiscernabilité qui peuvent soit l'augmenter, soit la diminuer.

On obtient ainsi, toujours à l'ordre le plus bas en δB et en ne retenant que les termes séculaires :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{M}_z &= \\ &= -M_0 \sum_{nlm} \frac{|\beta_{nlm}^+|^2}{4} \left\{ \frac{(\cos\theta+1)^2 \hat{\tau}_{nl}^{(-)}}{1 + \left[\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl}^{(-)} \right]^2 \hat{\tau}_{nl}^{(-)2}} - \frac{(\cos\theta-1)^2 \hat{\tau}_{nl}^{(+)}}{1 + \left[\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl}^{(+)} \right]^2 \hat{\tau}_{nl}^{(+)2}} \right\} \end{aligned} \quad (49-a)$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dt} - i\omega_0 \right] \mathcal{M}_+ &= \\ &= -\mathcal{M}_+(t) \sum_{nlm} \left\{ |\beta_{nlm}^z|^2 \tau_{nl} (1 + i\epsilon\mu \mathcal{M}_z) \right. \\ &+ \frac{1}{4} |\beta_{nlm}^+|^2 \left[\frac{(1-\cos\theta) \left[1 - i \left[\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl}^{(+)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(+)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(+)}}{1 + \left[\omega_0 - \hat{\delta}\omega_{nl}^{(+)} \right]^2 \hat{\tau}_{nl}^{(+)2}} + \right. \\ &+ \left. \left. \frac{(1+\cos\theta) \left[1 - i \left[\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl}^{(-)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(-)} \right] \hat{\tau}_{nl}^{(-)}}{1 + \left[\omega_0 + \hat{\delta}\omega_{nl}^{(-)} \right]^2 \hat{\tau}_{nl}^{(-)2}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (49-b)$$

III. 2. Discussion physique

Comme nous l'avons annoncé au début de ce chapitre, les formules (49-a) et (49-b) montrent bien que l'étude de la relaxation en champ élevé ($\omega_0 \tau_{ic} > 1$) n'apporte rien de nouveau sur les effets de rotation de spins identiques par rapport à ceux que nous avons déjà discutés au chapitre précédent.

Nous allons donc discuter les résultats obtenus en remplaçant, dans $\hat{\tau}_{n\ell}^{(\pm)}$ et $\hat{\delta\omega}_{n\ell}^{(\pm)}$, $\epsilon\mu$ par 0. Pour simplifier encore, nous supposons aussi qu'un seul mode (n, ℓ) intervient et noterons τ_D le temps de diffusion correspondant et

$$|\beta^{z, \pm}|^2 = \sum_m |\beta_{n\ell m}^{z, \pm}|^2$$

les inhomogénéités quadratiques moyennes. Il vient alors :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = -M_0 \frac{|\beta^+|^2}{4} \cos \theta \frac{\tau_D [1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2]}{1 + [\omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic}]^2}$$

soit :

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = -\mathcal{M}_z |\beta^+|^2 \frac{\tau_D [1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2]}{1 + [\omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic}]^2} \quad (50-a)$$

et :

$$\left[\frac{d}{dt} - i\omega_0 \right] \mathcal{M}_+ = -\mathcal{M}_+(t) \left\{ |\beta^z|^2 \tau_D + \frac{1}{2} |\beta^+|^2 \frac{[1 - i(\omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic})] \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2)}{1 + [\omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic}]^2} \right\} \quad (50-b)$$

Comme au chapitre précédent, on voit disparaître, lorsque $\mu=0$, comme c'est le cas ici, l'anisotropie qu'introduisent les effets d'indiscernabilité, qui font, entre autres, que $d\mathcal{M}_z / dt \neq 0$ lorsque $\mathcal{M}_z = 0$.

La première remarque qui s'impose est que le terme adiabatique $1/T_2 = |\beta^z|^2 \tau_D$ n'est pas modifié lorsqu'on lève l'approximation $\omega_0 \tau_{ic} = 0$. Ceci vient

du fait que, dans le référentiel tournant, le champ magnétique homogène effectif est nul et que les inhomogénéités du champ magnétique le long de Oz (axe de rotation de ce référentiel) restent statiques.

