

CEA-R 3290

GOLDMANN (Maurice) .-

Contribution à l'étude du mélange thermique entre
systèmes de spins nucléaires.-
Saclay (Essonne), Centre d'études nucléaires, Service
de documentation du Commissariat à l'énergie atomique,
1967.- 27 cm, 113 p., fig.

(Thèse. Sc. phys. Paris. 1967.)

CEA-R 3290 - GOLDMAN Maurice

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MELANGE THERMIQUE
ENTRE SYSTEMES DE SPINS NUCLEAIRES

Sommaire. - Ce travail décrit des méthodes de polarisation
dynamique nucléaire dans les solides basées sur le mélange
thermique entre systèmes de spins nucléaires. La description
des processus de mélange thermique met en jeu la plupart
des aspects fondamentaux de la théorie de la température de
spin. Les expériences, réalisées avec du paradichlorobenzène
et du paradibromobenzène, apportent une confirmation détaillée
des prévisions théoriques.

1967

121 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3290 - GOLDMAN Maurice

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THERMAL MIXING
BETWEEN NUCLEAR SPIN SYSTEMS

Summary. - This work describes methods of dynamic nuclear
polarization in solids based on the thermal mixing between
nuclear spin systems. The description of the thermal mixing
processes involves most of the fundamental aspects of the
spin temperature theory. The experiments, conducted with
paradichlorobenzene and paradibromobenzene, yield a detailed
confirmation of the theoretical predictions.

1967

121 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉLANGE THERMIQUE
ENTRE SYSTÈMES DE SPINS NUCLÉAIRES

par

Maurice GOLDMAN

Rapport C E A - R 3290

1967

Ka*

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

429

THESES DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Maurice GOLDMAN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

1ère Thèse - Contribution à l'étude du mélange thermique entre systèmes de spins nucléaires

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Février 1967

devant la Commission d'Examen

MM. A. KASTLER Président

P.G. DE GENNES

A. ABRAGAM

J.M. WINTER

} Examinateurs

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MELANGE THERMIQUE
ENTRE SYSTEMES DE SPINS NUCLEAIRES

par

Maurice GOLDMAN

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur le Professeur A. KASTLER pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail, et pour son acceptation d'en assumer la responsabilité.

Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec Monsieur A. LANDESMAN, que je remercie pour le caractère aimable et fructueux de sa compagnie et pour les très nombreuses et très utiles discussions que j'ai eues avec lui lorsqu'eut cessé notre collaboration.

Je remercie Monsieur I. SOLOMON pour la façon dont il a toujours guidé mon travail, et pour le caractère précieux des conseils qu'il m'a donnés en toute occasion, et en particulier au cours de ces expériences.

Je remercie tous les membres du Groupe de Résonance Magnétique de Saclay, et les visiteurs de ce groupe, pour les multiples discussions que j'ai eues avec eux, et en particulier Monsieur J.M. WINTER et Monsieur A.G. REDFIELD.

Je remercie Monsieur le Professeur A. ABRAGAM pour l'enseignement que j'en ai reçu, pour l'intérêt constant qu'il a toujours manifesté à mon travail au sein de son groupe, pour les nombreux conseils par lesquels il a su l'orienter, pour l'inlassable patience qu'il a toujours manifestée à l'exposé le plus abscons des idées les plus saugrenues, pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui à l'occasion de ces expériences, et pour le continuel encouragement qu'il m'a prodigué, grâce auquel ce travail a pu être réalisé.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I	- INTRODUCTION	1
CHAPITRE II	- LE CONCEPT DE TEMPERATURE DE SPIN	5
	A - Système de spins isolé	7
	- Dynamique de l'établissement de la température de spin	12
	B - Influence de la relaxation spin-réseau	19
CHAPITRE III	- THEORIE DE LA POLARISATION DYNAMIQUE EN DEUX TEMPS, PAR REFROIDISSEMENT EN CHAMP NUL ET AIMANTATION ADIABATIQUE	29
	A - Généralités	29
	1) Croisement de fréquences de résonance	30
	2) Calorimétrie nucléaire en bas champ	30
	3) Effet solide dans le référentiel du laboratoire	31
	4) Effet solide dans le référentiel tournant	31
	B - Mélange thermique dans un référentiel tournant par rapport à l'une des espèces de spins et fixe par rapport à l'autre	32
	1) Principe du refroidissement	32
	2) Evolution du système sous l'effet de l'irradiation de radiofréquence	34
	3) Influence de la relaxation spin-réseau	38
	- cas d'une saturation forte	38
	- cas d'une saturation faible	41
	4) Polarisation provoquée par l'aimantation adiabatique - Comparaison avec l'effet solide	42
	5) Résumé des conditions expérimentales	46

6) Extension de la théorie	47
a) - Mélange thermique en champ faible	47
b) - Raie quadrupolaire inhomogène	49
C - Mélange thermique dans un référentiel tournant de façon différente par rapport à chaque espèce de spins	49
CHAPITRE IV - METHODES EXPERIMENTALES	53
A - Préparation des échantillons	53
B - Résonance quadrupolaire	54
C - Réalisation et observation du mélange thermique	55
D - Caractéristiques des substances utilisées	57
CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE POLARISATION DYNAMIQUE EN DEUX TEMPS	60
A - "Forme de raie" de la température de spin	60
1) Mélange en champ faible	60
2) Mélange en champ élevé	62
B - Valeur de régime de la polarisation	63
1) Mélange en champ faible	63
2) Mélange en champ élevé	66
C - Dynamique de l'évolution de la température de spin	67
CHAPITRE VI - POLARISATION DYNAMIQUE PAR CYCLES DE MELANGE THERMIQUE A TROIS TEMPS	73
A - Cycle élémentaire de polarisation	73
B - Evolution de la polarisation	77
C - Résultats expérimentaux	79
CHAPITRE VII - CONCLUSION	81

APPENDICE A - CALCUL DE LA FREQUENCE LOCALE ω_L	84
APPENDICE B - MELANGE THERMIQUE EN CHAMP ELEVE	86
APPENDICE C - RELAXATION SPIN-RESEAU DES PROTONS EN BAS CHAMP	92
BIBLIOGRAPHIE	99
LEGENDES DES FIGURES	103

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'étude, par les méthodes de la résonance magnétique, des systèmes de spins nucléaires dans les solides a été renouvelée par l'introduction du concept de température de spin. De nombreuses expériences ont permis de vérifier sa validité. Il s'est manifesté, en quelques années, comme un outil très puissant pour l'interprétation des phénomènes et pour la suggestion d'expériences nouvelles. Une meilleure compréhension du comportement statistique des systèmes de spins, acquise par cette exploration du domaine d'application du concept de température de spin, a permis d'élargir notablement les possibilités d'utilisation de la résonance magnétique nucléaire comme instrument d'étude de la physique des solides.

Nous nous sommes servis, dans les expériences que nous présentons, du concept de température de spin pour étudier quelques aspects du mélange thermique entre systèmes de spins. Les mélanges thermiques sont effectués dans des conditions qui permettent d'obtenir une polarisation dynamique d'une des espèces de spins. Ces méthodes ne peuvent produire que des polarisations faibles, et l'on ne peut en aucune façon envisager leur utilisation pour la réalisation de cibles polarisées. Cependant cette polarisation représente, du point de vue expérimental, un gros phénomène qui sert de témoin commode du processus de mélange thermique. La polarisation dynamique nucléaire par mélange thermique met en jeu les conditions du mélange thermique entre systèmes de spins, le rôle de l'interaction des spins avec le réseau et les conditions d'apparition de la polarisation. Nous allons, afin de préciser le problème, analyser de façon élémentaire l'intervention de ces facteurs dans la méthode de polarisation dynamique par effet solide^{[1],[2],[3]}.

L'effet solide se pratique sur un cristal contenant deux espèces de spins : les spins nucléaires I , que l'on veut polariser, et dont le temps de

relaxation spin-réseau est long, et les spins S , par l'intermédiaire desquels on effectue la polarisation, et dont le temps de relaxation est court. Dans un champ magnétique H , où les fréquences de Larmor des spins I et S sont égales respectivement à $\omega_I = \gamma_I H$ et $\omega_S = \gamma_S H$, on irradie le cristal par un champ de radiofréquence intense, de fréquence :

$$\omega = \omega_S \pm \omega_I.$$

Si l'on utilise un référentiel tournant à la fréquence ω par rapport aux spins S l'interaction Zeeman des spins S avec le champ de radiofréquence appliqué est indépendante du temps. Les spins I et les spins S ont dans ce référentiel des fréquences de résonance égales. Sous l'influence des interactions dipolaires entre spins I et S , et de l'interaction Zeeman des spins S avec le champ de radiofréquence, il se produit entre les deux espèces des renversements mutuels de spins qui aboutissent à une égalisation des rapports des populations des états des spins I et des spins S , c'est-à-dire à une égalisation de leurs températures de spin dans le référentiel tournant.

Sous l'influence de la relaxation spin-réseau le rapport des populations des niveaux Zeeman des spins S est maintenu égal à :

$$\exp(\hbar\omega_S/kT_O)$$

où T_O est la température du réseau. L'interaction Zeeman effective des spins S dans le référentiel tournant est égale à $|\omega_I|$, et leur température de spin T_S est égale à :

$$|T_S| = T_O(\omega_I/\omega_S).$$

Cette température de spin est, par mélange thermique, conférée aux spins I . On choisit les espèces I et S de façon que $\omega_S \gg \omega_I$. Dans ces conditions,

on a $|T_S| \ll T_O$ et les spins I se trouvent fortement refroidis.

Les spins I sont dans un champ magnétique et, de leur interaction Zeeman avec ce champ, il résulte que leur refroidissement se manifeste par une augmentation de leur polarisation.

Ainsi, dans cette expérience, trois conditions sont nécessaires à l'obtention d'une polarisation des spins I . Il faut :

- 1) que l'on refroidisse les spins S ,
- 2) que l'on établisse un contact thermique entre les spins S et les spins I , de façon à refroidir ces derniers,
- 3) que les spins I soient soumis à une interaction Zeeman, de façon que l'abaissement de leur température se traduise par une augmentation de leur polarisation.

Ces trois conditions sont réalisées simultanément dans la méthode de polarisation dynamique par effet solide.

Dans les expériences que nous présentons, la polarisation dynamique d'une espèce de spins est obtenue par la mise en oeuvre de ces trois mêmes conditions, mais celles-ci sont réalisées de façon différente et non simultanée. L'étude a porté principalement sur une méthode de polarisation en deux temps. Dans un premier temps on réalise à la fois les conditions de refroidissement des spins S et de leur contact thermique avec les spins I . Cette phase, qui aboutit au refroidissement des spins I , se déroule en champ magnétique nul. Les spins I ne sont alors soumis à aucune interaction Zeeman et leur refroidissement ne conduit à aucune polarisation. Le second temps consiste à établir adiabatiquement un champ magnétique. Le gain d'ordre acquis par les spins I du fait de leur refroidissement en champ nul se conserve au cours de cette aimantation et se manifeste alors, mais alors seulement, par l'apparition d'une polarisation.

Alors que, dans la méthode de l'effet solide, la température de spin ne traduit rien de plus qu'un rapport de populations, et que la description de cette méthode peut se faire sans aucune mention de température de spin, l'analyse du mélange thermique entre systèmes de spins en champ nul et de l'apparition de la polarisation par aimantation adiabatique fait nécessairement appel au concept de température de spin, et ces phénomènes ne peuvent être compris que par son utilisation.

Nous décrivons enfin une autre méthode de polarisation dynamique par mélange thermique dans laquelle les conditions de refroidissement des spins S , de leur contact thermique avec les spins I et d'établissement d'une interaction Zeeman des spins I sont réalisées séparément, en trois temps successifs. L'analyse de cette méthode fait appel au concept de température de spin de façon beaucoup plus élémentaire que la précédente, et fait apparaître plus simplement certaines particularités de la polarisation par mélange thermique.

Les expériences sont réalisées avec des cristaux de paradichlorobenzène et de paradibromobenzène, aux températures de l'azote liquide et de l'hélium liquide. Le système de spins I , que l'on polarise, est constitué par les protons. Le système de spins S , que l'on utilise pour cette polarisation, est constitué soit par les noyaux de chlore 35, soit par les noyaux de brome 79.

CHAPITRE II

LE CONCEPT DE TEMPERATURE DE SPIN^{[4]-[5]}

Nous rappelons, dans ce chapitre, les caractères principaux du comportement d'un système de spins nucléaires, tel qu'il est interprété par le concept de température de spin. Nous considérons d'abord un cristal ne contenant qu'une seule espèce de spins, de nombre de spin $1/2$, soumis à des interactions Zeeman et des interactions dipolaires indépendantes du temps :

$$\mathcal{H} = Z + \mathcal{H}_D.$$

Les opérateurs Z et $\mathcal{H}_D$ ne commutent pas.

L'hypothèse de température de spin consiste à admettre que l'hamiltonien est le seul invariant du système et que celui-ci peut atteindre un état d'équilibre interne correspondant à une répartition de Boltzmann pour les populations des états propres de l'hamiltonien. Un tel état d'équilibre est un état pour lequel :

- la matrice densité σ du système commute avec l'hamiltonien $\mathcal{H}$.
- l'entropie du système est maximum.

La recherche du maximum de l'entropie :

$$S = -k_B \text{Tr } \sigma \log \sigma,$$

compte tenu des conditions :

$$\text{Tr } \sigma = 1$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \text{Tr } \sigma \mathcal{H} = \text{cte},$$

se ramène à la recherche du maximum inconditionnel de la fonction :

$$\text{Tr } \sigma (-k_B \log \sigma - \lambda - \mu \mathcal{H}) = \sum_1 \sigma_1 (-k_B \log \sigma_1 - \lambda - \mu \mathcal{H}_1)$$

où λ et μ sont des multiplicateurs de Lagrange.

Nous adoptons la notation :

$$\sigma_1 = \langle 1 | \sigma | 1 \rangle \quad \text{et} \quad \mathcal{H}_1 = \langle 1 | \mathcal{H} | 1 \rangle, \quad \text{où les kets } |1\rangle$$

sont les kets propres de $\mathcal{H}$.

Ce maximum correspond au système d'équations :

$$-k_B \log \sigma_1 - k_B - \lambda - \mu \mathcal{H}_1 = 0$$

Soit :

$$\sigma_1 = \exp \left(1 + \frac{\lambda}{k_B} + \frac{\mu}{k_B} \mathcal{H}_1 \right)$$

$$\sigma_1 = A \exp \left(- \frac{\mu \mathcal{H}_1}{k_B T_S} \right)$$

Cette dernière forme fait apparaître que la répartition des populations des états propres de l'hamiltonien est une répartition de Boltzmann correspondant à une température T_S , que l'on appelle la température de spin. Lorsque les interactions Zeeman sont comparables aux interactions dipolaires on ne sait calculer ni les états propres, ni les valeurs propres de l'hamiltonien, mais leur connaissance n'est pas nécessaire pour traduire mathématiquement cette distribution de populations. Il suffit de décrire le système par une matrice densité de la forme :

$$\sigma = \exp (-\mu \mathcal{H} / k_B T_S) / \text{Tr } \exp (-\mu \mathcal{H} / k_B T_S) .$$

Nous nous plaçons toujours dans l'hypothèse des températures élevées et nous avons dans ce cas :

$$\sigma = (1 - \mu \mathcal{H} / k_B T_S) / \text{Tr}(1)$$

Nous convenons, pour la suite, de n'utiliser que des traces réduites. Nous avons alors $\text{Tr}(1) = 1$, et la matrice densité est, avec cette convention, de la forme :

$$\sigma \approx 1 - \mu \mathcal{H} / k_B T_S = 1 - \beta \mathcal{H} . \quad (1)$$

Lorsque les interactions Zeeman sont comparables aux interactions dipolaires, le temps qu'il faut pour le système atteigne son équilibre interne est comparable au temps de relaxation spin-spin T_2 . Ce temps est en général beaucoup plus court que le temps de relaxation spin-réseau T_1 .

A) Système de spins isolé

Si l'on ne considère que des temps courts par rapport à T_1 , le système de spins est pratiquement isolé du réseau et il peut atteindre un état d'équilibre caractérisé par une température de spin différente de la température du réseau. Le calcul de cette température d'équilibre et la théorie de sa variation, lorsqu'on modifie l'hamiltonien du système, ont été effectués par Abragam et Proctor^[4].

Si, à l'instant initial, le système est décrit par une matrice densité σ ne correspondant pas à une température de spin, cette matrice évolue et atteint au bout d'un temps comparable à T_2 une valeur d'équilibre :

$$\sigma_0 = 1 - \beta \mathcal{H} .$$

Cette évolution se fait sans changement de l'énergie, si bien que nous avons :

$$\text{Tr } \sigma \mathcal{H} = \text{Tr } \sigma_0 \mathcal{H} = -\beta \text{Tr } \mathcal{H}^2 .$$

La température inverse est donc, à l'équilibre :

$$\beta = - \text{Tr } \sigma \mathcal{H} / \text{Tr } \mathcal{H}^2 . \quad (2)$$

En particulier, l'obtention d'une situation initiale hors d'équilibre peut résulter d'un changement brusque de l'hamiltonien :

Soit $\sigma = 1 - \beta' \mathcal{H}'$ la matrice densité correspondant à l'équilibre thermique à la température inverse β' pour un système dont l'hamiltonien est $\mathcal{H}'$. Si on change brusquement l'hamiltonien de la forme $\mathcal{H}'$ à la forme $\mathcal{H}$, la matrice densité, lorsque l'hamiltonien devient égal à $\mathcal{H}$, est toujours égale à σ . Elle évolue vers la valeur σ_0 , et la valeur de β est alors, d'après la formule (2) :

$$\beta = - \text{Tr } \sigma \mathcal{H} / \text{Tr } \mathcal{H}^2 = \beta' \text{Tr } \mathcal{H} \mathcal{H}' / \text{Tr } \mathcal{H}^2 . \quad (3)$$

La façon la plus simple de modifier l'hamiltonien est de faire varier le champ magnétique appliqué. Soient alors :

$$\mathcal{H}' = - M_z H' + \mathcal{H}_D$$

$$\mathcal{H} = - M_z H + \mathcal{H}_D .$$

Il vient donc :

$$\beta / \beta' = (H H' \text{Tr } M_z^2 + \text{Tr } \mathcal{H}_D^2) / (H^2 \text{Tr } M_z^2 + \text{Tr } \mathcal{H}_D^2) .$$

Si nous introduisons un champ local H_L défini par la formule :

$$H_L^2 = \text{Tr } \mathcal{H}_D^2 / \text{Tr } M_z^2 , \quad (4)$$

nous obtenons finalement :

$$\beta / \beta' = (H H' + H_L^2) / (H^2 + H_L^2) . \quad (5)$$

Cette formule a été vérifiée expérimentalement [7], [8].
La matrice densité initiale :

$$\sigma = 1 - \beta' (-M_z H' + \mathcal{H}_D)$$

peut s'écrire également :

$$\sigma = 1 - \beta' \mathcal{H}_D - \beta'' (-M_z H)$$

avec $\beta'' = \beta' H' / H$.

On s'aperçoit ainsi qu'après la variation soudaine de l'hamiltonien les termes Zeeman et dipolaire ont des températures différentes. Ceci ne correspond pas à une situation d'équilibre, et le système évolue à énergie constante jusqu'à atteindre une température inverse β commune à Z et $\mathcal{H}_D$, et telle que :

$$\beta (\text{Tr } Z^2 + \text{Tr } \mathcal{H}_D^2) = \beta'' \text{Tr } Z^2 + \beta' \text{Tr } \mathcal{H}_D^2 .$$

Cette température inverse d'équilibre est une moyenne des températures inverses initiales des différents termes d'interaction, pondérée par leurs "capacités calorifiques" respectives. Les capacités calorifiques que l'on définit ainsi sont différentes de celles que l'on utilise habituellement : ce sont les dérivées de l'énergie par rapport à β , la température inverse, et non par rapport à T .

Nous pouvons également modifier l'hamiltonien de façon adiabatique, c'est-à-dire de façon suffisamment lente pour que le système soit à chaque instant dans un état d'équilibre caractérisé par une température. L'entropie du système reste

constante au cours d'une telle évolution. Dans l'approximation des températures élevées, cette entropie est égale à :

$$S = \text{cte} - 1/2 k_B \beta^2 \text{Tr } \mathcal{H}^2 . \quad (6)$$

La température inverse du système reste donc, au cours de cette évolution adiabatique, proportionnelle à :

$$\beta \propto [\text{Tr } \mathcal{H}^2]^{-1/2} \propto [H^2 + H_L^2]^{-1/2} . \quad (7)$$

Cette formule a été vérifiée expérimentalement^[4].

Un progrès important, dans l'utilisation du concept de température de spin, a été réalisé par l'introduction, due à Redfield^[5], de ce concept dans le référentiel tournant. Dans un champ magnétique appliqué H_0 tel que l'interaction Zeeman soit beaucoup plus grande que les interactions dipolaires nous irradiations le cristal au moyen d'un champ de radiofréquence perpendiculaire au champ H_0 , tournant à la fréquence ω et d'amplitude H_1 . L'hamiltonien du système est égal à :

$$\mathcal{H} = -\gamma H_0 I_z + \mathcal{H}_D - \gamma H_1 I_x \cos \omega t - \gamma H_1 I_y \sin \omega t .$$

Nous supposons ω assez proche de $-\gamma H_0$ pour que le champ de radiofréquence puisse induire des transitions, et nous appliquons l'irradiation pendant un temps suffisamment long pour qu'on n'ait plus le droit de calculer l'effet de l'interaction Zeeman avec le champ tournant par un traitement de perturbation au premier ordre.

L'hamiltonien dépend explicitement du temps et l'on ne peut donc pas décrire l'état du système au moyen d'une température. Cependant, l'évolution du système dans un référentiel tournant à la fréquence ω dépend d'un hamiltonien indépendant du temps. Nous remarquons d'abord que, puisque l'interaction

Zeeman est grande, nous pouvons, dans un traitement de perturbation, ne conserver des interactions dipolaires que la partie qui commute avec I_z . Soit $\mathcal{H}'_D$ cette partie séculaire.

Dans le référentiel tournant défini par la transformation canonique :

$$U = \exp (i \omega I_z t) ,$$

l'évolution de la matrice densité du système est régie par l'équation :

$$i d\sigma/dt = [(U \mathcal{H} U^\dagger - \omega I_z), \sigma] = [\mathcal{H}^*, \sigma] . \quad (8)$$

L'hamiltonien effectif $\mathcal{H}^*$ est égal à :

$$\mathcal{H}^* = -\gamma (H_0 + \frac{\omega}{\gamma}) I_z - \gamma H_1 I_x + \mathcal{H}'_D . \quad (9)$$

Il est indépendant du temps. L'interaction Zeeman avec le champ effectif $\left[\left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + H_1^2 \right]^{1/2}$ est comparable aux interactions dipolaires, et nous sommes dans une situation de champ faible. En complète analogie avec l'hypothèse de la température de spin, telle qu'elle est formulée dans le référentiel du laboratoire, nous admettons que le système atteint, en un temps court, que l'on préciserait ultérieurement, un état d'équilibre caractérisé par une température de spin dans le référentiel tournant, relative à l'hamiltonien effectif $\mathcal{H}^*$. Ceci veut dire que la matrice densité du système est, dans le référentiel tournant, de la forme :

$$\sigma = 1 - \beta \mathcal{H}^* \quad (10)$$

et dans le référentiel du laboratoire :

$$\sigma_0 = U^\dagger (1 - \beta \mathcal{H}^*) U .$$

La théorie de la variation de la température de spin dans le référentiel tournant sous l'effet d'une modification de l'hamiltonien effectif est la même que dans le référentiel du laboratoire, à deux détails près :

- le champ magnétique est ici le champ effectif H_{eff} , de composantes $(H_0 + \omega/\gamma)$ et H_1

- le champ local H_L dans le référentiel tournant est défini par la formule :

$$H_L^2 = \text{Tr } \mathcal{H}_D^2 / \text{Tr } M_Z^2 \quad (11)$$

Ce champ local dépend de l'orientation du champ magnétique H_0 par rapport aux axes cristallins.

Ainsi, pour une variation brusque du champ effectif, nous avons :

$$\beta/\beta' = (\vec{H}_{\text{eff}} \cdot \vec{H}'_{\text{eff}} + H_L'^2) / (H_{\text{eff}}^2 + H_L^2)$$

ce qu'a vérifié l'expérience^{[9],[10]}. Pour une variation adiabatique de l'hamiltonien, nous avons :

$$\beta \propto [H_{\text{eff}}^2 + H_L^2]^{1/2},$$

ce qui a été vérifié pour une variation du champ effectif H_{eff} ^[9] de même que pour une variation du champ local H_L ^[11].

Dynamique de l'établissement de la température de spin

Lorsque les interactions Zeeman et dipolaires sont comparables on estime que le temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre thermique est comparable au temps T_2 , ce que confirme l'expérience^{[7],[12]}. Lorsque l'interaction Zeeman

devient grande devant les interactions dipolaires, ce temps se rallonge considérablement et d'une façon que l'on peut calculer^{[7],[13]}.

