CEA-R 2412 - JACROT Bernard

ETUDES DE MAGNETISME REALISEES A L'AIDE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DE NEUTRONS FROIDS.

Sommaire.- La technique de diffusion inélastique des neutrons froids est utilisée pour étudier certains aspects du magnétisme : ondes de spins, intégrales d'échange, étude au voisinage du point de Curie, etc.

Après une description de l'appareillage, on analyse diverses expériences effectuées dans les domaines énumérés plus haut.

1964 134 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2412 - JACROT Bernard

STUDIES OF MAGNETISM WITH INELASTIC SCATTERING OF COLD NEUTRONS.

Summary.- Inelastic scattering of cold neutrons can be used to study some aspects of magnetism : spins waves, exchange integrals, vicinity of Curie point.

After description of the experimental set-up, severals experiments, in the fields mentionned above, are analysed.

1964 134 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

CEA-R 2412

ETUDES DE MAGNETISME REALISEES A L'AIDE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS FROIDS

par

Bernard JACROT

Rapport C E A - R 2412

1964

CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

SÉRIE A, ORSAY
N° D'ORDRE
54

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard JACROT

PREMIÈRE THÈSE

Etudes de magnétisme réalisées à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons froids

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. YVON Président

FRIEDEL
HERPIN
} Examinateurs

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
Chapitre I - RAPPELS SUR LE MAGNETISME	4
a) Cas des ions non couplés	5
b) Cas des ions couplés	5
1) Température élevée ($k_B T \gg J$)	7
2) Basse température ($k_B T \ll J$)	8
3) Région de la température de transition ($k_B T \sim J$)	9
Chapitre II - THEORIE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS PAR UNE SUBSTANCE MAGNETIQUE ...	12
a) Cas des températures très élevées $T \gg T_c$	16
b) Température $T > T_c$	18
c) $T \sim T_c$	19
d) $T \ll T_c$	26
Chapitre III - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ..	28
a) Production des neutrons monoénergétiques	29
b) Dispositif à hydrogène liquide	33

c) Détection des neutrons et mesure de leur énergie 37

d) Précision possible dans les expériences. Choix des conditions expérimentales 40

Chapitre IV - DIFFUSION PAR LES ONDES DE SPIN. ETUDE EXPERIMENTALE SUR Fe_3O_4 44

a) Introduction 44

b) Détails expérimentaux 49

c) Principe de la mesure 50

d) Effets instrumentaux 51

e) Résultats à 300°C 52

f) Energie des ondes de spin en fonction de la température 53

Chapitre V - DIFFUSION A HAUTE TEMPERATURE. ETUDE EXPERIMENTALE SUR MnF_2 55

a) Conditions expérimentales 56

b) Résultats expérimentaux 57

c) Diffusion aux grands angles 59

d) Diffusion aux petits angles 60

e) Discussion des résultats 61

Chapitre VI - DIFFUSION AU VOISINAGE DU POINT DE CURIE - DIFFUSION CRITIQUE 63

a) Portée spatiale des fluctuations 63

b) Temps de relaxation des fluctuations 64

Discussion 65

Chapitre VII - SPECTROSCOPIE DES IONS PARAMAGNETIQUES 68

a) Cas des ions de terres rares 69

b) Cas des ions du groupe du fer 76

CONCLUSIONS 81

BIBLIOGRAPHIE 83

LEGENDES DES FIGURES 87

Les travaux présentés dans l'exposé précédent ont été accomplis depuis 1955 et se poursuivent encore. Il s'agit, en grande partie, d'un travail d'équipe. Madame ERICSON-GALULA pour les premières années et Monsieur CRIBIER pour les suivantes ont été des éléments essentiels de cette équipe. Messieurs MANGIN, PARETTE, FARNOUX et KONSTANTINOVIC, etc ... ont participé à ces expériences qui leur ont fourni des sujets de diplôme, ou de thèse. C'est grâce à la collaboration de Monsieur GOBERT qu'a pu être construit le sélecteur mécanique. Le dispositif à hydrogène liquide n'aurait jamais pu être réalisé sans l'énorme travail accompli par Monsieur LACAZE, du laboratoire du Professeur WEIL à Grenoble, et par Monsieur ROUBEAU. Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de ma gratitude pour cette efficace collaboration. Je veux également remercier les nombreux techniciens qui, à un moment ou à un autre, ont aidé à la réalisation de ces travaux. Il n'est malheureusement pas possible de les citer tous, mais je veux au moins mentionner Monsieur EISENBERG qui a eu la charge de l'appareillage électronique et Messieurs MONS celle du dispositif à hydrogène liquide.

Monsieur NETTER a su, dès le départ, m'encourager et me guider dans une voie alors incertaine. Je lui en suis infiniment reconnaissant.

Messieurs DE GENNES, SAINT-JAMES, SARMA et VILLAIN ont été mes conseillers du point de vue théorique. Leur contribution est, elle aussi, essentielle. Enfin, depuis quelques années, ce travail est fait dans le département du Professeur ABRAGAM auprès de qui j'ai toujours trouvé encouragement, aide et conseil. Je l'en remercie vivement.

Je remercie enfin Monsieur HERPIN, qui, comme Chef du Service de Physique du Solide et comme théoricien, a été à la fois un guide et un camarade de travail.

INTRODUCTION

Depuis quelques années les neutrons sont devenus un outil de travail fondamental en physique du solide. La première application, apparue en même temps que les piles à flux moyen, est la diffraction des neutrons. Dans son principe analogue à la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons a un champ d'application original : l'étude des structures magnétiques. Ce développement est possible parce que le neutron a un moment magnétique qui peut interagir avec les moments magnétiques atomiques. On a pu ainsi déterminer les positions, les orientations et les valeurs des moments magnétiques dans les structures magnétiques.

Mais la technique de diffraction n'apporte aucune information sur les mouvements des atomes autour de leur position moyenne, ni sur les forces d'interaction entre atomes (ou entre moments magnétiques). Plus récemment [1][2] est née une nouvelle technique : la diffusion inélastique des neutrons. On appelle diffusion inélastique un processus au cours duquel le neutron modifie l'état du diffuseur. Pour ce faire, le neutron a dû céder ou prendre de

l'énergie au diffuseur. Le principe des expériences est de mesurer ce changement d'énergie du neutron. Nous ne nous intéressons ici qu'aux changements de l'état du diffuseur liés à sa structure atomique et nous excluons tout changement de l'état des noyaux. Les énergies mises en jeu sont en général inférieures à 1 eV, le plus souvent de l'ordre de 10^{-2} eV. Or les neutrons, dits thermiques, qui ont des énergies de cet ordre de grandeur, ont des longueurs d'onde de l'ordre des distances interatomiques. Ils sont donc bien adaptés pour voir les mouvements des structures des solides ou des liquides ; et les changements d'énergie du neutron lors d'une diffusion sont de l'ordre de grandeur de son énergie, donc mesurables. Il s'agit là d'une différence essentielle avec les rayons X et les électrons qui ont, eux, pour la même longueur d'onde, une énergie pratiquement infinie. La diffusion inélastique des rayons X est un phénomène où le changement d'énergie du rayonnement n'est pas mesurable. Elle ne peut être étudiée que par la mesure de l'intensité du rayonnement diffusé en dehors des raies de diffraction.

La diffusion inélastique des neutrons est une méthode d'investigation qui se développe considérablement [3]. Elle a été appliquée en particulier à l'étude de l'agitation thermique dans les solides. Elle permet alors de déterminer les courbes de dispersion des phonons.

Le moment magnétique du neutron permet d'appliquer également cette méthode à l'étude de nombreux problèmes de magnétisme. C'est

l'objet de ce travail de montrer diverses applications que nous avons faites dans ce domaine. Nous ne parlerons pas des applications dans d'autres domaines de la physique du solide.

Dans une première partie, nous rappellerons sommairement ce qu'est le magnétisme, et nous montrerons quelques uns des problèmes qui peuvent être résolus ainsi. Dans une deuxième partie, sera développée brièvement la théorie de la diffusion inélastique des neutrons par une substance magnétique. La troisième partie sera une description de l'appareillage utilisé pour nos mesures. Les trois dernières parties seront consacrées à l'exposé des travaux faits au-dessous de la température de transition (ondes de spin), dans le domaine du point de transition, et au-dessus de cette température sur des substances paramagnétiques. Certains de ces travaux ont déjà donné lieu partiellement à des travaux de thèses, et ne seront rappelés que pour la cohérence de l'exposé.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LE MAGNETISME

Nous rappellerons sommairement les propriétés des substances magnétiques, ce qui nous permettra de faire la liste d'un certain nombre de problèmes que la diffusion inélastique des neutrons peut aider à résoudre. Nous nous intéressons exclusivement aux corps ayant une susceptibilité magnétique χ positive, c'est-à-dire ayant un moment magnétique macroscopique quand ils sont placés dans un champ, ce moment étant dans le sens du champ.

Ces substances contiennent des atomes ayant un moment magnétique provenant de l'existence d'une couche électronique non saturée. Si l'on ne considère pas les ions isolés (jets), les cas les plus importants sont ceux où cette couche non saturée est une couche interne :

- groupe du fer, couche 3 d,
- groupe des terres rares, couche 4 f,
- groupe des actinides.

Dans cette couche non saturée, les spins des électrons

s'ajoutent pour former un spin S de l'ion ; de même, les moments orbitaux donnent un moment L de l'ion.

a) Cas des ions non couplés

Quand les ions magnétiques sont assez éloignés les uns des autres (par exemple par dilution au milieu d'ions non magnétiques), ils ne sont pas couplés les uns aux autres. C'est le "paramagnétisme vrai". On montre qu'alors la susceptibilité est inversement proportionnelle à la température dans un large domaine. Le problème physique se réduit alors à celui de l'étude des niveaux énergétiques de l'ion placé dans un cristal et soumis au champ électrostatique de ses voisins. Il s'agit de déterminer comment se couplent L et S pour former un état d'énergie minimum dans un environnement donné. Du point de vue expérimental, ces questions sont abordées essentiellement par des mesures de susceptibilité et de résonance électronique. La diffusion inélastique des neutrons permet, en principe, de déterminer la structure en niveaux de l'ion.

D'une façon générale, le niveau le plus bas est responsable de l'essentiel des propriétés magnétiques. Nous ne nous intéresserons plus qu'à lui dans ce qui suit.

b) Cas des ions couplés

Sauf dans les cas où les ions magnétiques sont très dilués, il y a, en général, interaction entre les moments magnétiques de

ces ions. L'interaction le plus souvent considérée dans le domaine des températures usuelles est l'interaction d'échange entre les spins des électrons des ions. Elle est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Elle contribue à l'hamiltonien du système par un terme du type

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J(r_i - r_j)\ \vec{S}_i\ \vec{S}_j \qquad (I.1)$$

La sommation est étendue à tous les couples de spins atomiques qu'on peut trouver dans la substance ; J(r) est une fonction inconnue, qui peut être positive ou négative, de la distance entre les spins. Cette interaction est la plus générale pour des spins 1/2. Pour des spins plus élevés, certains auteurs ont considéré des interactions plus complexes (vectorielles par exemple). Notons que, seul, le spin de l'ion contribue à cette interaction d'échange.

A très basse température, l'entropie devant être minimum, il va s'établir un état ordonné. Le cas le plus simple est celui du ferromagnétisme. Tous les spins, même en l'absence de champ extérieur, sont parallèles, mais il est facile de comprendre que, suivant l'expression de J(r) à basse température, d'autres états ordonnés sont possibles. Villain [4] a fait l'inventaire de ces états dans le cas où l'on se limite à un hamiltonien donné par l'équation (I.1) (structures antiferromagnétiques, structures en hélice etc ...).

L'effet de la température est d'introduire du désordre dans cette structure ordonnée. On peut distinguer trois domaines de températures particulièrement importants.

1) Température élevée ($k_B T \gg J$)

En l'absence de champ extérieur, il n'y a plus d'ordre des spins. La substance est alors dite paramagnétique. Ce paramagnétisme est cependant assez différent de celui qui existe pour des ions isolés. La susceptibilité a alors, pour une substance ferromagnétique, et pour $T \gg T_p$, la forme

$$\chi = \frac{C}{T-T_p} \qquad (I.2)$$

où la constante T_p est directement liée à J(r). Pour une substance antiferromagnétique, la susceptibilité a la forme

$$\chi = \frac{C}{T+\Theta} \qquad (I.3)$$

la température Θ , dite température de Curie est, comme la température T_p, reliée aux intégrales d'échange par la relation

$$k_B \Theta = \frac{2}{3} S(S+1) \sum_i z_i J_i \qquad (I.4)$$

où z_i est le nombre d'ions couplés à un ion de référence par

l'intégrale d'échange J_i. Cette formule est rigoureuse dans la limite des températures très élevées et pour un cristal ionique.

C'est l'existence d'un couplage entre les spins qui est l'élément essentiel du comportement de la substance. Les effets de structure interne de l'ion ne sont que des éléments faiblement perturbateurs. Dans le "paramagnétisme vrai" des ions isolés, J(r) est très faible par rapport aux énergies des niveaux de l'ion, et doit être considéré comme une perturbation. Nous verrons que la diffusion des neutrons par une substance magnétique au-dessus de son point de transition apporte beaucoup d'informations sur J(r).

2) Basse température ($k_B T \ll J$)

L'état parfaitement ordonné du zéro absolu est faiblement perturbé. La situation présente une certaine analogie avec celle d'un cristal à une température beaucoup plus basse que son point de fusion. On sait que, dans ce cas, les petits mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre peuvent être décomposés en un nombre fini d'ondes et que ces ondes sont formellement identifiables à des particules (phonons) qui, à basse température, sont sans interaction entre elles. Ces particules sont une expression du fait que les excitations sont collectives.

De même la perturbation à l'ordre magnétique peut être analysée comme la propagation d'un nombre fini d'ondes (ondes de spin), auxquelles sont associées des particules (magnons). La

diffusion inélastique des neutrons permet d'étudier le spectre des magnons dans une substance, comme elle permet d'étudier le spectre des phonons. A très basse température ces magnons sont indépendants et leur spectre est pratiquement indépendant de la température et dépend de la fonction J(r). Quand la température s'élève le nombre des magnons croît et il commence d'apparaître entre eux des interactions qui ont comme effet de réduire leur temps de vie et de déformer leur spectre. Les neutrons permettent de suivre cette double évolution.