Pour les autres termes, on voit que :

$$\frac{1}{T_1} = |\beta^+|^2 \tau_D \frac{(1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2)}{1 + [\omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic}]^2} \quad (51-a)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_1}$$

$$\Delta\omega_R = \frac{1}{2T_1} \{ \omega_0 \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) - \omega_0 \tau_{ic} \} \quad (51-b)$$

La modification de $\Delta\omega_R$ est en général négligeable car τ_{ic} / τ_D est de l'ordre de $(\ell/R)^2$ où ℓ est le libre parcours moyen des atomes dans le gaz, supposé ici petit devant la taille R du récipient. Dans ces conditions, $\Delta\omega_R$ n'est pas modifié à l'ordre le plus bas en $\omega_0 \tau_{ic}$ et n'est de toute façon notable que lorsque $\omega_0 \tau_D \approx 1$, c'est-à-dire lorsque $\omega_0 \tau_{ic} \ll 1$.

L'action du champ magnétique extérieur sur les courants d'aimantation se fait donc surtout sentir sur T_1 (et sur la contribution non-adiabatique à $T_2 = 2T_1$). Ceci n'est pas étonnant puisque la relaxation longitudinale se produit par la création, au 1er ordre, d'inhomogénéités d'aimantation transverses et, par voie de conséquence, de courants d'aimantation transversale qui subissent la précession de Larmor autour de \vec{B}_0 . Lorsque $\omega_0 \tau_{ic} > 1$, ils peuvent tourner d'un angle appréciable pendant leur temps de réponse τ_{ic} et cette rotation modifie la réponse du gaz aux inhomogénéités du champ magnétique.

Nous avons représenté sur la figure 24 en traits pleins les variations de T_1 en fonction de ω_0 lorsque $1/T_1$ est décrit par la formule (51-a) (1 seul mode de diffusion, effets d'indiscernabilité négligeables). Pour montrer l'amélioration que représente notre théorie par rapport à celles utilisées dans le passé, nous avons également tracé les prédictions de la référence [26] (— —) (où le mouvement des atomes est lissé à l'échelle de τ_{ic}) et celles des théories des références [25] et [50] (— — —).