Dans l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = Z + \mathcal{H}_D = Z + \mathcal{H}_D' + \mathcal{H}_D'',$$

les opérateurs d'interaction Zeeman Z et d'interactions dipolaires séculaires $\mathcal{H}_D'$ commutent, et l'opérateur d'interactions non séculaires $\mathcal{H}_D''$ ne commute avec aucun des deux précédents. Ainsi que nous l'avons déjà vu, nous pouvons utiliser un hamiltonien approximatif :

$$\mathcal{H} \approx Z + \mathcal{H}_D'$$

dont les vecteurs propres diffèrent de ceux de l'hamiltonien complet au premier ordre, et dont les valeurs propres n'en diffèrent qu'au second ordre. Si l'hamiltonien était rigoureusement égal à la somme d'opérateurs qui commutent $Z + \mathcal{H}_D'$ les énergies des termes Zeeman et dipolaire seraient chacune des constantes du mouvement. Par une extension de l'hypothèse de la température de spin on pourrait alors admettre que le système atteint en un temps T_2 un état d'entropie maximum décrit par la matrice densité :

$$\sigma = 1 - \alpha Z - \beta \mathcal{H}_D' \quad (12)$$

correspondant à des températures différentes pour les deux constantes du mouvement. Cet état n'est pas un état d'équilibre, et le terme dipolaire non séculaire $\mathcal{H}_D''$, qui couple les termes Z et $\mathcal{H}_D'$, fait évoluer les températures inverses α et β vers une valeur commune. On calcule la vitesse de cette évolution en traitant au second ordre l'effet de la perturbation $\mathcal{H}_D''$. Les valeurs que l'on trouve de cette façon, qui sont très comparables aux valeurs expérimentales^{[7],[13]}, varient très vite avec le champ magnétique, de façon à peu près gaussienne et,

dès que le champ est de quelques dizaines de fois plus grand que le champ local, le temps d'établissement d'une température de spin unique est plus long que le temps de relaxation spin-réseau. On peut alors très raisonnablement, pour des temps intermédiaires entre T_2 et T_1 , admettre la validité de l'équation (12).

Le grave défaut de ce raisonnement est qu'on néglige la capacité du terme dipolaire non séculaire, $\text{Tr } \mathcal{K}_D'^2$, alors qu'on tient explicitement compte de celle du terme dipolaire séculaire, $\text{Tr } \mathcal{K}_D^2$, qui lui est comparable. Ainsi, par exemple, lorsque le système est caractérisé par une température de spin unique, c'est-à-dire lorsque la matrice densité est égale à :

$$\sigma = 1 - \beta \mathcal{H} = 1 - \beta (Z + \mathcal{K}_D' + \mathcal{K}_D''),$$

les énergies moyennes :

$$\langle \mathcal{K}_D' \rangle = - \beta \text{Tr } \mathcal{K}_D'^2$$

$$\text{et } \langle \mathcal{K}_D'' \rangle = - \beta \text{Tr } \mathcal{K}_D''^2$$

sont comparables, ce qui met gravement en cause la validité du calcul de perturbation. La façon d'obvier à cet inconvénient est la suivante :

On peut montrer^{[7],[12]} qu'il s'établit entre les termes Z et $\mathcal{K}_D'$ un échange d'énergie aboutissant, en un temps de l'ordre de T_2 , à un état de quasi-équilibre où les énergies de ces deux termes sont proportionnelles à leurs capacités calorifiques respectives, c'est-à-dire que ces énergies sont les mêmes que si les termes Z et $\mathcal{K}_D'$ étaient à la même température. Le terme $\mathcal{K}_D'$ est petit devant Z et ne possède que des éléments de matrice non diagonaux, dans la base des états propres de Z . Les valeurs propres de l'opérateur $(Z + \mathcal{K}_D')$ ne diffèrent donc de celles de Z qu'au second ordre ; ses vecteurs propres diffèrent de ceux de Z au premier ordre et s'en déduisent par une transformation canonique définie par l'opérateur unitaire :

$$U = 1 - iR.$$

Les éléments de matrice de l'opérateur hermitique R sont beaucoup plus petits que l'unité. Nous avons, au second ordre près :

$$Z + \mathcal{K}_D' = U Z U^\dagger = Z - i [R, Z],$$

ce qui permet de déterminer la forme de l'opérateur R . Nous définissons un opérateur $\mathcal{K}_D''$ par la formule :

$$\mathcal{K}_D'' = U \mathcal{K}_D' U^\dagger = \mathcal{K}_D' - i [R, \mathcal{K}_D']$$

$$\text{soit : } \mathcal{K}_D' = \mathcal{K}_D'' + i [R, \mathcal{K}_D']$$

L'hamiltonien total, qui s'écrit :

$$\mathcal{H} = (Z + \mathcal{K}_D') + \mathcal{K}_D'' + i [R, \mathcal{K}_D']$$

se compose de deux opérateurs qui commutent, $(Z + \mathcal{K}_D')$ et $\mathcal{K}_D''$, et d'un opérateur $i [R, \mathcal{K}_D']$ qui ne commute avec aucun des précédents. La capacité calorifique de cet opérateur :

$$- \text{Tr } [R, \mathcal{K}_D']^2,$$

est comparable à :

$$[\text{Tr } \mathcal{K}_D'^2]^2 / \text{Tr } Z^2.$$

Elle est beaucoup plus faible que celle des deux autres. On peut alors la négliger, et admettre que la matrice densité est, au bout d'un temps T_2 , égale à :

$$\sigma = 1 - \alpha (Z + \mathcal{H}_D'') - \beta \mathcal{H}_D''' . \quad (13)$$

Sous l'influence de la perturbation $1 [R, \mathcal{H}_D']$, α et β évoluent vers une valeur commune. La vitesse de cette évolution est la même que celle que l'on calcule à partir de l'équation (12), en traitant le terme $\mathcal{H}_D''$ comme une perturbation. Ce résultat, qui est physiquement raisonnable, s'obtient par un calcul assez long, que nous ne reproduisons pas ici.

Les opérateurs $(Z + \mathcal{H}_D'')$ et $\mathcal{H}_D''$ ne diffèrent de Z et de $\mathcal{H}_D'$, respectivement, qu'au premier ordre, et il est légitime d'utiliser l'équation (12) à la place de l'équation (13).

La dynamique de l'établissement de la température de spin dans le référentiel tournant, en présence d'un champ de radiofréquence, a été étudiée par Provotorov^[6] dans le cas où le champ H_1 est faible et le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre beaucoup plus long que T_2 .

Dans l'intervalle de temps T_2 qui suit l'instant initial, pendant lequel l'influence du champ de radiofréquence est faible et peut être négligée, la matrice densité du système évolue et atteint, ainsi que nous l'avons vu, la forme :

$$\sigma = 1 - \alpha' (-\gamma H I_z) - \beta \mathcal{H}_D' . \quad (14)$$

Dans le référentiel tournant à la fréquence ω , la composante du champ effectif le long de l'axe du champ appliqué, $(H + \omega/\gamma)$, correspond à une interaction Zeeman :

$$\Delta = -\gamma (H + \omega/\gamma) = \omega_0 - \omega .$$

Nous pouvons écrire la matrice densité :

$$\sigma = 1 - \alpha \Delta I_z - \beta \mathcal{H}_D' , \quad (15)$$

où

$$\alpha = \alpha' H / (H + \omega/\gamma)$$

est la température inverse, du terme Zeeman effectif dans le référentiel tournant. Les opérateurs I_z et $\mathcal{H}_D'$ commutent. Ils sont couplés par la perturbation stationnaire $-\gamma H_1 I_x$ qui ne commute avec aucun d'eux et sous l'effet de laquelle se produit une évolution des températures inverses α et β . Par un traitement au second ordre de l'effet de la perturbation on obtient, pour l'évolution de α et β , les équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -W (\alpha - \beta) \\ \frac{d\beta}{dt} &= W (\Delta^2 / \omega_D^2) (\alpha - \beta) , \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

ω_D est la fréquence locale correspondant au terme $\mathcal{H}_D'$:

$$\omega_D^2 = \text{Tr } \mathcal{H}_D'^2 / \text{Tr } I_z^2 = (\gamma H_L')^2 . \quad (17)$$

La probabilité de mélange W est égale à :

$$W = 1/2 (\gamma H_1)^2 g(\Delta)$$

où $g(\Delta)$ est la forme normalisée de la courbe d'absorption nucléaire^{[6],[14]}.

Les températures inverses α et β tendent vers une valeur commune, ce qui correspond à une situation d'entropie maximum, compte tenu de ce que l'énergie est la seule constante du mouvement.

Puisque l'on néglige la capacité calorifique de la perturbation $-\gamma H_1 I_x$, il n'est pas nécessaire d'utiliser un référentiel tournant. Si l'on reste dans le référentiel du laboratoire et si l'on utilise pour la matrice densité l'équa-

tion (14), les températures inverses α' et β évoluent sous l'effet de la perturbation $-\gamma H_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t)$ qui n'est plus stationnaire, mais harmonique. On trouve les mêmes résultats pour l'évolution des grandeurs physiques β et $\langle I_z \rangle \propto \alpha - \alpha' (-\gamma H) = -\alpha' \omega_0 = -\alpha \Delta$.

Les équations d'évolution deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha'}{dt} &= -W [\alpha' - (\Delta/\omega_0) \beta] \\ \frac{d\beta}{dt} &= W (\Delta^2/\omega_0^2) [(\omega_0/\Delta) \alpha' - \beta] \end{aligned} \right\} (18)$$

C'est-à-dire qu'à l'équilibre nous n'avons plus égalité des températures, mais nous avons :

$$\alpha' = \beta \Delta/\omega_0.$$

Ce résultat peut s'interpréter par des considérations thermodynamiques^[15]. Lorsque le système absorbe n photons de fréquence ω , c'est-à-dire lorsqu'il augmente son énergie de $n\hbar\omega$, il se produit un renversement de n spins, et l'énergie Zeeman augmente de $n\hbar\omega_0$. La différence, $n\hbar(\omega - \omega_0)$, est absorbée par le terme dipolaire. L'énergie totale n'est plus une constante du mouvement. Les variations d'énergie des termes Zeeman et dipolaires sont corrélées, de même que celles de leurs entropies. Le système évolue dans ces conditions vers l'état d'entropie maximum. Les variations d'énergie sont telles que :

$$d\langle Z \rangle/\omega_0 = d\langle \mathcal{H}_D \rangle/(\omega - \omega_0).$$

La constante du mouvement peut donc s'écrire :

$$-[(\omega - \omega_0)/\omega_0] Z + \mathcal{H}_D' = (\Delta/\omega_0) Z + \mathcal{H}_D',$$

et l'état d'entropie maximum correspond à une matrice densité de la forme :

$$\sigma = 1 - \beta [(\Delta/\omega_0) Z + \mathcal{H}_D'] = 1 - \alpha' Z - \beta \mathcal{H}_D',$$

où nous retrouvons la valeur :

$$\alpha' = \beta \Delta/\omega_0.$$

B) Influence de la relaxation spin-réseau

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système se compose d'un hamiltonien de spin indépendant du temps, $\mathcal{H}_0$, et d'un terme de couplage spin-réseau $\mathcal{H}_1$. On peut souvent traiter classiquement le réseau et représenter ce couplage par un opérateur de spin variant aléatoirement au cours du temps. L'évolution de la matrice densité dans la représentation interaction en présence de la relaxation est décrite par l'équation^[16] :

$$i \frac{d\tilde{\sigma}}{dt} \Big|_{\text{rel}} = - \left\langle \int_0^\infty [\tilde{\mathcal{H}}_1(0), [\tilde{\mathcal{H}}_1(\tau), (\tilde{\sigma} - \sigma_0)]] d\tau \right\rangle, \quad (19)$$

où
$$\tilde{\mathcal{H}}_1(t) = \exp(i\mathcal{H}_0 t) \mathcal{H}_1(t) \exp(-i\mathcal{H}_0 t)$$

et
$$\sigma_0 = 1 - \beta_0 \mathcal{H}_0$$

est la matrice densité à l'équilibre thermique avec le réseau. Les crochets $\langle \rangle$ signifient que l'on considère la valeur moyenne du second membre, considéré comme un opérateur aléatoire.

Si le temps de corrélation τ_c est court et tel que l'on ait $\omega\tau_c \ll 1$ pour toutes les fréquences de résonance ω du système, l'évolution de la matrice densité dans le référentiel du laboratoire est décrite par l'équation^[16] :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -1 [\mathcal{H}_0, \sigma] - \tau_c \langle [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t), (\sigma - \sigma_0)]] \rangle . \quad (20)$$

Lorsque le système est hors de l'équilibre thermique avec le réseau, c'est-à-dire lorsque $\sigma \neq \sigma_0$, l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ n'est pas une constante du mouvement et le système ne peut, en toute rigueur, être décrit par une température de spin. En l'absence de relaxation, c'est-à-dire si le second terme du second membre de l'équation (20) était nul, le système atteindrait un état caractérisé par une température de spin en un temps qui, en champ faible, serait de l'ordre de T_2 . Si l'évolution de σ sous l'effet du terme de relaxation est très faible pendant un temps égal à T_2 , nous pouvons admettre que le système est à tout instant dans un état peu différent d'un état caractérisé par une température de spin :

$$\sigma \approx 1 - \beta \mathcal{H}_0 ,$$

et nous pouvons utiliser cette forme de σ dans le terme de relaxation du second membre de l'équation (20).

Nous avons ainsi, pour l'évolution de l'énergie Zeeman sous l'effet de la relaxation :

$$\left. \frac{d\langle Z \rangle}{dt} \right|_{\text{rel}} = \tau_c (\beta - \beta_0) \text{Tr} \langle Z [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t), \mathcal{H}_0]] \rangle .$$

Le terme Zeeman est linéaire par rapport aux opérateurs de spin des noyaux, et le terme dipolaire $\mathcal{H}_D$ est bilinéaire par rapport à ces opérateurs. L'hamiltonien de relaxation $\mathcal{H}_1(t)$ est soit linéaire, soit bilinéaire. Il en résulte que :

$$\text{Tr} \langle Z [\mathcal{H}_1(t), [\mathcal{H}_1(t), \mathcal{H}_D]] \rangle = 0 .$$

La variation de $\langle Z \rangle$ ne dépend donc pas de $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ et celle de $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ ne dépend pas de $\langle Z \rangle$. On trouve, pour l'évolution de ces valeurs moyennes :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle Z \rangle}{dt} \Big|_{\text{rel}} &= -\frac{1}{T_{1Z}} (\langle Z \rangle - \langle Z \rangle_0) \\ \frac{d\langle \mathcal{H}_D \rangle}{dt} \Big|_{\text{rel}} &= -\frac{1}{T_D} (\langle \mathcal{H}_D \rangle - \langle \mathcal{H}_D \rangle_0) \end{aligned} \right] \quad (21)$$

La relaxation fait évoluer à des vitesses différentes les énergies Zeeman et dipolaire vers leur valeur d'équilibre à la température du réseau, et tend donc à faire varier au cours du temps le rapport de ces énergies, ce qui est incompatible avec l'existence d'une température de spin unique. Nous avons en effet, dans ce cas :

$$\langle Z \rangle \propto -\beta \omega_0^2 \quad \text{et} \quad \langle \mathcal{H}_D \rangle \propto -\beta \omega_D^2 ,$$

soit :

$$\langle Z \rangle / \langle \mathcal{H}_D \rangle = \omega_0^2 / \omega_D^2 = \text{cte} .$$

L'évolution totale de Z et $\mathcal{H}_D$ est décrite par les équations :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\langle Z \rangle}{dt} &= \text{Tr} (-1 [Z, \mathcal{H}_0] \sigma) - \frac{1}{T_{1Z}} (\langle Z \rangle - \langle Z \rangle_0) \\ \frac{d\langle \mathcal{H}_D \rangle}{dt} &= \text{Tr} (-1 [\mathcal{H}_D, \mathcal{H}_0] \sigma) - \frac{1}{T_D} (\langle \mathcal{H}_D \rangle - \langle \mathcal{H}_D \rangle_0) \end{aligned} \right] \quad (22)$$

Pour concilier l'existence d'un état approximativement caractérisé par une température de spin et la forme des termes de relaxation, il est nécessaire que les traces figurant dans les seconds membres des équations (22) ne soient pas nulles.

Il faut donc que la matrice densité σ possède une partie non diagonale par rapport à l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$. Nous supposons cette partie non diagonale petite et, pour l'éliminer du calcul, nous faisons la somme des équations (22). Nous avons alors :

$$\text{Tr} (-1 [(Z + \mathcal{H}_D), \mathcal{H}_0] \sigma) = \text{Tr} (-1 [\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_0] \sigma) = 0 ,$$

et il reste :

$$\frac{d\langle \mathcal{H}_0 \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_{1z}} (\langle Z \rangle - \langle Z \rangle_0) - \frac{1}{T_D} (\langle \mathcal{H}_D \rangle - \langle \mathcal{H}_D \rangle_0) .$$

Nous remplaçons alors les différentes valeurs moyennes par leurs expressions en fonction de β et nous obtenons :

$$(\omega_0^2 + \omega_D^2) d\beta/dt = -(\omega_0^2/T_{1z} + \omega_D^2/T_D)(\beta - \beta_0) .$$

La vitesse de relaxation :

$$1/T_1 = \frac{\omega_0^2/T_{1z} + \omega_D^2/T_D}{\omega_0^2 + \omega_D^2} , \quad (23)$$

est une moyenne pondérée des vitesses de relaxation de Z et $\mathcal{H}_D$.

L'effet de la relaxation spin-réseau, lorsqu'on irradie le système par un champ de radiofréquence, se manifeste par des phénomènes qualitativement différents. Nous considérons d'abord le cas où le champ d'irradiation est faible, et la capacité calorifique de l'interaction Zeeman correspondante négligeable. L'évolution des valeurs moyennes $\langle Z \rangle$ et $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ sous l'effet de la relaxation spin-réseau est décrite par un système analogue au système d'équations (21). L'effet du terme $-1 [\mathcal{H}_0, \sigma]$ est traduit par les équations (18). En ajoutant ces

deux contributions, nous obtenons, dans le référentiel du laboratoire:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha'}{dt} &= -W [\alpha' - (\Delta/\omega_0) \beta] - (1/T_{1z})(\alpha' - \beta_0) \\ \frac{d\beta}{dt} &= W (\Delta^2/\omega_D^2) [(\omega_0/\Delta) \alpha' - \beta] - (1/T_D)(\beta - \beta_0) , \end{aligned} \right\} (24)$$

où β_0 est la température inverse du réseau.

Si l'on utilise le référentiel tournant, ces équations deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -W (\alpha - \beta) - (1/T_{1z})(\alpha - \alpha_0) \\ \frac{d\beta}{dt} &= W (\Delta^2/\omega_D^2)(\alpha - \beta) - (1/T_D)(\beta - \beta_0) \end{aligned} \right\} (25)$$

avec

$$\alpha_0 = (\omega_0/\Delta) \beta_0 . \quad (26)$$

Il apparaît donc, dans le référentiel tournant, que le terme dipolaire relaxe vers la température inverse du réseau, tandis que le terme Zeeman relaxe vers une température inverse α_0 beaucoup plus élevée que celle du réseau. L'évolution décrite par les équations (25) conduit donc à un refroidissement important de l'hamiltonien effectif dans le référentiel tournant. Nous examinons rapidement deux conditions limites :

Lorsque nous avons $W \gg T_{1z}^{-1}$, T_D^{-1} , les températures inverses α et β évoluent d'abord exponentiellement, avec la vitesse :

$$W [1 + (\Delta^2/\omega_D^2)]$$

vers une valeur commune :

$$\beta_c = (\alpha_1 \Delta^2 + \beta_1 \omega_D^2) / (\Delta^2 + \omega_D^2) \quad (27)$$

où α_1 et β_1 sont les valeurs initiales de α et β . Cette température inverse commune β_c évolue ensuite, sous l'influence de la relaxation, avec un temps de relaxation T_1 tel que :

$$T_1^{-1} = (\Delta^2 T_{1z}^{-1} + \omega_D^2 T_D^{-1}) / (\Delta^2 + \omega_D^2) \quad (28)$$

La valeur de régime de la température inverse est :

$$\beta_S = (\alpha_0 \Delta^2 T_{1z}^{-1} + \beta_0 \omega_D^2 T_D^{-1}) / (\Delta^2 T_{1z}^{-1} + \omega_D^2 T_D^{-1}) \quad (29)$$

Soit, compte tenu de l'équation (26) :

$$\beta_S = \beta_0 (\omega_0 \Delta T_{1z}^{-1} + \omega_D^2 T_D^{-1}) / (\Delta^2 T_{1z}^{-1} + \omega_D^2 T_D^{-1})$$

Nous nous intéressons à des valeurs de Δ comparables à ω_D , c'est-à-dire beaucoup plus faibles que ω_0 . Le second terme du numérateur est donc négligeable devant le premier et nous obtenons finalement :

$$\beta_S = \beta_0 \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \frac{T_{1z}}{T_D} \omega_D^2} \quad (30)$$

Cette température inverse est positive ou négative suivant que l'on irradie le système à une fréquence inférieure ou supérieure à la fréquence de résonance. Sa valeur absolue est maximum à une distance Δ_0 de la résonance telle que :

$$|\Delta_0| = (T_{1z}/T_D)^{1/2} \omega_D = \omega_L \quad (31)$$

Elle est alors égale à :

$$|\beta_S|_{\max} = 1/2 (\omega_0/\omega_L) \quad (32)$$

Les valeurs de ω_L et de $|\beta_S|_{\max}$ dépendent de (T_{1z}/T_D) , c'est-à-dire du mécanisme de relaxation.

Lorsque $W \ll T_{1z}^{-1}, T_D^{-1}$, les températures inverses des termes Zeeman et dipolaires sont, en état de régime, différentes. Elles sont égales à :

$$\alpha = (\omega_0/\Delta) \beta_0 \quad (33)$$

$$\beta = \beta_0 (\omega_0 \Delta / \omega_D^2) W T_D$$

$$\beta = \beta_0 \times 1/2 (\gamma_{H_1})^2 T_D \omega_0 \Delta g(\Delta) / \omega_D^2 \quad (34)$$

La variation de β avec la distance à la résonance Δ est comparable à celle que l'on a dans le cas de forte saturation, mais sa valeur maximum est plus faible que précédemment et s'obtient pour une valeur de Δ comparable à la demi-largeur de la courbe d'absorption $g(\Delta)$, qui peut donc être notablement différente de ω_L .

Lorsque l'interaction Zeeman $\omega_1 = -\gamma_{H_1}$ avec le champ de radiofréquence n'est plus négligeable il faut tenir compte de sa capacité calorifique. Si T_{1x} est le temps de relaxation spin-réseau de ce terme nous avons en état de régime, à la place de l'équation (30) :

$$\beta_S = \beta_0 \frac{\omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \frac{T_{1z}}{T_1} \omega_1^2 + \frac{T_{1z}}{T_D} \omega_D^2} \quad (35)$$

Nous examinons maintenant les particularités de comportement d'un système composé de plusieurs espèces de spins. Soit par exemple un système formé de deux espèces de spins 1/2 : N_I spins I et N_S spins S. L'hamiltonien se compose des interactions Zeeman de chaque espèce de spins et des interactions dipolaires entre les divers spins :

$$\mathcal{H} = Z_I + Z_S + \mathcal{H}_D.$$

Si le champ est élevé nous pouvons ne conserver de $\mathcal{H}_D$ que la partie $\mathcal{H}_D'$ qui commute à la fois avec Z_I et Z_S . Les opérateurs Z_I , Z_S et $\mathcal{H}_D'$ sont approximativement des constantes du mouvement et le système atteint en un temps T_2 un état de quasi-équilibre caractérisé par trois températures de spins :

$$\sigma = 1 - \alpha Z_I - \beta Z_S - \gamma \mathcal{H}_D'. \quad (36)$$

Lorsqu'on baisse suffisamment le champ magnétique il se produit, sous l'effet du terme dipolaire non séculaire, une évolution conduisant à une température de spin unique pour tout le système. Le cas le plus simple est celui où le mélange thermique se produit à un champ tel que les capacités calorifiques des termes d'interaction Zeeman soient beaucoup plus grandes que celles du terme dipolaire. Soient alors H le champ magnétique initial et α et β les températures inverses de $Z_I = -\gamma_I H I_z$ et $Z_S = -\gamma_S H I_z$. On baisse le champ de la valeur H à la valeur H' sans que se produise d'évolution. Au champ H' les températures inverses de Z_I et Z_S sont respectivement :

$$\alpha' = \alpha(H/H') \quad \text{et} \quad \beta' = \beta(H/H').$$

Si à ce moment se produit le mélange, α' et β' atteignent une valeur commune β_c telle que :

$$\beta_c(H') = (\alpha' N_I \gamma_I^2 + \beta' N_S \gamma_S^2) / (N_I \gamma_I^2 + N_S \gamma_S^2).$$

Lorsqu'on remonte le champ de H' à H , les aimantations ne changent plus, et les températures inverses des termes Z_I et Z_S restent égales. Cette température inverse est, au champ H , égale à :

$$\beta_c(H) = \beta_c(H') \times (H'/H)$$

$$\beta_c(H) = (\alpha N_I \gamma_I^2 + \beta N_S \gamma_S^2) / (N_I \gamma_I^2 + N_S \gamma_S^2). \quad (37)$$

L'énergie Zeeman au retour du champ H est égale à l'énergie Zeeman initiale.

Lorsque le mélange ne se produit qu'en champ faible, tel que la capacité calorifique du terme dipolaire $\mathcal{H}_D$ ne soit plus négligeable, l'augmentation d'entropie est plus importante que précédemment et, à moins que la température initiale du terme dipolaire ne soit extrêmement basse, la température inverse β_c des termes Zeeman au retour au champ H est, en valeur absolue, plus faible que la valeur calculée ci-dessus.

Lorsqu'on irradie le système par un champ de radiofréquence de fréquence proche de la fréquence de résonance d'une des espèces de spins on établit un contact thermique entre l'interaction Zeeman de cette espèce et l'interaction dipolaire séculaire $\mathcal{H}_D'$.