3) Région de la température de transition ($k_B T \sim J$)

L'existence d'une température de transition est celle d'une température en dessous de laquelle il existe un ordre à grande distance (plus ou moins perturbé par les ondes de spin). Ceci peut également s'exprimer en disant que la susceptibilité est infinie. Ce point de transition n'apparaît cependant pas pour un ferromagnétique, à la température T_p de la formule (I.2). En effet la disparition de l'ordre à grande distance laisse subsister un ordre à courte distance qui a pour effet d'augmenter la susceptibilité vers le point de transition. On a alors(*)

$$\frac{1}{\chi} \simeq A(T-T_c)+B(T-T_c)^2 + \ldots \qquad (I.5)$$

(*) La validité de (I.5) a été récemment mise en doute [5][6]. Il semblerait que la relation correcte soit

$$\frac{1}{\chi} = A(T-T_c)^{4/3} + \ldots$$

La figure 1 illustre cet effet. Le point de transition vrai est à la température T_c. L'ordre en dessous de T_c s'établit par un phénomène coopératif. Ceci est facile à voir dans le cas du ferromagnétisme. Chaque spin crée un champ magnétique local. Si deux spins tendent à s'aligner, les champs qu'ils créent s'ajoutent et aident à aligner les autres spins : l'ordre aide à établir l'ordre qui s'établit progressivement. Il se crée des domaines de cohérence de plus en plus étendus quand la température diminue. De même, quand on part d'une température nulle où n'existe aucun désordre, nous avons vu que la première manifestation du désordre est l'apparition d'onde de spin. Ce premier désordre crée, facilite l'apparition de nouvelles ondes de spin quand on élève la température. L'énergie des ondes de spin décroît quand s'élève la température. On a, là aussi, un phénomène coopératif par l'établissement du désordre : le désordre aide à établir le désordre. La courbe d'aimantation spontanée, qui est une mesure du degré d'ordre à grande distance, met bien en évidence cette caractéristique. Il n'y a pas de discontinuité de l'entropie au point de transition. C'est donc une transition du deuxième ordre. L'étude de cette transition par la diffusion des neutrons est un moyen assez unique de l'aborder. Nous étudierons cet aspect en détail plus loin.

De ce qui précède, on voit que le problème du magnétisme d'une assemblée d'ions couplés demande, pour être résolu, la connaissance de la fonction $J(r,T)$ appelée intégrale d'échange. Si la forme de l'équation (I.1) est valable pour l'hamiltonien, la

connaissance de cette fonction suffit en principe à résoudre le problème du magnétisme. Mais il s'agit là d'un problème mathématique considérable qui n'est point encore résolu. Il est par ailleurs vraisemblable que des interactions autres que la simple interaction scalaire jouent un rôle.

CHAPITRE II

THEORIE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS PAR UNE SUBSTANCE MAGNETIQUE

Nous suivrons, dans cet exposé, celui fait par De Gennes [7], qui a l'intérêt de traiter de cette diffusion sous ses divers aspects. Pour simplifier, nous nous limiterons au cas où le moment magnétique de l'ion est dû exclusivement au spin. On trouve une très bonne généralisation, au cas où il y a contribution du moment orbital, dans la thèse de Saint-James [8]. Si $\vec{k}_o$ et $\vec{k}$ sont les quantités de mouvement du neutron de masse M, avant et après diffusion, on a les équations

$$\vec{k} = \vec{k}_o + \vec{q} \qquad \text{(II.1)}$$

$$\frac{\hbar^2}{2M}(k^2 - k_o^2) = \pm\hbar\omega(q) \qquad \text{(II.2)}$$

qui expriment la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. $\hbar\omega$ est l'énergie prise ou cédée par le neutron au diffuseur et $\vec{q}$ la quantité de mouvement échangée avec le réseau.

D'après la théorie des collisions [9], la section efficace différentielle, par unité d'angle solide $d\Omega$ et unité d'énergie $d\omega$, est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k}{k_o} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{nn'} p_\sigma p_n \left| \langle k_o \sigma_n | \mathcal{H}_i | k\sigma' n' \rangle \right|^2 \delta\left(\frac{\hbar^2}{2M}(k^2 - k_o^2) - \hbar\omega\right) \qquad (II.3)$$

σ et σ' définissent l'état du spin du neutron, n et n' l'état du diffuseur, avant et après diffusion. $\mathcal{H}_i$ est l'hamiltonien d'interaction qui est la somme d'une partie nucléaire $\mathcal{H}_n$ et d'une partie magnétique $\mathcal{H}_m$. p_σ et p_n sont les poids statistiques des états initiaux σ et n. Dans ce qui suit, nous ne considérons que la partie magnétique de l'hamiltonien et les états magnétiques du système. Ce faisant nous négligeons, en particulier, la diffusion magnéto-vibrationnelle qui est associée aux vibrations du réseau, mais avec une section efficace donnée par l'interaction magnétique du neutron avec l'ion.

Si μ_e et μ_n sont les moments magnétiques de l'électron et du neutron, l'interaction de ces deux particules à une distance r est

$$V_e = - \vec{\mu}_e . \text{rot } \vec{A}_n \qquad (II.4)$$

$\vec{A}_n$ étant le potentiel vecteur dû au neutron et qui vaut

$$A_n = \text{rot } \frac{\mu_n}{r} \qquad (II.5)$$

Les éléments de matrice de la formule (II.3) s'écrivent alors, tout calcul fait, en tenant compte de la relation (II.1) :

$$\frac{M}{2\pi\hbar^2} \langle k_o \sigma_n | \mathcal{H}_i | k \sigma' n' \rangle = \langle \sigma_n | a(\vec{q}) | \sigma' n' \rangle \qquad (II.6)$$

avec l'opérateur $a(\vec{q})$ défini par

$$a(\vec{q}) = - \frac{2M}{\hbar} \vec{\mu}_n \sum_e \mu_{e_\perp} e^{-i \vec{q}.\vec{R}_e} \qquad (II.7)$$

où $\vec{\mu}_{e_\perp}$ est la composante de $\vec{\mu}_e$ perpendiculaire à $\vec{q}$

$$\vec{\mu}_{e_\perp} = \vec{\mu}_e - (\frac{\vec{q}}{q} \cdot \vec{\mu}_e) \frac{\vec{q}}{q} \ .$$

On peut encore écrire :

$$a(\vec{q}) = 1,91 \frac{2e}{\hbar c} \vec{S}_n . \vec{M}_\perp(q) \qquad (II.8)$$

où S_n est le spin du neutron et

$$\vec{M}_\perp(\vec{q}) = \sum_e \mu_{e_\perp} e^{-i \vec{q}.\vec{R}_e} \ . \qquad (II.9)$$

L'étape suivante est d'introduire un hamiltonien dépendant du temps $a(\vec{q},t)$ défini à partir de $a(\vec{q})$ par

$$a(\vec{q},t) = e^{i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}} a(\vec{q}) e^{- \frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}} \qquad (II.10)$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ est celui qui décrit le système diffuseur. L'introduction de cet opérateur dépendant du temps, compte tenu de la fonction δ de la formule (II.3), permet d'écrire la section efficace sous une forme très simple :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega\, d\omega} = \frac{k}{k_o}(1{,}91\ \frac{e}{\hbar c})^2 \int \frac{dt}{2\pi}\, e^{-i\omega t} \langle \vec{M}_\perp(q,o).\ \vec{M}_\perp(-q,t)\rangle \qquad \text{(II.11)}$$

La moyenne appelée <u>fonction de corrélation</u> qui figure sous l'intégrale est prise sur les états initiaux du système diffuseur. C'est cette fonction de corrélation qu'il faut maintenant calculer pour les divers états magnétiques du diffuseur. Nous écrirons d'abord la forme particulière que prend (II.11) quand, à chaque ion i de la substance, on peut associer un spin bien défini $\vec{S}_i$. Cette expression particulière ne sera pas valable pour un métal. La démonstration utilise le fait que la longueur de S est constante au cours du processus de diffusion.

On a :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_o}(1{,}91\ \frac{e^2}{mc^2}) \sum_{ij} F_i(\vec{q})F_j(\vec{q}) \frac{2}{3} \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle \vec{S}_i(0).\vec{S}_j(t)\rangle\, e^{i\vec{q}(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \qquad \text{(II.12)}$$

c'est-à-dire que la section efficace est essentiellement une transformée de Fourier à quatre dimensions de la fonction de corrélation entre spins.

$F_i(\vec{q})$ est le facteur de forme associé à l'ion i dont la position est repérée par le vecteur $\vec{R}_i$.

a) Cas des températures très élevées $T \gg T_c$

A une température infinie, le désordre des spins est parfait. Il n'y a pas de corrélation entre leurs orientations. $\langle \vec{S}_i(0).\vec{S}_j(0)\rangle$ est nul si les atomes i et j sont distincts, mais, si on apporte une perturbation à l'état d'un spin de référence à un instant zéro, cette perturbation se propagera dans la substance car les spins sont couplés par les intégrales d'échange. Cela signifie que :

$$\langle \vec{S}_i(0).\vec{S}_j(t)\rangle \neq 0 \quad . \tag{II.13}$$

Dans la limite où le vecteur de diffusion $\vec{q}$ est très grand, on voit, d'après la formule (II.12), que la section efficace sera donnée essentiellement par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \int dt\, e^{-i\omega t} \langle S_i(0).S_i(t)\rangle \tag{II.14}$$

c'est-à-dire la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation d'un spin. Comme ce spin est soumis au champ aléatoire de tous les voisins auquel il est couplé par une interaction d'échange, il est à prévoir que la fonction d'auto-corrélation sera une gaussienne et que la section efficace sera également une gaussienne caractérisée par un deuxième moment $\langle \omega^2 \rangle$ qui a été

calculé par De Gennes, et qui vaut, dans la limite de q très grand (q a $\gg \pi$ où a est la distance entre voisins magnétiques), et pour un système magnétique avec un seul type de spin S

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{2}{3} S(S+1) \sum_i \left(\frac{2J_i^2}{\hbar}\right)^2 z_i \quad . \qquad \text{(II.15)}$$

La sommation est, comme dans la relation (I.4), étendue à tous les ions couplés à un ion de référence.

Lorsque q devient plus faible, on voit que, dans la formule (II.12), les termes de corrélation entre spins différents vont jouer un rôle dans la section efficace. Le calcul explicite de la section efficace dans ce cas est un problème de mécanique statistique complexe et non résolu. Tout au plus sait-on évaluer [10] les premiers moments de la distribution du spectre en énergie obtenu à partir de la section efficace. On constate que le rapport du quatrième au deuxième moment tend vers l'infini quand q tend vers zéro. Ceci conduit à prendre, pour la section efficace dans ce domaine des petits q, une forme lorentzienne :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} \sim \frac{\Lambda q^2}{\omega^2 + (\Lambda q^2)^2} \quad . \qquad \text{(II.16)}$$

Cette forme de section efficace, introduite pour la première fois par Van Hove [11], est celle qui correspond à une diffusion de la densité de spin, caractérisée par un coefficient de diffusion.

Ce processus physique est très vraisemblable car d'après les propriétés des transformées de Fourier, lorsqu'on étudie la diffusion avec petit vecteur de diffusion, on étudie l'évolution de la densité d'aimantation sur un assez grand domaine. On ne s'intéresse pas aux détails des processus. Une équation de diffusion rend en général bien compte de ces mouvements semi-macroscopiques. A la limite extrême de q = 0, on regarde l'échantillon dans son ensemble, dont l'aimantation est constante. La diffusion sera alors élastique.

b) Température $T > T_c$

Dans le domaine des q petits, tout ce que nous venons de dire reste valable. On attend encore une section efficace du type (II.16) mais la température étant plus basse, la diffusion sera moins rapide. Λ doit décroître avec la température. Mori et Kawasaki [12], en donnent une expression générale que nous reproduirons plus loin.

Dans le domaine des q grands, le désordre n'étant plus parfait, on ne peut plus se contenter de la fonction d'auto-corrélation ; il faut aussi introduire les corrélations avec les proches voisins. On attend cependant encore une forme presque gaussienne de la section efficace (cette forme étant liée au caractère essentiellement local de l'observation faite avec de grands vecteurs de diffusion).

Pour une température infinie du diffuseur, le neutron a autant de chance de perdre de l'énergie que d'en gagner, d'après le principe de micro-réversibilité. La distribution en énergie des neutrons est donc symétrique. Il n'en est plus de même à une température finie où la distribution est déplacée vers les basses énergies. Notons qu'il s'agit de la distribution en énergie des neutrons diffusés avec le même vecteur $\vec{q}$. C'est donc une distribution que l'on ne peut obtenir qu'à partir de toute une série de distributions expérimentales faites à divers angles.

Nous avons vu que le domaine des q grands est défini par : $q\,a > \pi$. Le domaine des q petits est donc restreint, sauf pour des neutrons de très grandes longueurs d'onde, au domaine des petits angles de diffusion. La section efficace magnétique intégrée sur les angles de diffusion est donc gouvernée essentiellement par la diffusion aux grands q, c'est-à-dire par la diffusion liée à l'auto-corrélation. Il est facile de voir que cette diffusion est proportionnelle à $\left[\langle S^2\rangle - \langle S\rangle^2\right]$. Cette expression reste constante et égale à $S(S+1)$ tant que $\langle S\rangle$ reste nul.

c) $\underline{T \sim T_c^*}$

D'après ce que nous venons de dire, c'est simplement la diffusion aux petits q qui est susceptible de présenter un aspect nouveau dans le voisinage supérieur du point de Curie. Cet aspect nouveau a pour origine l'existence de corrélations entre spins

---

* Nous développons un peu longuement cette partie, car ce problème n'est traité en général que dans des articles théoriques d'accès difficile à un expérimentateur.

regardés au même instant. Ceci va, bien entendu, affecter la distribution angulaire des neutrons diffusés. L'existence de petites zones de cohérence va avoir pour conséquence un renforcement de la diffusion avec petits vecteurs q, c'est-à-dire de la diffusion dans le domaine où apparaîtront les raies magnétiques pour $T < T_c$. Le domaine de cohérence croissant en dimension comme on approche de T_c, la concentration de la diffusion angulaire sera la plus marquée à T_c.

Nous avons vu, au chapitre I, que le point de Curie (ou de Néel) est, suivant qu'on regarde son approche à partir des hautes températures ou à partir des basses températures, le résultat d'un phénomène coopératif d'ordre ou de désordre. Il y a donc compétition entre une tendance à l'ordre parfait et une tendance au désordre parfait. Ceci entraîne des fluctuations d'aimantation dont la portée est infinie au point de transition. On peut également dire qu'il existe, au-dessus du point de Curie, un certain ordre à courte distance qui est un résidu de l'ordre à grande distance existant en dessous du point de transition. On a vu, au chapitre I, que cet ordre à courte distance était responsable d'une variation particulière de la susceptibilité (équation 1.5).