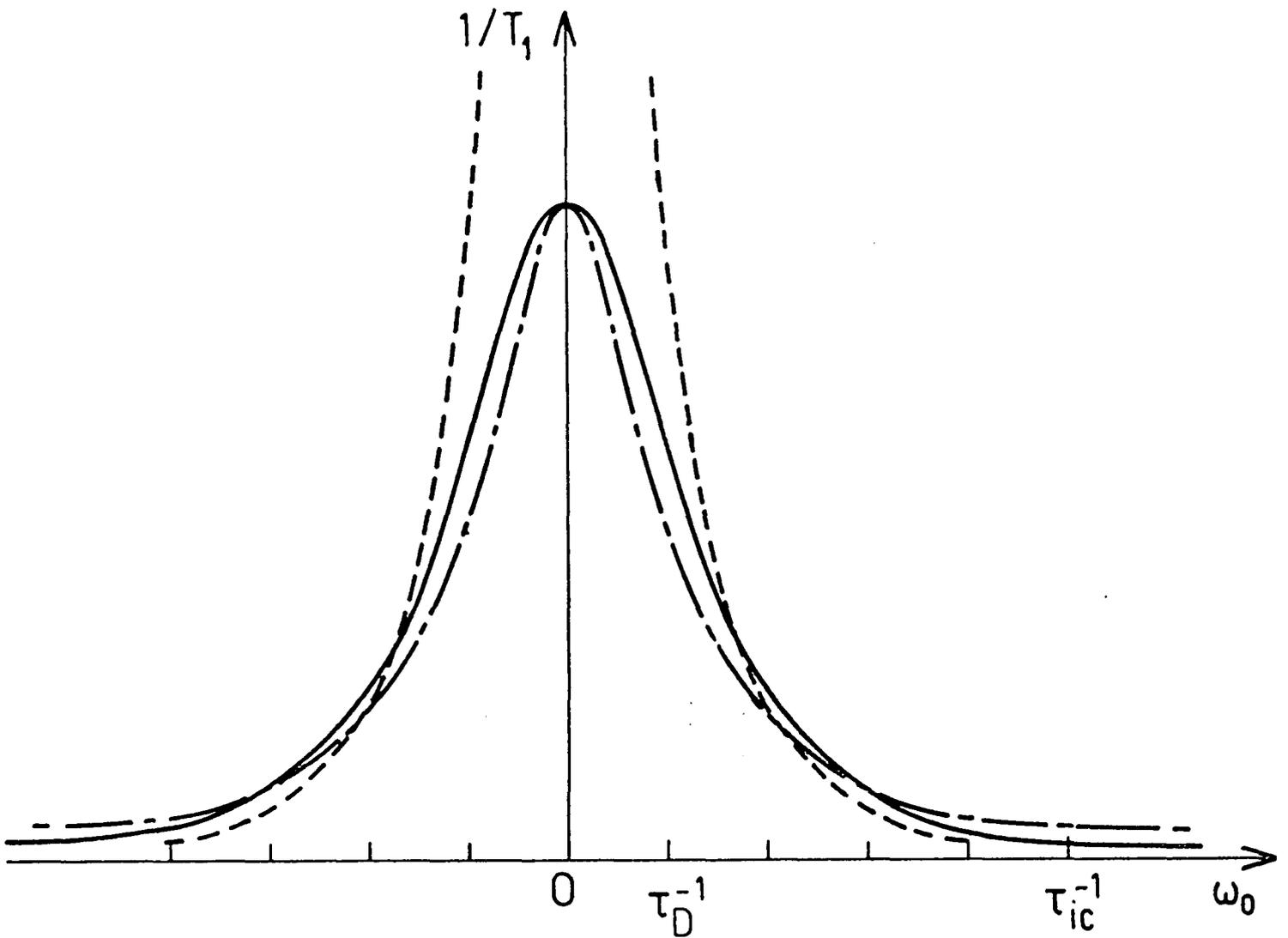


Figure 24 : Comparaison des variations de $1/T_1$ en fonction de ω_0 pour différentes théories (dans le cas où $\mu = 0$)

- notre théorie
- - · - théorie où $\tau_{ic} = 0$ (réf. [26])
- - - théorie où $\tau_D \rightarrow \infty$ (réf. [25][50])

Les écarts entre ces théories sont ici artificiellement augmentés par le fait que, sur cette figure, τ_D est seulement 5 fois plus long que τ_{ic} .

Les résultats de la référence [26] ne diffèrent des nôtres que pour $\omega_0 \tau_{ic} \gtrsim 1$. On peut comprendre que les prédictions de cette référence conduisent à une probabilité de relaxation trop forte dans cette région, dans le point de vue où on suit un atome donné. En effet, le lissage du mouvement des atomes que produit l'équation de diffusion ignore que pour des échelles de temps inférieures ou de l'ordre de τ_{ic} , le mouvement des atomes n'est pas sensible à l'effet aléatoire des collisions, ce qui entraîne, loin de la résonance $\omega_0 = 0$, une réduction de la probabilité de relaxation. Dans le point de vue hydrodynamique que nous avons adopté ici, on peut dire que le temps de réponse fini τ_{ic} des courants d'aimantation provoque un blocage de la diffusion transversale ($\hat{\tau}_D = \tau_D (1 + \omega_0^2 \tau_{ic}^2) > \tau_D$) ce qui diminue la largeur de la résonance et entraîne une réduction de $1/T_1$, en champ élevé.

On voit aussi sur la figure 24 que nos résultats concordent bien en champ élevé ($\omega_0 \tau_{ic} > 1$) avec ceux des références [25] et [50] mais que la divergence basse fréquence de ces modèles est bien évitée lorsqu'on tient compte de la présence des parois de la cellule contenant le gaz.

Remarque sur la dépendance de T_1 en champ très élevé $\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$

On peut remarquer sur la formule (51-a) que pour $\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$, T_1 devient proportionnel à ω_0^4 , alors qu'au chapitre II, on obtenait une dépendance en ω_0^2 . Or, dans ce chapitre, nous avons développé une théorie à une seule fonction vectorielle indépendante $\vec{M}(\vec{r})$. En effet, les courants $\vec{J}(M_i)$ suivaient sans aucun retard ($\tau_{ic} = 0$) les variations temporelles des gradients de $\vec{M}(\vec{r})$ (équation 17-c). En revanche, au chapitre III, il s'agit d'une théorie à 2 fonctions vectorielles indépendantes $\vec{M}(\vec{r})$ et $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(M_i)$: lorsque τ_{ic} n'est pas nul, les effets de retard qui apparaissent dans l'évolution de \vec{J} en font une fonction indépendante (quoique couplée à \vec{M}).