L'opérateur $\mathcal{H}_D'$ dépend des spins I et des spins S. Les champs et fréquences locaux, définis par les formules (11) et (17), dépendent de l'espèce de spins dont l'interaction Zeeman est mise en contact avec $\mathcal{H}_D'$:

Lorsqu'on irradie le système au voisinage de la fréquence de résonance des spins I, on a :

$$H_L^2(I) = \text{Tr } \mathcal{H}_D'^2 / T_2 M_Z^{I2} = 4 \text{Tr } \mathcal{H}_D'^2 / (N_I \gamma_I^2),$$

$$\omega_D^2(I) = 4 \text{ Tr } \mathcal{K}_D'^2 / N_I .$$

Lorsqu'on irradie le système au voisinage de la fréquence de résonance des spins S , on a :

$$H_L'^2(S) = 4 \text{ Tr } \mathcal{K}_D'^2 / (N_S \gamma_S^2) ,$$

$$\omega_D^2(S) = 4 \text{ Tr } \mathcal{K}_D'^2 / N_S .$$

En comparant ces valeurs, nous obtenons :

$$\frac{H_L'(I)}{H_L'(S)} = \left(\frac{N_S}{N_I} \right)^{1/2} \cdot \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

et

$$\frac{\omega_D(I)}{\omega_D(S)} = \left(\frac{N_S}{N_I} \right)^{1/2} . \quad (38)$$

CHAPITRE III

THEORIE DE LA POLARISATION DYNAMIQUE EN DEUX TEMPS, PAR REFROIDISSEMENT EN CHAMP NUL ET AIMANTATION ADIABATIQUE^{[17]-[20]}

Ce chapitre constitue un exposé entièrement théorique de la méthode de polarisation en deux temps, sans aucune illustration expérimentale. Les expériences réalisées, qui sont décrites dans un chapitre ultérieur, mettent en jeu l'ensemble des conditions d'obtention de la polarisation, et ne peuvent donc utilement servir à illustrer chaque étape du développement théorique, au fur et à mesure de son exposition.

A) Généralités

La polarisation dynamique d'une espèce nucléaire I est obtenue, dans cette méthode, en produisant d'abord un refroidissement important des spins I en champ nul, c'est-à-dire dans des conditions où n'apparaît aucune polarisation, puis en procédant à une aimantation adiabatique, ce qui fait apparaître la polarisation. Le refroidissement des spins I en champ nul est assuré par leur mélange thermique avec une seconde espèce de spins, les spins S , dans des conditions où ces derniers évoluent, sous l'effet de la relaxation spin-réseau, vers une température beaucoup plus basse que la température du réseau.

Pour que s'effectue un mélange thermique entre deux systèmes de spins il faut que les interactions spin-spin entre ces deux systèmes puissent provoquer des renversements mutuels de spins sans changement de l'énergie totale, c'est-à-dire sans échange d'énergie avec le réseau. Les deux systèmes peuvent alors atteindre une température de spin commune en un temps beaucoup plus court que le temps de relaxation spin-réseau.

Nous citons, afin de les comparer aux méthodes que nous utilisons ici, quelques unes des expériences de mélange thermique décrites précédemment.

1) Croisement de fréquences de résonance [21][22]

Dans un cristal de paradichlorobenzène, pour certaines valeurs du champ magnétique et certaines orientations de ce champ par rapport aux axes du gradient de champ électrique à l'emplacement des noyaux de chlore, la fréquence de Larmor des protons est égale à une des fréquences de résonance d'un des isotopes de chlore. Des renversements mutuels de spins se produisent alors, sans changement de l'énergie totale, et le système des protons atteint rapidement la même température que le système des spins de chlore. Comme les spins de chlore sont fortement couplés au réseau par l'intermédiaire de leur moment quadrupolaire, ce mélange se manifeste par un raccourcissement du temps de relaxation spin-réseau des protons.

2) Calorimétrie nucléaire en bas champ [4][15][23]

Quand un cristal de fluorure de lithium se trouve dans un champ magnétique élevé, les interactions Zeeman des noyaux de lithium et de fluor sont suffisamment différentes pour que des renversements mutuels de spins ne puissent se produire en un temps plus court que T_1 . Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, on peut produire une situation où les deux systèmes Zeeman possèdent des températures différentes et les conservent pendant un temps comparable à T_1 . Cependant, en champ faible, il se produit un mélange thermique et les deux systèmes atteignent rapidement une température commune qui dépend de leurs capacités calorifiques et de leurs températures initiales.

Ce qui distingue cette expérience en bas champ de l'expérience de croisement de fréquences décrite précédemment c'est que, dans ce dernier cas les interactions Zeeman sont beaucoup plus grandes que les interactions dipolaires. On peut alors interpréter l'expérience en décrivant l'évolution des populations

d'un petit nombre de niveaux discrets, bien que l'utilisation du concept de température de spin en permette une analyse beaucoup plus détaillée [15]. Lorsqu'on est en bas champ, le spectre d'énergie est quasi-continu, et l'utilisation du concept de température de spin ne peut pas être évitée.

3) Effet solide dans le référentiel du laboratoire

Cette expérience a été décrite dans l'introduction. Elle peut s'interpréter comme un croisement entre les fréquences de résonance des spins I et S, dans un référentiel tournant par rapport aux spins S et fixe par rapport aux spins I.

4) Effet solide dans le référentiel tournant [24]

Nous utilisons, comme pour l'effet solide dans le référentiel du laboratoire, un cristal contenant des spins I et des spins S, de fréquences de Larmor ω_I et ω_S . Nous appliquons au système un champ de radiofréquence, tournant à la fréquence ω_I , dont l'amplitude H_1 est beaucoup plus grande que la largeur de raie des spins I. Dans un référentiel tournant à la fréquence ω_I par rapport aux spins I, la fréquence de Larmor effective de ces derniers est $-\gamma_I H_1$. Nous pouvons produire un effet solide sur les spins I dans ce référentiel en appliquant un second champ de radiofréquence, de fréquence égale à :

$$\omega_S \pm \gamma_I H_1.$$

Suivant l'interprétation qui a été donnée de l'effet solide, ceci correspond à un croisement de fréquences dans un référentiel tournant à la fréquence ω_I par rapport aux spins I et à la fréquence $\omega_S \pm \gamma_I H_1$ par rapport aux spins S.

Ces expériences de mélange peuvent être résumées sous forme de tableau (Tableau I). Les expériences 1), 3) et 4) sont réalisées dans des conditions de champ élevé, c'est-à-dire qu'on peut décrire le système par les populations des états des divers spins. L'expérience 2) est l'analogue de l'expérience 1), mais dans une situation de champ faible. Les méthodes de mélange thermique que nous utilisons ici sont, de la même façon, les analogues en "champ faible" des expériences 3) et 4). Les mélanges thermiques se produisent dans une situation où le spectre d'énergie est quasi-continu, soit dans un référentiel tournant par rapport à une seule des espèces de spin, soit dans un référentiel tournant à des fréquences différentes par rapport à chaque espèce de spins.

B) Mélange thermique dans un référentiel tournant par rapport à l'une des espèces de spins et fixe par rapport à l'autre

Nous considérons un cristal contenant deux espèces nucléaires I et S en nombres N_I et N_S comparables. Les noyaux I ont un spin $1/2$, un rapport gyromagnétique γ_I , et un temps de relaxation spin-réseau T_1^I .

Les noyaux S ont un spin $3/2$, une fréquence de résonance quadrupolaire pure Ω_0 et un rapport gyromagnétique $\gamma_S \ll \gamma_I$. Le temps de relaxation de leur interaction quadrupolaire est T_1^S .

Après un bref exposé du principe du refroidissement en champ nul, nous analysons successivement les divers phénomènes dont la mise en oeuvre concourt à la polarisation des spins I : contact thermique en champ nul entre les spins I et S ; refroidissement du système sous l'effet de la relaxation spin-réseau ; polarisation résultant de l'aimantation adiabatique, polarisation que l'on compare à celle que produirait un effet solide.

1) Principe du refroidissement

Le cristal étant en champ nul, nous appliquons un fort champ de radio-fréquence $2H_1 \cos \Omega t$, de fréquence Ω proche de la fréquence de résonance

- TABLEAU I -

- Mélange thermique entre deux systèmes de spins I et S -

Référentiel utilisé		Situation de haut champ	Situation de bas champ
Pour les spins I	Pour les spins S		
Fixe	Fixe	1-Croisement de fréquences	2-Calorimétrie nucléaire en bas champ
Fixe	Tournant	3-Effet solide dans le référentiel du laboratoire	Présente étude
Tournant	Tournant	4-Effet solide dans le référentiel tournant	Présente étude

quadrupolaire Ω_0 des spins S . Les transitions induites par ce champ de radiofréquence provoquent, entre autres, une variation importante de l'énergie du terme d'interactions dipolaires, et un abaissement important de la valeur absolue de sa température, ce que nous appelons un refroidissement. Les seules interactions auxquelles sont soumis les spins I sont des interactions dipolaires, et le refroidissement du terme dipolaire est donc un refroidissement du système des spins I .

Suivant Redfield, nous sommes amenés à utiliser une représentation interaction, choisie de façon que l'hamiltonien effectif y soit indépendant du temps. Cette représentation définit un référentiel tournant par rapport aux spins S et fixe par rapport aux spins I . Dans ce référentiel, toutes les interactions sont comparables aux interactions dipolaires, ce qui assure l'établissement rapide d'une température de spin unique. Comme dans le cas Zeeman examiné plus haut, un des termes d'interaction de l'hamiltonien effectif dans le référentiel tournant évolue, sous l'effet de la relaxation spin-réseau, vers une température beaucoup plus basse que la température du réseau et concourt ainsi, par suite de son contact thermique avec les autres termes d'interaction, à refroidir fortement l'ensemble du système.

2) Evolution du système sous l'effet de l'irradiation de radiofréquence

Nous formulons d'abord quelques hypothèses simplificatrices qui n'affectent pas les conclusions générales :

Les seules interactions spin-spin sont des interactions dipolaires. Puisque nous avons $\gamma_S \ll \gamma_I$, nous négligeons les interactions dipolaires $\mathcal{H}_{SS}$ entre paires de spins S devant les interactions dipolaires $\mathcal{H}_{II}$ et $\mathcal{H}_{IS}$.

Le gradient de champ électrique à l'emplacement des spins S possède une symétrie axiale le long de l'axe Oz .

Le champ de radiofréquence est appliqué le long d'une direction Ox perpendiculaire à Oz .

Si l'on néglige pour le moment les interactions spin-réseau, l'hamiltonien du système, qui dépend explicitement du temps, est le suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - 2\gamma_S H_1 \cos \Omega t \sum_1 S_x^1 \quad (39)$$

avec :

$$\mathcal{H}_0 = 1/2 \Omega_0 \sum_1 \left[(S_z^1)^2 - 1/3 S(S+1) \right] + \mathcal{H}_{IS} + \mathcal{H}_{II} \quad (40)$$

Afin d'obtenir un hamiltonien effectif indépendant du temps nous utilisons une représentation interaction, c'est-à-dire que nous effectuons sur tous les opérateurs une transformation canonique définie par l'opérateur unitaire :

$$U = \exp (i A t)$$

avec

$$A = 1/2 \Omega \sum_1 \left[(S_z^1)^2 - 1/3 S(S+1) \right] \quad (41)$$

L'évolution de la matrice densité dans cette représentation est régie par l'hamiltonien :

$$U \mathcal{H} U^\dagger = A$$

Cet hamiltonien se compose d'un terme $\mathcal{H}^*$ indépendant du temps et de termes oscillant aux fréquences Ω et 2Ω . Ces fréquences sont très éloignées de toute fréquence de résonance de l'hamiltonien $\mathcal{H}^*$. Les termes oscillants ont donc très peu d'effet sur l'évolution de la matrice densité et on peut les négliger. L'hamiltonien effectif du système dans cette représentation est donc très sensiblement :

$$\mathcal{H}^* = \sum_1 \left\{ 1/2 (\Omega_0 - \Omega) \left[(S_z^1)^2 - 1/3 S(S+1) \right] - \gamma_S H_1 S_x^1 \right\} + \mathcal{H}_D \quad (42)$$

L'opérateur $\mathcal{S}_x^1$ s'obtient en ne conservant de l'opérateur S_x^1 que les éléments de matrice :

$$\langle \pm 1/2 | S_x^1 | \pm 3/2 \rangle \quad \text{et} \quad \langle \pm 3/2 | S_x^1 | \pm 1/2 \rangle .$$

Le terme dipolaire séculaire $\mathcal{H}_D'$ est la somme des interactions dipolaires $\mathcal{H}_{II}$ entre spins I et de la partie des interactions $\mathcal{H}_{IS}$ entre spins I et S qui commute avec $\sum_1 (S_z^1)^2$: $\mathcal{H}_D' = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_{IS}'$.

L'utilisation de cette représentation interaction est complètement analogue à l'utilisation d'un référentiel tournant dans le cas Zeeman. Nous continuons à parler de référentiel tournant bien que l'opérateur U n'ait aucune interprétation géométrique simple. La transformation canonique n'intéresse que les opérateurs des spins S et nous avons donc bien l'analogue d'un référentiel mobile par rapport aux spins S et fixe par rapport aux spins I.

L'hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}^* = Q + \mathcal{H}_D' + Z \quad , \quad (43)$$

se compose de deux opérateurs qui commutent, l'interaction quadrupolaire effective Q et l'interaction dipolaire séculaire $\mathcal{H}_D'$, et d'un opérateur Z d'interaction Zeeman avec le champ de radiofréquence qui ne commute avec aucun des précédents. La fréquence quadrupolaire effective :

$$\Delta = \Omega_0 - \Omega \quad ,$$

est comparable aux interactions dipolaires, et nous sommes dans une situation comparable à la situation de bas champ dans le cas Zeeman. Le système peut donc atteindre rapidement un état caractérisé par une température.

Nous nous plaçons, pour simplifier, dans le cas où le champ H_1 est faible, et la capacité calorifique du terme Z négligeable devant celles de Q et $\mathcal{H}_D'$. Nous pouvons exactement transposer à notre cas les résultats acquis dans le cas d'une interaction Zeeman :

Le système atteint, au bout d'un temps T_2 , un état caractérisé par deux températures de spin :

$$\sigma = 1 - \alpha_Q - \gamma \mathcal{H}_D' \quad . \quad (44)$$

Sous l'influence de la perturbation Z, les températures inverses évoluent d'une façon décrite par un système d'équations de Provotorov :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -W(\alpha - \gamma) \\ \frac{d\gamma}{dt} &= W(\Delta^2 / \omega_D'^2) (\alpha - \gamma) \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

La fréquence locale ω_D' est définie par :

$$(\omega_D'^2 / \Delta^2) = \text{Tr } \mathcal{H}_D'^2 / \text{Tr } Q^2 \quad . \quad (46)$$

La probabilité W est proportionnelle à :

$$W \propto H_1^2 g(\Delta)$$

où $g(\Delta)$ est la forme normalisée de la courbe d'absorption quadrupolaire des spins S.

En l'absence de relaxation spin-réseau, et si α_1 et γ_1 sont les valeurs initiales de α et γ , ces températures inverses évoluent vers une valeur commune :

$$\beta = (\alpha_1 \Delta^2 + \gamma_1 \omega_D'^2) / (\Delta^2 + \omega_D'^2) . \quad (47)$$

3) Influence de la relaxation spin-réseau

La relaxation spin-réseau des spins I est entièrement due aux impuretés paramagnétiques présentes dans l'échantillon. La relaxation spin-réseau des spins S est due partiellement à ces impuretés, et partiellement au couplage quadrupolaire des spins S avec les vibrations du réseau. L'efficacité de ces deux mécanismes dépend de façon différente de la température, et le rapport des temps de relaxation des spins I et des spins S peut varier de façon considérable en fonction de la température et de la pureté de l'échantillon.

De façon analogue au cas d'une interaction Zeeman, la relaxation agit indépendamment sur les termes Q et $\mathcal{K}_D'$:

La température inverse α du terme Q évolue, avec un temps de relaxation T_1^S , vers la valeur :

$$\alpha_0 = \beta_0 (\Omega_0 / \Delta) \gg \beta_0 .$$

La température inverse γ du terme $\mathcal{K}_D'$ évolue, avec un temps de relaxation T_D , vers la valeur β_0 .

Pour décrire l'évolution complète du système, il suffit d'ajouter ces termes de relaxation aux seconds membres des équations (45).

Nous examinons en plus grand détail deux situations limites : celle d'une saturation forte et celle d'une saturation faible.

Cas d'une saturation forte.

Le système atteint, au bout d'un temps court par rapport aux temps de relaxation spin-réseau, une température inverse β unique dont la valeur est

donnée par la formule (47). Cette température inverse évolue ensuite, avec un temps de relaxation T_1 tel que :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(\Delta^2 / T_1^S) + (\omega_D'^2 / T_D)}{\Delta^2 + \omega_D'^2} , \quad (48)$$

vers une valeur limite :

$$\beta_\infty = \beta_0 \frac{\Omega_0 \Delta}{\Delta^2 + (T_1^S / T_D) \omega_D'^2} = \beta_0 \frac{\Omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \omega_L^2} . \quad (49)$$

La variation de β_∞ avec la fréquence d'irradiation Ω est identique à celle que l'on obtient dans le cas d'une interaction Zeeman (Eq.(30)). Cette variation est représentée sur la figure 1. La valeur absolue de β_∞ est maximum lorsque :

$$|\Delta| = |\Omega_0 - \Omega| = \omega_L . \quad (50)$$

Elle est alors égale à :

$$|\beta_\infty|_{\max} = \beta_0 \Omega_0 / 2 \omega_L . \quad (51)$$

Nous évaluons la valeur de ω_L dans le cas particulier où la relaxation due aux impuretés paramagnétiques est négligeable c'est-à-dire où le seul contact avec le réseau provient de l'interaction quadrupolaire des spins S avec les vibrations cristallines.

Dans le terme dipolaire $\mathcal{K}_D' = \mathcal{K}_{IS}' + \mathcal{K}_{II}'$, seule la partie $\mathcal{K}_{IS}'$ est en contact avec le réseau et son temps de relaxation partiel, $T_D^{(IS)}$, est comparable à T_1^S . L'évolution de $\langle \mathcal{K}_D' \rangle$ sous l'effet de la relaxation s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}'_D \rangle = - \left(1/T_D^{(IS)} \right) \left(\langle \mathcal{H}'_{IS} \rangle - \langle \mathcal{H}'_{IS} \rangle_0 \right) . \quad (52)$$

Comme le terme $\mathcal{H}'_D$ est à tout moment caractérisé par une température, nous avons :

$$\langle \mathcal{H}'_{IS} \rangle / \langle \mathcal{H}'_D \rangle = \text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 / \text{Tr} (\mathcal{H}'_D)^2 .$$

L'équation (52) s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{H}'_D \rangle = - \left(1/T_D^{(IS)} \right) \left(\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 / \text{Tr} (\mathcal{H}'_D)^2 \right) \left(\langle \mathcal{H}'_D \rangle - \langle \mathcal{H}'_D \rangle_0 \right) . \quad (53)$$

Le temps de relaxation T_D est égal à :

$$T_D = T_D^{(IS)} \text{Tr} (\mathcal{H}'_D)^2 / \text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 . \quad (54)$$

Puisque $\gamma_I \gg \gamma_S$, nous avons :

$$\text{Tr} (\mathcal{H}'_D)^2 = \text{Tr} (\mathcal{H}'_{II})^2 + \text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 \gg \text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 \text{ et } T_D \gg T_D^{(IS)} ,$$

et, puisque $T_D^{(IS)}$ est comparable à T_1^S :

$$\omega_L^2 = (T_1^S / T_D) \omega_D'^2 \ll \omega_D'^2 .$$

En vertu des équations (46) et (54) nous avons :

$$\frac{\omega_L^2}{\Delta^2} = \frac{T_1^S}{T_D} \frac{\omega_D'^2}{\Delta^2} = \frac{T_1^S}{T_D^{(IS)}} \frac{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2}{\text{Tr} Q^2} \sim \frac{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2}{\text{Tr} Q^2} . \quad (55)$$

Nous voyons par cette formule que ω_L^2 est comparable au second moment M_2 de la raie de résonance quadrupolaire. Ce résultat se confirme lorsqu'on calcule explicitement ω_L^2 au moyen d'un modèle bien défini de relaxation spin-réseau. Un tel calcul est présenté dans l'appendice A.

Si l'on tient compte du temps de relaxation $T_D^{(II)}$ des spins I dû aux impuretés paramagnétiques, le temps de relaxation T_D est donné par l'équation :

$$\frac{1}{T_D} = \left(\frac{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2}{T_D^{(IS)}} + \frac{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{II})^2}{T_D^{(II)}} \right) / \left(\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2 + \text{Tr} (\mathcal{H}'_{II})^2 \right) . \quad (56)$$

Il est plus court que précédemment, et ω_L est plus grand que ne l'indique l'équation (55). Pour que cette augmentation soit faible, et que l'on puisse négliger la relaxation directe des spins I, il faut avoir :

$$\frac{T_D^{(II)}}{T_1^S} \gg \frac{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{II})^2}{\text{Tr} (\mathcal{H}'_{IS})^2} \sim \frac{N_I}{N_S} \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^2 \gg 1 . \quad (57)$$

Cas d'une saturation faible

Lorsque la vitesse de mélange W est beaucoup plus faible que les vitesses de relaxation spin-réseau, nous avons :

$$\beta_\infty \propto \Delta W \propto \Delta H_1^2 g(\Delta) .$$

Le second moment M_2 de la courbe d'absorption quadrupolaire $g(\Delta)$ est comparable à ω_L^2 lorsque la relaxation par impuretés est négligeable, c'est-à-dire lorsque ω_L a sa plus petite valeur possible. Cependant, puisque $\gamma_I \gg \gamma_S$, le quatrième moment M_4 de cette raie est beaucoup plus grand que $(M_2)^2$. La courbe de résonance quadrupolaire est alors quasi-lorentzienne, et sa demi-

largeur σ est beaucoup plus faible que $(M_2)^{1/2}$ [25],[26]. La valeur de σ est approximativement :

$$\frac{\sigma}{(M_2)^{1/2}} \approx \left[\frac{(M_2)^2}{M_4} \right]^{1/2} \sim \frac{\gamma_S}{\gamma_I} . \quad (58)$$

Nous avons donc :

$$|g(\Delta)| \propto \frac{1}{\Delta^2 + \sigma^2} ,$$

et

$$\beta_\infty \propto \frac{\Delta}{\Delta^2 + \sigma^2} . \quad (59)$$

La variation de β_∞ avec la fréquence d'irradiation est analogue à ce qu'elle est dans le cas d'une forte saturation, mais la valeur de Δ pour laquelle $|\beta_\infty|$ est maximum, σ , est beaucoup plus faible que ω_L .

4) Polarisation provoquée par l'aimantation adiabatique - Comparaison avec l'effet solide

Nous avons décrit jusque là le premier temps de la méthode de polarisation. Le résultat d'une irradiation en champ nul à une fréquence proche de la fréquence de résonance quadrupolaire des spins S est un refroidissement des spins I, en l'espèce de leurs interactions dipolaires, à une température beaucoup plus basse que la température du réseau. Les spins I n'ont, en l'absence de champ magnétique, aucune polarisation macroscopique. L'introduction adiabatique d'un champ magnétique découple les spins S des spins I. Ces derniers possèdent encore à tout moment une température de spin, dont la variation correspond à :

$$\beta \propto \left[\omega_D^2 + \gamma_I^2 H^2 \right]^{-1/2} , \quad (60)$$

où ω_D est la fréquence locale des spins I correspondant à la capacité calorifique du système en champ nul.

Nous avons vu (Eq.(38)) que, pour deux systèmes de spins :

$$\omega_D/\omega'_D = (N_S/N_I)^{1/2} . \quad (61)$$

Cette fréquence locale ω_D est complètement différente de ω_L , qui dépend du mécanisme de relaxation. Lorsque la distance entre deux spins I plus proches voisins est comparable à la distance entre un spin I et un spin S plus proches voisins, nous avons, dans le cas où la relaxation par impuretés est négligeable :

$$\left(\frac{\omega_D}{\omega_L} \right)^2 \sim \frac{\text{Tr}(\mathcal{H}_{II})^2/N_I}{\text{Tr}(\mathcal{H}_{IS})^2/N_S} \sim \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right)^2 .$$

Dans un champ $H \gg (\omega_D/\gamma_I)$, la température inverse des spins I est, d'après l'équation (60) :

$$\beta(H) = \beta(0) \quad \omega_D/\gamma_I H . \quad (62)$$

La polarisation des spins I correspondante est :

$$P = 1/2 \quad \beta(H)\gamma_I H = 1/2 \beta(0) \omega_D . \quad (63)$$

Slichter et Holton^[9] ont donné de cette formule l'interprétation qualitative suivante :

En champ nul, chaque spin est soumis à un champ local dû au moment magnétique des autres spins, et possède une polarisation parallèle à ce champ. Le champ local varie aléatoirement en grandeur et en direction d'un site nucléaire à l'autre, si bien que la polarisation macroscopique de l'échantillon est nulle. L'introduction adiabatique d'un champ extérieur grand par rapport aux champs locaux a pour seul effet de rendre les champs vus par chaque spin presque parallèles. Ceci permet qu'apparaisse une polarisation macroscopique sans que change la polarisation absolue moyenne des spins, ce que traduit l'équation (63).

La polarisation des spins I dans le champ H est proportionnelle à la température inverse $\beta(0)$ atteinte en champ nul ; sa mesure permet donc la détermination de $\beta(0)$.