Si l'on regarde la configuration existant à un certain instant, cette configuration évolue lentement. Ceci résulte de ce que les énergies des interactions d'échange et les énergies cinétiques dues à l'agitation thermique se compensent. Il ne reste

plus de force interne pour faire évoluer le système, qui réagit par contre à la moindre sollicitation extérieure. Il en résulte que la susceptibilité est infinie. Plus précisément, les mouvements qui nous intéressent sont des mouvements d'ensemble que nous considérons, comme plus haut, comme des processus de diffusion caractérisés par un coefficient de diffusion Λ. Le raisonnement qualitatif que nous venons de faire signifie que Λ est nul au point de Curie. Mais la compensation entre les interactions d'échange et les énergies cinétiques n'est vraie qu'en moyenne. Le milieu n'est certainement pas homogène et il subsiste, même au point de Curie, des forces pour faire évoluer le système. Il est donc certainement plus correct de dire que Λ n'est pas nul, mais minimum au point de Curie.

Ces raisonnements qualitatifs peuvent être mis sur une base quantitative qui permet en particulier de distinguer les cas des ferromagnétiques et des antiferromagnétiques. La meilleure façon [13], dans un cristal ionique où l'on peut définir le spin de l'ion, est d'introduire une susceptibilité $\chi(\vec{q})$ définie comme suit : on applique au système de spins un petit champ extérieur sinusoïdal ; la réponse du système est également sinusoïdale avec la même longueur d'onde et $\chi(q)$ est définie comme le rapport des amplitudes correspondantes. On démontre que si l'on traite les spins de façon semi-classique :

$$S(S+1)\,\frac{\chi(\vec{q})}{\chi_o} = \sum_R \langle S_o . S_R \rangle \; e^{iq.R} \,. \qquad (II.17)$$

Si maintenant on revient à l'équation (II.12) et que l'on suppose les temps de relaxation assez grands pour pouvoir intégrer sur le changement d'énergie, indépendamment des changements de vecteur de diffusion (approximation semi-statique), on peut écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[1{,}91 \frac{e^2}{mc^2} F(\vec{q})\right]^2 S(S+1) \frac{\chi(q)}{\chi_o} . \qquad (II.18)$$

L'intensité diffusée est donc donnée par $\chi(q)$.

Ecrivons maintenant l'équation de champ moléculaire local pour un ferromagnétique :

$$\vec{\mu}_R = \frac{S(S+1)}{3k_B T} \left[g^2 \mu_B^2 \vec{H}_R + \sum_{R'} 2J_{RR'} \vec{\mu}_{R'}\right] \qquad (II.19)$$

Pour avoir $\chi(q)$ il suffit de faire une transformée de Fourier de cette équation, d'où :

$$\frac{1}{\chi(q)} = \frac{1}{g^2\mu^2} \left[\frac{3k_B T}{S(S+1)} - 2\mathcal{J}(\vec{q})\right] \qquad (II.20)$$

où $\mathcal{J}(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange $J(r)$, ou en utilisant le fait que $\chi(0)$ est infini au point de Curie :

$$\frac{1}{\chi(q)} = \frac{1}{g^2\mu^2} \left[\frac{T}{T_c} \mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(q)\right] , \qquad (II.21)$$

c'est-à-dire que l'intensité diffusée prendra la forme :

$$\frac{1}{I(\vec{K})} = \frac{1}{F^2}\left[A_o + A_1 \sum_1 \cos \vec{q}\vec{R}_1 + A_2 \sum_2 \cos \vec{q}\vec{R}_2 + \ldots\right] \qquad (II.22)$$

où A_i rend compte de l'interaction avec le $i^{ème}$ voisin situé à la distance R_i. La diffusion présente donc un maximum pour q = 0. A cause des propriétés de périodicité du réseau on aura le même maximum pour $(\vec{q}-\vec{\tau}) = 0$ où τ est un vecteur du réseau réciproque. Une telle position est équivalente à q = 0, et nous ne considérons dans ce qui suit que la diffusion pour q petit (diffusion en avant). En faisant un développement autour de q = 0, et en tenant compte de la relation (II,18) entre l'intensité diffusée et la susceptibilité, on a finalement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (1,91\ \frac{e}{\hbar c})^2\ \frac{2k_B\ T\ V}{\frac{V}{\chi} + AK^2 + BK^4 + \ldots} \qquad (II.23)$$

où la section efficace est relative à un volume V et $\frac{\chi}{V}$ la susceptibilité de la substance par unité de volume. Notons que cette relation peut être établie [7] en toute rigueur même pour un métal, sans introduire de spin de l'ion, à partir de la notion de potentiel thermodynamique. La quantité A est reliée à la grandeur k_1^2 introduite par Van Hove [11] par :

$$A = \frac{V}{\chi}\ \frac{1}{k_1^2} \qquad (II.24)$$

Elle doit peu varier avec la température.

Dans le cas d'un antiferromagnétique, il faut généraliser [14], [15] l'équation de champ moléculaire (II.19) pour tenir compte des interactions entre les deux sous-réseaux. Le résultat est alors que la diffusion apparaît autour des positions des raies de surstructure. En particulier, il n'y a pas de singularité dans la diffusion en avant. Ceci provient de ce que, pour un antiferromagnétique, il n'y a pas de fluctuation de l'aimantation totale, qui reste nulle, mais de chacun des sous-réseaux.

Jusqu'ici, nous avons supposé un temps de relaxation infini de l'aimantation. En fait, il est grand mais non infini, ce qui va introduire une inélasticité de la diffusion.

En utilisant le formalisme de Mori et Kawasaki [12], on montre que la relaxation est rapidement exponentielle (équation de diffusion) et caractérisée par un temps τ_q :

$$\frac{d}{dt}\vec{M}(\vec{q}) = -\frac{1}{\tau_q}\vec{M}(q) \qquad \text{(II.25)}$$

et ce temps de relaxation est donné approximativement par

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{\int dt \left\langle \frac{d\vec{M}}{dt}(q,0).\frac{d\vec{M}}{dt}(\vec{q},t)\right\rangle}{\langle \vec{M}(q).\vec{M}(-q)\rangle} \quad . \qquad \text{(II.26)}$$

Pour une substance ferromagnétique, M(0), aimantation globale de l'échantillon, est une constante du mouvement. Donc $\frac{d\vec{M}}{dt}(\vec{q},t)$

est une petite quantité que l'on peut développer au voisinage de $q = 0$. Le numérateur de (II.26) est alors proportionnel à q^2. Quant au dénominateur, d'après ce que nous avons vu plus haut, il est proportionnel à l'intensité des neutrons diffusés et à la forme donnée par (II.22). D'où finalement :

$$\frac{1}{\tau_q} = D\left(\frac{V}{\chi}\frac{1}{A} + q^2 + \frac{B}{A}q^4 + \ldots\right) q^2 \qquad \text{(II.27)}$$

En particulier au point de Curie $\frac{1}{\tau_q} = Dq^4$ + termes d'ordres supérieurs. Au contraire pour une substance antiferromagnétique si l'aimantation globale est constante, il n'en est pas de même de celle de chaque sous-réseau qui, on l'a vu, est responsable de la diffusion critique. Le numérateur est donc approximativement indépendant de la position du vecteur de diffusion autour du noeud de réseau réciproque ; et on aura alors :

$$\frac{1}{\tau_q} = D'\left(\frac{V}{\chi}\frac{1}{A} + q^2 + \ldots\right) \qquad \text{(II.28)}$$

où q est mesuré à partir du noeud de surstructure.

Donc à la différence du cas ferromagnétique, le temps de relaxation est fini, même sur le noeud de surstructure (q=0).

Ceci permet d'écrire finalement la forme de la section efficace pour une substance ferromagnétique :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (1{,}91 \frac{e^2}{\hbar c})^2 \frac{2}{\pi} \frac{k_B T V}{\frac{V}{\chi}+Aq^2+Bq^4} \frac{\Lambda q^2}{\omega^2+\Lambda^2 q^4} \qquad (II.29)$$

où la constante de diffusion Λ est reliée au temps de relaxation τ_q par :

$$\frac{1}{\tau_q} = \Lambda q^2 \ . \qquad (II.30)$$

Pour le cas antiferromagnétique, l'équation est plus compliquée et dépend de la nature des sous-réseaux.

Le cas ferrimagnétique est complexe. De Gennes et Villain [15] ont traité en détail le cas de la magnétite Fe_3O_4.

d) $\underline{T \ll T_c}$

Quand la température est très inférieure au point de transition, nous avons vu que les états excités du système sont caractérisés par des ondes de spin, assimilables à des particules virtuelles, les magnons. Au cours du processus de diffusion, le neutron peut absorber ou émettre un de ces magnons. La section efficace associée est aisément calculable [16]. Elle ne présente pas un intérêt considérable pour nos expériences car la mesure de spectre de magnons est simplement la détermination de la position des pics associés à l'absorption ou à l'émission d'un magnon. Le seul coefficient à retenir est le coefficient $(1+\cos^2\alpha)$ où α est l'angle entre l'aimantation et le vecteur de diffusion. Un champ

magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion qui rend parallèle l'aimantation de tous les domaines, va donc accroître l'intensité des raies diffusées. Ceci permet de distinguer une raie due à un magnon d'une raie due à un phonon.

Ces ondes de spin sont des fluctuations transversales de l'aimantation. Quand la température croît, ces fluctuations croissent en importance. En arrivant dans le voisinage du point de transition, apparaissent des fluctuations longitudinales, analogues à celles responsables de la diffusion critique au-dessus de T_c.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

D'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, toutes les informations que peut apporter la diffusion inélastique des neutrons sont contenues dans la valeur de la section efficace différentielle $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ par unité d'angle solide $d\Omega$ et par intervalle d'énergie $d\omega$. La mesure de cette section efficace se fait en principe de la façon suivante : des neutrons d'une énergie incidente E_o sont envoyés sur un échantillon de la substance à étudier ; le spectre F(E) des neutrons diffusés est mesuré en fonction de l'angle de diffusion. Pour que l'expérience soit sensible, il faut que l'énergie E_o soit faible ou, au plus, du même ordre de grandeur que les énergies que l'on se propose de mesurer, c'est-à-dire dans le cas du magnétisme, l'intégrale d'échange. L'énergie E_o doit donc être thermique ou subthermique.

Si l'on utilise des neutrons thermiques, le domaine d'information que l'on peut obtenir est en principe plus grand. On peut, en particulier, étudier les processus avec perte d'énergie du

neutron (excitation du niveau du solide), ce qui est intéressant pour les niveaux de haute énergie faiblement peuplés. Par contre, l'utilisation de neutrons subthermiques d'énergie très faible est mieux adaptée à l'étude des transitions avec de très petits changements d'énergie.

a) Production des neutrons monoénergétiques

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé des neutrons incidents subthermiques. Plus précisément, la longueur d'onde moyenne des neutrons incidents est comprise, suivant les expériences, entre 4 et 5 Å, ce qui correspond à des énergies de l'ordre de 4.10^{-3} eV. Pour sélectionner ces neutrons dans le spectre des neutrons émis par le coeur de la pile EL3, on utilise un sélecteur mécanique dont le principe est le suivant : le faisceau de neutrons convenablement collimaté est arrêté, à l'extérieur de la protection de la pile, par un obturateur tournant. Cet obturateur est muni d'une lumière qui laisse passer une bouffée de neutrons de courte durée (quelques dizaines de μs) ; cette bouffée est arrêtée par un deuxième obturateur identique au premier dont il est séparé par une distance L. Seuls, pourront passer par la lumière du second obturateur les neutrons ayant parcouru la distance L en un temps qui permet à cette lumière d'arriver en face du faisceau. La figure 2 illustre ce principe suivant lequel un sélecteur a été réalisé à Saclay.

Ce sélecteur construit avec M. Gobert ayant été décrit [17] précédemment, nous n'en donnerons ici que les caractéristiques générales. Les obturateurs sont des disques de duralumin d'un diamètre de un mètre, séparés de un mètre, et tournant autour d'un axe horizontal. Chaque rotor comporte une couronne de cadmium, matériau absorbant fortement les neutrons, même sous faible épaisseur. Cette couronne est percée de fentes radiales dont le nombre et la dimension peuvent être assez aisément modifiés. Leur nombre peut être de 2, 4 ou 8. Les dimensions pratiquement utilisées ont été de 50 mm x 16 mm et 50 mm x 8 mm (la grande dimension est suivant le rayon du rotor). D'autre part, à chaque fente du second rotor, est associé un petit trou destiné à laisser passer un signal lumineux synchronisé avec le début de l'impulsion des neutrons. Le premier rotor est également muni d'un signal optique. Ces rotors sont accouplés par une boîte de vitesses de rapport 1 et entraînés par un moteur électrique. La boîte de vitesses permet de varier l'écart angulaire (déphasage) entre les fentes des deux rotors. Cette variation peut être faite continûment. Ce déphasage est mesuré à l'aide des signaux lumineux mentionnés plus haut. On peut le stabiliser en le comparant à un étalon de temps. Cette stabilisation du déphasage est la chose importante et elle est réalisée indépendamment des variations de vitesse des rotors.

Ces rotors tournent à une vitesse maximum de 6000 t/min

(vitesse périphérique : 314 m/s). Dans la plupart des expériences, la vitesse effectivement utilisée était comprise entre 3000 et 4500 t/min. De telles vitesses ne peuvent être réalisées qu'en maintenant les rotors dans une enceinte à vide. Chacun des rotors est donc placé dans une enceinte évacuée à une pression de quelques millimètres. Ceci impose des passages tournants étanches pour les arbres du rotor. Ces passages sont la partie la plus délicate de l'appareil.

Performances du sélecteur mécanique

Les performances d'un tel appareil sont caractérisées par deux grandeurs :

- la durée de la bouffée de neutrons. Elle est donnée par le temps de passage de la fente d'un rotor devant le faisceau. Si le faisceau est collimaté de façon à avoir, au niveau du rotor, des dimensions égales à celles de la fente de ce dernier, la forme de l'impulsion de neutrons sera triangulaire et il est d'usage d'appeler la largeur à mi-hauteur de ce triangle temps de résolution. Nous verrons plus loin que la brièveté de ce temps est un des éléments qui définit la finesse de l'analyse des neutrons diffusés. Ce temps de résolution sera d'autant plus court que le rotor tournera plus vite et que la fente sera plus fine. Dans nos expériences il est compris entre 30 µs et 80 µs.

- l'étalement en longueur d'onde du spectre passant au travers des deux rotors. En effet l'appareil ne serait un

mono-chromateur parfait que pour des fentes infiniment fines (dans les deux dimensions) et un faisceau parfaitement collimaté. Avec les conditions géométriques utilisées, le spectre en longueurs d'onde a une forme pseudo-gaussienne (à ailes tronquées) dont la largeur à mi-hauteur est, suivant les conditions, comprise entre 0,3 et 0,6 Å (fig. 3). Cette largeur est d'environ un ordre de grandeur plus grande que ce que l'on obtiendrait par monochromatisation par réflexion de Bragg. Ce désavantage s'accompagne d'un gain important en intensité.