Cependant, aucune des théories précédentes n'est réellement exacte, puisqu'elles résultent de certaines approximations pour la résolution de l'équation de Boltzmann et, en particulier, d'un certain choix limité pour la famille des opérateurs d'essai $\delta\rho_S$, écart à la matrice densité de spin d'équilibre [44]. Il est clair qu'on pourrait élargir cette famille d'essai, ce qui ferait apparaître de nouvelles grandeurs physiques. On peut se demander si la dépendance en ω_0 de T_1 serait alors changée. En effet, puisqu'une

théorie à 1 fonction vectorielle conduit à une dépendance en champ fort de $1/T_1$ en ω_0^{-2} . faut-il attendre une décroissance encore plus rapide de la probabilité de relaxation avec une théorie plus générale ?

La réponse est non, comme le montre un calcul simple exposé dans la référence [69]. La raison physique pour laquelle la dépendance de T_1 en ω_0^4 en champ élevé est maintenue, lorsqu'on élargit la famille d'opérateurs d'essai, tient au fait suivant : les nouvelles grandeurs physiques que l'on peut introduire (corrélations entre vitesse et orientation de spin par exemple) ne sont pas couplées directement à l'aimantation $\vec{M}(\vec{r})$, mais seulement à $\vec{J}(M_i)$ (en champ suffisamment élevé, pour que les effets d'indiscernabilité soient négligeables). Il en résulte que leur action sur l'évolution de $\vec{M}(\vec{r})$ est au moins $\omega_0 \tau_{ic}$ fois plus petite que celle des courants $\vec{J}(M_i)$, c'est-à-dire négligeable en champ élevé (leur contribution est de toute façon petite en champ faible). En conséquence, la théorie développée plus haut est une bonne approximation en champ fort et la dépendance de $1/T_1$ en ω_0^{-4} lorsque $\omega_0 \tau_{ic} \gg 1$ n'est pas remise en question, dans le cadre de cette théorie.

D'ailleurs, comme mentionné dans la référence [32], cette dépendance en champ fort peut être comprise de façon générale dans le point de vue où l'on individualise un atome car l'intégrale sur ω_0 de $1/T_1(\omega_0)$ est proportionnelle, dans ce point de vue, à la fonction d'autocorrélation temporelle de la position d'un atome, prise pour un retard $\tau=0$, celle de $\omega_0^2/T_1(\omega_0)$ à la fonction d'autocorrélation temporelle de sa vitesse pour $\tau=0$ et enfin celle de $\omega_0^4/T_1(\omega_0)$ à la fonction d'autocorrélation de son accélération pour $\tau=0$. Or, une théorie développée, comme la nôtre, à partir de l'équation de Boltzmann, est fondée sur l'approximation $\tau_c = 0$ où τ_c est la durée d'une collision. Les collisions sont, en effet, considérées comme des percussions de durée infiniment courte. Il en résulte des accélérations infinies lors d'une collision, ce qui explique la divergence de l'intégrale de $\omega_0^4/T_1(\omega_0)$.

Bien sûr, si l'on développait une théorie valide à l'échelle des temps de collision τ_c (dans un gaz dilué $\tau_c \ll \tau_{ic}$), toutes les fonctions de corrélation seraient finies et $1/T_1(\omega_0)$ décroîtrait plus vite que toute puissance de ω_0 lorsque $\omega_0 \rightarrow \infty$. Une telle théorie ne différerait sensiblement de celle que nous avons développée que pour des champs B_0 tels que $\omega_0 \tau_c > 1$, c'est-à-dire extrêmement élevés (de l'ordre de 5000 T).

CONCLUSION

La théorie que nous avons exposée permet de prévoir les effets de l'indiscernabilité des atomes de ^3HeI (ou de HI) sur la relaxation de son orientation dans des inhomogénéités de champ magnétique. Ce sont les effets de "rotation de spins identiques" qui sont à l'origine des modifications de la diffusion de spin par rapport aux théories classiques. Il s'agit donc là d'un phénomène très différent des variations de viscosité et de conduction de la chaleur décrites dans [44] et [45] qui sont dues à une augmentation du libre parcours moyen associé à ces processus pour ^3HeI .