La polarisation maximum, correspondant à :

$$\beta(0) = |\beta|_{\max} = \beta_0 \Omega_0 / 2 \omega_L, \quad \text{est :}$$

$$|P|_{\max} = 1/2 |\beta|_{\max} \omega_D = 1/2 \beta_0 \Omega_0 (\omega_D / 2 \omega_L) \quad (64)$$

Lorsque la relaxation par impuretés est négligeable et que $\omega_D / \omega_L \sim \gamma_I / \gamma_S$ nous obtenons :

$$|P|_{\max} \sim 1/2 \beta_0 \Omega_0 (\gamma_I / 2 \gamma_S).$$

Puisqu'en champ élevé les spins I sont découplés des spins S cette polarisation décroît vers sa valeur d'équilibre thermique à la température du réseau avec une constante de temps égale au temps de relaxation Zeeman T_1^I des spins I.

Nous pouvons comparer cette polarisation à celle que produirait un effet solide dans un champ H suffisamment faible pour que les fréquences de résonance

des spins S soient peu différentes de leur fréquence de résonance quadrupolaire Ω_0 , et suffisamment élevé pour que toutes les fréquences de résonance des spins I et des spins S et toutes leurs différences soient grandes par rapport à leurs largeurs de raie.

La polarisation maximum que peut produire dans ces conditions un effet solide est égale à :

$$P \simeq 1/2 \beta_0 \Omega_0.$$

Puisque le champ H est beaucoup plus grand que les champs locaux, un contact thermique entre les spins I et les spins S ne s'établit que si la fréquence de résonance effective de ces derniers est égale à $\gamma_I H$. Cette condition limite la température inverse qu'il est permis d'atteindre dans le référentiel tournant à la valeur :

$$\beta \simeq \beta_0 \Omega_0 / \gamma_I H.$$

Dans l'expérience que nous présentons, le caractère quasi-continu des spectres d'énergie permet que s'établisse un contact thermique sans que la condition précédente soit réalisée. Nous pouvons alors choisir la fréquence d'irradiation :

$$\Omega = \Omega_0 \pm \omega_L,$$

pour laquelle la température de spin atteinte est la plus faible. Cette température augmente au cours de l'aimantation adiabatique, mais la polarisation atteinte en champ élevée est néanmoins plus élevée que celle qui résulte d'un effet solide si $\omega_D > 2 \omega_L$. Le refroidissement du système au cours de l'irradiation en champ nul provient de ce que le terme d'interaction quadrupolaire effective évolue vers une température beaucoup plus basse que celle du réseau. Ce refroidissement est limité par le fait que le terme dipolaire évolue, lui,

vers la température du réseau. Cette limitation est d'autant moins sévère que le rapport des temps de relaxation dipolaire et quadrupolaire est plus grand, c'est-à-dire que le terme dipolaire qui ne relaxe pas, $\mathcal{H}_{II}$, constitue un poids mort plus important lié au terme qui est en contact avec le réseau, $\mathcal{H}'_{IS}$. On arrive ainsi à refroidir un terme dipolaire de capacité importante avec une faible limitation, et c'est ce qui conduit à une polarisation finale plus élevée que celle que peut produire un effet solide. La polarisation maximum que l'on obtient ici diffère de la polarisation maximum que peut produire un effet solide par un facteur d'augmentation :

$$G = 1/2 (\omega_D/\omega_L) \sim 1/2 (\gamma_I/\gamma_S) \gg 1 \quad (65)$$

Le caractère nouveau de cette méthode de polarisation, par rapport aux méthodes précédemment connues, est que l'on produit un rapport de populations entre les états des spins I, que l'on polarise, plus élevé que le rapport d'équilibre de populations entre les états des spins S, que l'on utilise pour cette polarisation.

5) Résumé des conditions expérimentales

Le refroidissement réalisé donne naissance à une polarisation plus élevée que celle que peut produire un effet solide si les conditions suivantes sont réalisées :

- 1/ $\gamma_S \ll \gamma_I$. Puisque les spins I sont des spins nucléaires, les spins S le doivent être aussi.
- 2/ Les spins S doivent avoir une fréquence de résonance élevée en champ nul, ce qui ne peut résulter que d'une interaction quadrupolaire.
- 3/ Le temps de relaxation spin-réseau T_1^S des spins S doit être plus long que le temps d'établissement d'une température de spin, c'est-à-dire appro-

ximativement le temps nécessaire au renversement mutuel d'un spin I et d'un spin S. Cette condition peut toujours être réalisée en baissant la température du réseau, ce qui rallonge T_1^S .

- 4/ Le temps de relaxation spin-réseau $T_D^{(II)}$ des spins I doit être beaucoup plus long que celui des spins S, T_1^S , et vérifier la condition (57).

Les conditions 3/ et 4/ ne peuvent être en général réalisées simultanément que dans une certaine gamme de températures de réseau.

6) Extensions de la théorie

Nous examinons brièvement quelles sont les modifications qualitatives à apporter aux conclusions précédentes lorsque l'expérience se déroule dans des conditions légèrement différentes des conditions décrites ci-dessus. Les cas particuliers que nous envisageons sont les suivants : mélange thermique effectué en champ magnétique faible mais non nul, et mélange thermique effectué en présence d'un élargissement inhomogène de la raie de résonance quadrupolaire.

a) - Mélange thermique en champ faible

Dans un champ magnétique H, la dégénérescence des spins S est levée par les interactions Zeeman : les spins S possèdent alors quatre fréquences de résonance proches de Ω_0 et une fréquence beaucoup plus faible. Si le champ n'est pas trop élevé, les fréquences de résonance ou leurs séparations ne sont pas beaucoup plus grandes que la largeur dipolaire de chaque raie, et toutes les transitions contribuent au mélange thermique.

Le refroidissement se produit dans une gamme de fréquences plus large qu'en champ nul, qui couvre toutes les fréquences de résonance proches de Ω_0 . D'autre part, la capacité calorifique des spins I est plus élevée qu'en champ

nul ; elle est proportionnelle à $(\omega_D^2 + \gamma_I^2 H^2)$. La polarisation des spins I, après aimantation adiabatique, est maintenant égale à :

$$P = \frac{1}{2} \beta(H) \left[\omega_D^2 + \gamma_I^2 H^2 \right]^{1/2},$$

c'est-à-dire que, pour obtenir une polarisation égale à celle qui résulte d'un mélange en champ nul, il n'est pas nécessaire de refroidir le système autant que dans ce dernier cas.

L'analyse complète du mélange et le calcul de $\beta(H)$ sont beaucoup plus compliqués qu'en champ nul, et n'ont pas été entrepris. Pour effectuer cette étude suivant la méthode de Provotorov, il faudrait considérer :

- quatre termes correspondant aux quatre transitions des spins S proches de Ω_0 , évoluant sous l'effet de la relaxation vers des températures basses différentes,

- trois termes évoluant vers la température du réseau : le terme dipolaire $\mathcal{H}_D'$ et les termes correspondant aux séparations Zeeman entre les niveaux $\pm 1/2$ des spins S et ceux des spins I,

c'est-à-dire sept bains thermiques entre lesquels s'exercent de multiples couplages.

On ne peut prédire à priori si le mélange en champ faible conduit à des polarisations plus élevées qu'en champ nul. Si c'est le cas, cependant, la polarisation doit atteindre un maximum pour une valeur de H de l'ordre de, ou quelques fois plus grandes que (ω_D/γ_I) . En effet, c'est le terme dipolaire qui est refroidi par contact thermique avec les spins S. Le refroidissement de l'interaction Zeeman des spins I ne résulte que de son mélange avec le terme dipolaire, et la vitesse de mélange diminue extrêmement vite, de façon à peu près gaussienne lorsqu'on élève le champ.

b) - Raie quadrupolaire inhomogène

Lorsque le cristal présente des imperfections, la raie de résonance quadrupolaire des spins S est élargie de façon inhomogène. Sa largeur peut être beaucoup plus grande que la largeur dipolaire. Comme le temps de mélange entre les termes dipolaire et quadrupolaire augmente très vite avec l'interaction quadrupolaire effective Δ , seuls les paquets de spins S dont la fréquence de résonance est proche de la fréquence d'irradiation se trouvent en contact efficace avec le terme dipolaire. Ils produisent un effet différentiel : les spins dont la fréquence est plus élevée que la fréquence d'irradiation tendent à rendre positive la température dipolaire, et ceux dont la fréquence est moins élevée tendent à la rendre négative. Ces paquets "efficaces" correspondent à une faible fraction du nombre total de spins S. Leur capacité calorifique est donc faible devant celle du terme dipolaire et, d'après les équations (46) et (55), il leur correspond des fréquences ω_D' et ω_L bien plus élevées qu'auparavant. La combinaison de ces deux effets : effet différentiel et grande fréquence locale, a pour effet de réduire considérablement la polarisation que peuvent atteindre les spins I par mélange, dès que la largeur inhomogène est quelques fois plus grande que la largeur dipolaire.

c) Mélange thermique dans un référentiel tournant de façon différente par rapport à chaque espèce de spins

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, comment il était possible de réaliser un contact thermique entre un système de spins I en champ nul et un système de spins S en situation de champ élevé en amenant ce dernier à une situation de champ faible. Ceci se faisait en appliquant un champ de radiofréquence de fréquence Ω proche de la fréquence de résonance quadrupolaire des spins S et en utilisant un référentiel tournant à la fréquence Ω par rapport aux spins S.

Si le cristal se trouve dans un champ magnétique H_0 élevé, c'est-à-dire tel que les interactions Zeeman des spins I et des spins S soient grandes par rapport aux interactions dipolaires, les deux systèmes de spins se trouvent en situation de champ élevé. Pour réaliser entre eux un contact thermique en champ faible, il faut les amener tous deux à des situations de champ faible. Pour cela, nous appliquons au système deux champs de radiofréquence :

- un champ de radiofréquence de fréquence ω proche de la fréquence de Larmor ω_I des spins I .

- un champ de radiofréquence de fréquence Ω proche d'une fréquence de résonance Ω_S des spins S .

Dans un référentiel tournant à la fréquence ω par rapport aux spins I et Ω par rapport aux spins S , nous sommes dans une situation de champ faible pour les spins I et pour la paire des niveaux des spins S séparés par l'énergie Ω_S , soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$. Il s'établit alors une température de spin dans le référentiel tournant par rapport à la partie "bas champ" de l'hamiltonien, qui comprend :

- l'interaction Zeeman effective des spins I dans leur référentiel tournant,
- la partie des interactions dipolaires qui est séculaire par rapport aux deux rotations,
- l'interaction Zeeman et quadrupolaire effective des spins S , limitée aux éléments de matrice du sous-espace sous-tendu par les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

Comme précédemment, l'opérateur unitaire de la transformation canonique qui rapproche les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ n'est pas un opérateur de rotation et n'a pas d'interprétation géométrique simple.

En complète analogie avec le cas du mélange en champ nul, l'effet de la relaxation spin-réseau est de faire évoluer la température inverse β de l'hamiltonien "bas champ" vers une valeur de régime dépendant de Ω , la fréquence

d'irradiation, suivant une équation du même type que l'équation (49) :

$$\beta_{\infty} = \beta_0 \frac{\Omega_S(\Omega_S - \Omega)}{(\Omega_S - \Omega)^2 + \omega_L'^2} \quad (66)$$

La fréquence ω_L' est du même ordre de grandeur que la fréquence ω_L intervenant pour le mélange thermique en champ nul.

Les spins S possèdent, dans le champ H_0 , quatre fréquences de résonance Ω_S proches de Ω_0 , et la variation de β_{∞} décrite par l'équation (66) se reproduit quatre fois lorsqu'on varie la fréquence de l'irradiation.

Soient ω_D^t la fréquence locale des spins I dans leur référentiel tournant et h le champ effectif vu par ces spins. Si l'on effectue un passage adiabatique sur les spins I du champ h à un champ effectif H élevé, la polarisation des spins I devient égale à :

$$P = 1/2 \beta_{\infty} \left[(\omega_D^t)^2 + \gamma_I^2 h^2 \right]^{1/2} \quad (67)$$

Sa valeur maximum :

$$|P|_{\max} = 1/2 \beta_0 \Omega_S \left[(\omega_D^t)^2 + \gamma_I^2 h^2 \right]^{1/2} / 2 \omega_L' \quad (68)$$

diffère de la polarisation maximum que peut produire un effet solide par un facteur d'augmentation :

$$G = \left[(\omega_D^t)^2 + \gamma_I^2 h^2 \right]^{1/2} / 2 \omega_L' .$$

Le fait d'utiliser, dans cette expérience, deux champs d'irradiation nous donne la faculté de modifier indépendamment l'une de l'autre la fréquence de résonance effective des spins S , $(\Omega_S - \Omega)$, et celle des spins I , $-\gamma_I h$.

Ainsi, lorsque la relaxation par impuretés est négligeable et que seuls les spins S sont en contact avec le réseau, nous trouvons, par un calcul analogue à celui qui conduit à l'équation (55), que ω_L' , et par conséquent β_∞ , ne dépendent pas de la valeur de h . En comparant les polarisations obtenues par des mélanges réalisés avec une valeur constante de $(\Omega_S - \Omega) = \omega_L'$ et en faisant varier h , nous obtenons :

$$\left[G^2(h) - G^2(0) \right]^{1/2} = \gamma_I h / 2 \omega_L' = Ah \quad (69)$$

La valeur de régime de β (Eq.(66)) n'a été obtenue que par analogie avec le cas d'une irradiation en champ nul. La façon exacte de calculer β_∞ lorsque, comme c'est le cas ici, les niveaux des spins S ne sont pas équidistants, est développée dans l'appendice B.

CHAPITRE IV

METHODES EXPERIMENTALES

Les expériences que nous présentons sont des expériences de polarisation dynamique des protons du paradichlorobenzène et du paradibromobenzène par mélange thermique avec les spins de ^{35}Cl et de ^{79}Br , respectivement, effectuées aux températures de l'azote liquide et de l'hélium liquide.

La réalisation de ces expériences comporte trois étapes principales :

- 1) Fabrication des échantillons
- 2) Mesure des fréquences, largeur de raie et temps de relaxation des transitions quadrupolaires
- 3) Réalisation et observation du mélange thermique.

A) Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés se présentent sous forme de cylindres d'environ 10 mm de diamètre et 20 mm de long, et sont, pour la plupart, des monocristaux.

Les produits commerciaux sont purifiés par deux ou trois sublimations sous vide successives, et la cristallisation est effectuée par la méthode de Stockbarger^[27] : le produit purifié, paradichlorobenzène ou paradibromobenzène, est contenu dans un tube de pyrex étiré, à l'une de ses extrémités, en une pointe capillaire et scellé sous vide. On suspend ce tube, la pointe vers le bas, dans un four vertical et on le fait descendre très lentement. Lorsque la pointe émerge du four, le produit y cristallise en un germe monocristallin et, au fur et à mesure que le tube descend, la solidification se produit par croissance de l'interface monocristalline solide-liquide. Il est nécessaire d'opérer sous vide,

car sinon l'air dissous dans le liquide se dégage au moment de la solidification sous forme de bulles occluses dans le cristal, ce qui risque de provoquer des contraintes et par là de causer un élargissement inhomogène de la raie de résonance quadrupolaire. La durée de la cristallisation est comprise entre deux et dix heures.

Les expériences de mélange thermique sont réalisées à basse température et, afin de limiter au minimum les contraintes subies par les échantillons au cours du refroidissement et l'élargissement inhomogène des raies quadrupolaires qui en résulte, ce refroidissement est toujours effectué très lentement.

B) Résonance quadrupolaire

La résonance quadrupolaire du paradichlorobenzène est bien connue^[28] et nous n'avons pas cherché à la mesurer ici.

La résonance quadrupolaire de ⁷⁹Br dans le paradibromobenzène est observée au moyen d'un spectromètre constitué par un oscillateur marginal. Pour effectuer des mesures dans l'hélium liquide, la bobine, formée de trois ou quatre spires d'un diamètre de 12 mm, est scellée au bout d'un câble coaxial rigide d'environ 80 cm de long. Si l'on place un condensateur en parallèle à l'extrémité de ce câble, le circuit ainsi constitué possède toute une série de fréquences de résonance ; on force le spectromètre à osciller dans une gamme de fréquences convenables, soit entre 260 et 300 MHz, en utilisant un montage à grille accordée et plaque accordée, dont le circuit de plaque est très compact et ne possède qu'une seule fréquence de résonance. Le tube utilisé est une triode miniature 5718. La fréquence du spectromètre est modulée à 318 Hz au moyen d'un condensateur Varicap. Le balayage en fréquence est assuré, dans une gamme de 1 à 2 MHz, par le même condensateur Varicap, en faisant varier sa tension moyenne de polarisation. La haute fréquence est détectée à la cathode, et cette détection est suivie d'une amplification basse fréquence. A cause de l'importante modulation d'amplitude qui accompagne la modulation de fréquence, on ne peut observer

à l'oscilloscope que le second harmonique du signal, après avoir éliminé le premier harmonique avec un filtre double T. Lorsqu'on veut enregistrer le signal après une détection cohérente, l'excursion de fréquence nécessaire est très faible, et la modulation d'amplitude parasite est assez limitée pour qu'on n'ait pas besoin de filtre et qu'on puisse enregistrer la dérivée de la courbe d'absorption.

On mesure la fréquence d'oscillation du spectromètre en observant ses battements avec le second harmonique d'un oscillateur auxiliaire, dont la fréquence fondamentale est directement mesurée au fréquencesmètre.

On ne peut mesurer, avec ce spectromètre, que des temps de relaxation spin-réseau longs, en observant au vol l'amplitude du signal d'absorption, divers instants après sa saturation.

C) Réalisation et observation du mélange thermique

Le mélange thermique est réalisé en irradiant le cristal par un champ de radiofréquence de fréquence proche de la fréquence de résonance quadrupolaire des spins S, soit aux environs de 35 MHz pour ³⁵Cl dans le paradichlorobenzène et de 271 MHz pour ⁷⁹Br dans le paradibromobenzène. Dans les expériences réalisées à la température de l'azote liquide, la puissance dissipée dans le bain par cette irradiation peut atteindre plusieurs watts, ce qui suffit à faire bouillir l'azote liquide et donner naissance à un bruit prohibitif. Afin d'y remédier, on place la tête de mesure dans une boîte en acier inoxydable remplie d'un mélange d'oxygène et d'azote liquides. Cette boîte est située dans un vase Dewar et entourée d'azote liquide. Sous l'effet de la puissance dissipée par l'irradiation, la température du mélange d'oxygène et d'azote, bien qu'elle puisse dépasser un peu 77°K, reste inférieure à sa température d'ébullition.

Le signal des protons est observé par passage rapide au moyen d'un spec-

tromètre à bobines croisées, soit à la fréquence de 400 kHz, c'est-à-dire dans un champ de 94 Oe, soit à la fréquence de 1100 kHz, c'est-à-dire dans un champ de 260 Oe. La précision de la mesure est d'environ 10 %.

Le champ magnétique est produit par une paire de bobines de Helmholtz.

Le spectromètre est étalonné en mesurant le signal de passage rapide des protons d'un échantillon de paradichlorobenzène dont la polarisation est connue. On procède de la façon suivante :

1) On place l'échantillon dans l'entrefer d'un électroaimant et l'on attend, pendant une quinzaine d'heures, que l'aimantation des protons atteigne sa valeur d'équilibre thermique dans un champ de 1800 Oe et à la température de 300°K.

2) On plonge l'échantillon, toujours en champ magnétique, dans l'azote liquide. Le temps de relaxation des protons se rallonge alors considérablement, et leur aimantation est figée.

3) On transporte l'échantillon de l'aimant dans les bobines de Helmholtz et l'on effectue le passage rapide. Le temps nécessaire à ce transfert, que l'on mesure, est d'environ 5 s, soit à peu près le dixième du temps de relaxation des protons en champ nul à la température de 77°K. On en tient compte pour calculer la polarisation des protons au moment du passage rapide. La précision de cet étalonnage est d'environ 20 %.

Seul le paradibromobenzène est utilisé pour les expériences de mélange dans l'hélium liquide, car le temps de relaxation quadrupolaire du chlore dans le paradichlorobenzène à ces températures est prohibitivement long. La puissance dissipée par l'irradiation de haute fréquence est, dans ces expériences, de 50 mW au maximum, et l'oscillation du spectromètre à bobines croisées n'est déclenchée que par impulsions de 0,5 s, au moment du passage rapide, afin de diminuer la puissance dissipée dans l'hélium liquide.

D) Caractéristiques des substances utilisées

1) Paradichlorobenzène

La formule chimique du paradichlorobenzène est $C_6H_4Cl_2$.

L'abondance isotopique de ^{35}Cl est de 75,4 %. Nous avons donc très sensiblement, par rapport aux protons :

$$N_S/N_I = 3/8.$$

Le rapport gyromagnétique de ^{35}Cl est à peu près le dixième de celui du proton :

$$\gamma_I/\gamma_S \approx 10.$$

La fréquence de résonance quadrupolaire de ^{35}Cl à la température de 77°K est égale à :

$$\Omega_0 = 34,780 \text{ MHz},$$

et son temps de relaxation spin-réseau à la même température est égal à [29] :

$$T_1^S = 0,56 \text{ sec.}$$

Le temps de relaxation spin-réseau T_1^I des protons est, dans nos échantillons de l'ordre de 5 h à 77°K et dans un champ de 60 Oe. Nous sommes donc dans des conditions où la relaxation par impuretés est complètement négligeable devant la relaxation quadrupolaire de ^{35}Cl .

2) Paradibromobenzène

La formule chimique du paradibromobenzène est $C_6H_4Br_2$.

L'abondance isotopique de ^{79}Br est de 50,57 %, et nous avons donc sensiblement :

$$N_S/N_I \approx 1/4 .$$

Le rapport gyromagnétique de ^{79}Br est à peu près le quart de celui du proton :

$$\gamma_I/\gamma_S \approx 4 .$$

Nous indiquons les fréquences de résonance quadrupolaire de ^{79}Br à quelques températures :

<u>Température</u>	<u>Fréquence de Résonance</u>
°K	MHz
298	$267,903 \pm 0,003$
77	$271,117 \pm 0,006$
4,2	$271,506 \pm 0,003$
1,2	$271,506 \pm 0,006$

La largeur de la raie de résonance quadrupolaire, dans des monocristaux de paradibromobenzène, est d'environ 6 à 8 kHz entre extremums de sa dérivée, à la température ordinaire. Elle n'est pas très différente dans les échantillons polycristallins. Cette largeur ne varie pas de façon appréciable lorsqu'on refroidit lentement le cristal de 300°K à 77°K, en un temps de l'ordre de 3 à 4 heures, non plus que si on le refroidit rapidement de 77°K à 4°K. Par contre, si on refroidit brusquement le cristal en le plongeant dans l'azote liquide, cette largeur de raie augmente et peut atteindre 18 kHz .

Nous n'avons pas mesuré le temps de relaxation quadrupolaire à 77°K. Par comparaison avec celui de ^{35}Cl dans le paradichlorobenzène, si l'on tient compte de ce que le temps de relaxation est inversement proportionnel à Ω_0^2 [30] et si l'on admet que les vibrations moléculaires sont peu différentes dans ces deux composés, ce temps T_1^S doit être de l'ordre de 10 ms.

Le temps de relaxation quadrupolaire à 4,2°K est égal à :

$$T_1^S = 40 \pm 5 \text{ min} .$$

L'utilisation, pour le mélange thermique, de cristaux de paradiiodobenzène et de métadiiodobenzène a été également envisagée. L'emploi de ces composés a été abandonné à cause de la grande largeur de leur raie de résonance quadrupolaire : cette largeur, qui est d'environ kHz à température ordinaire, dépasse 100 kHz à la température de l'azote liquide. Ces substances ne sont pas stables, et leurs cristaux jaunissent en quelques jours : leur décomposition dégage de l'iode qui déforme le réseau, ce qui est très probablement l'origine de l'important élargissement quadrupolaire observé. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent, l'existence d'un fort élargissement quadrupolaire diminue considérablement l'efficacité du mélange thermique, et nous n'avons de fait jamais pu produire de polarisation de protons observable dans ces composés.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE POLARISATION DYNAMIQUE EN DEUX TEMPS

A - "Forme de raie" de la température de spin

1) Mélange en champ faible

Nous étudions, dans une série d'expériences, la variation de la température de spin inverse de l'hamiltonien effectif en fonction de la fréquence d'irradiation du cristal. La séquence expérimentale est la suivante :

- 1 - On irradie le cristal en champ nul pendant un certain temps.
(10 à 60 s)
- 2 - On supprime le champ de radiofréquence et l'on établit adiabatiquement le champ magnétique ; ce champ atteint une valeur d'environ 70 Oe en une fraction de seconde. Les protons sont alors découplés des spins S.
- 3 - On effectue une seconde montée du champ et on observe le signal de passage rapide des protons. L'amplitude de ce signal est, d'après l'équation (63), proportionnelle à la température inverse $\beta(0)$ atteinte en champ nul.
- 4 - On sature les protons par une succession de passages rapides non adiabatiques et l'on recommence la séquence en utilisant une fréquence d'irradiation différente.

L'amplitude du champ de radiofréquence et le temps de mélange sont maintenus constants pendant chaque série d'expériences.

Toutes les expériences sont faites à la température de 77°K.

La figure 2 représente les amplitudes des signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène observés après une série de mélanges de 10 s en champ nul en fonction de la fréquence d'irradiation. La puissance d'irradiation est suffisante pour assurer une situation de forte saturation. La "forme de raie" de la température inverse est bien conforme à la prévision théorique (Eq. (49) et Fig. 1). On vérifie également que la température de spin est positive pour les basses fréquences de mélange et négative pour les hautes fréquences.