Filtre à béryllium

Le nombre de neutrons très lents qui arrivent au détecteur après diffusion est très faible (de l'ordre de quelques uns à la minute). Il est donc essentiel de réduire le nombre de neutrons parasites. Il faut en particulier éliminer les neutrons rapides du faisceau direct. Ceux-ci ne sont pas modulés par le sélecteur mécanique et ils sont diffusés par l'échantillon avec une forte section efficace. Pour les arrêter, on place sur le faisceau incident, en avant du sélecteur, un morceau de béryllium de 20 cm d'épaisseur, qui a un facteur d'atténuation de 4.10^6 pour les neutrons rapides. Les neutrons d'une longueur d'onde supérieure au double de la plus grande distance inter-réticulaire dans le béryllium ($2d = 3,95$ Å), ne subissent plus de diffusion cohérente de Bragg. L'atténuation est provoquée essentiellement par la diffusion par l'agitation thermique. Le béryllium étant maintenu

à la température de l'azote liquide, 80 % des neutrons qui nous intéressent sont transmis. Ce dispositif, très classique, a pour effet de nous obliger à travailler avec des neutrons incidents d'une longueur d'onde plus grande que 4 Å. Notons que la brutalité de la coupure à 3,95 Å nous permet éventuellement de réduire la dispersion en énergie du spectre incident, en choisissant une longueur d'onde moyenne proche de 4 Å. La raie incidente est alors dissymétrique.

Sur le faisceau, est également placé un monocristal de plomb de 7 cm d'épaisseur. Il contribue également à réduire les neutrons rapides, mais il est mis essentiellement pour réduire l'intensité du rayonnement γ dans le faisceau et réduire ainsi les protections autour de l'appareillage. Il est essentiellement transparent aux neutrons lents car il est placé de façon à ne pas pouvoir satisfaire aux conditions de Bragg dans le domaine d'utilisation.

b) Dispositif à hydrogène liquide

Nous avons déjà signalé la faible intensité de neutrons qui parvient au détecteur. Une raison de cette faiblesse est le fait que l'on prélève des neutrons de grande longueur d'onde dans le spectre des neutrons émis par la cuve du réacteur. Le spectre a sensiblement une répartition maxwellienne des vitesses, avec une température de l'ordre de 300°K (température du modérateur de la

pile). Les neutrons de 5 Å y sont très peu nombreux. Pour en accroître le nombre, il suffit de placer, à l'intérieur du modérateur de la pile, un modérateur à basse température qui fournira une source secondaire de neutrons froids. L'idée de ce dispositif revient à Egelstaff [18]. La réalisation que nous en avons faite dans EL3 est le résultat d'une collaboration avec MM. Lacaze et Weil [19],[20].

Choix du modérateur froid

La température doit en être de quelques dizaines de degrés absolus. Il doit contenir des noyaux légers pour bien ralentir les neutrons. Par ailleurs, il y a tout intérêt à ce que ce modérateur soit liquide et qu'il soit composé de molécules indissociables. En effet, dans une pile à haut flux, et il faut des piles à haut flux pour faire ce type d'expérience, le modérateur est soumis à un rayonnement intense de rayons γ et de neutrons rapides. Ce rayonnement détruit rapidement un corps solide et dissocie les molécules, accumulant ainsi de l'énergie dans le modérateur. Le danger d'une libération brutale de cette énergie rend peu souhaitable l'utilisation d'un modérateur présentant cet inconvénient. Si l'on tient compte de tout ce que l'on a imposé, l'hydrogène liquide (ou le deutérium) est la solution qui s'impose. L'hydrogène a en outre l'avantage d'avoir une section efficace de diffusion exceptionnellement grande, ce qui permet de faire le refroidissement à l'aide d'un faible volume. Les inconvénients de l'hydrogène

liquide sont les suivants :

- température d'ébullition de 20°K un peu faible (elle serait bonne pour des neutrons de 7 Å) ;

- liquide dont la manipulation exige des précautions pour se prémunir du danger d'explosion ;

- section efficace de capture relativement importante. Le deutérium liquide n'a pas ce dernier inconvénient mais il demande un volume de ralentisseur plus grand.

Nous avons donc utilisé l'hydrogène liquide ou des mélanges hydrogène-deutérium, et un soin particulièrement grand a été apporté pour se protéger des explosions.

Réalisation pratique du modérateur

Il consiste en une boîte cylindrique de 106 mm de diamètre, fermée par des calottes bombées et d'une épaisseur moyenne de 60 mm. Cette boîte est placée à l'intérieur de la cuve à eau lourde du liquéfacteur (voir figure 4) ; elle baigne donc dans un flux intense et relativement isotrope. Elle est remplie à partir d'un liquéfacteur produisant 12 litres par heure ; l'hydrogène liquide va du liquéfacteur à la boîte à travers une longue canalisation (plus de 30 mètres) isolée par le vide sur tout son parcours et par une chemise d'azote liquide sur une grande partie. L'hydrogène vaporisé dans la boîte est renvoyé à des compresseurs puis reliquéfié. C'est donc toujours le même hydrogène qui circule.

Il est partout maintenu à une pression supérieure à celle qui l'entoure. On se prémunit donc contre les rentrées d'air dans l'hydrogène. Une fuite d'hydrogène vers l'extérieur est vite décelée par la perturbation qu'elle apporte au fonctionnement de l'installation. Cette méthode de détection est en fait plus sensible que tous les détecteurs d'hydrogène placés autour de l'installation. Les 12 litres produits par le liquéfacteur sont consommés approximativement de la façon suivante :

- 3 litres sont vaporisés dans les diverses canalisations : pertes cryostatiques dues au rayonnement thermique et à la conduction ;

- 3 litres sont vaporisés dans la boîte par le flux de γ et de neutrons rapides (pour la pile fonctionnant à la puissance de 17,5 MW) ;

- les 6 litres résiduels permettent d'avoir un léger contact thermique entre la boîte de liquide et l'enceinte dans laquelle elle est placée. Quelques microns d'hélium assurent ce contact, qui prévient un échauffement accidentel de la boîte vide. Cet échauffement aurait lieu si la boîte sans liquide était placée dans un très bon vide et soumise au flux de γ du réacteur. Il serait rapide et important et risquerait d'amener une destruction de la boîte.

Gains obtenus avec l'hydrogène liquide

La figure 5 montre les gains obtenus à diverses longueurs d'onde pour de l'hydrogène pur, du deutérium pur et des mélanges

de ces deux liquides. Le gain optimum dans la région de 4,5 Å est de 9 à 10. Il est obtenu à l'aide d'un mélange hydrogène-deutérium qui a pour effet de réduire la capture par rapport à l'hydrogène pur. Il est vraisemblable que l'épaisseur de notre modérateur est trop grande et sa forme non optimum.

Finalement c'est, en gros, un gain de 10 que nous avons en permanence sur l'intensité. Ceci porte à quelques dizaines de coups par minute le nombre de neutrons reçus par le détecteur.

c) Détection des neutrons et mesure de leur énergie

Les neutrons diffusés sont détectés par des compteurs à BF_3 placés à quelques mètres de l'échantillon (4 à 5 mètres suivant les expériences (fig. 6). La mesure de l'énergie se fait en mesurant le temps que mettent les neutrons pour parvenir de la deuxième roue du sélecteur mécanique au détecteur (spectrométrie par temps-de-vol). Une légère correction doit être apportée pour tenir compte du temps que mettent les neutrons pour aller de la deuxième roue à l'échantillon. Cette correction est très précise car la distance est courte (environ 30 cm) et les neutrons ont une énergie définie dans ce parcours.

Détecteurs de neutrons

Les détecteurs sont constitués par un ou plusieurs compteurs. Suivant les expériences, on utilise des détecteurs de surfaces diverses. Pour les expériences où la section efficace n'a pas de dépendance angulaire importante, on utilise un assemblage de compteurs à BF_3 ayant une surface de détection de 12,5 cm x 20 cm et une efficacité de l'ordre de 60 % pour les neutrons de 4,5 Å. Par contre, dans les expériences où l'angle de diffusion doit être bien défini (diffusion par les ondes de spin, diffusion critique), on utilise un détecteur de petite surface. Cette surface est couramment de 4 x 4 cm^2 ; placée à 4 mètres de l'échantillon, elle correspond à un angle solide de 10^{-4} stéradian. Dans ce cas on utilise simultanément deux détecteurs séparés par un angle d'environ un degré. L'utilisation de deux détecteurs proches améliore considérablement la précision des expériences et permet de gagner du temps d'expérimentation.

Dans tous les cas, les détecteurs sont placés à l'intérieur d'une importante protection dont le but est d'arrêter les neutrons ne provenant pas de l'échantillon. Cette protection autour des détecteurs est constituée par 5 centimètres de carbure de bore et une quinzaine de centimètres de paraffine. Elle est prolongée jusqu'au niveau de l'échantillon par un tube à parois de paraffine mélangée à de l'acide borique. L'ensemble pèse près de deux tonnes. Les neutrons cheminent au travers par un canal où est maintenu un

vide de l'ordre de un millimètre. Ce vide supprime la diffusion par l'air sur le parcours échantillon-détecteur. L'intérêt en est particulièrement grand quand on étudie la diffusion aux petits angles (de l'ordre du degré). Les détecteurs et leur protection sont placés sur un chariot mobile sur des rails circulaires et centrés sur l'échantillon. L'un de ces rails a une forme torique et assure la rotation autour d'un point fixe, non matérialisé, avec une précision de l'ordre de un millimètre.

Analyseur du temps-de-vol

Les impulsions des compteurs à BF_3 passent par un circuit électronique classique amplificateur, sont amenées ensuite par un long câble à un discriminateur, puis à l'analyseur en temps-de-vol. Celui-ci est un chronomètre déclenché par le signal optique de la deuxième roue.

Le principe de l'analyseur [21] est le suivant : un oscillateur dont la base de temps est donnée par un quartz sert à sensibiliser successivement cent voies de comptage, chacune pendant un temps Δt. Quand le neutron est détecté, il est enregistré dans la voie de comptage active à cet instant. Le temps Δt peut varier entre 10 et 160 microsecondes. Il est couramment de 20,30 ou 40 microsecondes.

L'appareil permet donc de déterminer un histogramme des temps-de-vol des neutrons pendant un intervalle de temps total de $T = 100\ \Delta t$.

Il peut être commode de retarder ce temps d'exploration T d'un temps R_T pour explorer précisément le domaine du spectre en énergie auquel on s'intéresse. Pour ce faire, on intercale, entre le signal optique de la deuxième roue et l'analyseur en temps, une ligne à retard. On a utilisé pour cela des lignes à retard à magnétostriction [22] d'une valeur d'environ 1000 microsecondes chacune. On a également utilisé des générateurs d'impulsions déphasés qui délivrent une impulsion retardée d'une façon réglable et continue par rapport à l'impulsion qui les déclenche.

Les résultats obtenus avec cet analyseur sont lus sur des compteurs et relevés manuellement.

d) Précision possible dans les expériences. Choix des conditions expérimentales

L'appareillage que nous venons de décrire laisse libres un certain nombre de paramètres expérimentaux. Il s'agit :

- du choix de la longueur d'onde incidente (déphasage entre les rotors) ;
- du nombre et des dimensions des fentes des rotors ;
- de la vitesse de rotation du sélecteur ;
- de la longueur de la base de temps-de-vol ;
- de la surface du détecteur.

Il faut, pour chaque problème à étudier, adapter ces

paramètres pour avoir les résultats les plus précis dans un temps raisonnable. Nous allons d'abord essayer de voir comment est définie la précision des résultats.

Effet de la résolution

La bouffée de neutrons incidents dure un certain temps que nous avons dit être de quelques dizaines de microsecondes. Par ailleurs le sélecteur en temps classe les arrivées de neutrons dans des canaux de largeur finie. Il en résulte que le temps de vol T des neutrons, donc leur vitesse et leur énergie, est connu avec une imprécision définie essentiellement par ces deux causes de mauvaise définition du temps-de-vol. La largeur des canaux est toujours choisie faible par rapport à la durée de l'impulsion ; elle a donc un rôle négligeable. Si la durée de la bouffée de neutrons est $2\,\delta t$, le temps de vol est $T \pm \delta t$. On mesure alors l'énergie des neutrons diffusés avec une précision de $2\,\delta t/T$. Ce chiffre est de l'ordre de 2 % dans nos expériences. Cet effet serait celui qui limiterait la précision des expériences, dans le cas où la mesure consisterait à déterminer l'énergie d'une raie de neutrons diffusés à partir de neutrons incidents rigoureusement monochromatiques ; on peut l'améliorer en allongeant la base de temps de vol, ou en diminuant la durée de la bouffée de neutrons.

Effet de l'étalement en énergie du spectre incident

Il faut distinguer deux cas :

1) Celui où la section efficace est une fonction discontinue

de l'énergie finale. C'est par exemple le cas de la diffusion par les ondes de spin. Le spectre des ondes de spin imposant une relation entre le changement d'énergie et le changement de quantité de mouvement du neutron, les neutrons diffusés se présentent sous forme d'une ou de plusieurs raies inélastiques. L'effet de l'étalement en énergie du spectre incident est très complexe. En effet chaque énergie E_i du spectre incident donne lieu à diffusion avec une énergie finale E_f ; mais la modification de E ne se ramène pas à une simple translation de E_f. Il est presque impossible de chiffrer l'effet sur la précision des résultats de la forme de la raie incidente.

2) Dans le cas de la diffusion par un système excitable continûment, par exemple une substance autour de son point de Curie, le spectre des neutrons diffusés est continu, centré en général sur l'énergie des neutrons incidents. Comme nous le verrons, il peut avoir une forme gaussienne, une forme lorentzienne ou d'autres formes du même type. Le fait que les neutrons incidents ont eux-mêmes une répartition en énergie a pour conséquence que le spectre diffusé est obtenu par la convolution de ces deux répartitions. On voit que, pour mesurer au mieux la section efficace (forme du spectre diffusé), il faut que le spectre incident ait une largeur très faible par rapport à la largeur du spectre diffusé. Malheureusement, il est impossible, dans la plupart des cas, de satisfaire à cette condition. L'analyse des résultats devra donc se faire par des méthodes d'essais. Il faut bien connaître la forme

du spectre incident, et faire la convolution avec une ou plusieurs formes de section efficace dépendant de un ou plusieurs paramètres et chercher l'accord optimum avec les résultats expérimentaux. Cette recherche doit se faire le plus souvent à l'aide d'un calculateur électronique. Elle est simplifiée si la section efficace est connue comme gaussienne. Le spectre incident étant sensiblement gaussien, on peut se contenter de raisonner sur les écarts quadratiques moyens.