Les résultats prévus dans ce mémoire suggèrent d'ailleurs des méthodes commodes d'étude des propriétés quantiques de la diffusion de spin dans ^3HeI gazeux. Il est en effet bien plus aisé, pour l'expérimentateur, d'appliquer sur l'échantillon un gradient de champ magnétique grâce à des bobines extérieures, plutôt que de mettre directement le gaz polarisé étudié en contact avec les sondes donnant accès à la viscosité et à la conductivité de la chaleur: diverses méthodes RMN (comme, par exemple, celle que nous avons décrite dans la première partie de ce mémoire) permettent de mesurer facilement les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 . De plus, nous avons montré que certains effets prévus par la théorie sont du premier ordre (et non du second ordre, comme les changements de viscosité ou de conduction de la chaleur) en fonction du taux de polarisation nucléaire M : ceci permet d'attendre des effets notables même dans un gaz peu polarisé. La mise en évidence expérimentale de ces effets vient d'ailleurs de se réaliser au laboratoire.

Sur un autre plan, l'approche hydrodynamique que nous avons adoptée pour calculer la relaxation produite par des gradients de champ magnétique a permis aussi de résoudre un problème laissé en suspens par les théories "classiques" utilisées auparavant. Dans ces théories, fondées sur le point de vue où on suit un atome donné du gaz, les quantités utilisées pour le calcul sont des fonctions d'autocorrélation de la position ou de la vitesse d'un atome. Deux échelles de temps entrent alors en jeu, la première associée au temps intercollision, la seconde, plus longue, associée aux temps de collision τ_{nl} , ce qui permet de privilégier l'une ou l'autre pour avoir une bonne approximation des temps de relaxation, soit pour $\omega_0 \tau_D \gg 1$, soit pour $\omega_0 \tau_{ic} \ll 1$. Cependant, l'équation de Boltzmann quantique obtenue dans la référence [44], que nous avons utilisée ici, fournit une méthode de calcul

de la relaxation beaucoup plus puissante : nous avons, en effet, montré comment obtenir une expression générale de la probabilité de relaxation qui redonne bien les résultats antérieurs à la limite $\omega_0 \tau_D \gg 1$ ou $\omega_0 \tau_{ic} \ll 1$. De plus, la théorie que nous avons développée est plus précise en ce sens que les différents paramètres qui interviennent dans la probabilité de relaxation, temps intercollision τ_{ic} et temps de diffusion τ_{nl} , au lieu d'être introduits phénoménologiquement, sont définis clairement par leur expression en fonction des sections efficaces de collision associées au potentiel d'interaction He-He. La mesure précise des temps de relaxation T_1 ou T_2 de ^3He gazeux vers 2K dans une carte de champ inhomogène bien connue pourrait d'ailleurs permettre de discriminer des potentiels He-He différents dans la région du minimum de potentiel, sur laquelle les tests expérimentaux ont été jusqu'à présent peu nombreux.

REFERENCES

- [1] Voir par exemple : "Spin Polarized Quantum Systems",
J. Phys. (Paris), 41, C7 (1980)

- [2] C. LHUILLIER et F. LALOE, J. Phys. (Paris), 40, 239 (1979)

- [3] F.D. COLEGROVE, L.D. SCHEARER and G.K. WALTERS,
Phys. Rev. A 132, 2561 (1963)

- [4] R. CHAPMAN and M.G. RICHARDS, Phys. Rev. Letters,
33, 18 (1974)

- [5] R. CHAPMAN, Thesis (U.B.C., Vancouver), 1975;
Phys. Rev. A 12, 2333 (1975)

- [6] R. BARBE, Thèse d'Etat (Paris VI), 1977

- [7] R. BARBE, F. LALOE, J. BROSSEL, Phys. Rev. Letters,
34, 1488 (1975)

- [8] R. CHAPMAN and M. BLOOM, Canad. J. Phys. 54, 861 (1976)

- [9] M.A. TABER, J. Phys. (Paris), 39, C6-192 (1978)

- [10] M.G. RICHARDS, "N.M.R. in adsorbed He", dans
"Phase transitions in surface films", edited by
J.G. Dash and J. Ruvalds, Plenum Publ. Corp. (1980)