La figure 3 représente les amplitudes des signaux de passage rapide observés dans une série de mélanges de 20 s en champ nul dans le même échantillon, mais avec une puissance d'irradiation seize fois plus faible que dans l'expérience précédente. Cette puissance est insuffisante pour assurer une saturation complète et nous constatons que l'intervalle de fréquence entre les extrêmes de la courbe est plus faible que l'intervalle correspondant de la figure 2, en accord qualitatif avec la discussion théorique (Eq. (58) et (59)).

Le centre de la raie de la figure 2 se trouve à une fréquence plus basse que celui de la raie de la figure 3. Ceci est attribué à l'échauffement de l'échantillon par le champ de radiofréquence, ce qui provoque un abaissement de la fréquence de résonance quadrupolaire du chlore. Cet échauffement est possible à cause de l'utilisation d'un fluide thermique à température d'ébullition élevée, le mélange d'oxygène et d'azote, intermédiaire entre l'échantillon et l'azote liquide. Cet écart de fréquence augmente régulièrement lorsqu'on augmente la puissance d'irradiation.

La figure 4 reproduit les résultats d'une expérience analogue effectuée sur un cristal de paradibromobenzène, résultats très comparables aux précédents.

La figure 5 représente les signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène observés après une série de mélanges de 10 s dans un champ magnétique de 10 Oe. L'orientation du cristal dans le champ est arbitraire. Le refroidissement du terme dipolaire s'effectue dans une gamme de fréquences plus étendue que pour un mélange en champ nul, en accord avec la discussion qualitative. Cette expérience établit clairement la différence entre ce mécanisme de

mélange et l'effet solide. L'effet solide a été en effet observé dans le paradichlorobenzène en champ faible^[31]. Dans un champ de 10 Oe l'effet solide se produit lorsqu'on irradie l'échantillon à une fréquence distante de 42 kHz de la fréquence de résonance quadrupolaire du chlore ; il est complètement distinct de l'effet de mélange thermique décrit ici. La figure 6 représente schématiquement, pour illustrer cette différence, la variation de la polarisation des protons en fonction de la fréquence d'irradiation, en tenant compte de ces deux effets.

2) Mélange en champ élevé

La séquence expérimentale est légèrement différente de la précédente. Elle est la suivante :

- 1 - Le cristal est placé dans un champ de 94 Oe et soumis à un champ de radiofréquence dont la fréquence est de 400 kHz et l'amplitude d'environ 0,2 Oe. On le soumet pendant un temps déterminé à une seconde irradiation de fréquence proche de 35 MHz.
- 2 - On supprime l'irradiation de haute fréquence et on varie le champ magnétique de façon à s'éloigner adiabatiquement de la résonance des protons.
- 3 - On effectue un passage rapide sur les protons à 400 kHz et on mesure l'amplitude de leur signal de dispersion.

La figure 7 représente les amplitudes des signaux observés au cours d'une série de mélanges de 2 mn effectués sur un monocristal de paradichlorobenzène, en fonction de la fréquence de la seconde irradiation. L'orientation du cristal dans le champ est arbitraire. On observe, dans la gamme de fréquences explorée, une variation de l'effet de polarisation correspondant au mélange avec deux des transitions du chlore.

B - Valeur de régime de la polarisation

Nous reportons ici les valeurs de régime des polarisations de protons obtenues par mélange thermique dans le paradichlorobenzène, à la température de 77°K .

1) Mélange en champ faible

Après avoir déterminé, par l'étude précédente, quelles sont les fréquences d'irradiation qui conduisent aux polarisations les plus élevées des protons, nous examinons les valeurs limites de ces polarisations lorsqu'on effectue un mélange thermique à l'une de ces fréquences pendant un temps plus long que le temps de polarisation.

Nous adoptons comme unité de polarisation la polarisation maximum que peut produire un effet solide :

$$P_0 = 1/2 \beta_0 \Omega_0 = 1/2 N \Omega_0 / kT_0 .$$

La polarisation est alors numériquement égale au facteur d'augmentation G :

$$P/P_0 = G .$$

La figure 8 représente la variation de la polarisation de régime des protons obtenue après mélange en champ nul, en fonction de l'amplitude H_1 du champ de radiofréquence appliqué. L'unité de champ utilisée, H_1^0 , est de l'ordre de 0,1 Oe. La polarisation maximum, pour $H_1 = 3H_1^0$, correspond à un facteur d'augmentation :

$$G = 3 ,$$

qui est comparable à l'estimation théorique approximative (Eq. (65)) :

$$G \sim \gamma_I/2\gamma_S = 5 .$$

Ce facteur d'augmentation maximum expérimental est proche du facteur d'augmentation théorique :

$$G_{th} = \omega_D/2\omega_L ,$$

comme on peut s'en assurer par une détermination indépendante du rapport $\omega_D/2\omega_L$, au moyen des valeurs des temps de relaxation T_1^S et T_D .

Le temps de relaxation quadrupolaire T_1^S est égal à [29] :

$$T_1^S = 0,56 \text{ s} .$$

Le temps de relaxation dipolaire T_D est mesuré de la façon suivante :

- 1 - On refroidit le système en champ nul à une température beaucoup plus basse que celle du réseau et reproductible au moyen d'un mélange thermique effectué toujours de la même façon.
- 2 - On supprime le champ de radiofréquence, ce qui découple le terme dipolaire du terme quadrupolaire, et on laisse l'échantillon en champ nul pendant un temps t .
- 3 - On effectue une aimantation adiabatique et on mesure le signal de passage rapide des protons. Ce signal, proportionnel à la température inverse dipolaire en champ nul, décroît exponentiellement en fonction du temps t de séjour en champ nul avec une constante de temps égale à T_D .

Les mesures, effectuées sur plusieurs échantillons, conduisent à des valeurs identiques :

$$T_D = 50 \pm 5 \text{ s} .$$

Nous obtenons alors, au moyen des équations (49) et (61) :

$$G_{th} = \omega_D/2\omega_L = 1/2 (T_D/T_1^S)^{1/2} (N_J/N_I)^{1/2}$$

$$G_{th} = 1/2 (50/0,56)^{1/2} (3/8)^{1/2} \approx 2,9 .$$

Une telle concordance avec la valeur expérimentale est probablement fortuite, compte tenu des imprécisions des mesures des temps de relaxation et de la polarisation. Elle montre cependant que la théorie est essentiellement correcte.

Le mélange thermique en champ faible conduit expérimentalement à des polarisations de protons supérieures à celles obtenues en champ nul, ce dont nous ne fournissons aucune justification théorique. Nous comparons ci-dessous les polarisations maximums obtenues par mélange thermique en champ nul et dans des champs de 5 et 10 Oe.

Champ de mélange H(Oe)	Facteur d'augmentation G
0	3
5	8
10	5

La polarisation obtenue par mélange à 5 Oe, qui est huit fois supérieure à la polarisation maximum théorique que peut produire un effet solide, est la plus grande polarisation que nous ayons produite par cette méthode.

La polarisation décroît ensuite, lorsqu'on augmente le champ de mélange, ainsi qu'on peut le prévoir qualitativement.

2) Mélange en champ élevé

Nous étudions la variation de la polarisation limite des protons du paradichlorobenzène obtenue par mélange thermique en champ élevé en fonction du champ effectif h des protons dans leur référentiel tournant.

La fréquence de l'irradiation de basse fréquence est toujours égale à $\omega = 400$ kHz, et c'est en faisant varier, d'une expérience à l'autre, le champ appliqué H_0 , que l'on modifie le champ effectif des protons :

$$h = H_0 + \omega/\gamma_I$$

La fréquence Ω de l'irradiation de haute fréquence est ajustée à chaque expérience de façon que l'interaction effective des spins S :

$$\Delta = \Omega_S - \Omega$$

soit constamment égale à ω'_L , valeur pour laquelle le mélange thermique conduit à la polarisation maximum des protons. Nous obtenons les résultats suivants :

Champ effectif des protons $h(\text{Oe})$	Facteur d'augmentation G
0	1,1
1	2,2
2	4,2
2,5	5
3	6

La figure 9 représente la variation du facteur d'augmentation réduit :

$$\left[G(h)^2 - G(0)^2 \right]^{1/2},$$

en fonction du champ effectif h des protons. Nous obtenons bien une droite passant par l'origine, ainsi que le prévoit l'équation (69). La température de spin dans le référentiel tournant est donc, à l'état de régime, indépendante de l'interaction Zeeman effective des protons ; ceci implique que le couplage spin-réseau des protons contribue de façon négligeable à la relaxation dans le référentiel tournant.

Le temps de polarisation augmente considérablement lorsqu'on augmente le champ effectif des protons, ainsi que le prévoit l'équation (48). C'est pourquoi nous nous sommes limités à la valeur $h = 3$ Ce.

C - Dynamique de l'évolution de la température de spin

L'étude de l'évolution de la température dipolaire au cours du mélange thermique en champ nul est conduite sur le paradibromobenzène à la température de $4,2^\circ\text{K}$.

Les expériences de mélange thermique montrent que, dans ce composé et à cette température, le temps de relaxation spin-réseau T_D du terme dipolaire $\mathcal{H}_D'$ est compris entre 20 et 80 s, suivant l'échantillon. Comme le temps de relaxation spin-réseau T_1^S du terme quadrupolaire est alors égal à 40 mn, nous sommes dans une situation opposée à celle que l'on observe dans le paradichlorobenzène à 77°K : le couplage des spins I avec le réseau est ici beaucoup plus important que celui des spins S . Il en résulte, d'après l'équation (49), que la fréquence ω_L est beaucoup plus grande que ω_D' , et donc que la largeur de la raie de résonance quadrupolaire. La polarisation maximum que l'on peut théoriquement conférer aux protons est alors, d'après l'équation (64), très faible

et correspond à un facteur G beaucoup plus petit que l'unité. On est, en fait, pratiquement limité à des polarisations beaucoup plus faibles que ce maximum, car on ne peut réaliser de forte saturation que si l'on irradie le cristal à des fréquences pas trop éloignées de la fréquence de résonance quadrupolaire ; les valeurs de l'interaction quadrupolaire effective Δ pour lesquelles on peut atteindre la température inverse β correspondant à l'équation (49) sont alors beaucoup plus faibles que la valeur ω_L pour laquelle β est maximum. Quelque faible que soit cette polarisation, elle est cependant suffisante pour que la température de spin des protons soit très inférieure à celle du réseau, et aussi pour que leur signal de passage rapide soit très supérieur au bruit. L'observation de l'aimantation des protons est ici simplement un moyen de mesure de la température de spin du terme dipolaire en champ nul, dont on peut suivre l'évolution grâce à la longueur de tous les temps de relaxation spin-réseau.

Les expériences consistent à établir par irradiation un contact thermique en champ nul entre les termes quadrupolaire et dipolaire après avoir préparé le système de façon que la température inverse initiale γ_1 du terme dipolaire soit nulle, et que celle du terme quadrupolaire ait une valeur α_1 déterminée. En fonction du temps de contact thermique, la température inverse dipolaire commence par croître, à cause de son mélange thermique avec le terme quadrupolaire froid et l'établissement d'une température de spin unique dans le référentiel tournant ; elle décroît ensuite vers une valeur finie, sous l'effet de la relaxation spin-réseau.

La séquence expérimentale est la suivante :

1) On sature le terme quadrupolaire en irradiant le cristal pendant 2 mn en champ nul à la fréquence de la résonance quadrupolaire, soit 271,506 MHz.

2) On établit un champ magnétique élevé (200 à 300 Oe) dans lequel on laisse séjourner le cristal pendant un temps déterminé (5 à 10 ms). Il n'y a plus alors de contact thermique entre les termes quadrupolaire et dipolaire, et

l'alignement quadrupolaire croît jusqu'à une valeur déterminée sous l'influence de la relaxation spin-réseau.

On sature pendant ce temps le terme dipolaire par une succession de passages rapides non adiabatiques sur les protons ; la saturation est complète lorsque le signal de passage rapide des protons est inobservable.

3) On supprime le champ magnétique et l'on établit un contact thermique entre les termes quadrupolaire et dipolaire en champ nul en irradiant le cristal à la fréquence de 271,524 MHz, à 18 kHz de la fréquence de résonance, c'est à dire en s'imposant une interaction quadrupolaire effective $\Delta = 18$ kHz.

Le contact thermique est maintenu pendant un temps t , que l'on varie d'une expérience à l'autre.

4) Au bout du temps t on supprime l'irradiation de radiofréquence, on établit adiabatiquement le champ magnétique, on effectue un passage rapide sur les protons et on mesure l'amplitude du signal observé.

Les figures 10, 11 et 12 représentent les amplitudes de ces signaux en fonction du temps de contact thermique en champ nul, pour des expériences réalisées avec des puissances d'irradiation différentes sur trois échantillons différents, désignés par les lettres A, B et C.

La phase initiale d'augmentation du signal, que l'on observe sur les figures 11 et 12, correspond au mélange thermique entre les termes Q et $\mathcal{H}'_D$ sous l'effet de l'irradiation.

L'alignement initial des spins S est une fraction $k < 1$ de leur alignement à l'équilibre thermique. La température inverse correspondante du terme quadrupolaire effectif dans le référentiel tournant est :

$$\alpha_1 = k \beta_0 \Omega_0 / \Delta .$$

La température initiale γ_1 du terme dipolaire est nulle. Elle augmente sous l'effet du mélange vers une valeur β qui, d'après l'équation (47), est égale à :

$$\beta = k \beta_0 \frac{\Omega_0 \Delta}{\Delta^2 + \omega_D'^2} \quad (70)$$

Nous n'avons pas effectué d'étude quantitative de la vitesse de mélange, mais c'est, comme il se doit, avec la puissance d'irradiation la plus forte que l'on observe le temps de mélange θ le plus court.

La phase de décroissance du signal correspond à l'évolution de la température de spin inverse sous l'effet de la relaxation spin-réseau. La rapidité de cette décroissance et la faible valeur de la polarisation de régime prouvent, d'après les équations (48) et (49), que nous avons :

$$T_1^S / T_D \gg 1 \quad .$$

Le temps de relaxation dans le référentiel tournant est alors (Eq.(48)) :

$$T_1 = T_D \left(1 + \frac{\Delta^2}{\omega_D'^2} \right) \quad (71)$$

Le temps de relaxation dipolaire T_D est mesuré de la façon suivante :

1) On réalise des conditions initiales identiques à celles de l'expérience précédente en effectuant les étapes 1) et 2) .

2) On réalise un contact thermique de 15 s en champ nul avec $\Delta = 18$ kHz.

3) On supprime l'irradiation et on laisse l'échantillon en champ nul pendant un temps t .

4) On établit le champ magnétique et on observe le signal de passage rapide des protons. Il décroît, en fonction de t , avec la constante de temps T_D .

Les valeurs expérimentales des temps θ , T_1 et T_D dans les trois échantillons étudiés sont les suivantes :

Echantillon	Temps de mélange $\theta(s)$	Temps de relaxation $T_1(s)$	Temps de relaxation dipolaire $T_D(s)$
A(Fig. 10)	-	104	49
B(Fig. 11)	20	160	-
C(Fig. 12)	3,8	48	25

Pour les échantillons A et C, pour lesquels nous avons mesuré T_1 et T_D , nous avons : $T_1 \approx 2 T_D$, ce qui, d'après l'équation (71), correspond à :

$$\omega_D' \approx \Delta = 18 \text{ kHz} \quad .$$

Nous pouvons obtenir une valeur directe de ω_D' par la vérification expérimentale de l'équation (70). Pour cela, nous partons de conditions initiales identiques aux précédentes et nous réalisons des contacts thermiques de 15 s en champ nul pour différentes valeurs de Δ , au moyen d'irradiations de différentes fréquences. La figure 13 représente la variation avec la fréquence de mélange des amplitudes des signaux de passage rapide. Les résultats constituent une très médiocre vérification de l'équation (70), et ceci pour deux raisons :

Lorsque Δ est faible, le temps de relaxation T_1 est court et le temps de contact en champ nul suffisant pour que la relaxation spin-réseau fasse décroître la température de spin inverse à une valeur plus faible que celle qu'indique l'équation (70).

Lorsque Δ est grand le temps de mélange θ augmente considérablement, et le temps de contact en champ nul est insuffisant pour que le mélange thermique soit complet, et la température inverse dipolaire γ est inférieure à la température inverse d'équilibre β .

Cependant, le maximum de la courbe expérimentale ne devrait pas être très éloigné du maximum de la courbe théorique. Ce maximum se situe à :

$$\Delta = \omega_D' \approx 18 \text{ kHz} ,$$

en accord avec le résultat précédent.

La variation du temps de relaxation dipolaire T_D d'un échantillon à l'autre laisse supposer que cette relaxation n'est pas due à un mécanisme intrinsèque, mais qu'elle est due au couplage des protons avec des impuretés paramagnétiques. Cette hypothèse est confirmée par l'étude du temps de relaxation spin-réseau des protons en fonction du champ magnétique, effectuée sur l'échantillon C. Cette étude est présentée dans l'appendice C.

CHAPITRE VI

POLARISATION DYNAMIQUE PAR CYCLES DE MELANGE THERMIQUE A TROIS TEMPS^[32]

Nous décrivons dans ce chapitre une méthode de polarisation dynamique en trois étapes distinctes, correspondant à la réalisation successive des trois conditions nécessaires à la polarisation : refroidissement d'un système de spins S ; mélange de ces spins S avec les spins I ; établissement d'un champ magnétique. Cette méthode achève donc la séparation des phénomènes mis en jeu dans la réalisation de la polarisation, séparation déjà amorcée dans la méthode de polarisation en deux temps décrite précédemment.

La réalisation de ces trois étapes constitue un cycle élémentaire de polarisation qui ne peut augmenter que très peu la polarisation des spins I. Il faut, pour obtenir une polarisation notable, répéter ce cycle un nombre suffisant de fois pour atteindre un état de régime.

Nous examinons successivement le cycle élémentaire de polarisation, la polarisation théorique à l'état de régime et les résultats expérimentaux de mise en oeuvre de cette méthode.

A - Cycle élémentaire de polarisation

Nous utilisons un système identique à celui qui est utilisé pour la polarisation dynamique en deux temps. Il se compose d'une espèce nucléaire I, de nombre de spin 1/2, dont le temps de relaxation spin-réseau est très long, et que nous supposons infini, et d'une espèce nucléaire S, de nombre de spin 3/2,

dont la fréquence de résonance quadrupolaire est Ω_0 , et dont le temps de relaxation spin-réseau T_1^S est fini. Nous avons comme précédemment : $(\gamma_I/\gamma_S) \gg 1$.

Dans un champ magnétique de quelques dizaines d'oersteds, les états propres d'un spin S sont $|+3/2\rangle$, $|-3/2\rangle$, $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$.^[30] Les spins S possèdent cinq fréquences de résonance, dont quatre sont proches de la fréquence Ω_0 et la dernière, correspondant à la transition entre les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$, est beaucoup plus basse. Ces fréquences sont représentées sur la figure 14. Nous attendons l'équilibre thermique dans un champ magnétique de valeur H_A . Les populations des états des spins S sont alors respectivement :

Etat	Population
$ -3/2\rangle$	$1 - \varepsilon$
$ +3/2\rangle$	$1 - \varepsilon$
$ \Psi_-\rangle$	$1 + \varepsilon$
$ \Psi_+\rangle$	$1 + \varepsilon$

où $\varepsilon = 1/2 \hbar \Omega_0 / kT_0 = 1/2 \beta_0 \Omega_0$.

Nous négligeons l'influence sur les populations de la petite interaction Zeeman des spins S . Nous effectuons le cycle de polarisation en un temps court par rapport à T_1^S , et nous considérons que, pendant la durée du cycle, le système est isolé du réseau.

Premier temps

On irradie l'échantillon par un champ de radiofréquence intense, de fréquence ω , et on baisse le champ, de la valeur H_A à la valeur H_B , suffisamment lentement pour produire, en H_C , un passage adiabatique sur la raie de résonance de fréquence ω (Figure 14). Ce passage adiabatique aboutit à l'échange

des populations des états $|+3/2\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$. Au champ H_B les populations des états des spins S sont :

Etat	Population
$ -3/2\rangle$	$1 - \varepsilon$
$ +3/2\rangle$	$1 + \varepsilon$
$ \Psi_-\rangle$	$1 - \varepsilon$
$ \Psi_+\rangle$	$1 + \varepsilon$

Cette redistribution de populations correspond à un refroidissement important du système S' , constitué par les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$ et du système S'' , constitué par les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$.

Deuxième temps

Il consiste à baisser le champ magnétique de la valeur H_B à la valeur nulle. Lorsque le champ atteint une valeur assez basse pour que les interactions Zeeman deviennent comparables aux interactions dipolaires, il s'établit un mélange thermique entre le système S' , le système S'' , le système Zeeman des spins I et les interactions dipolaires.

Le mécanisme de mélange thermique entre le système S' et le système des spins I est très analogue à celui qui préside au mélange thermique entre deux systèmes de spins en champ faible^[4]. Le mélange thermique avec le système S'' procède d'un mécanisme différent, car les interactions dipolaires ne possèdent pas d'élément de matrice entre les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ des spins S . Ce mélange s'effectue, par l'intermédiaire des interactions dipolaires entre spins S , par des processus tels que, par exemple, la transition simultanée d'un spin S de l'état $|+3/2\rangle$ à l'état $|\Psi_+\rangle$ et d'un autre spin S de

l'état $|\psi_- \rangle$ à l'état $|-3/2 \rangle$. Ce mécanisme est très analogue à celui de la relaxation croisée en champ élevé entre deux systèmes de spins de fréquences de résonance proches [15][33].

Le mélange du système des spins I avec les systèmes froids S' et S'' conduit au refroidissement de ces spins I qui, en champ nul, ne possèdent de ce fait aucune polarisation.

Troisième temps

Il consiste à rétablir le champ magnétique de façon adiabatique. Les systèmes S', S'' et I cessent d'être en contact thermique, mais leurs températures sont égales. Cette température commune est, à cause du mélange thermique survenu en champ nul, plus élevée que les températures des systèmes S' et S'' après le premier temps, mais plus basse que la température initiale des spins I. Nous avons donc augmenté la polarisation de ces derniers.

Soient N_I et N_S les nombres de spins I et S. Au champ H_B , les différences d'énergie entre les niveaux des systèmes S', S'' et I sont respectivement Δ_1 , Δ_2 et Δ_3 , et leurs capacités calorifiques sont proportionnelles à $N_S \Delta_1^2$, $N_S \Delta_2^2$ et $N_I \Delta_3^2$. Si, au cours de la désaimantation adiabatique, l'établissement d'une température inverse unique β s'effectue dans un champ tel que la capacité calorifique du terme dipolaire soit négligeable par rapport aux précédentes, l'énergie totale au retour au champ H_B est égale à l'énergie initiale. Si β_1 , β_2 et β_3 sont les températures inverses initiales des termes S', S'' et I, nous avons, en complète analogie avec l'équation (37) :

$$\beta \left[N_S \Delta_1^2 + N_S \Delta_2^2 + N_I \Delta_3^2 \right] = \beta_1 N_S \Delta_1^2 + \beta_2 N_S \Delta_2^2 + \beta_3 N_I \Delta_3^2. \quad (72)$$

Puisque $\gamma_I \gg \gamma_S$, nous avons $\Delta_3 \gg \Delta_1, \Delta_2$. La capacité calorifique du système des spins I est beaucoup plus grande que celle des systèmes S' et

S'', et la température inverse finale β est peu différente de β_3 . Ce cycle de polarisation ne produit donc qu'une faible augmentation de la polarisation des spins I.

B - Evolution de la polarisation

Le cycle élémentaire de polarisation provoque un faible refroidissement des spins I et un fort échauffement des systèmes S' et S''.

Nous attendons au champ H_A , pendant un temps de l'ordre de T_1^S , que les populations des états des spins S retrouvent leur valeur d'équilibre thermique et nous recommençons un nouveau cycle, qui augmente de nouveau un peu la polarisation des spins I.

Après, le premier temps de chaque cycle, les températures inverses β_1 et β_2 sont égales à :

$$\beta_1 = \beta_0 \Omega_0 / \Delta_1$$

$$\beta_2 = \beta_0 \Omega_0 / \Delta_2.$$

Nous obtenons alors, à partir de l'équation (72), pour chaque cycle :

$$\beta - \beta_3 = \delta(\beta_3) \approx - \frac{N_S}{N_I} \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}{\Delta_3^2} \left[\beta_3 - \beta_0 \frac{\Omega_0 (\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} \right]. \quad (73)$$

Si τ est l'intervalle de temps qui sépare deux cycles, la température inverse des spins I évolue, avec une constante de temps égale à :

$$\tau \frac{N_I}{N_S} \frac{\Delta_3^2}{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}$$

vers la valeur :

$$\beta_\infty = \beta_0 \frac{\Omega_0 (\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} \quad (74)$$

La polarisation correspondante des spins I est égale à :

$$P_\infty = 1/2 \beta_\infty \Delta_3 = 1/2 \beta_\infty \gamma_I H_B = 1/2 \beta_0 \Omega_0 \frac{\gamma_I H_B (\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1^2 + \Delta_2^2} \quad (75)$$

Elle diffère de la polarisation maximum produite par un effet solide par le facteur :

$$G = \gamma_I H_B (\Delta_1 + \Delta_2) / (\Delta_1^2 + \Delta_2^2)$$

Si le champ magnétique fait avec l'angle du gradient de champ électrique un angle θ , les valeurs de Δ_1 et Δ_2 sont [30] :

$$\Delta_1 = \gamma_S H_B \times \left[\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta \right]^{1/2}$$

$$\Delta_2 = \gamma_S H_B \times 3 \cos \theta$$

Le facteur d'augmentation G est égal à :

$$G = \xi \gamma_I / \gamma_S$$

où le coefficient ξ varie entre 0,4 et 0,6 lorsqu'on fait varier l'angle θ .