Notons que, dans ce type d'expérience, l'effet de la résolution est insignifiant sur la forme du spectre diffusé.

De ce qui précède, il résulte que le choix des conditions de travail dépend de l'expérience. Nous y reviendrons pour chaque cas que nous avons étudié. Avant de conclure, signalons l'effet parasite suivant : le spectre en temps des neutrons diffusés se reproduit périodiquement (période définie par la vitesse de rotation et le nombre de fentes). Si cette période est trop courte, il peut y avoir arrivée simultanée des neutrons diffusés élastiquement dans un cycle et inélastiquement dans le cycle suivant. Il est alors impossible de les distinguer. Nous avons toujours, même au prix d'une forte perte en intensité, choisi nos conditions pour que la région du spectre qui nous intéresse ne soit pas perturbée par ce recouvrement.

CHAPITRE IV

DIFFUSION PAR LES ONDES DE SPIN

ETUDE EXPERIMENTALE SUR Fe_3O_4

a) Introduction

Nous avons vu que pour $T < T_c$ la substance est magnétiquement ordonnée. Cet ordre est légèrement perturbé par l'agitation thermique. La diffraction de Bragg par le réseau ordonné magnétique est un phénomène plus important que la diffusion liée aux légères perturbations à l'ordre, tout au moins tant que l'on ne s'approche pas du point de Curie. Comme le degré d'ordre décroît quand la température croît, l'intensité des raies de Bragg magnétiques décroît quand la température s'élève, alors que la diffusion inélastique devient plus importante.

Il a été montré depuis assez longtemps [23] que, dans le domaine de température que nous considérons, les états excités de l'ensemble des spins, qui perturbent l'état d'ordre parfait, sont des états d'ondes de spin. La validité de cette approximation dans un très large domaine de température est maintenant bien établie [24] [25]. Dans le modèle de Heisenberg, pour un

ferromagnétique de spin S, la relation entre la fréquence ω_q et le vecteur d'onde $\vec{q}$ d'une onde de spin, sans interaction avec d'autres ondes de spin est

$$\hbar \omega_q = 2S(J_o - J_q) \qquad \text{(IV.1)}$$

où J_q est la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange

$$J_q = \sum_r J(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} . \qquad \text{(IV.2)}$$

Pour un réseau cubique de maille a, et si l'on ne considère que les inferactions J avec les premiers voisins, la relation de dispersion se réduit, pour les petits q, à

$$\omega_q = 2SJa^2q^2 \qquad \text{(IV.3)}$$

L'effet de l'anisotropie et du champ dipolaire complique un peu cette expression pour les valeurs très petites de q [26]. Il convient d'ajouter à l'expression (IV.3) un terme dépendant de la longueur de q mais anisotrope. Ce terme est de l'ordre de grandeur du champ d'anisotropie, c'est-à-dire de l'ordre de quelques milliers de gauss (sauf dans des cas particuliers). Nous négligerons provisoirement ce terme et retiendrons la forme simple (IV.3).

L'énergie d'un neutron qui a été diffusé en créant ou en

annihilant une onde de spin est donnée par

$$E = E_o \pm \hbar\omega_q \qquad \text{(IV.4)}$$

où E_o est l'énergie initiale du neutron. Le vecteur d'onde du neutron diffusé est, de même, donné par

$$\vec{k} = \vec{k}_o + \vec{q} + 2\pi\vec{\tau} \quad ; \qquad \text{(IV.5)}$$

$2\pi\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque du réseau magnétique. Ceci est une relation d'interférence et n'est applicable qu'à la partie cohérente de la diffusion. Alors, les neutrons diffusés par un monocristal auront des énergies bien définies et apparaîtront sous forme de pics dans un spectre en énergie. Ils sont donc faciles à identifier par rapport à la diffusion élastique et aux différentes diffusions incohérentes. Ils sont, par contre, difficiles à distinguer des pics de diffusion par les phonons, pour lesquels les relations (IV.4) et (IV.5) sont valables, avec une expression différente de ω_q . La relation (IV.4) peut encore s'écrire, en tenant compte de la relation (IV.3) :

$$k^2 - k_o^2 = \pm \alpha q^2 \qquad \text{(IV.6)}$$

avec

$$\alpha = 2SJa^2 \frac{2m}{\hbar} \quad ; \qquad \text{(IV.7)}$$

α est un nombre sans dimensions.

Si le vecteur d'onde incident k_o est fixe, les relations (IV.4) et (IV.5) imposent à l'extrémité du vecteur k d'être sur une surface géométrique dite surface de diffusion. Si la relation (IV.6) est valable, cette surface est composée de sphères autour de chaque noeud du réseau réciproque. La figure (7) montre la position d'une telle sphère. Son rayon est

$$R = \left[\varepsilon^2 \ell^2 \pm 2\pi\tau(\ell^2 - k_o^2)\right]^{1/2} \qquad \text{(IV.8)}$$

avec

$$\varepsilon = \frac{1}{\alpha - 1} \quad ;$$

ℓ est la distance de l'extrémité du vecteur k_o au noeud considéré du réseau réciproque. Le centre C de la sphère est à une distance $\pm\varepsilon\ell$ de ce noeud. Pour les substances ayant un point de Curie à assez haute température, α est un grand nombre de l'ordre de 100. Il en résulte que la sphère de diffusion a un rayon faible par rapport aux longueurs k_o et k. La diffusion par ondes de spin n'a donc lieu qu'à l'intérieur d'un cône de faible ouverture (quelques degrés) autour de chaque direction passant par un noeud de réseau réciproque. Il n'en n'est pas du tout de même dans la diffusion par les phonons. On a donc là un bon moyen de distinguer ces deux diffusions. Notons qu'autour du noeud $(\sigma,0,0)$, il y a aussi une sphère de diffusion dont le rayon est $\pm\ \varepsilon\, k_o$. L'angle du cône où

l'on peut observer la diffusion en avant par les ondes de spin est donc $\frac{\varepsilon k_o}{k_o} = \varepsilon$. C'est un tout petit angle ($< 1°$), indépendant de la longueur d'onde incidente dans la limite des approximations faites plus haut.

Riste [27] et Lowde [28] ont déduit de ces considérations une méthode d'étude des ondes de spin. Ils mesurent l'angle du cône où l'on observe la diffusion par onde de spin, et en déduisent le coefficient α.

Cette méthode géométrique a l'intérêt de la simplicité, et se prête à des mesures, même si l'on ne dispose que d'une source relativement peu intense de neutrons. Mais elle a l'inconvénient des mesures indirectes. Les déviations, déjà signalées, à la loi simple (IV.6), sont difficiles à mettre en évidence. De plus, la détermination de la déformation du spectre des ondes de spin en fonction de la température, et du temps de vie des ondes de spin, n'est possible, avec cette méthode géométrique, que si les divergences angulaires sont très faibles, sinon de faibles déformations de la surface de diffusion sont masquées par les effets instrumentaux.

Nous avons, avec la collaboration du Dr. Riste, étudié les ondes de spin dans la magnétite Fe_3O_4, en observant directement les pics de diffusion inélastique dans un spectre en énergie. Cette substance a été choisie pour les raisons suivantes : il est facile de se procurer de gros monocristaux ; la raie de diffraction 111 a un facteur de structure nucléaire presque nul. La diffusion autour

de cette raie de Bragg est donc d'origine presque purement magnétique. Il est alors possible de séparer la diffusion magnétique de la diffusion nucléaire pour les petits vecteurs de diffusion autour du noeud 111, sans avoir besoin d'utiliser un champ magnétique*.

Enfin Riste [27] avait étudié les ondes de spin dans Fe_3O_4 par la méthode géométrique. Il était donc intéressant de faire une expérience directe sur le même matériau**.

Fe_3O_4 est une substance ferrimagnétique. Divers auteurs [29], [30] ont montré que le spectre des ondes de spin comporte plusieurs branches. L'une d'elles est du type acoustique (IV.3) comme dans un ferromagnétique. Les autres branches ont pour q = 0 des fréquences élevées et sont donc très séparées de celles que nous voulons étudier.

b) Détails expérimentaux

L'échantillon de magnétite a été découpé dans un monocristal naturel. C'est un parallélépipède de 5 x 20 x 40 mm^3 dont la grande dimension est parallèle à une direction $\langle 110 \rangle$. L'échantillon, tenu par les deux extrémités par des pièces en aluminium, est

---

* La section efficace de diffusion par les ondes de spin possède un terme $(1+\cos^2\alpha)$ où α est l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction de l'aimantation. L'application d'un champ magnétique peut donc accroître ou diminuer la diffusion par ondes de spin, suivant que ce champ est parallèle ou perpendiculaire au vecteur de diffusion.

** Mr Riste a participé à une partie des expériences analysées dans ce chapitre.

placé dans un four. Celui-ci permet de porter l'échantillon à 600°C avec une homogénéité de température de 1°C. Le four entier peut tourner autour d'un axe vertical qui coïncide avec l'axe <110> de l'échantillon. On peut donc étudier la diffusion dans le plan [110].

L'expérience consiste à placer le cristal dans une certaine position par rapport au faisceau incident ; ceci fixe le vecteur $\vec{k}_o$ dans le réseau réciproque de la figure 7. Puis on mesure les spectres diffusés en fonction de la position angulaire du compteur, autour du noeud 111. Sa mesure est faite simultanément avec deux détecteurs écartés angulairement de 1°. L'angle solide de détection est de $1,5.10^{-6}$ radian et la longueur d'onde des neutrons incidents de 4,72 Å ($k_o = 1,33$ Å^{-1}).

c) Principe de la mesure

D'après la figure 7 on voit que, si la direction de $\vec{k}$ coupe la surface de diffusion, le spectre diffusé a deux pics. Il n'en reste plus qu'un lorsque $\vec{k}$ est tangent à cette surface, puis la diffusion par ondes de spin disparaît. La figure 8 illustre ces différentes possibilités. La disparition brutale de la diffusion est une bonne preuve du caractère magnétique de la diffusion. Comme nous l'avons déjà signalé, la diffusion par phonons ne donne jamais rien de semblable. La méthode géométrique exposée plus haut consiste à déterminer ce point de disparition. La mesure directe que nous

avons à faire consiste à déterminer la distance entre pics pour une direction de $\vec{k}$ passant par le noeud 111. D'après la relation (IV.8) cette distance est directement et simplement reliée à la constante α des ondes de spin. Cette mesure est faite pour diverses positions du vecteur $\vec{k}_o$.

d) Effets instrumentaux

La figure 9 montre la surface de diffusion obtenue avec les conditions expérimentales suivantes : la base de temps-de-vol est de 402 cm et les fentes du sélecteur ont 16 mm de large. Pour la vitesse de rotation des rotors (3500 t/min), la dispersion correspondante en k est, à mi-hauteur, $k_o = 0,14$ Å^{-1}. Le cristal est à 59° de la position correspondant à la diffusion de Bragg sur le noeud 111 (pour λ_i=4,72 Å). L'angle de diffusion est compris entre 26° et 34°. La température de l'échantillon est de 300°C.

La surface de diffusion expérimentale est une ellipse allongée dans le sens du vecteur k_o. Il s'agit là d'un effet de déformation instrumental. En effet, les conditions écrites plus haut montrent une grande dispersion de la longueur du vecteur k_o. La correction qui en résulte est difficile. Nous n'avons donc pas utilisé du tout les résultats géométriques. Par contre, on peut montrer que l'effet de la dispersion en longueur du vecteur k_o est minime et très faible sur la section de la surface de diffusion

pour le plan passant par le noeud du réseau réciproque. Aussi n'avons-nous utilisé que cette donnée pour l'analyse quantitative.

En outre, pour réduire encore l'effet instrumental, nous avons fait une série d'expériences avec les conditions suivantes. On a conservé la même base de temps-de-vol mais réduit les dimensions des fentes sur les rotors à 8 mm. Ceci réduit approximativement la dispersion en k par un facteur 2. La résolution sur l'analyse du spectre diffus est en même temps améliorée d'un facteur 2 ce qui permet de mieux séparer les pics.

Les résultats, présentés plus loin, sont tous obtenus à partir de cette série d'expériences. Les temps de comptage étant, avec ces conditions de résolution, très longs, il n'a pas été possible de tracer toute la surface de diffusion. Là encore, nous avons mesuré le diamètre le long du vecteur $\vec{k}$. Notons, en passant, que cette méthode a l'avantage de ne demander que la mesure de la distance relative de deux pics de diffusions inélastiques. On n'a pas à déterminer la valeur précise du vecteur q, mesure très difficile, étant donné la petitesse de ce vecteur comparé aux vecteur $\vec{k}_o$, $\vec{k}$ et $2\pi\vec{\tau}$.

e) Résultats à 300°C

A cette température, trois mesures ont été faites pour trois positions du vecteur $\vec{k}_o$. Nous repérons celui-ci à partir de la direction des neutrons incidents qui donnent une réflexion de

Bragg 111, pour la longueur k_o (fig. 10). Nous obtenons :

$\theta - \theta_B$	α
20°	300
25°	250
37°5	275

Ces résultats sont bien compatibles.

f) Energie des ondes de spin en fonction de la température

Comme nous l'avons déjà indiqué aux chapitres I et II, les interactions entre ondes de spin ont pour effet :

a) de diminuer l'énergie d'une onde de spin correspondant au vecteur $\vec{q}$;

b) de réduire le libre parcours des ondes de spin.

Du point de vue expérimental, les deux conséquences des interactions entre ondes de spin sont :

a) une augmentation du diamètre de la surface de diffusion ($R \sim 1/\alpha$), donc de la distance entre pics inélastiques ;

b) un élargissement de la largeur des pics inélastiques.

La figure II illustre clairement ces deux effets. On voit que, lorsque la température croît, les pics inélastiques se séparent et s'élargissent.

Ceci permet de déterminer la variation de l'énergie des ondes de spin en fonction de la température si l'on admet que la relation quadratique (IV.3) est valable dans tout le domaine de température étudié.

La figure 12 représente alors la variation du coefficient α de la relation (IV.6) en fonction de la température. Sur la figure 13 le coefficient a été porté en fonction de $(T/T_c)^{5/2}$.

De ces résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

a) il existe encore des ondes de spin au point de Curie. Ceci est traduit par l'existence de pics de largeur finie au point de Curie, donc de quasi-particules ayant un certain libre parcours ;

b) l'énergie de ces ondes de spin varie d'une façon linéaire en fonction de $(T/T_c)^{5/2}$ dans un large domaine de température et s'en écarte peu, même au point de Curie. Ceci confirme les prévisions théoriques de divers auteurs [24].