- [11] L.J. FRIEDMAN, P.J. MILLET and R.C. RICHARDSON,
Phys. Rev. Letters, 47, 1078 (1981)

- [12] M. CHAPPELLIER, J. Phys. Lettres (Paris),
43, L609 (1982)

- [13] R.G. BREWER, J. Chem. Phys. 38, 3015 (1963)

- [14] M.A. BOUCHIAT-GUIOCHON. Thèse d'Etat. Paris (1964);
C.R. Acad. Sci. (Paris), 260, 6823 (1965);
Phys. Rev. 147, 41 (1966)
- [15] B. CAGNAC, G. LEMEIGNAN, C.R. Acad. Sci. (Paris),
264B, 1850 (1967);
G. LEMEIGNAN, Thèse de 3ème cycle (Paris VI), 1967
- [16] W.A. FITZSIMMONS, L.L. TANKERSLEY and G.K. WALTERS,
Phys. Rev. 179, 156 (1969)
- [17] R.S. TIMSIT, J.M. DANIELS and A.D. MAY,
Canad. J. Phys. 49, 560 (1971)
- [18] W.N. HARDY, A.J. BERLINSKI and L.A. WHITEHEAD,
Phys. Rev. Letters, 42, 1042 (1979)
- [19] S.B. CRAMPTON, T.J. GREYTAK, D. KLEPPNER, W.D. PHILLIPS,
D.A. SMITH and A. WEINRIB,
Phys. Rev. Letters, 42, 1039 (1979)
- [20] S.B. CRAMPTON, J.J. KRUPCZAK and S.P. SOUZA,
Phys. Rev. A 25, 4383 (1982)
- [21] I.F. SILVERA and J.T.M. WALRAVEN,
Phys. Rev. Letters, 45, 1268 (1980)
- [22] G.H. VAN YPEREN, A.P.M. MATTHEY, J.T.M. WALRAVEN,
I.F. SILVERA,
Phys. Rev. Letters, 47, 800 (1981)
- [23] M. MORROW, R. JOCHEMSEN, A.J. BERLINSKY, W.N. HARDY,
Phys. Rev. Letters, 46, 195 (1981) et
47, 852 (1981)
- [24] R.W. CLINE, T.J. GREYTAK and D. KLEPPNER,
Phys. Rev. Letters, 47, 1195 (1981)

- [2 5] L. D. SCHEARER and G. K. WALTERS.
Phys. Rev. A 139, 1398 (1965)
- [2 6] R. BARBE, M. LEDUC et F. LALOE.
J. Phys. (Paris), 35, 699 et 935 (1974)
- [2 7] J. G. DASH. "Films on Solid Surfaces".
Academic Press (1975)
- [2 8] C. K. JEN, S. F. FONER, E. L. COCHRAN and V. A. BOWERS.
Phys. Rev. 104, 846 (1956)
(voir aussi les références [3 7] et [3 8])
- [2 9] R. A. LEVY and R. HAGESAWA ed., Amorphous Magnetism.
T. II, Plenum Press (1977)
- [3 0] A. ABRAGAM, "Principles of Nuclear Magnetism"
(Clarendon Press, Oxford) ou "Les Principes du
Magnétisme nucléaire (Presses Universitaires de
France), 1961, chap. VIII
- [3 1] M. SINVANI, M. W. COLE, D. L. GOODSTEIN.
Phys. Rev. Letters, 51, 188 (1983)
- [3 2] P. J. NACHER, Thèse de 3ème cycle (Paris VI), 1979
- [3 3] F. D. COLEGROVE, L. D. SCHEARER and G. K. WALTERS.
Phys. Rev. A 135, 353 (1964)
- [3 4] M. PAVLOVIC et F. LALOE.
J. Phys. (Paris), 31, 173 (1970)
- [3 5] J. DUPONT-ROC, M. LEDUC et F. LALOE.
J. Phys. (Paris), 34, 961 et 977 (1973)
- [3 6] P. J. NACHER, M. LEDUC, G. TRENEC et F. LALOE.
J. Phys. Lettres (Paris), 43, L525 (1982)