Puisque $\gamma_I \gg \gamma_S$, ce facteur est supérieur à l'unité.

Cette méthode partage donc avec la méthode de polarisation en deux temps la particularité de permettre, dans des conditions favorables, l'obtention de polarisations supérieures à celles que peut produire un effet solide. L'origine de cet effet d'augmentation peut cependant être comprise ici de façon très élémentaire, et beaucoup plus simplement que pour la méthode précédente.

Considérons le cas particulier où l'angle θ est égal à 90° . L'écart d'énergie Δ_2 entre les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ est alors nul et le système S'' n'intervient plus dans le mélange en bas champ, qui ne se produit donc alors qu'entre le système S' et le système des spins I.

Une succession de cycles de polarisation conduit à un état de régime pour lequel :

- le rapport des populations des états du système S' est égal au rapport de Boltzmann $\exp(\beta_0 \Omega_0)$, c'est-à-dire au rapport de populations maximum que peut produire un effet solide.
- les températures du système S' et du système des spins I sont égales.

Puisque la séparation Zeeman entre les états des spins I, $\gamma_I H$, est plus grande que la séparation Zeeman entre les états du système S', $2\gamma_S H$, le rapport des populations des états des spins I est, à température égale, plus élevé que celui du système S'. La polarisation des spins I est donc plus grande que celle que produit un effet solide.

C - Résultats expérimentaux

L'expérimentation de cette méthode de polarisation est effectuée sur

du paradichlorobenzène à la température de 77°K . Les spins I sont les protons et les spins S les noyaux de chlore ^{35}Cl .

Le facteur d'augmentation théorique maximum est, pour ce composé, compris entre 4 et 6.

L'expérience permet effectivement de produire par cette méthode une polarisation observable des protons, et de prouver ainsi l'efficacité de ce mécanisme de polarisation. Les polarisations obtenues sont cependant beaucoup plus faibles que la polarisation maximum théorique. Dans les meilleures conditions, elles correspondent à un facteur d'augmentation:

$$G \approx 1/3.$$

La raison principale en est la longueur du temps de mélange thermique en champ faible entre les spins I et les systèmes S' et S''.

Il faut, en effet, pour obtenir une polarisation notable des protons, que le temps de séjour en champ faible soit de quelques dixièmes de seconde. Le mélange thermique ne s'effectue donc qu'en champ assez faible pour que la capacité calorifique du terme d'interaction dipolaire ne soit pas négligeable. Le temps de relaxation spin-réseau de ce terme n'est pas très long; il s'échauffe partiellement au cours de chaque cycle et limite le refroidissement du système de chaque mélange thermique. D'autre part, le temps de séjour en champ faible est une fraction non négligeable du temps de relaxation quadrupolaire T_1^S , ce qui permet à la relaxation quadrupolaire de contribuer notablement à l'échauffement du système. Ces deux facteurs de limitation peuvent raisonnablement rendre compte de ce que la polarisation de protons observée est environ quinze fois plus faible que la polarisation maximum prévue par la théorie pour des conditions de mélange idéales.

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Nous avons présenté une étude du mélange thermique entre deux espèces de spins dans des conditions qui permettent d'obtenir la polarisation de l'une des espèces de spins. La théorie du mélange thermique en champ nul est entièrement basée sur le concept de température de spin, et constitue une nouvelle illustration de son utilisation. Nous montrons, en particulier, que ce concept peut être utilisé dans des référentiels mobiles définis de façon abstraite par une transformation unitaire, et dont on ne peut donner de représentation géométrique simple, ce dont Redfield a fourni une illustration dans des expériences différentes^[34].

L'aimantation des protons, produite par la montée adiabatique du champ magnétique, est proportionnelle à la température de spin inverse en champ nul. L'aimantation est une grandeur que l'on mesure commodément, et l'on possède là un moyen pratique de mesure de la température inverse, ce qui permet d'obtenir une vérification très directe de plusieurs aspects fondamentaux de la théorie de la température de spin.

On vérifie ainsi :

- L'existence d'une modification importante de la température des interactions dipolaires lorsqu'on irradie le système à une fréquence proche d'une fréquence de résonance. Cette modification se produit autant de fois qu'il y a de fréquences de résonance. La température dipolaire est positive lorsque la fréquence d'irradiation est inférieure à la fréquence de résonance et négative lorsqu'elle lui est supérieure.

- La forme de la variation de la température inverse en fonction de la fréquence d'irradiation et l'influence sur cette forme des conditions de saturation : saturation forte et saturation faible.

- L'influence, sur la température de spin en état de régime, du couplage avec le réseau des différents termes d'interaction. On observe expérimentalement deux situations limites opposées : le couplage spin-réseau du terme quadrupolaire est beaucoup plus fort que celui du terme dipolaire dans le paradichlorobenzène à 77°K et beaucoup plus faible dans le paradibromobenzène à 4,2°K. On vérifie que, lorsqu'une des espèces de spins n'a aucun contact avec le réseau, la valeur de régime de la température n'est pas affectée par une modification des interactions de cette espèce, ce qui se manifeste par la variation linéaire du coefficient d'augmentation réduit (Eq.(69)).

- La relation qui existe entre le temps de relaxation dans le référentiel tournant et les temps de relaxation partiels des différents termes d'interaction.

- L'existence de deux phénomènes d'évolution distincts au cours du contact thermique : l'évolution, vers une valeur commune, des températures inverses quadrupolaire et dipolaire, sous l'influence de l'irradiation, ce qui n'intéresse que le système des spins, et l'évolution de cette température inverse commune vers une valeur de régime sous l'effet de l'interaction des spins avec le réseau.

Ces aspects sont vérifiés chacun dans l'expérience où il se manifeste le plus clairement. Cette vérification reste qualitative sur tous les points où interviennent les valeurs exactes des fréquences locales, dont nous ne considérons que les ordres de grandeur. Le calcul de ces fréquences met en jeu des sommes dipolaires un peu compliquées, car la structure cristalline des composés utilisés n'est pas simple, et l'on ne peut guère espérer mieux qu'un accord qualitatif avec l'expérience à cause de la présence inévitable d'un certain élargissement inhomogène des raies de résonance quadrupolaire.

Les deux méthodes de polarisation étudiées, polarisation en deux temps et polarisation par cycles à trois temps, prévoient l'obtention, dans des conditions favorables, de polarisations plus élevées que celle que peut produire un effet solide. L'étude théorique montre qu'il n'y a aucune objection thermodynamique à cela. La possibilité d'un tel effet d'augmentation apparaît de façon beaucoup plus simple dans la seconde méthode que dans la première. L'expérience permet effectivement d'obtenir, par polarisation en deux temps, des polarisations notablement plus élevées que ce que produit un effet solide. Les circonstances expérimentales interdisent d'obtenir un tel résultat par des cycles de polarisation à trois temps.

Ces expériences ont été entreprises dans l'espoir de réaliser, grâce à cet effet d'augmentation par rapport à l'effet solide, des polarisations importantes. Les résultats expérimentaux démentent cette possibilité en établissant l'importance que prend la fuite de relaxation par les impuretés paramagnétiques lorsqu'on baisse la température. Le temps de relaxation des protons est, dans des champs relativement bas, très long, et ceci est une indication que la teneur en impuretés des échantillons est très faible. Il faudrait, pour que l'effet des impuretés ne limite pas le refroidissement par mélange thermique, que leur teneur soit quelque 10^5 fois plus faible, ce qui n'est pas réalisable.

APPENDICE A

CALCUL DE LA FREQUENCE LOCALE ω_L

Nous calculons la valeur de la fréquence ω_L en utilisant, pour la relaxation quadrupolaire spin-réseau, le modèle de Bayer^[35], dans lequel l'interaction quadrupolaire est modulée par les vibrations moléculaires. Nous négligeons les densités spectrales J_I correspondant à $|\Delta m| = 1$.

L'hamiltonien aléatoire de relaxation $\mathcal{H}_1(t)$ peut s'écrire^[36].

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_i \mathcal{H}_1^i(t) = \sum_i \alpha_i(t) \left\{ 6 S_z^{i2} + S_+^{i2} + S_-^{i2} \right\}, \quad (A.1)$$

où les $\alpha_i(t)$ sont des paramètres aléatoires de valeurs quadratiques moyennes $\langle \alpha^2 \rangle$ égales. Le temps de corrélation de $\mathcal{H}_1(t)$ est court et nous obtenons, au moyen des équations (20) et (44) :

$$\begin{aligned} \frac{\text{Tr } Q^2}{T_1^S} &= \tau_c \text{Tr} \left\langle \left[Q, \tilde{\mathcal{H}}_1 \right] \left[\tilde{\mathcal{H}}_1, Q \right] \right\rangle \\ &= - \tau_c \frac{\Delta^2}{4} N_S \text{Tr} \left\langle \left[S_z^{12}, \tilde{\mathcal{H}}_1^1 \right]^2 \right\rangle \\ &= 12 N_S \langle \alpha^2 \rangle \tau_c \Delta^2 \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}_{IS}^2}{T_D^{(IS)}} &= - \tau_c \text{Tr} \left\langle \left[\mathcal{H}_{IS}^1, \tilde{\mathcal{H}}_1^1 \right]^2 \right\rangle \\ &= - \tau_c N_S \text{Tr} \left\langle \left[\left(\sum_j \mathcal{H}_{S_I J}^1 \right), \tilde{\mathcal{H}}_1^1 \right]^2 \right\rangle \end{aligned}$$

$$= 27 N_S \langle \alpha^2 \rangle \tau_c \mathcal{H}^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \sum_j \frac{1 + \cos^2 \theta_j}{r_j^6}, \quad (A.3)$$

r_j est la distance entre les spins S_1 et I_j , et θ_j est l'angle du vecteur $\vec{r}_j$ avec l'axe principal du gradient de champ électrique à l'emplacement du spin S_1 .

Ceci conduit, d'après l'équation (55), à :

$$\omega_L^2 = \frac{9}{4} \mathcal{H}^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \sum_j \frac{1 + \cos^2 \theta_j}{r_j^6}. \quad (A.4)$$

Cette valeur de ω_L^2 est comparable au second moment de la raie de résonance quadrupolaire^{[37], [38]} :

$$M_2 = \frac{3}{2} \mathcal{H}^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \sum_j \frac{1}{r_j^6}. \quad (A.5)$$

APPENDICE B

MELANGE THERMIQUE EN CHAMP ELEVE

Nous considérons l'évolution du système en champ élevé H_0 , lorsqu'il est soumis à deux irradiations de radiofréquence : une irradiation de fréquence Ω proche d'une fréquence de résonance Ω_S des spins S , et une irradiation de fréquence ω proche de la fréquence de Larmor $\gamma_I H_0$ des spins I . En présence des interactions quadrupolaires et magnétiques, chaque spin S possède quatre états propres $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ et $|d\rangle$, d'énergies E_a , E_b , E_c et E_d . Nous avons :

$$E_a + E_b + E_c + E_d = 0.$$

Nous posons :

$$E_a - E_b = \Omega_S$$

$$E_c - E_d = \Omega'_S$$

$$\text{et } \Omega_S - \Omega = \Delta.$$

L'effet de l'irradiation à la fréquence ω est d'établir un contact thermique entre le terme d'interaction dipolaire séculaire $\mathcal{H}'_D$ et le terme d'interaction Zeeman effective des spins I , $-\gamma_I h I_z$, contact qui, en l'absence de relaxation spin-réseau, conduit à l'égalisation des températures de ces deux termes. Nous supposons, pour simplifier, que le temps de mélange est beaucoup plus court que les temps de relaxation, et qu'à tout moment ces températures sont égales. Nous appelons T_D le temps de relaxation spin-réseau de l'ensemble des termes :

$$\mathcal{H}'_D - \gamma_I h I_z = \mathcal{H}'.$$

L'effet de l'irradiation à la fréquence Ω est d'établir un contact thermique entre ce terme $\mathcal{H}'$ et le terme d'interaction effective des spins $1/2$ fictifs correspondant aux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ des spins S , dont l'énergie diffère de Ω_S . Les interactions spin-réseau provoquent des transitions de relaxation entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ mais aussi entre ces états et les états $|c\rangle$ et $|d\rangle$. On ne peut alors comme précédemment attribuer simplement un temps de relaxation spin-réseau T_1^S à ces spins fictifs. Nous donnons ci-dessous quelques indications simples sur la façon de poser le problème et de procéder au calcul effectif de l'évolution de la température inverse du terme $\mathcal{H}'$ et de sa valeur à l'état de régime, dans ce cas un peu inhabituel.

Si nous ne considérons que les interactions Zeeman et quadrupolaires des spins S , l'évolution de l'hamiltonien correspondant sous l'effet de la relaxation spin-réseau est décrite simplement par l'évolution des populations des états $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$, $|d\rangle$, soient p_a , p_b , p_c et p_d . Ces populations sont les valeurs moyennes des opérateurs $\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|$, $\sum_i |b_i\rangle\langle b_i|$, $\sum_i |c_i\rangle\langle c_i|$ et $\sum_i |d_i\rangle\langle d_i|$. Ces opérateurs sont orthogonaux, c'est-à-dire que la trace du produit de deux opérateurs différents est nulle. Ils ne sont pas indépendants, car leur somme est égale à l'opérateur unité. L'évolution du système est donc décrite par l'évolution de trois opérateurs orthogonaux, qui peuvent être trois des opérateurs de projection précédents, ou bien des combinaisons linéaires de ceux-ci. Nous choisissons les trois opérateurs suivants :

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \sum_i (|a_i\rangle\langle a_i| - |b_i\rangle\langle b_i|) \\ K_2 &= \sum_i (|c_i\rangle\langle c_i| - |d_i\rangle\langle d_i|) \\ K_3 &= \sum_i (|a_i\rangle\langle a_i| + |b_i\rangle\langle b_i| - |c_i\rangle\langle c_i| - |d_i\rangle\langle d_i|) \end{aligned} \right] \quad (B.1)$$

L'hamiltonien du système s'écrit alors, dans un référentiel tournant par rapport aux spins I :

$$\mathcal{H} = 1/2 \Omega_S K_1 + 1/2 \Omega'_S K_2 + 1/2 (E_a + E_b) K_3 + \mathcal{H}' . \quad (B.2)$$

Il est la somme de quatre opérateurs qui commutent entre eux, et qui sont donc quatre constantes du mouvement. La matrice densité du système est caractérisée par quatre températures :

$$\sigma_0 = 1 - \alpha'_1 1/2 \Omega_S K_1 - \alpha_2 1/2 \Omega'_S K_2 - \alpha_3 1/2 (E_a + E_b) K_3 - \beta \mathcal{H}' . \quad (B.3)$$

Les températures inverses α'_1 , α_2 , α_3 ne font que traduire les valeurs des populations p_a , p_b , p_c et p_d . Au système différentiel décrivant l'évolution de ces populations sous l'effet de la relaxation spin-réseau correspond un système différentiel pour l'évolution des températures inverses α'_1 , α_2 et α_3 .

Pour tenir compte du mélange thermique entre les termes $\mathcal{H}'$ et $1/2 \Omega_S K_1$ sous l'effet de l'irradiation de fréquence Ω , il est avantageux d'utiliser une représentation interaction telle que les éléments de matrice entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ de l'interaction des spins S avec le champ d'irradiation soient indépendants du temps. L'opérateur unitaire correspondant est :

$$U = \exp (i A t) ,$$

avec :

$$A = 1/2 \Omega K_1 . \quad (B.4)$$

Dans ce référentiel doublement tournant l'hamiltonien effectif est égal à :

$$\mathcal{H}^* = 1/2 \Delta K_1 + 1/2 \Omega'_S K_2 + 1/2 (E_a + E_b) K_3 + \mathcal{H}' , \quad (B.5)$$

et la matrice densité :

$$\sigma = 1 - \alpha_1 \frac{\Delta}{2} K_1 - \alpha_2 \frac{\Omega'_S}{2} K_2 - \alpha_3 \frac{E_a + E_b}{2} K_3 - \beta \mathcal{H}' . \quad (B.6)$$

Aux équations d'évolution de α_1 , α_2 et α_3 sous l'effet de la relaxation spin-réseau, nous ajoutons :

- un terme d'évolution de α_1 sous l'effet du mélange thermique :

$$\left. \frac{d\alpha_1}{dt} \right|_{\text{mel}} = -U (\alpha_1 - \beta) , \quad (B.7)$$

avec $U = 1/2 (\gamma_I H_1)^2 g(\Delta) ,$

où $g(\Delta)$ est la forme normalisée de la courbe d'absorption à la fréquence Ω_S .

- une équation d'évolution de β :

$$\frac{d\beta}{dt} = U \frac{\Delta^2}{\omega_D^2} (\alpha_1 - \beta) - \frac{1}{T_D} \beta , \quad (B.8)$$

où ω_D est défini par l'équation :

$$\omega_D^2 = 4 \text{Tr } \mathcal{H}'^2 / \text{Tr } K_1^2 .$$

Le système de quatre équations ainsi établi permet de calculer l'évolution de β et sa valeur de régime β_∞ . La valeur du temps de relaxation T_D se calcule au moyen de l'équation (20).

Nous considérons, pour illustrer ce mode de calcul, le cas où les seules transitions de relaxation sont celles qui correspondent à $|\Delta m| = 2$. Soit W

la probabilité de transition. Nous prenons, par exemple :

$$\begin{aligned} |a\rangle &= | - 3/2 \rangle \\ |c\rangle &= | + 3/2 \rangle \\ |b\rangle &= c | + 1/2 \rangle + s | - 1/2 \rangle \\ |d\rangle &= c | - 1/2 \rangle - s | + 1/2 \rangle \end{aligned} \quad (B.9)$$

avec $c^2 + s^2 = 1$.

Soient p_a^0 , p_b^0 , p_c^0 et p_d^0 les valeurs d'équilibre thermique des populations. Nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{dp_a}{dt} &= -W (p_a - p_a^0) + Wc^2 (p_b - p_b^0) + Ws^2 (p_d - p_d^0) \\ \frac{dp_b}{dt} &= -W (p_b - p_b^0) + Wc^2 (p_a - p_a^0) + Ws^2 (p_c - p_c^0) \\ \frac{dp_c}{dt} &= -W (p_c - p_c^0) + Wc^2 (p_d - p_d^0) + Ws^2 (p_b - p_b^0) \\ \frac{dp_d}{dt} &= -W (p_d - p_d^0) + Wc^2 (p_c - p_c^0) + Ws^2 (p_a - p_a^0) \end{aligned} \quad (B.10)$$

Compte tenu de ces équations et de (B.1), (B.7) et (B.8), nous obtenons, pour l'évolution des températures inverses, le système suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_3}{dt} &= -2Ws^2 (\alpha_3 - \beta_0) \\ \frac{d\alpha_2}{dt} &= -W(1+c^2) \alpha_2 - Ws^2 \frac{\Delta}{\Omega_S} \alpha_1 + W \left(1+c^2+s^2 \frac{\Omega_S}{\Omega_S} \right) \beta_0 \\ \frac{d\alpha_1}{dt} &= -U (\alpha_1 - \beta) - W(1+c^2) \alpha_1 - Ws^2 \frac{\Omega'_S}{\Delta} \alpha_2 + W \left(1+c^2+s^2 \frac{\Omega'_S}{\Omega_S} \right) \frac{\Omega_S}{\Delta} \beta_0 \\ \frac{d\beta}{dt} &= U \frac{\Delta^2}{\omega_D^2} (\alpha_1 - \beta) - \frac{1}{T_D} \beta \end{aligned} \quad (B.11)$$

Lorsque nous sommes dans une situation de saturation forte, c'est-à-dire lorsque :

$$U \gg W, T_D^{-1},$$

nous obtenons la valeur de régime suivante :

$$\alpha_1 = \beta = \beta_\infty = \beta_0 \frac{\Omega_S \Delta}{\Delta^2 + \frac{1+c^2}{4c^2} \cdot \frac{1}{WT_D} \omega_D^2} \quad (B.12)$$

Cette équation est bien de la forme prédite par analogie avec le cas de mélange en champ nul (Eq. (66)).

APPENDICE C

RELAXATION SPIN-RESEAU DES PROTONS EN BAS CHAMP^[39]

Nous avons mesuré le temps de relaxation spin-réseau des protons du paradibromobenzène à 4,2°K en fonction du champ magnétique, afin de nous assurer que la faible valeur du temps de relaxation dipolaire en champ nul, T_D , est due au couplage des protons avec les impuretés paramagnétiques présentes dans l'échantillon.

L'importance, pour la relaxation spin-réseau des spins nucléaires dans les solides, de leur couplage avec les impuretés paramagnétiques, a été reconnue par Bloembergen^[40], qui a souligné le rôle de la diffusion de spin, grâce auquel ce couplage est un mécanisme de relaxation efficace, et qui a établi l'équation différentielle gouvernant l'évolution de la polarisation nucléaire dans l'espace et le temps. La résolution approximative de cette équation par Khutsishvili^{[41][42]} et De Gennes^[43] a établi ce modèle sur une base plus quantitative. Nous ne donnons de cette théorie que le bref résumé d'un modèle physique proposé par Blumberg^[44].

L'opérateur de spin $\vec{S}$ d'une impureté paramagnétique fixe étroitement couplée au réseau peut être considéré comme une variable stochastique qui module aléatoirement l'interaction dipolaire entre cette impureté et les noyaux voisins. Si le temps de corrélation τ de l'hamiltonien aléatoire, qui est égal au temps de relaxation spin-réseau des impuretés, est beaucoup plus long que la période de Larmor électronique, seuls les opérateurs $S_z I_{\pm}$ de l'interaction dipolaire doivent être retenus. La composante I_z d'un spin nucléaire I , à une distance r de l'impureté, est sujette à des transitions de relaxation, dues à ce couplage, avec une probabilité :

$$W = C r^{-6} \quad (C.1)$$

La moyenne angulaire de C est égale à :

$$C = \frac{2}{5} \hbar^2 \gamma_S^2 \gamma_I^2 S(S+1) \frac{\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} \quad (C.2)$$

où $\omega_I = \gamma_I H$.

Elle se réduit, si $\omega_I \tau \gg 1$, à :

$$C = \xi / \omega_I^2 \tau \propto H^{-2}. \quad (C.3)$$

Si l'on part d'une polarisation nucléaire nulle, celle-ci évolue, sous l'effet de ces transitions, vers sa valeur d'équilibre thermique p_0 avec une constante de temps qui dépend de la distance des noyaux à l'impureté. Les transitions de relaxation tendent donc à établir une inhomogénéité spatiale transitoire de la polarisation nucléaire : au bout d'un temps t , la polarisation atteint approximativement sa valeur d'équilibre thermique pour les noyaux intérieurs à une sphère centrée sur l'impureté, de rayon :

$$r_C \approx (Ct)^{1/6},$$

tandis qu'elle demeure très faible pour les noyaux extérieurs à cette sphère.

Cet effet est contrebalancé par la diffusion de spin : l'interaction dipolaire séculaire $I_{\pm} I'_{\pm}$ entre deux spins voisins de même fréquence de résonance provoque des renversements mutuels des spins I et I' ce qui, de proche en proche, assure une diffusion de l'aimantation nucléaire. A l'échelle

macroscopique cette évolution est décrite par une équation de la forme :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \nabla^2 p \quad (C.4)$$

Le coefficient de diffusion D est de l'ordre de :

$$D \sim a^2 / 30 T_2 ,$$

où a est la distance internucléaire et T_2 le temps de relaxation spin-spin nucléaire. Si, à l'instant initial, la polarisation nucléaire est nulle partout sauf à l'origine où elle est maintenue constamment égale à p_0 , la polarisation est, au bout d'un temps t , sensiblement égale à p_0 à l'intérieur d'une sphère de rayon :

$$r_D \simeq (Dt)^{1/2} ,$$

et sensiblement nulle à l'extérieur.

Pour une certaine valeur du temps t , les rayons r_C et r_D sont égaux. Leur valeur commune :

$$r_C = r_D = b \simeq (C/D)^{1/4} , \quad (C.5)$$

définit une sphère à l'intérieur de laquelle la relaxation directe est plus rapide que la diffusion de spin, et à l'extérieur de laquelle elle est plus lente. La majorité des spins nucléaires se trouve à l'extérieur des sphères de rayon b centrées sur les impuretés. Leur polarisation est uniforme, grâce à la diffusion de spin, et leur vitesse de relaxation est une moyenne des probabilités directes de transition. S'il y a N impuretés pour n spins nucléaires, nous avons donc :

$$\frac{1}{T_1} = (N/n) C \sum_b r_1^{-6} . \quad (C.6)$$

Si $b \gg a$, nous pouvons remplacer la sommation par une intégration, ce qui donne :

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi N \frac{C}{3b^3} \propto C^{1/4} D^{3/4} \propto H^{-1/2} . \quad (C.7)$$

Le rayon b diminue lorsqu'on augmente le champ. Il ne peut le faire indéfiniment, car à courte distance de l'impureté, la diffusion de spin cesse d'être possible : les noyaux sont soumis au champ dipolaire de l'électron et le renversement mutuel de deux spins ne peut plus se faire lorsque la différence des champs électroniques qu'ils voient est supérieure à la largeur de raie nucléaire. On définit approximativement une sphère de rayon b_0 , la barrière de diffusion, à l'intérieur de laquelle la diffusion de spin est très faible et à l'extérieur de laquelle elle est normale. Lorsqu'on a $b \ll b_0$, c'est-à-dire lorsqu'à l'extérieur de la sphère de rayon b_0 la diffusion de spin est plus rapide que la relaxation directe, on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = (N/n) C \sum_{b_0}^{\infty} r_1^{-6}$$

$$\frac{1}{T_1} \simeq 4 \pi N \frac{C}{3b_0^3} \propto C \propto H^{-2} . \quad (C.8)$$

Lorsque le temps de relaxation électronique τ est plus long que T_2 , le champ auquel se produit la transition entre ces deux domaines est très faible : il est d'un à deux ordres de grandeur supérieur au champ local des noyaux [39].