L'analyse quantitative du temps de vie des ondes de spin est, à notre avis, impossible avec le dispositif expérimental dont nous disposons. En effet, d'une part il est difficile de corriger de la largeur instrumentale importante la largeur mesurée de la raie, d'autre part il est délicat de relier de façon simple la largeur vraie de la raie au temps de vie des ondes de spin.

CHAPITRE V

DIFFUSION A HAUTE TEMPERATURE
ETUDE EXPERIMENTALE SUR MnF_2

Nous avons, dans le deuxième chapitre, exposé sommairement la théorie de la diffusion des neutrons par une substance au-dessus de son point de transition. Nous avons vu que, dans la limite de la température infinie, on pouvait considérer deux cas limites où la théorie avait un aspect plus simple :

a) la diffusion avec un grand vecteur de diffusion (diffusion aux grands angles) où la diffusion est gouvernée par la fonction d'auto-corrélation d'un spin. Le spectre diffusé est gaussien avec un écart quadratique moyen donné par la formule (II.15).

b) la diffusion aux tout petits vecteurs où l'on observe une diffusion de la densité d'aimantation. Le spectre diffusé est lorentzien et sa largeur est une mesure du coefficient de diffusion (formule II.16).

Cette étude a porté sur deux aspects : d'abord vérifier la théorie que nous venons de rappeler ci-dessus, et qui diffère de celle de Van Vleck [31] pour les petits vecteurs de diffusion, puis mesurer les intégrales d'échange de la substance choisie à l'aide de la diffusion aux grands vecteurs de diffusion.

MnF_2 est, à la température ordinaire, une substance paramagnétique. Son point de Curie T_c est 67°4 (transition antiferromagnétique). Sa constante de Curie θ est, suivant les auteurs [32] [33], comprise entre 72°K et 113°K. La valeur 82° est la plus vraisemblable [33]. De toute façon la température ordinaire est une haute température comparée à ces températures caractéristiques.

a) Conditions expérimentales

Nous avons utilisé des neutrons d'une longueur d'onde moyenne 4,27 Å. La largeur à mi-hauteur de leur spectre en énergie est de $1,3.10^{-3}$ eV. Les neutrons diffusés sont analysés par leur temps-de-vol sur une longueur de 3,67 mètres. La diffusion a été mesurée entre 7°5 et 90°, c'est-à-dire pour des vecteurs de diffusion moyens compris entre 0,19 $Å^{-1}$ et 2,08 $Å^{-1}$. L'échantillon polycristallin a été soigneusement déshydraté pour éliminer une diffusion parasite due à de faibles quantités d'eau. Lors d'une première expérience [34] la présence d'un peu d'eau dans l'échantillon avait eu pour résultat d'ajouter une composante élastique à la diffusion,

donc de réduire la largeur aux grands angles. Dans la présente expérience, l'échantillon a été considéré comme sec quand un traitement thermique à une température plus élevée que le précédent n'a entraîné ni modification du poids de l'échantillon, ni déformation du spectre des neutrons diffusés. Ceci a été obtenu par chauffage en ampoule scellée à 500°C. L'échantillon a été utilisé dans un tube mince en aluminium de 10 mm de diamètre.

b) Résultats expérimentaux

La figure 14 représente le spectre des neutrons diffusés à 45°. On voit clairement que la courbe a deux composantes. La composante élastique, assez faible, est expliquée par la diffusion incohérente nucléaire de MnF_2 dont la section efficace est de l'ordre de 0,6 barn. L'intensité de cette composante est effectivement la même à tous les angles de diffusion. Nous l'avons soustraite de tous les résultats. L'origine magnétique de la raie élargie est confirmée par sa variation d'intensité en fonction de l'angle de diffusion. Le tableau 1 donne, pour chaque angle d'observation, l'intensité observée et celle calculée à partir du facteur de forme de l'ion Mn^{++}, toutes deux normalisées à l'angle 0.

TABLEAU V.1

Angle de diffusion	7°5	15°	22°5	30°	45°	60°	90°
Intensité mesurée	1	0,99	0,945	0,93	0,855	0,71	0,57
Intensité calculée	1	0,98	0,96	0,93	0,86	0,77	0,60

Des courbes analogues à celles de la figure 14 ont été obtenues pour chacun des angles figurant dans le tableau V.1. On a également mesuré la diffusion en l'absence d'échantillon, et la diffusion par un échantillon de vanadium de même forme que celui de MnF_2.

La figure 15 représente la largeur Γ à mi-hauteur, exprimée en longueur d'onde, de la raie diffusée pour chaque angle de diffusion. Cette largeur est obtenue à partir de la largeur de la raie expérimentale en la corrigeant de la largeur Γ_i du spectre incident. Pour les grands angles, où d'ailleurs cette correction est faible, on l'effectue en considérant le spectre expérimental comme la convolution de deux gaussiennes

$$\Gamma^2 = \Gamma^2_{exp} - \Gamma^2_i \quad . \qquad (V.1)$$

L'approximation du spectre incident à une gaussienne est bonne. Nous verrons plus loin que la section efficace aux grands angles est effectivement gaussienne.

Pour les petits angles on a, au contraire, supposé qu'il y avait convolution entre une gaussienne (le spectre incident) et une lorentzienne (la section efficace). Pour ce faire, nous avons utilisé la relation suivante due à Sarma (35) :

$$D = 2\sqrt{L2}\,\Delta + 1{,}0651\,\delta + 0{,}2721\,\frac{\delta^2}{\Delta} \qquad (V.2)$$

où D est la largeur totale à mi-hauteur de la courbe résultant de la convolution d'une gaussienne $\exp(-\frac{x^2}{\Delta^2})$ et d'une lorentzienne $(x^2 + \delta^2)^{-1}$. La largeur obtenue par cette méthode à 7°5 est deux fois plus faible que celle que l'on obtiendrait à partir de la relation (V.1). Mais elle est certainement plus correcte, car nous verrons que l'expérience est favorable à l'hypothèse de la section efficace lorentzienne donnée par (II.16) pour les petits angles. Notons que, entre 20° et 30°, les deux méthodes donnent sensiblement le même résultat. L'allure générale de la figure (15) est bien celle que l'on attend d'après la théorie de De Gennes (10).

c) Diffusion aux grands angles

A partir de 45° la raie diffusée garde la même forme. Cette forme a été étudiée en détail sur le spectre obtenu à 45°($K=1{,}15\,\text{Å}^{-1}$)

Le spectre est d'abord corrigé, sur son aile de haute énergie, d'un léger résidu de la diffusion inélastique dû aux phonons. On corrige ensuite de la variation de l'efficacité des compteurs et du facteur k/k_o qui figure dans la section efficace. On effectue également une correction pour tenir compte de ce que le facteur de forme n'est pas le même tout le long du spectre. Toutes ces corrections sont faibles et leur effet global est inférieur à 10 %. Le spectre final est représenté sur la figure 16 avec, pour comparaison, le spectre incident. La figure 17 représente encore le spectre sur échelle semi-logarithmique, en portant en abscisses le carré ω^2 des transferts d'énergie. Ceci établit nettement le caractère gaussien de la section efficace. On en déduit le deuxième moment. Le résultat corrigé de la largeur du spectre incident est

$$\langle \omega^2 \rangle^{1/2} = 24{,}6\ k_B\ .$$

La précision de ce résultat est de l'ordre de 2%. Ce moment reste constant dans la limite des précisions expérimentales pour des angles de diffusion supérieurs à 45°.

d) Diffusion aux petits angles

La largeur de la raie diffusée tend vers zéro avec l'angle de diffusion. Ceci rend les résultats moins précis. Il est difficile d'établir, à partir de nos résultats, le caractère lorentzien de la section efficace. Mais on peut constater que la courbe expérimentale

a des ailes beaucoup trop importantes pour une gaussienne. Il est alors raisonnable d'admettre une section efficace de la forme (II.16). Le coefficient de diffusion obtenu à partir du spectre diffusé à 7°5 est $\Lambda = 6.10^{-4}$ c.g.s. ; à 15° la courbe est déjà nettement plus large que ce que donnerait la forme (II.16) avec ce coefficient.

e) Discussion des résultats

MnF_2 cristallise dans le système quadratique centré avec $a = 4{,}86$ Å et $c = 3{,}28$ Å. Les ions Mn sont situés au sommet et au centre du parallélépipède (fig. 18). Au-dessous du point de transition ($T_N = 67°4$), la substance est antiferromagnétique avec une maille magnétique identique à la maille cristallographique, l'atome du centre ayant un spin opposé à ceux des atomes placés au sommet. Pour déterminer les diverses interactions entre spins nous disposons, grâce à la relation (II.15), d'une relation indépendante de celle donnant la constante de Curie Θ :

$$\frac{3}{2} k_B \Theta = S(S+1) \sum_j z_j J_j \,. \qquad (V.3)$$

Un première analyse peut être faite en introduisant deux intégrales d'échange seulement. L'une, J_2, entre un spin et les huit spins qui lui sont antiparallèles à froid, l'autre, J_1, entre ce même spin et ses six voisins parallèles (voir fig. 18). Les relations (II.15) et (V.3) permettent alors de déterminer J_1 et J_2.

On trouve $J_2 = 1,79$, $J_1 = - 0,08$. Ces valeurs ont été obtenues en prenant pour Θ la valeur 80°K. Ce résultat indique une forte prédominance de l'intégrale entre spins antiparallèles. Dans une théorie de champ moléculaire, la prédominance de l'interaction entre sous-réseaux a pour conséquence que la température de transition T_N est très voisine de Θ . C'est bien le cas de MnF_2 où T_N=67°4 et $\Theta \sim$ 80°K. Une analyse plus ambitieuse peut être essayée en introduisant trois intégrales d'échange. On distingue alors l'intégrale J_1 d'interaction avec les deux plus proches voisins, de l'intégrale J_3 d'interaction avec les quatre autres voisins parallèles. On peut alors déterminer J_2 en fonction du rapport J_3/J_1. Le résultat est donné sur la figure 19. Pour Θ=72°K on voit que le résultat obtenu plus haut pour J_2 dépend très peu du rapport J_3/J_1.

Une expérience utilisant le monocristal permet en principe de déterminer séparément J_1, J_2 et J_3. En fait l'expérience prouve que cette séparation est difficile à cause de la prédominance de T_2.

En ce qui concerne le coefficient de diffusion Λ, De Gennes[3] en donne l'expression approchée :

$$\Lambda = 0,35\ A^2 S(S+1)\frac{2J}{\hbar}$$

Cette expression suppose un seul type d'interaction avec huit voisins situés à la distance a. Si on utilise pour J la valeur 1,79 trouvée plus haut on trouve $\Lambda = 6,9.10^{-4}$ c.g.s., en bon accord avec la valeur expérimentale 6.10^{-4}.

CHAPITRE VI

DIFFUSION AU VOISINAGE DU POINT DE CURIE - DIFFUSION CRITIQUE

Au chapitre II, nous avons parlé de la diffusion très forte au voisinage du point de Curie et qui a pour origine les fluctuations d'aimantation pouvant avoir lieu au voisinage du point de transition. Nous avons fait plusieurs expériences sur cette diffusion [36] [37][38]. Nous nous contenterons ici d'en donner les résultats et de les discuter. Signalons simplement que, du point de vue expérimental, la plus grande difficulté réside dans la recherche de l'homogénéité et dans la mesure de la température de l'échantillon. Les expériences faites à ce jour l'ont été avec le fer et le nickel comme diffuseurs.

a) Portée spatiale des fluctuations

Cas du fer.- Elle a été mesurée en étudiant la section efficace en fonction de l'angle de diffusion [38] ou de la longueur d'onde [36]. Dans tous les cas on trouve que, dans la limite du vecteur de diffusion très petit :

$$I(\vec{q}) \sim \frac{1}{K_1^2+q^2} \qquad \text{(VI.1)}$$

avec un paramètre K_1^2 donné par

$$K_1^2 = 8.10^{-5}(T-T_c)^{1,3}$$

Au point de Curie, la précision des mesures permet de dire que la portée des fluctuations est supérieure à 140 Å.

Cas du nickel.- Les mesures (moins précises) ont été du même type que pour le fer. Il apparaît que, même dans la limite de q très petit, il faut écrire l'intensité sous la forme

$$I(q) \sim \frac{1}{K_1^2+q^2+a^2q^4} \quad . \qquad \text{(VI.2)}$$

La figure 21, montre que, pour une même valeur de $\frac{(T-T_c)}{T_c}$, K_1 est pratiquement le même pour le fer et le nickel.

Le coefficient a^2 dépend de la température et vaut 110 $Å^2$ au point de Curie.

b) Temps de relaxation des fluctuations

Cas du fer.- Au point de Curie, la diffusion est inélastique. La section efficace est du type lorentzien (1,29) avec un temps de relaxation

$$\frac{1}{\tau_q} = 2,2x10^{-3} \quad q^2$$

où τ et q sont mesurés en unités c.g.s.

Au-dessus du point de Curie, ce temps de relaxation semble avoir la forme

$$\frac{1}{\tau_q} = 2{,}2 \times 10^{-3}\ q^2 + a^2(T-T_c) \qquad \text{(VI.3)}$$

où

$$a^2 \sim 0{,}5 \times 10^{-4}$$

Cas du nickel.- Au point de Curie, la diffusion est également inélastique. La précision des expériences ne permet pas de dire quelle est la dépendance de T_q en fonction de q. D'une façon générale, les inélasticités sont plus grandes pour le nickel que pour le fer.

Discussion

Les résultats, dans le cas du fer, sont assez précis pour établir l'existence d'un mouvement de diffusion des spins. Un simple coefficient de diffusion permet de rendre compte de la cinétique des spins telle qu'on l'observe par la diffusion des neutrons aux petits angles. Ceci justifie cet aspect de la théorie de la diffusion critique, mais justifie également le choix du même modèle dans la diffusion aux petits angles à température infinie (chapitre II, équation 16), et donc l'analyse que nous avons faite au chapitre V de la diffusion par MnF_2.

La valeur du coefficient de diffusion trouvée dans le fer n'est en accord avec aucune des théories existantes de la cinétique des spins au point de Curie. La théorie de Van Hove [11], et ses perfectionnements par De Gennes [13][14][15] donnent un coefficient de diffusion nul à T_c.