- [37] C.K. JEN, S.N. FONER, E.L. COCHRAN, V.A. BOWERS.
Phys. Rev. 112, 1169 (1958)
- [38] A.Ya. KATUNIN, I.I. LUKASHEVICH, S.T. OROZMAMATOV,
V.V. SKLYAREVSKII, V.V. SURAEV, V.V. FILIPPOV,
N.I. FILIPPOV, V.A. SHEVTSOV.
Sov. J. Low Temp. Phys. 8 (5), 240 (1982)
- [39] G.D.L. WEBSTER, M. CHESTER, E. WEBSTER, T. OESTEREICH.
J. Low Temp. Phys. 40, 207 (1980)
- [40] L. PIERRE, H. GUIGNES, C. LHUILLIER.
à paraître dans J. Chem. Phys.
- [41] M. SECCA, M.G. RICHARDS (communication privée)
- [42] P. WENNERSTROM, A. TORNE, T. LINDQVIST.
Phys. Script. 25, 939 (1982)
- [43] V.S. EDEL'MAN, M.I. FALEY.
J. Low Temp. Phys. 52, 301 (1983)
- [44] C. LHUILLIER et F. LALOE.
J. Phys. (Paris), 43, 197 et 225 (1982)
- [45] C. LHUILLIER, J. Phys. (Paris), 44, 1 (1983)
(pour les valeurs numériques des coefficients de transport
de ^3HeI , Hf et DI)
- [46] I.F. SILVERA, Rev. Mod. Phys. 52, 393 (1980)
- [47] C. BENVENUTI, R.S. CALDER, G. PASSARDI.
J. Vac. Sci. Technol. 13, 1172 (1976)
- [48] B.P. COWAN, J. Phys. C, 13, 4575 (1980)
B.P. COWAN, J. Low Temp. Phys. 50, 135 (1983)
- [49] A. LAGENDIJK, Phys. Rev. B 25, 2054 (1982)

- [5 0] R. L. GAMBLIN, T. R. CARVER.
Phys. Rev. A 138, 946 (1965)
- [5 1] R. BARBE, M. LEDUC, F. LALOE.
Lett. Nuov. Cim. 8, 915 (1973)
- [5 2] K. LUSZCZYNSKI, R. E. NORBERG, J. E. OFFER.
Phys. Rev. 128, 186 (1962)
- [5 3] M. THAN MYINT, Thesis (Harvard University), 1966
- [5 4] L. NOVIKOV, S. VOTIAKOV, V. POUTIRSKY.
C. R. Acad. Sci. (Paris), 277B, 175 (1973)
- [5 5] S. P. DOVGOPOL, V. P. PUTYRSKII and S. L. VOTYAKOV,
Opt. Spektrosk. 35, 1025 (1973);
Optics and Spectr. 35, 596 (1973)
- [5 6] I. E. GRINKO, A. N. KUZNETSOVA, P. S. OVCHARENKO,
B. I. VINTENKOV and Yu. M. PETUKHOV,
Opt. Spektrosk. 34, 998 (1973);
Optics and Spectr. 34, 576 (1973)
- [5 8] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL and R. V. POUND,
Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- [5 9] C. P. SLICHTER, "Principles of Magnetic Resonance",
Springer Verlag (1978), chap. 5
- [6 0] F. M. CHEN and R. F. SNIDER,
J. Chem. Phys. 46, 3937 (1967)

- [61] Ce point de vue est appelé "macroscopique" dans le § II du chap. VI de la référence [6], où une version préliminaire des calculs que nous présentons ici est publiée, les effets d'indiscernabilité étant toutefois ignorés.
- [62] V. J. EMERY, Phys. Rev. A 133, 661 (1964)
- [63] M. PINARD et F. LALOE,
J. Phys. (Paris), 41, 769 et 799 (1980)
- [64] V. P. SILIN, Sov. Phys. JETP, 6 (33), 945 (1958)
- [65] A. J. LEGGETT and M. J. RICE,
Phys. Rev. Letters, 20, 586 (1968)
- [66] A. J. LEGGETT, J. Phys. C 3, 448 (1970)
- [67] H. C. TORREY, Phys. Rev. 104, 563 (1956)
- [68] Voir par exemple l'appendice de la 1ère partie de la référence [26]
- [69] V. LEFEVRE-SEGUIN, P. J. NACHER ET F. LALOE,
J. Phys. (Paris), 43, 737 (1982)
- [70] P. J. NACHER, G. TASTEVIN, M. LEDUC, S. B. CRAMPTON,
F. LALOE,
(à paraître au J. Phys. Lettres (1984))