Les mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 des protons ont été effectuées sur l'échantillon C , pour lequel nous avons en champ nul :

$$T_D = 25 \text{ s} .$$

L'orientation du cristal dans le champ était arbitraire.

La mesure du temps de relaxation dans un champ H se fait de façon très analogue à sa mesure en champ nul. La séquence expérimentale est la suivante :

1 - On refroidit le terme dipolaire en champ nul à une température très inférieure à la température du réseau et reproductible en suivant les étapes 1) et 2) de la séquence de mesure de T_D .

2 - On interrompt l'irradiation et on établit un champ magnétique H , dans lequel l'échantillon séjourne pendant un temps t .

3 - On augmente le champ magnétique et on observe le signal de passage rapide des protons. Ce signal décroît exponentiellement en fonction du temps t de séjour au champ H , avec une constante de temps égale au temps de relaxation T_1 .

Chaque temps de relaxation est mesuré au moyen d'environ 5 points répartis sur un intervalle de temps d'environ $1,5 T_1$. La précision de la mesure est d'environ 10 à 15 %.

Les valeurs expérimentales de T_1 , entre 1 et 140 Oe, sont représentées par les cercles blancs de la figure 15. Sur cette figure est également représenté le temps de relaxation en champ nul, soit 25 s.

En champ faible, le système est caractérisé par une seule température de spin, et ce qu'on mesure est le temps de relaxation de cette température, qui est une moyenne pondérée des temps de relaxation dipolaire et Zeeman (Eq. (23)). De l'étude du mélange thermique en champ nul effectuée sur le paradibromobenzène nous avons déduit une valeur de la fréquence locale ω_D' des spins S :

$$\omega_D' \approx 18 \text{ kHz} ,$$

ce qui, d'après l'équation (61) correspond à une fréquence locale ω_D , pour les spins I , c'est-à-dire les protons, égale à :

$$\omega_D \approx 9 \text{ kHz} .$$

Si l'on admet que le temps de relaxation spin-réseau dipolaire est indépendant du champ, c'est-à-dire toujours égal à sa valeur en champ nul : $T_D = 25 \text{ s}$, on peut, au moyen de l'équation (23), calculer, à partir des valeurs expérimentales de T_1 , pour chaque valeur du champ, le temps de relaxation spin-réseau du terme Zeeman, T_{1z} . Ces valeurs calculées sont représentées par les points noirs de la figure 15. Lorsque le champ est suffisamment élevé, la valeur de T_{1z} ne diffère pas sensiblement de celle de T_1 .

En fait, le temps de relaxation spin-réseau dipolaire dépend du champ. La relaxation des protons est due, comme nous allons le voir, à leurs interactions avec des impuretés paramagnétiques. La relaxation dipolaire est assurée par les opérateurs $S_z I_z$ et $S_z I_{\pm}$ de ces interactions, et seuls les premiers provoquent des transitions dont la probabilité est indépendante du champ. Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la variation du temps de relaxation dipolaire avec le champ magnétique, nous avons calculé ce temps de relaxation pour une poudre, en supposant que les champs aléatoires électroniques à l'emplacement de deux noyaux voisins sont incorréllés, au moyen d'une méthode décrite par Solomon et Ezratty^[45]. Ce temps de relaxation augmente d'environ 12 % du champ nul à un champ élevé. Comme la contribution du temps de relaxation dipolaire au temps de relaxation observé décroît lorsqu'on élève le champ, l'erreur introduite dans le calcul de T_{1z} en négligeant cette variation est notablement plus faible que le chiffre ci-dessus et peut être négligée, compte tenu de l'imprécision de la mesure de T_1 .

Les valeurs du temps de relaxation T_{1z} sont reproduites sur la figure 16 pour plus de clarté. La variation de T_{1z} avec le champ magnétique est com-

patible, aux champs faibles, avec une loi de la forme :

$$T_{1z} \propto H^{1/2},$$

et aux champs forts avec une loi de la forme :

$$T_{1z} \propto H^2.$$

Ce comportement est caractéristique d'une relaxation par impuretés paramagnétiques, et nous obtenons ainsi la preuve que tel est bien le mécanisme de relaxation des protons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - A. ABRAGAM et W.G. PROCTOR : C.R. Acad. Sci. 246, 2253, (1958)
- [2] - A. ABRAGAM et M. BORGHINI dans C.J. GORTER : Progress in Low Temperature Physics, Vol. IV, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, ch. VIII (1964)
- [3] - I. SOLOMON dans Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, p.25 (1963)
- [4] - A. ABRAGAM et W.G. PROCTOR : Phys. Rev. 109, 1441, (1958)
- [5] - A.G. REDFIELD : Phys. Rev. 98, 1787, (1955)
- [6] - B.N. PROVOTOROV : Zh. Eksperim. i Theor. Fiz. 41, 1582, (1961) (traduction anglaise : Soviet Phys. JETP, 14, 1126, (1962))
- [7] - R.L. STROMBOTNE : Thèse, Université de Californie, Berkeley (1962)
- [8] - B. SAPOVAL et D. LEPINE : J. Phys. Chem. Solids, 27, 115, (1966)
- [9] - C.P. SLICHTER et W.C. HOLTON : Phys. Rev. 122, 1701, (1961)
- [10] - W.I. GOLDBURG : Phys. Rev. 128, 1554, (1962)
- [11] - M. GOLDMAN : C.R. Acad. Sci. 256, 3643, (1963)
- [12] - R.L. STROMBOTNE et E.L. HAHN : Phys. Rev. 133, A 1616, (1964)

- [13] - S.R. HARTMANN et A.G. ANDERSON, dans Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, p. 157 (1963)
- [14] - M. GOLDMAN : J. Phys. 25, 843, (1964)
- [15] - J. JEENER, H. EISENDRAHT et R. VAN STEENWINKEL : Phys. Rev. 133, A 478, (1964)
- [16] - A. ABRAGAM : The principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, ch. VIII (1961)
- [17] - M. GOLDMAN et A. LANDESMAN : C.R. Acad. Sci. 252, 263, (1961)
- [18] - M. GOLDMAN, dans Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, p. 688 (1963)
- [19] - M. GOLDMAN et A. LANDESMAN : Phys. Rev. 132, 610, (1963)
- [20] - M. GOLDMAN : Phys. Rev. 138, A 1668, (1965)
- [21] - M. GOLDMAN : C.R. Acad. Sci. 246, 1038, (1958)
- [22] - D.E. WOESSNER et H.S. GUTOWSKY : J. Chem. Phys. 29, 804, (1958)
- [23] - P.S. PERSHAN : Phys. Rev. 117, 109, (1960)
- [24] - N. BLOEMBERGEN et P.P. SOROKIN, Phys. Rev. 110, 865, (1958)
- [25] - A. ABRAGAM et J. WINTER : C. R. Acad. Sci. 249, 1633, (1959)

- [26] - A. ABRAGAM : The Principles of Nuclear Magnetism, loc. cit. p. 124
- [27] - D.C. STOCKBARGER : Rev. Sci. Instr. 10, 205, (1939)
- [28] - C. DEAN et R.V. POUND : J. Chem. Phys. 20, 195, (1952)
- [29] - A. HIRAI : J. Phys. Soc. Japan 15, 201, (1960)
- [30] - T.P. DAS et E.L. HAHN : Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, dans F. SEITZ et D. TURNBULL, Solid State Physics, Supp. 1, Academic Press, New-York, ch.I, (1958)
- [31] - A. LANDESMAN : J. Phys. Chem. Solids, 18, 210, (1961)
- [32] - M. GOLDMAN : J. Physique (à paraître)
- [33] - B.N. PROVOTOROV : Zh. Eksperim. i Theor. Fiz. 42, 882, (1962) (Traduction anglaise : Soviet Phys. JETP, 15, 611, (1962))
- [34] - A.G. REDFIELD : Phys. Rev. 130, 589, (1963)
- [35] - H. BAYER : Z. Physik, 130, 227, (1951)
- [36] - A. ABRAGAM : The Principles of Nuclear Magnetism, loc. cit., p. 468
- [37] - A. ABRAGAM et K. KAMBE : Phys. Rev. 91, 894, (1953)
- [38] - A. ABRAGAM : The Principles of Nuclear Magnetism, loc. cit. p. 132
- [39] - M. GOLDMAN : Phys. Rev. 138, A 1675, (1965)

- [40] - N. BLOEMBERGEN : Physica, 15, 386, (1949)
- [41] - G.R. KHUTSISHVILI : Proc. Inst. Phys. Acad. Sci. Georgia (URSS), 4, 3, (1956)
- [42] - G.R. KHUTSISHVILI : Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 42, 1307, (1962)
(traduction anglaise : Soviet Phys. JETP 15, 909, (1962))
- [43] - P.G. DE GENNES : J. Phys. Chem. Solids, 7, 345, (1958)
- [44] - W.E. BLUMBERG : Phys. Rev. 119, 79, (1960)
- [45] - I. SOLOMON et J. EZRATTY : Phys. Rev. 127, 78, (1962).

Manuscrit reçu le 21 juin 1967

LEGENDES DES FIGURES

- Figure 1 - Variation théorique du rapport des températures de réseau et de spin à l'état de régime en fonction de la fréquence Ω du champ d'irradiation.
- Figure 2 - Mélange thermique en champ nul. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène après mélange de 10 s par irradiation saturante, en fonction de la fréquence d'irradiation. Température = 77°K.
- Figure 3 - Mélange thermique en champ nul. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène après mélange de 20 s par irradiation non saturante, en fonction de la fréquence d'irradiation. Température = 77°K.
- Figure 4 - Mélange thermique en champ nul. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradibromobenzène en fonction de la fréquence de mélange. Température = 77°K.
- Figure 5 - Mélange thermique dans un champ de 10 Oe. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène après mélange de 10 s en fonction de la fréquence d'irradiation. Température = 77°K.

- Figure 6** - Variation de la polarisation des protons du paradichlorobenzène, dans un champ de 10 Oe, en fonction de la fréquence d'irradiation.
- Figure 7** - Mélange thermique à 94 Oe. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradichlorobenzène après mélange de 2mn en fonction de la haute fréquence d'irradiation Ω . La basse fréquence d'irradiation est $\omega = 400$ kHz. Température = 77°K.
- Figure 8** - Mélange thermique en champ nul. Variation de la polarisation maximum des protons du paradichlorobenzène en fonction de l'amplitude du champ d'irradiation en champ nul. Unité $H_1^0 \sim 0,1$ Oe. Température = 77°K.
- Figure 9** - Mélange thermique à 94 Oe. Variation du facteur d'augmentation réduit de la polarisation des protons du paradichlorobenzène en fonction du champ effectif des protons dans le référentiel tournant. Température 77°K.
- Figure 10** - Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradibromobenzène en fonction de la durée du contact thermique en champ nul. Echantillon A. Température = 4,2°K.
La courbe correspond à l'équation :
- $$h(t) / h(\infty) = 1 + 1,25 \exp(-t / 104) .$$

- Figure 11** - Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradibromobenzène en fonction de la durée du contact thermique en champ nul. Echantillon B. Température = 4,2°K.
La courbe correspond à l'équation :
- $$h(t)/h(\infty) = 1 + 1,44 \exp(-t/160) - 2,44 \exp(-t/20) .$$
- Figure 12** - Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradibromobenzène en fonction de la durée du contact thermique en champ nul. Echantillon C. Température = 4,2°K.
La courbe correspond à l'équation :
- $$h(t)/h(\infty) = 1 + 2,6 \exp(-t/48) - 3,6 \exp(-t/3,8) .$$
- Figure 13** - Mélange thermique en champ nul. Amplitude des signaux de passage rapide des protons du paradibromobenzène après mélange de 15 s en fonction de la fréquence d'irradiation. Température = 4,2°K.
- Figure 14** - Fréquences de résonance des spins S et des spins I en fonction du champ magnétique. Le premier temps du cycle de polarisation consiste en une baisse du champ de H_A à H_B , en présence d'une irradiation à la fréquence ω .
- Figure 15** - Temps de relaxation des protons du paradibromobenzène à 4,2°K en fonction du champ magnétique. Les points noirs représentent les temps de relaxations Zeeman T_{1z} calculés d'après les valeurs expérimentales de T_1 .
- Figure 16** - Temps de relaxation Zeeman T_{1z} des protons du paradibromobenzène à 4,2°K en fonction du champ magnétique. Les droites ont des pentes 1/2 et 2.

RAPPORT DES TEMPERATURES DE RÉSEAU ET DE SPIN

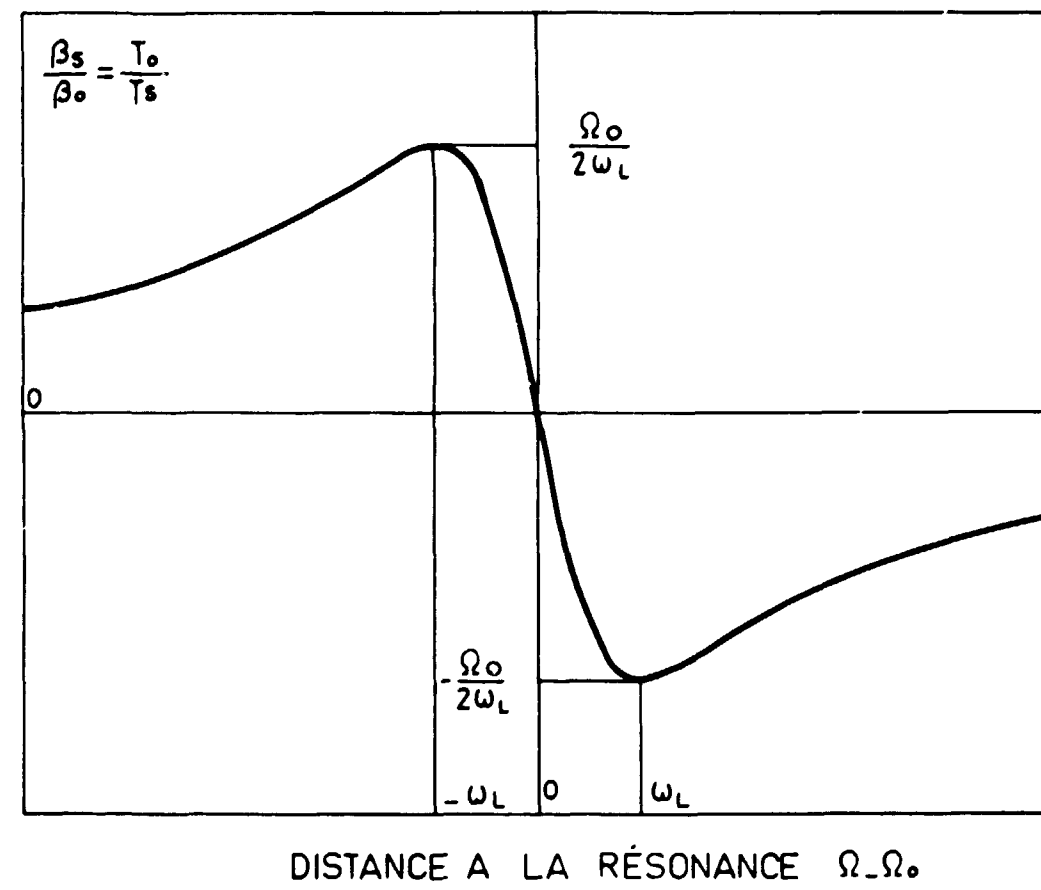


Fig. 1

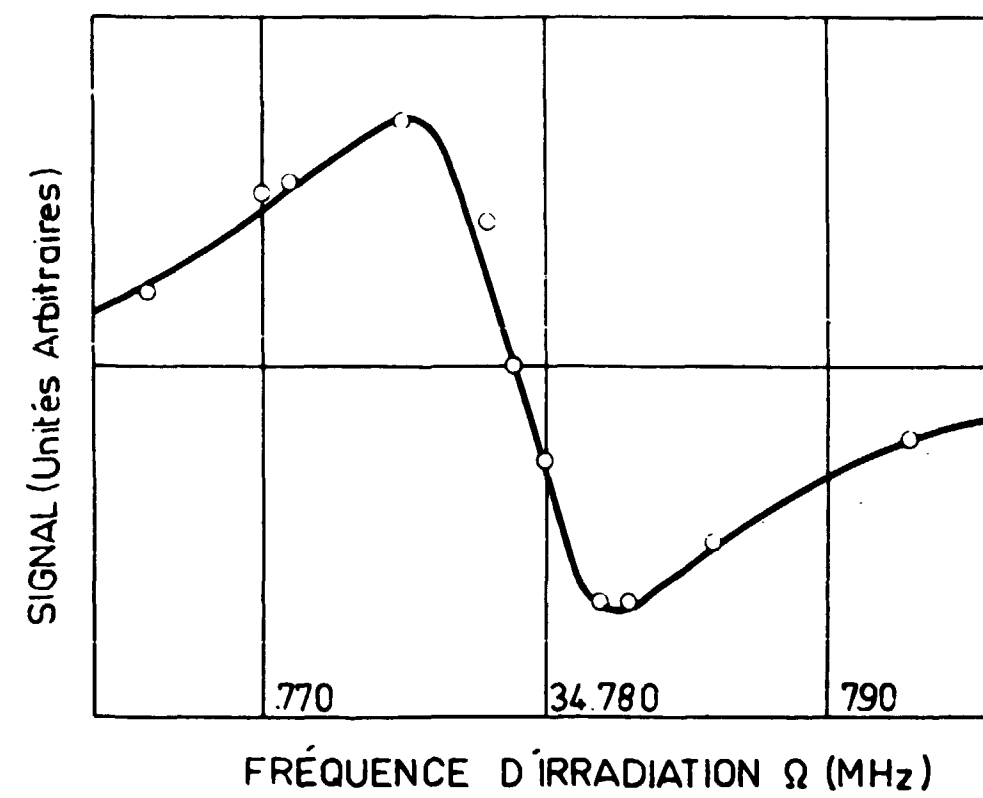


Fig. 2

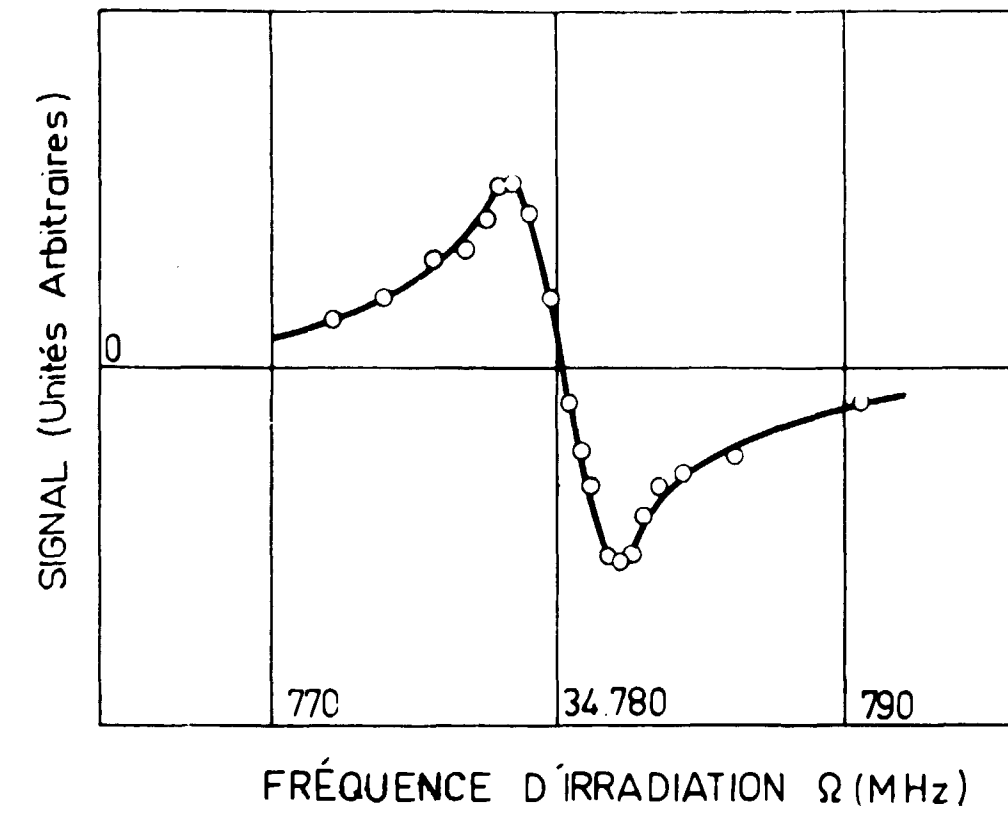


Fig. 3

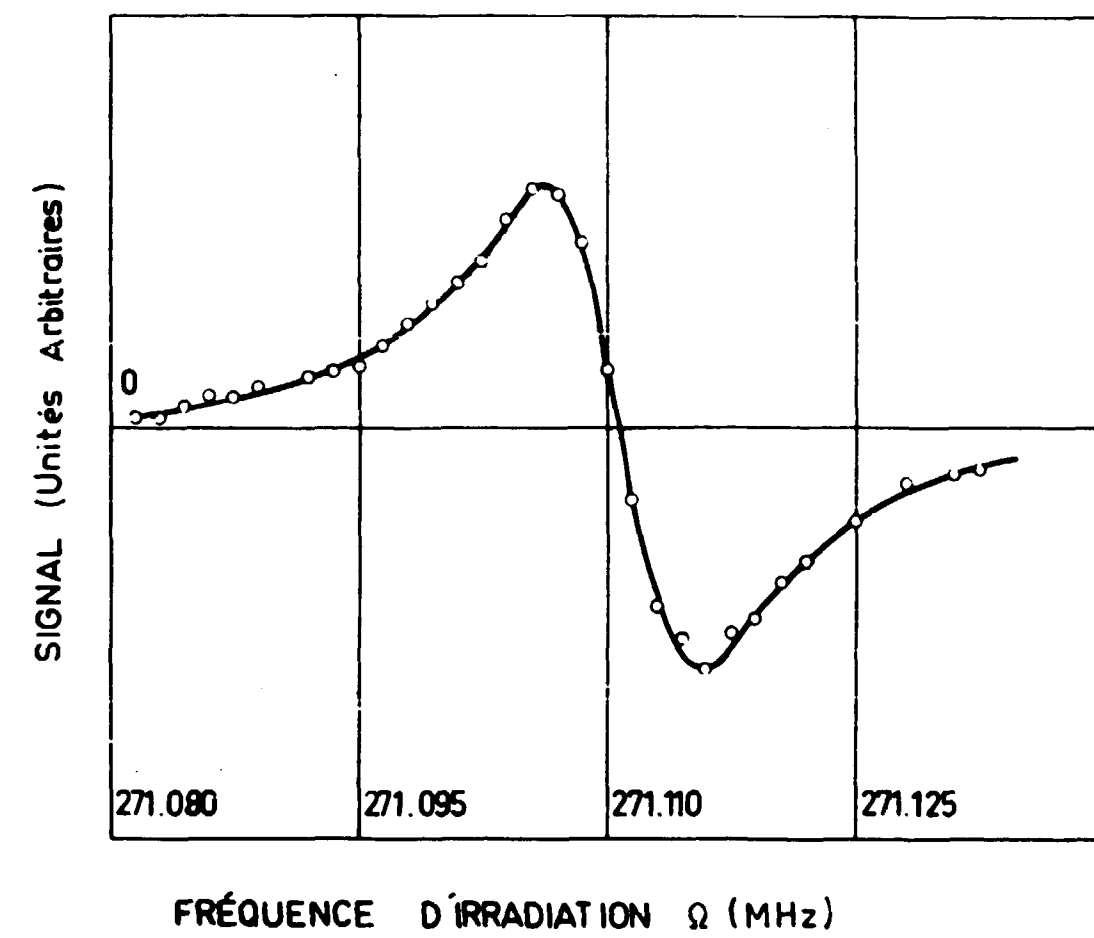
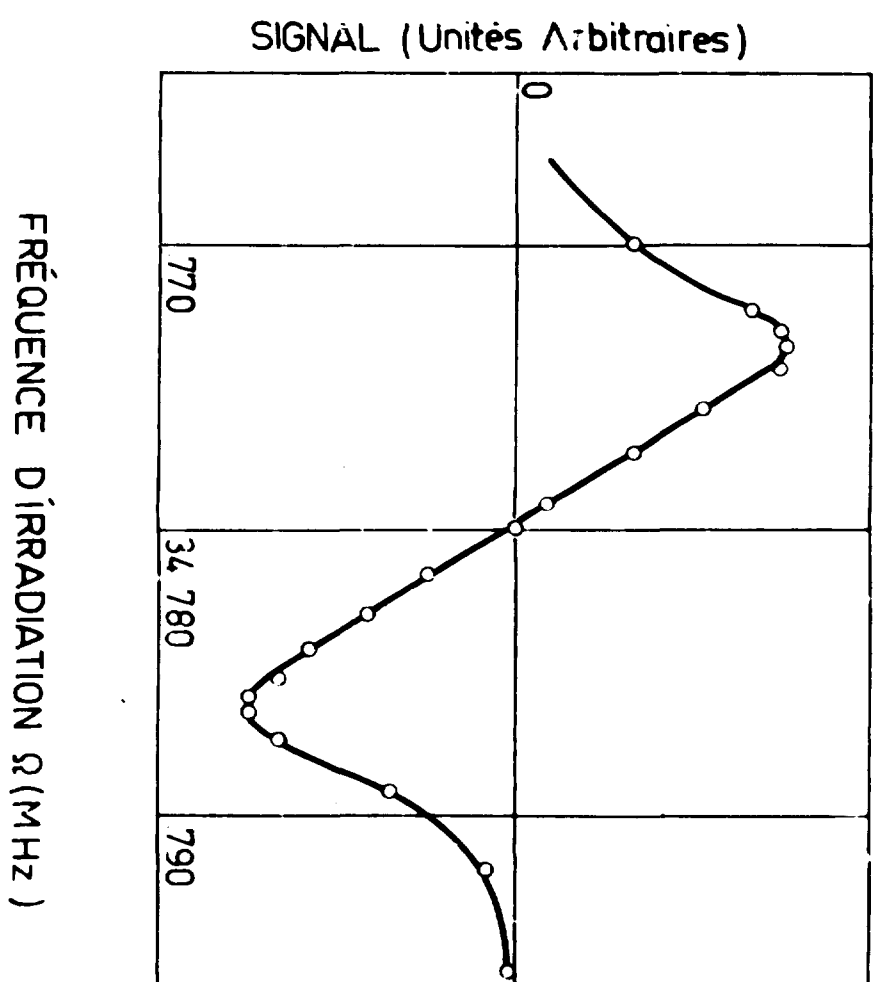