Le résultat n'est pas non plus en accord avec la théorie de Mori et Kawasaki [12]. Toujours pour le fer, le résultat obtenu sur le temps de relaxation des fluctuations au point de Curie l'est avec une précision telle qu'il faut mettre en cause les bases mêmes de la théorie. Nous avons vu au chapitre II qu'il y a, d'après De Gennes, deux causes de freinage des fluctuations d'aimantation. L'un de ces freinages est d'origine purement thermodynamique et intrinsèquement lié à la nature de la transition au point de Curie. Mais nous avons vu que, dans une substance ferromagnétique, le fait que l'aimantation globale de l'échantillon soit une constante dans le temps est un deuxième facteur de freinage des fluctuations. Nos expériences semblent indiquer que ce freinage n'existe pas. Mais peut-être y a t-il d'autres interprétations à l'existence d'un temps de relaxation τ_q proportionnel à q^{-2} au point de Curie. Une expérience, en préparation, sur la diffusion critique par MnF_2, substance antiferromagnétique, doit apporter une information utile sur cette question car ce deuxième facteur de freinage ne doit pas exister dans une substance antiferromagnétique.

La situation sur l'aspect spatial des fluctuations pose

beaucoup moins de problèmes. D'abord, les valeurs de K_1 obtenues avec le fer et le nickel sont bien de l'ordre de grandeur attendu d'après les données magnétiques. Un test supplémentaire existe dans des expériences sur l'effet d'un champ magnétique faible sur la diffusion critique. Les figures 22 et 23 montrent cet effet et le compare à des calculs faits par Villain [39] à partir du potentiel thermodynamique. Par ailleurs, les expériences faites dans le fer au point de Curie (à mieux que 0°5 près) donnent une distribution angulaire en θ^2 qui correspond à des corrélations en $\frac{1}{R}$. Ce point a une certaine importance car, récemment, Fisher [40] a prédit des corrélations $\frac{1}{R^\alpha}$ au point de Curie avec $\alpha \neq 1$. Il semble que les expériences indiquent que α vaut effectivement 1.

La différence entre l'aspect spatial des fluctuations du fer et du nickel est exprimée par l'existence du terme a^2q^4 dans la relation (VI.2). Ceci peut signifier qu'il y a des interactions à plus longue distance dans le nickel que dans le fer. Des mesures toutes récentes de Lowde [42] sur les ondes de spin du nickel tendent à confirmer ce point de vue. Notons, à ce propos, que les deux types d'expériences - diffusion critique et ondes de spin - mesurent la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange

$$J(\vec{q}\,) = \sum_{r} J(\vec{r}\,) e^{i\vec{q}\vec{r}}$$

CHAPITRE VII

SPECTROSCOPIE DES IONS PARAMAGNETIQUES

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré, dans les divers domaines de température, des ensembles de spins couplés par des interactions d'échange et tous les phénomènes que nous avons étudiés ont pour origine cette interaction d'échange. Nous allons maintenant, au contraire, considérer des ions magnétiques isolés. Ces ions n'étant pas couplés, leur ensemble, sauf peut-être à très basse température, est dans un état paramagnétique. C'est même cela le véritable paramagnétisme. Chaque ion est caractérisé par un spin S et un moment orbital L. Les nombres quantiques sont formés à partir des spins et moments orbitaux individuels des électrons de la couche non saturée, à partir du couplage Russel-Saunders et de la règle de Hund. A priori la dégénérescence d'un état caractérisé par S et L est $(2S+1)(2L+1)$. En fait cette dégénérescence peut être levée, au moins partiellement, par deux effets :

- le couplage L-S,
- le champ électrique créé par les ions de l'entourage.

Pour continuer, il faut distinguer le cas des ions de terres rares et celui des ions du groupe du fer où ces deux effets agissent de façon différente. Nous ne parlerons pas des autres ions paramagnétiques qui n'ont donné lieu à aucun travail expérimental avec les neutrons.

a) Cas des ions de terres rares

La couche 4f, responsable du magnétisme, correspond à une orbite d'assez grand rayon. Il en résulte de grandes différences entre les énergies des divers états obtenus par le couplage LS.

A part les cas de l'europium et du samarium, ces différences sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1}*. D'autre part, cette couche 4f est bien protégée des champs électriques des atomes voisins par les sous-couches 5s et 5p qui la séparent des électrons de valence. On peut donc étudier les niveaux énergétiques d'un ion de terre rare dans un solide par une méthode de perturbation. On considère d'abord les divers états J formés par le couplage LS

$$L-S \leqslant J \leqslant L+S \quad .$$

---

* Nous utilisons cette unité usuelle en spectroscopie qui est reliée aux unités employées plus haut par la relation 10^{-3} eV = $8cm^{-1}$=11°K.

A cause de la grande séparation entre ces états, nous ne considérerons que l'état le plus bas. C'est celui de J minimum ou de J maximum suivant que le nombre d'électrons de la couche 4f est inférieur ou supérieur à 7. On considère ensuite la perturbation apportée par le champ cristallin à ce terme J dont la dégénérescence est (2J+1). La dégénérescence sera plus ou moins levée suivant la symétrie du champ cristallin. En particulier, un champ cubique ne lève que partiellement cette dégénérescence. Notons que, si (2J+1) est pur, il reste la dégénérescence de Kramers et chaque niveau sera au moins un doublet. La séparation entre les niveaux créés par le champ cristallin est de l'ordre de 10 à 10^3 cm^{-} . Ces niveaux, dont la population varie avec la température, jouent un rôle important dans la susceptibilité magnétique de la substance*.

La diffusion inélastique des neutrons thermiques permet une mesure de l'espacement de ces niveaux. Le principe en est très simple : des neutrons peuvent subir une diffusion inélastique au cours de laquelle un ion passe d'un état dans un autre. Si $h\nu$ est la différence d'énergie entre les deux niveaux correspondants, l'énergie des neutrons diffusés est

$$E' = E_{inel} \pm h\nu$$

Il suffit donc de mesurer l'énergie des neutrons avant et après diffusion. D. Saint-James [42] a calculé les sections efficaces de ces processus et fait des applications numériques au cas des oxydes de terres rares de forme générale M_2O_3. Ces sections efficaces sont, en général, grandes par rapport aux diffusions inélastiques avec échange de phonons. Ceci facilite la mesure de ces transitions d'origine magnétique.

Il n'y a, en général, aucune règle d'interdiction car chaque niveau du multiplet est une combinaison des sous-états J_z. Dans le cas d'un multiplet de nombre quantique J décomposé en (2J+1) niveaux, il y a donc 2J(2J+1) transitions possibles. Dans le cas de Ho_2O_3 et des autres oxydes de même structure cristalline, le nombre de transitions possibles est encore deux fois plus grand car la structure comporte deux sites différents pour les ions de terres rares, et ces deux sites de symétrie différente donnent des décompositions différentes. Dans le cas particulier de Ho_2O_3, ceci donne 554 transitions possibles. Il n'y a donc, dans le cas des J élevés, aucun espoir de voir toutes ces transitions isolées et le spectre expérimental des neutrons diffusés résultera d'une superposition de raies dues aux diverses transitions pondérées par les sections efficaces correspondantes. Notons qu'avec un appareil de pouvoir séparateur infini, il ne serait pas possible, en général, d'observer toutes ces transitions, car les niveaux ont une largeur naturelle qui a son origine dans l'agitation thermique. On peut la réduire

en travaillant à basse température. Il faut alors utiliser des neutrons d'une énergie suffisante pour peupler les niveaux élevés. Nous avons supposé jusqu'ici que les ions étaient vraiment indépendants les uns des autres. Ceci n'a lieu qu'avec une dilution suffisante et, dans ce cas, la diffusion d'origine magnétique sera masquée par la diffusion nucléaire par les ions non magnétiques. Il faut donc utiliser, en pratique, une substance où il y ait une certaine interaction d'échange. Le schéma de décomposition reste valable si l'échange n'est pas trop fort. Plus précisément, cet échange sera une cause d'élargissement des niveaux et il faut que cet élargissement soit inférieur à la distance entre niveaux. Cela sera le cas avec des corps où le point de transition est suffisamment bas (1°K ou 10°K au plus). Saint-James [42] a calculé cet élargissement des raies dû à l'échange. Sa largeur, même pour les transitions quasi-élastiques à l'intérieur d'un niveau, est différente de celle que nous avons considérée au chapitre V d'après la théorie de De Gennes, dans une substance où un seul niveau joue un rôle. Ici la largeur est la somme d'un terme constant et d'un terme dépendant du vecteur de diffusion. Pour les raies inélastiques le terme constant est le terme prédominant.

Travaux expérimentaux

Nous avons étudié Ho_2O_3 et Er_2O_3, substances à structure cubique type Tl_2O_3 (groupe d'espace T_h^7). Mais l'environnement d'un ion de terre rare n'est pas cubique. Il y a deux sites dont

l'environnement est représenté sur la figure 24. Les températures de transition sont de l'ordre de 10°K, ce qui correspond à une énergie d'échange relativement faible. La figure 25 indique les schémas de décomposition des ions dans un champ cubique ; Saint-James (42) a aussi établi le schéma de décomposition de ces mêmes ions en tenant compte de la symétrie des deux sites de cette structure. Les valeurs exactes des positions des niveaux sont incertaines car les fonctions d'onde des électrons sont mal connues.

Nous avons utilisé des neutrons incidents de 4,35 Å.

La figure 26 montre le spectre des neutrons diffusés par l'oxyde d'homium à 27 °C. Il y a une raie "quasi-élastique", élargie par rapport au spectre incident ; elle résulte de la superposition de la diffusion nucléaire incohérente (4 barns environ), de la diffusion magnétique élastique et de la diffusion magnétique inélastique liée à des transitions entre des niveaux rapprochés du multiplet (quelques cm^{-1}) ; on peut affirmer que l'élargissement de la raie établit l'existence de niveaux rapprochés. En plus de la raie élastique, apparaissent un certain nombre de pics inélastiques indexés (1) (2) et (3) sur la figure.

La figure 27 présente le spectre correspondant obtenu avec l'oxyde d'erbium Er_2O_3. Ces spectres sont d'origine principalement magnétique.

En effet, premièrement, ces deux oxydes, ayant des structures

identiques, des propriétés nucléaires voisines, on attend une diffusion, par les phonons, semblable ; deuxièmement, la section efficace de diffusion inélastique magnétique est sensiblement plus grande que la section efficace de diffusion nucléaire obtenue par les phonons. Ceci est confirmé par un spectre obtenu avec l'oxyde de thallium Tl_2O_3, substance non magnétique de même structure que Ho_2O_3 et Er_2O_3, représentée sur la figure 28. En ce qui concerne les transitions de faible énergie, nos conditions expérimentales (température relativement élevée, spectre incident large en énergie) sont peu favorables à leur mesure précise. Notons cependant, sur le spectre de Ho_2O_3, la bosse 3 qui correspond à une transition d'environ 25 cm^{-1} et qui laisse la place pour une transition de plus basse énergie. Pour Er_2O_3, un spectre différence avec une raie élastique fait apparaître une raie aux environs de 10 cm^{-1}. Pour résumer, les transitions observées dans ces deux substances sont :

Ho_2O_3 ; 365 76 25 cm^{-1} + au moins une transition de basse énergie.

Er_2O_3 ; 420 81 40,5 10 cm^{-1}

Ces résultats sont confirmés par un travail de Brockhouse et al [43] postérieur au nôtre, et qui donne, à partir de mesures faites à basse température, les transitions certaines suivantes :

Ho_2O_3	:	360	80	22	10,5 cm^{-1}
Er_2O_3	:	80	40	14,5	cm^{-1}

Brockhouse et al [43] n'observent pas la transition de haute énergie de Er_2O_3, ceci par manque d'intensité. Cette transition est confirmée dans notre étude par des mesures faites à plus hautes températures (400°C). On voit en effet, comme le montre la figure (29), cette raie avec une netteté accrue, son intensité ayant crû à cause du facteur de Boltzmann de population de ce niveau. Les mesures à haute température nous font apparaître les phénomènes suivants :

1) accroissement de l'intensité des raies correspondant à des transitions de haute énergie; c'est bien celui attendu d'après le facteur de Boltzmann.

2) élargissement de la raie quasi-élastique, ce qui peut être dû aux transitions de faible énergie entre niveaux élevés qui se peuplent. La largeur de la raie peut être également liée à l'élargissement des niveaux de l'ion. Sur ce dernier point, il ne nous paraît pas possible de donner des résultats à partir de nos mesures.

3) apparition à une énergie légèrement plus faible de la raie de haute énergie de Ho_2O_3 ; le déplacement correspond à une diminution de l'ordre de 3 % de l'énergie de la transition. Il est

parfaitement compatible avec une diminution de l'intensité du champ cristallin, provoquée par la dilatation du réseau. Cet effet est difficilement observable sur les transitions de plus faible énergie.

Depuis ce travail, nous avons eu communication de mesures d'absorption dans l'infrarouge lointain [44] par Marvin Hass, qui donnent, dans la région 115-450 cm^{-1}, les transitions suivantes :

Ho_2O_3	:	288	315	330	382 cm^{-1}
Er_2O_3	:	289	315	330	370 cm^{-1}

Ces mesures doivent être considérées comme complémentaires des nôtres car elles sont faites dans un domaine où notre précision et notre pouvoir de résolution sont faibles. Leurs résultats, ajoutés aux nôtres et à ceux de Brockhouse, permettent de faire des comparaisons avec les schémas de décomposition proposés par Saint-James (fig. 25). Il apparaît qu'aucun schéma n'est pleinement satisfaisant.

b) Cas des ions du groupe du fer

Dans ce groupe d'ions magnétiques, la couche non saturée 3d n'est pratiquement pas protégée des actions électrostatiques extérieures. L'action du champ cristallin y est donc beaucoup plus

importante que dans le groupe des terres rares. Par contre le couplage spin-orbite s'y montre beaucoup plus faible. On a donc, en première approximation, une situation inverse de celle considérée dans le paragraphe précédent. Il est raisonnable d'envisager d'abord l'action du champ cristallin et de prendre le couplage LS comme une perturbation des niveaux obtenus par décomposition par ce champ cristallin.

Pour préciser, nous prenons le cas de l'ion Fe^{++} dans $FeCl_2$. Ce cas a été étudié théoriquement par Kanamori (45) et Saint-James (42) et, nous-mêmes, l'avons étudié expérimentalement. Le schéma de décomposition proposé par Kanamori est représenté sur la figure 30.

La décomposition de l'état fondamental de l'ion ferreux, ^5D, en deux niveaux très largement espacés, résulte de l'action de la composante cubique du champ cristallin. Le triplet orbital Γ_5 est à son tour décomposé en un doublet et un singulet par une composante rhomboédrique du champ cristallin. Finalement, l'intervention du couplage spin-orbite substitue au doublet orbital fondamental (dont la dégénérescence est $2 \times (S+1) = 10$) une série de cinq doublets équidistants. La valeur de la constante de couplage λ (+ 100 cm^{-1} pour l'ion libre) conduit à une distance entre les doublets comprise entre 100 et 200 cm^{-1}. Saint-James, utilisant les fonctions d'onde de Watson, a trouvé une distance de l'ordre de 30 000 cm^{-1} entre les multiplets Γ_5 et Γ_3 et une distance de l'ordre de 500 cm^{-1} entre le doublet orbital fondamental et le singulet. Ces calculs ont encore révélé que, seules, les

transitions entre deux niveaux successifs ont une section efficace de diffusion inélastique appréciable.