Fig. 4



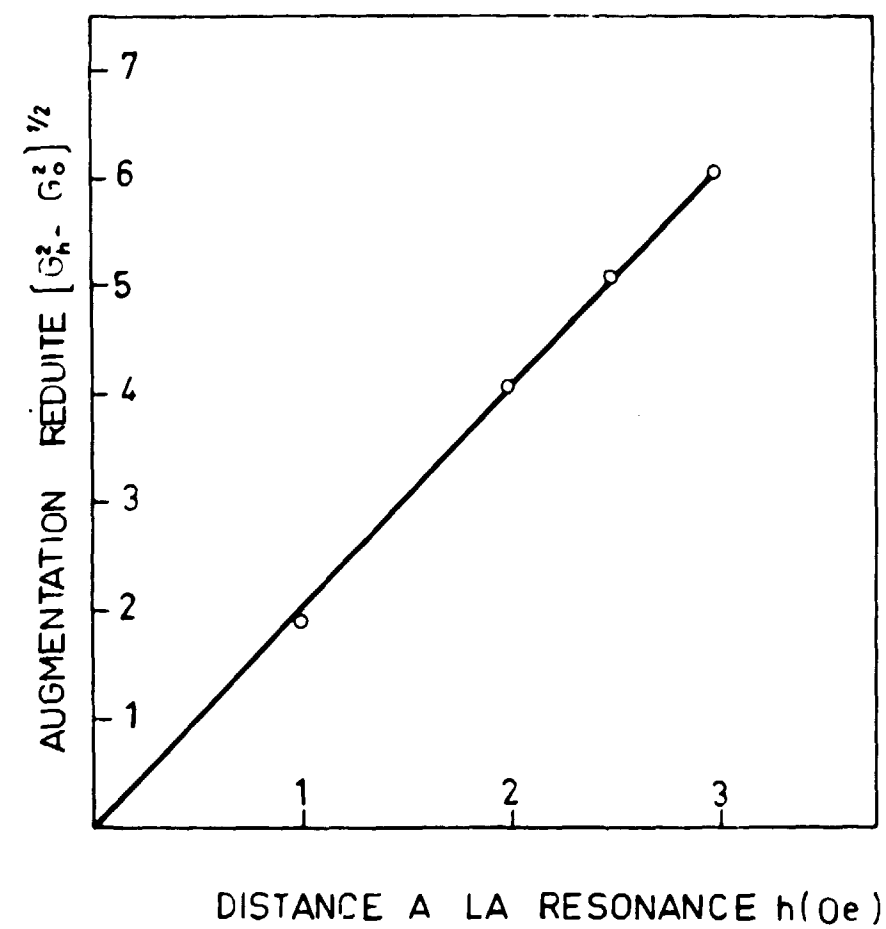


Fig. 9

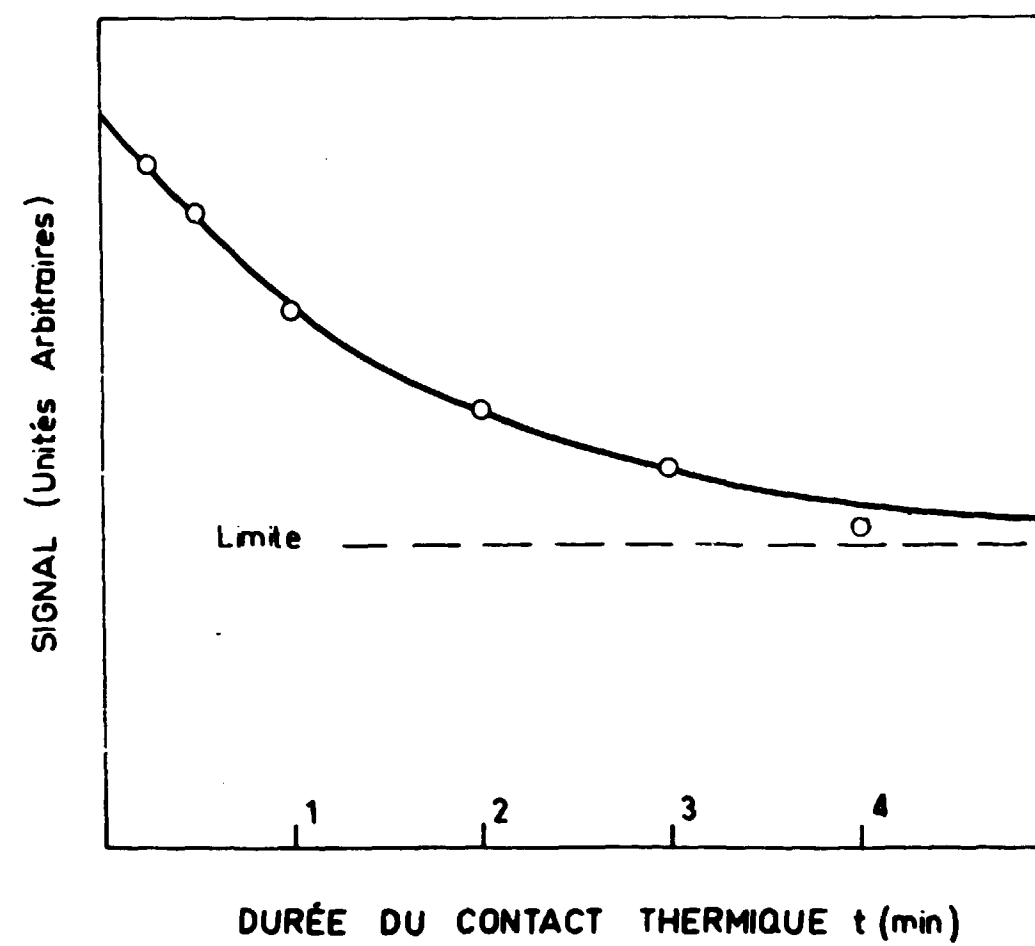


Fig. 10

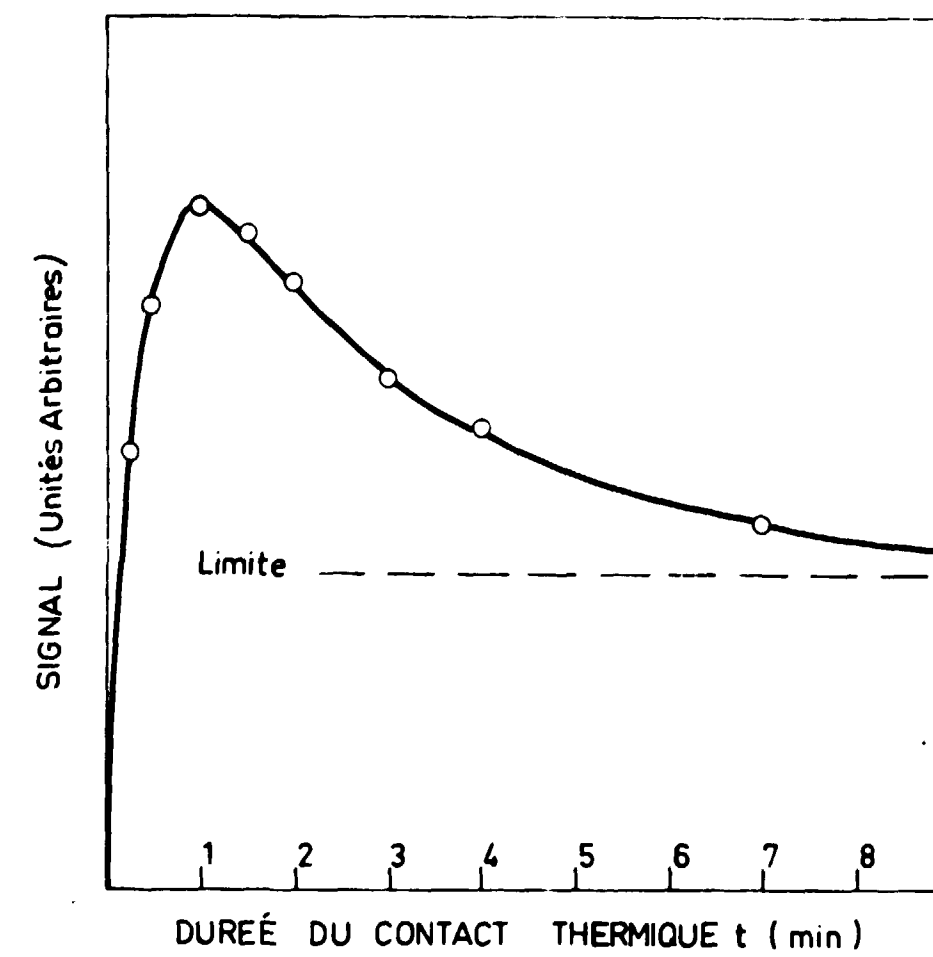


Fig. 11

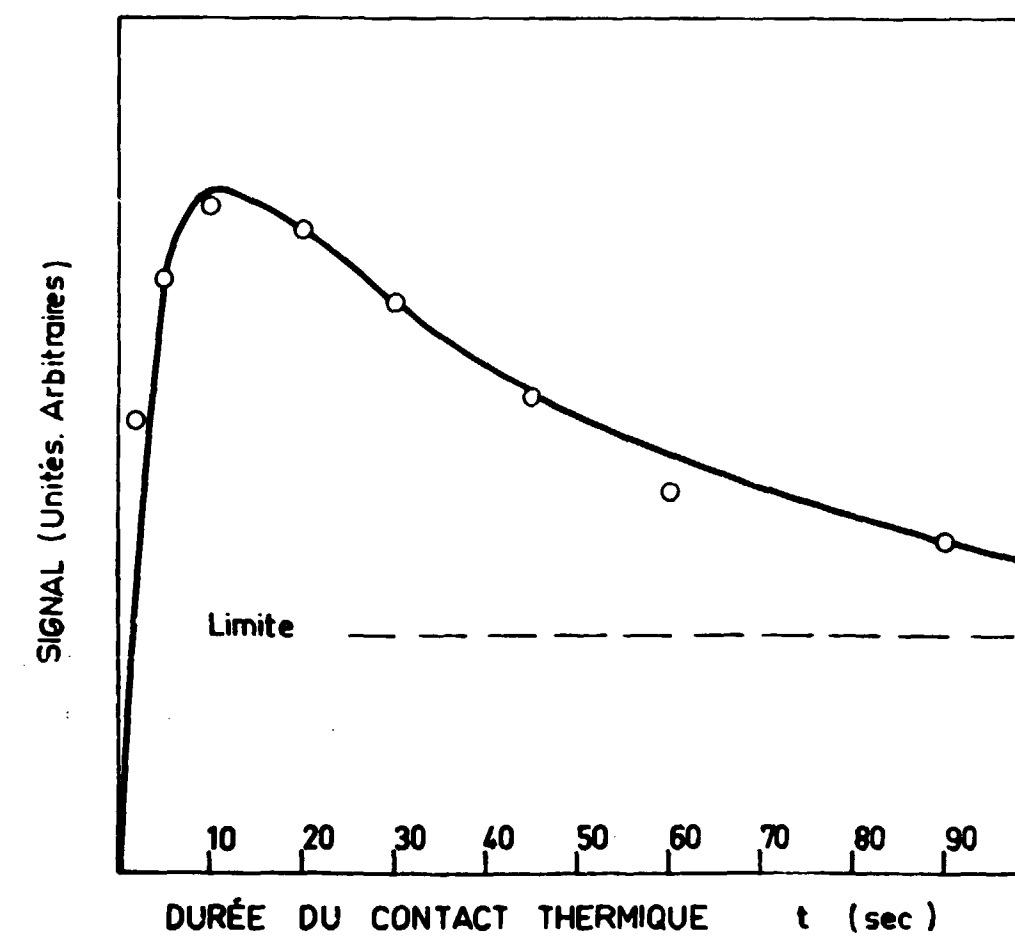


Fig. 12

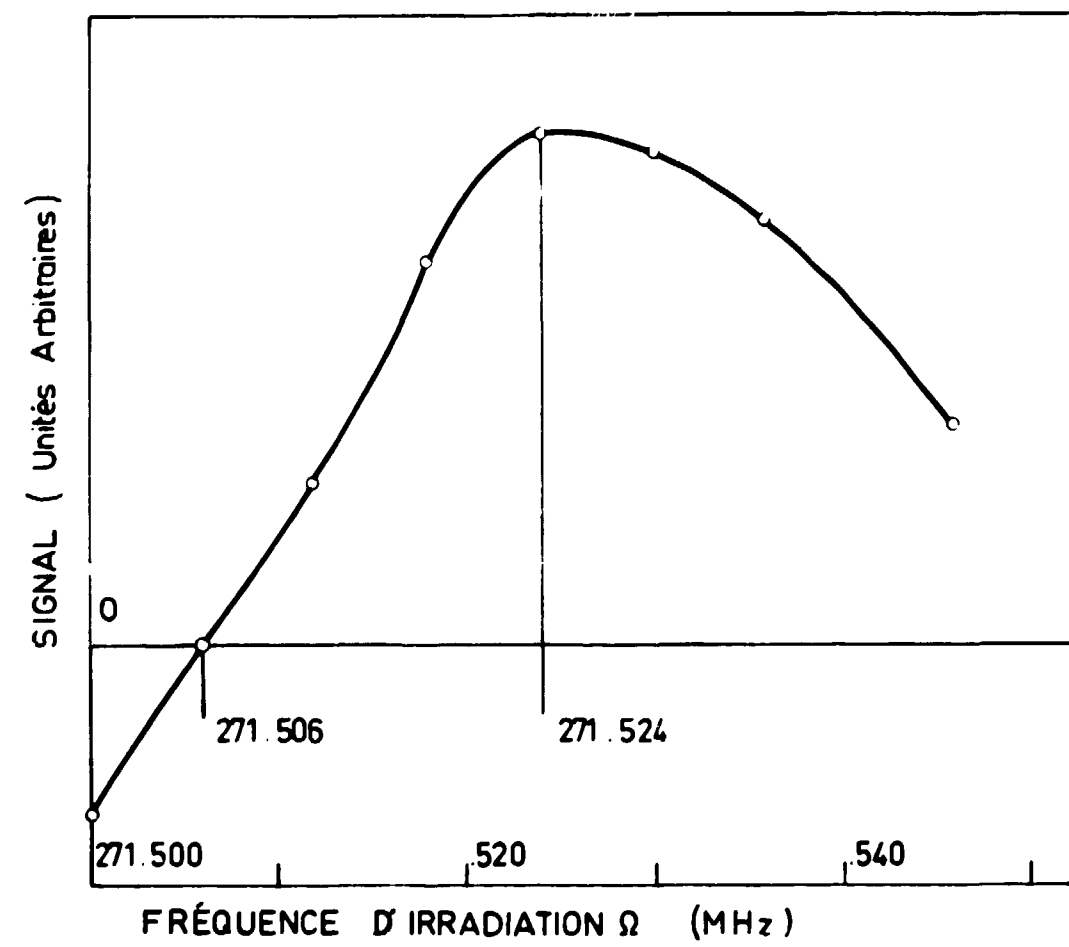


Fig. 13

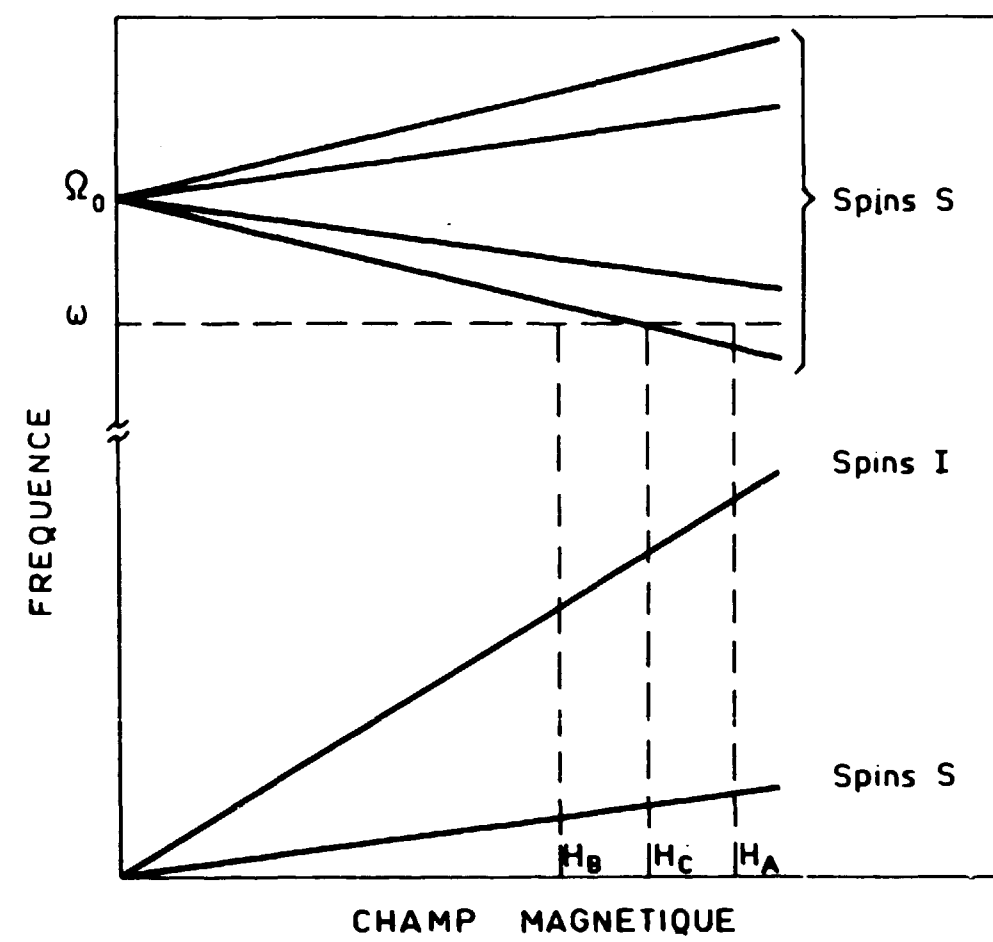


Fig. 14

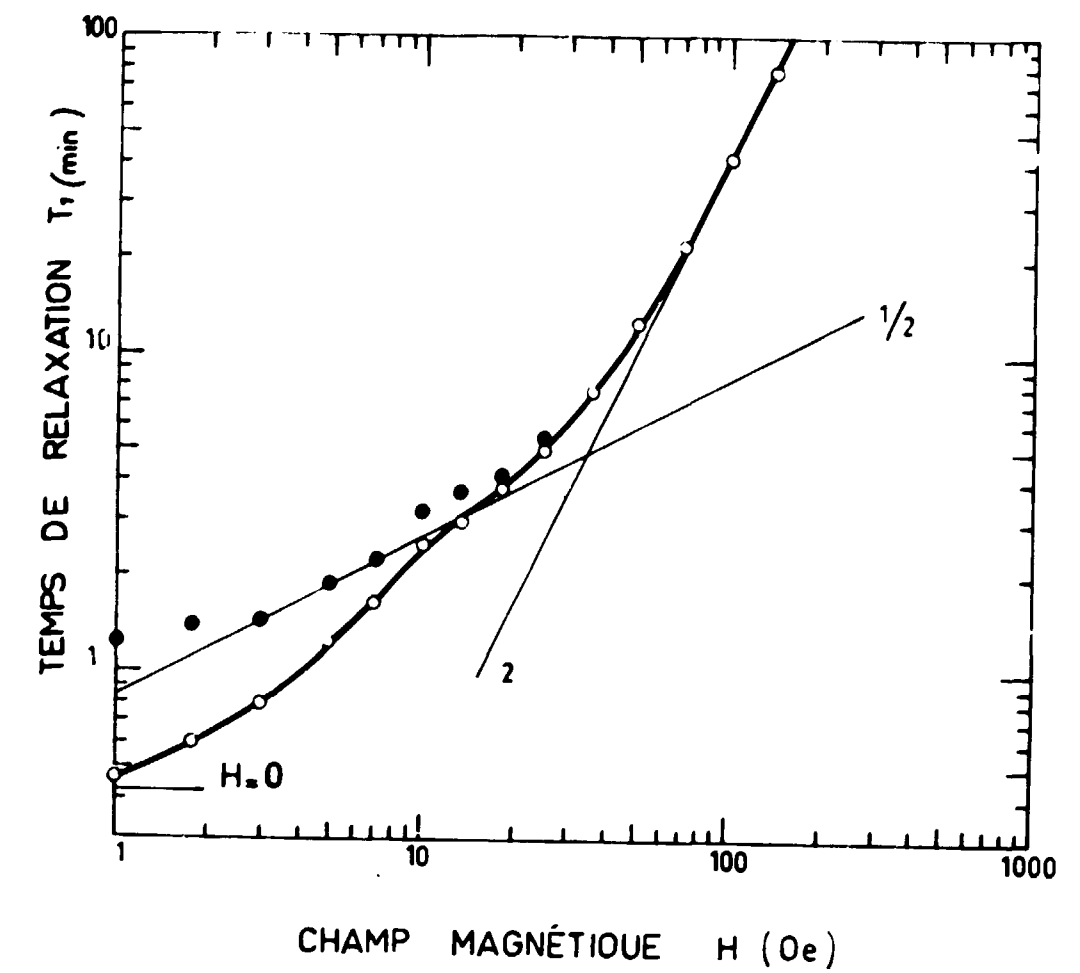


Fig. 15

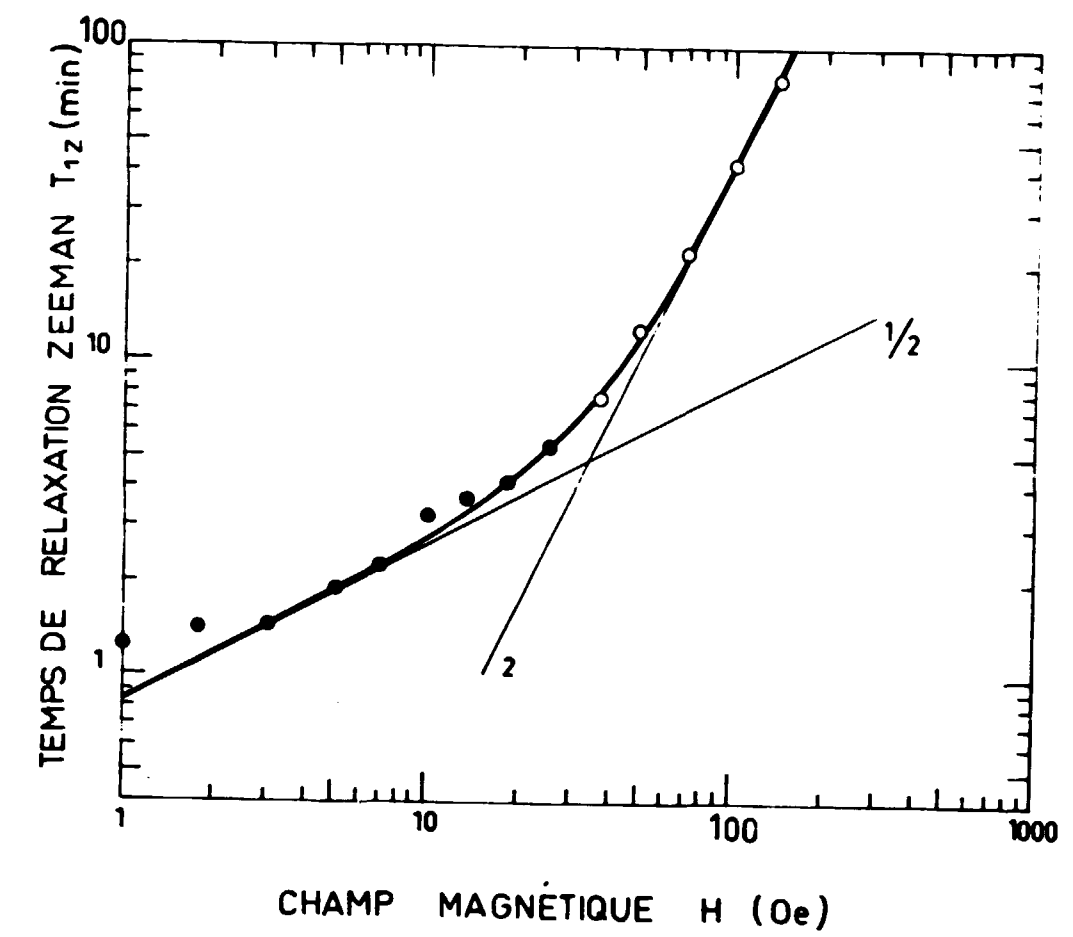


Fig. 16

FIN