Nous avons utilisé un spectromètre à temps de vol avec des neutrons incidents d'une longueur d'onde moyenne de 4,27 Å. Les échantillons préparés par synthèse par M. Legrand ont été contrôlés par des spectres de diffraction de neutrons. On observe les neutrons diffusés sous un angle $\theta = 30°$, angle pour lequel il n'y a pas de diffusion cohérente. La longueur de la base de vol après échantillon est de 382 cm.

La figure 31 montre le spectre des neutrons diffusés par $FeCl_2$ à température ordinaire. On y voit une raie élastique très intense, résultant de la superposition de la diffusion nucléaire incohérente et de la diffusion élastique magnétique, mais surtout une distribution inélastique très large présentant plusieurs renflements de part et d'autre d'un maximum C situé à 1,76 Å. Malheureusement l'origine de cette distribution inélastique est double : magnétique et nucléaire. Pour obtenir une idée de l'allure du spectre inélastique dû aux phonons, nous avons pris, dans les mêmes conditions, un spectre de $ZnCl_2$, substance de même structure cristalline que $FeCl_2$ et de propriétés nucléaires pas trop différentes. Ce spectre, représenté à la figure 32, comprend principalement deux raies a et b se détachant sur un fond assez plat. La comparaison des deux courbes de la figure 2 permet d'attribuer, avec confiance, une origine magnétique à la raie C car, d'une part, la distribution inélastique d'origine nucléaire de $ZnCl_2$ présente un fond plat dans ce domaine, et, d'autre part, elle est beaucoup plus intense

que les raies nucléaires a et b (les calculs de D. Saint-James ont mis ce fait en évidence).

Pour obtenir la distribution inélastique d'origine magnétique, on peut soustraire, du spectre diffusé par $FeCl_2$, le spectre diffusé par $ZnCl_2$ multiplié par un certain facteur de normalisation* pour tenir compte du pouvoir diffusant nucléaire différent pour les deux échantillons. La figure 33 montre le résultat obtenu.

Nous trouvons, compte tenu d'une transformation du spectre de temps-de-vol en spectre d'énergie, et du facteur k'/k intervenant dans la section efficace, que les niveaux sont distants de 165 ± 20 cm^{-1} ; cette incertitude provient principalement des approximations faites en effectuant les corrections d'efficacité du détecteur et du facteur de Boltzmann.

La mise en évidence, par l'expérience, d'une seule raie magnétique importante correspondant à une transition d'environ 165 cm^{-1}, confirme le schéma proposé et les calculs de sections efficaces. Bien qu'il y ait d'autres explications possibles, nous pensons que la raie d de la figure 3 n'est pas d'origine magnétique, mais qu'elle trouve son origine dans le procédé de soustraction des deux spectres. Elle pourrait disparaître et faire place à la courbe en pointillé si la raie nucléaire de $FeCl_2$ correspondant à la raie a de $ZnCl_2$ se trouvait déplacée vers les grandes énergies.

Signalons en passant que le pic de haute énergie du spectre de $ZnCl_2$ correspond à une transition 250 cm^{-1}. Cette énergie

* En fait le spectre 2B n'est pas le spectre mesuré, mais le spectre normalisé.

correspond à celle mesurée [46] par effet Raman à 240 cm^{-1}.

Le champ ouvert par la technique de la diffusion inélastique des neutrons à la spectrométrie des ions magnétiques est vaste. Il présente, par rapport aux méthodes optiques, l'intérêt d'un champ d'application plus vaste. Répétons que c'est par des mesures à basse température que l'on obtiendra le plus de résultats. L'étude de la largeur des raies, dans les cas simples, où les raies sont bien séparées, sera également utile.

CONCLUSIONS

Nous avons essayé de montrer comment la diffusion inélastique des neutrons permet d'étudier certains aspects du magnétisme, et nous avons montré diverses applications de cette technique qui permettent de voir les grandes possibilités de la méthode et leur caractère souvent unique.

Pour une substance en dessous de son point de transition, on peut étudier le spectre des ondes de spin, éventuellement son anisotropie et ses variations avec la température. La méthode permet également de déterminer le libre parcours de ces ondes. Les autres moyens physiques d'accéder aux ondes de spin ont une portée beaucoup plus limitée car, en utilisant des rayonnements électromagnétiques variés, mais toujours de grande longueur d'onde, on ne peut mesurer que les modes uniformes associés aux mouvements d'ensemble des spins. On n'a ainsi aucune information sur les intégrales d'échange . Seules, quelques méthodes ingénieuses telles que la résonance dans les couches minces, permettent d'avoir des informations sur ces dernières. La technique des neutrons ne semble pas avoir de limitation de principe et l'amélioration des résultats est une question de moyens expérimentaux.

Dans le domaine des hautes températures et du point de transition, l'intérêt essentiel des neutrons est leur temps de passage très bref auprès des spins. Un neutron met environ 10^{-13} seconde pour parcourir une distance interatomique. Ceci fixe l'échelle des temps à une valeur beaucoup plus petite que dans les expériences de résonance où cette échelle est d'au moins 10^{-6} seconde. Il y a donc beaucoup plus de possibilité d'études des fluctuations d'aimantation avec les neutrons. Une des conséquences en est que l'interprétation des spectres neutroniques est simple. Nous l'avons vu pour le cas de la raie gaussienne obtenue par diffusion à température infinie. Au contraire, la théorie de la largeur de raie en résonance, qui donne plus ou moins les mêmes renseignements, est complexe, et met en jeu des grandeurs mal connues.

En conclusion, le neutron apparaît comme un instrument exceptionnel d'étude du magnétisme car sa longueur d'onde, son énergie et sa vitesse sont particulièrement adaptées aux études des états fondamentaux et excités des systèmes magnétiques. Déjà très développée dans le domaine de la diffraction, l'utilisation du neutron dans la diffusion inélastique va croître en importance dans les années à venir. Son plein développement est lié à l'existence de piles à très haut flux (supérieur à 10^{15} n/cm^2/s).

Manuscrit reçu le 10 janvier 1964.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. JACROT, C.R., 1955, 240, 745.

(2) B.N. BROCKHOUSE, Phys. Rev., 1955, 98, 1171.

(3) On trouvera l'exposé des travaux récents dans les comptes rendus des deux congrès organisés par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique : "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids", Vienne, Octobre 1960 et Chalk-River, Septembre 1962.

(4) J. VILLAIN, J. Chem. Phys. Solids, 1959, 11, 303.

(5) C. DOMB et M.F. SYKES, Phys. Rev., 1962, 128, 168.

(6) W. MARSHALL, J. GAMMEL et L. MORGAN, A.E.R.E., T.P. 85, 1962.

(7) P.G. De GENNES, dans "Magnetism", Academic Press.

(8) D. SAINT-JAMES, Thèse, Paris 1962.

(9) A. MESSIAH, "Mécanique Quantique", Dunod, Paris 1959.

(10) P.G. De GENNES, J. Phys. Chem. Solids, 1958, 4, 223.

(11) L. VAN HOVE, Phys. Rev., 1954, 95, 249 et 1374.

(12) H. MORI et K. KAWASAKI, Prog. Theor. Phys., 1962, 27, 529.

(13) P.G. De GENNES, Rapport C.E.A. n° 925 (1958).

(14) P.G. De GENNES, J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6, 43.

(15) P.G. De GENNES et J. VILLAIN, J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13, 10.

(16) R.J. ELLIOT et R.D. LOWDE, Proc. Roy. Soc. London, 1955. A230, 46.

(17) G. GOBERT et B. JACROT, J. Phys. Radium, 1958, 19, 51A.

(18) P.A. EGELSTAFF, H. LONDON, et E.J. WEBB, Conférence sur la Physique des Basses Températures, Paris 1955.

(19) B. JACROT, A. LACAZE et L. WEIL, Comptes-Rendus du 10ème Congrès International du Froid, Copenhague 1959.

(20) B. JACROT, "Pile Neutron Research", Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne 1962, p. 393.

(21) H. GUILLON et A. KADJAR, Onde Electrique, 1958, n° 377-378.

(22) M. COMBIER et G. DE ROSNY, Rapport DE/SAEG/1479-802, C.E.A. (1960).

(23) F. BLOCH, Z. Physik, 1930, 61, 206.

(24) F.J. DYSON, Phys. Rev., 1956, 102, 1217.

(25) M. BLOCH, Phys. Rev. Letters, 1962, 9, 286.

(26) C. HERRING et C. KITTEL, Phys. Rev., 1951, 81, 869.

(27) T. RISTE, K. BLINOWSKI et J. JANIK, J. Phys. Chem. Solids, 1959, 9, 153.

(28) R.D. LOWDE et R.H. UMAKANTHA, Phys. Rev. Letters, 1960, 4, 452.

(29) J.S. KOUVEL, Phys. Rev., 1956, 102, 1489.

(30) T.A. KAPLAN, Phys. Rev., 1962, 109, 782.

(31) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev., 1939, 55, 924.

(32) H. BIZETTE et B. TSAI, C.R., 1939, 209, 205,
1954, 238, 1575.

(33) C. TRAPP et J.W. STOUT, Phys. Rev. Letters, 1963, 10, 157.

(34) D. CRIBIER, M. ERICSON, B. JACROT et G. SARMA, C.R.,1954, 248, 1631.

(35) G. SARMA, communication privée.

(36) M. ERICSON et B. JACROT, J. Phys. Chem. Solids, 1960, 13, 235. On trouve dans cet article les références des publications antérieures.

(37) D. CRIBIER, B. JACROT et G. PARETTE, J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17S, BIII.

(38) B. JACROT, J. KONSTANTINOVIC, G. PARETTE et D. CRIBIER, "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids" A.I.E.A., Vienne 1963, 2, p. 317.

(39) J. VILLAIN, J. Phys. Radium (à paraître).

(40) FISHER, Physica, 1962, 28, 172.

(41) B. LOWDE, (à paraître).

(42) D. SAINT-JAMES, Thèse, Paris, 1962.

(43) B.N. BROCKHOUSE, L.N. BECKA, K.R. RAO, R.N. SINCLAIR et A.D.B. WOODS, Proc. Phys. Soc. Japan, 1962, 17S BIII.

(44) MARVIN et HASS, communication privée.

(45) J. KANAMORI, Prog. Theor. Phys., 1958, 20, 890.

(46) W. KLEMPERER, J. Chem. Phys., 1956, 25, 1066.

LEGENDES DES FIGURES

Fig. 1 Variation avec la température de la susceptibilité d'une substance ferromagnétique. Sur cette figure on voit le point de Curie paramagnétique T_p, et le vrai point de Curie T_c.

Fig. 2 Schéma d'un sélecteur mécanique de neutrons.

Fig. 3 Forme du spectre des neutrons qui sort du sélecteur mécanique. En réduisant la largeur des fentes du sélecteur, la largeur peut être réduite à 0,25 Å.

Fig. 4 Schéma de principe du circuit d'hydrogène liquide de la source froide.

Fig. 5 Facteur de multiplication des neutrons, en fonction de leur longueur d'onde par divers mélanges d'hydrogène et de deutérium liquide.

Fig. 6 Schéma général de l'installation.

Fig. 6bis Photographie de l'appareillage.

Fig. 7 Surfaces de diffusion par les ondes de spin d'une substance ferromagnétique. Ces surfaces sont rigoureusement des sphères pour une relation de dispersion quadratique.

Fig. 8 Formes des spectres diffusés par les ondes de spin pour diverses directions d'observation relative à la sphère de diffusion.

Fig. 9 Observation expérimentale de la sphère de diffusion. La sphère est déformée par la résolution.

Fig. 10 Schéma de diffusion pour un vecteur incident, écarté d'un angle $\theta - \theta_B$, d'une position de Bragg.

Fig. 11 Pic de diffusion inélastique par Fe_3O_4 à plusieurs températures.

Fig. 12 Coefficient des ondes de spin de Fe_3O_4 en fonction de la température.

Fig. 13 On observe, sur cette figure, une variation en $(T/T_C)^{5/2}$ de l'énergie des ondes de spin , dans un large domaine de température.

Fig. 14 Spectre, non corrigé, diffusé par MnF_2 à un angle de 45°.

Fig. 15 Variation avec l'angle de diffusion de la largeur expérimentale du spectre des neutrons diffusés par MnF_2. La théorie de Van Vleck prédit une largeur constante, alors que celle de De Gennes prévoit une variation du type observé.

Fig. 16 Spectre diffusé à 45° par MnF_2, corrigé, et comparé au spectre incident.

Fig. 17 Diagramme montrant le caractère gaussien de la courbe de la figure 15.

Fig. 18 Position des ions Mn dans MnF_2.

Fig. 19 Valeur du coefficient J_2 déduite des expériences pour diverses valeurs du rapport J_3/J_1.

Fig. 20 Intensité, en fonction de la température, des neutrons diffusés à 2° par le nickel.

Fig. 21 Portées des fluctuations d'aimantation dans le fer et le nickel.

Fig. 22 Variation avec le champ de l'intensité des neutrons diffusés par le fer à 1°09. La bosse qui apparaît 20° en dessous de T_c a pour origine la diffusion en avant par les ondes de spin (voir fig. 7).

Fig. 23 Comparaison de l'effet du champ sur la diffusion cubique aux calculs de Villain.

Fig. 24 Les deux environnements de l'ion de terre rare, dans les oxydes du type Ho_2O_3.

Fig. 25 Décomposition des niveaux d'un ion de terre rare dans un champ cubique.

Fig. 26 Diffusion à température ordinaire par Ho_2O_3.

Fig. 27 Diffusion à température ordinaire par Er_2O_3.

Fig. 28 Diffusion des neutrons par Tl_2O_3. Cette mesure permet de connaître la contribution non magnétique aux spectres des figures 26 et 27.

Fig. 29 Effet de la température sur la composante à haute énergie du spectre diffusé par Er_2O_3.

Fig. 30 Schéma de décomposition de l'ion Fe dans $FeCl_2$ (d'après Kanamori).

Fig. 31 Diffusion par $FeCl_2$ avant correction pour la diffusion non magnétique.

Fig. 32 Diffusion des neutrons par $ZnCl_2$. Les intensités sont normalisées à celles de la diffusion par $FeCl_2$ de la figure 31.

Fig. 33 Spectre de diffusion par $FeCl_2$ après corrections. Le pic d est sans doute dû à l'imprécision des corrections.

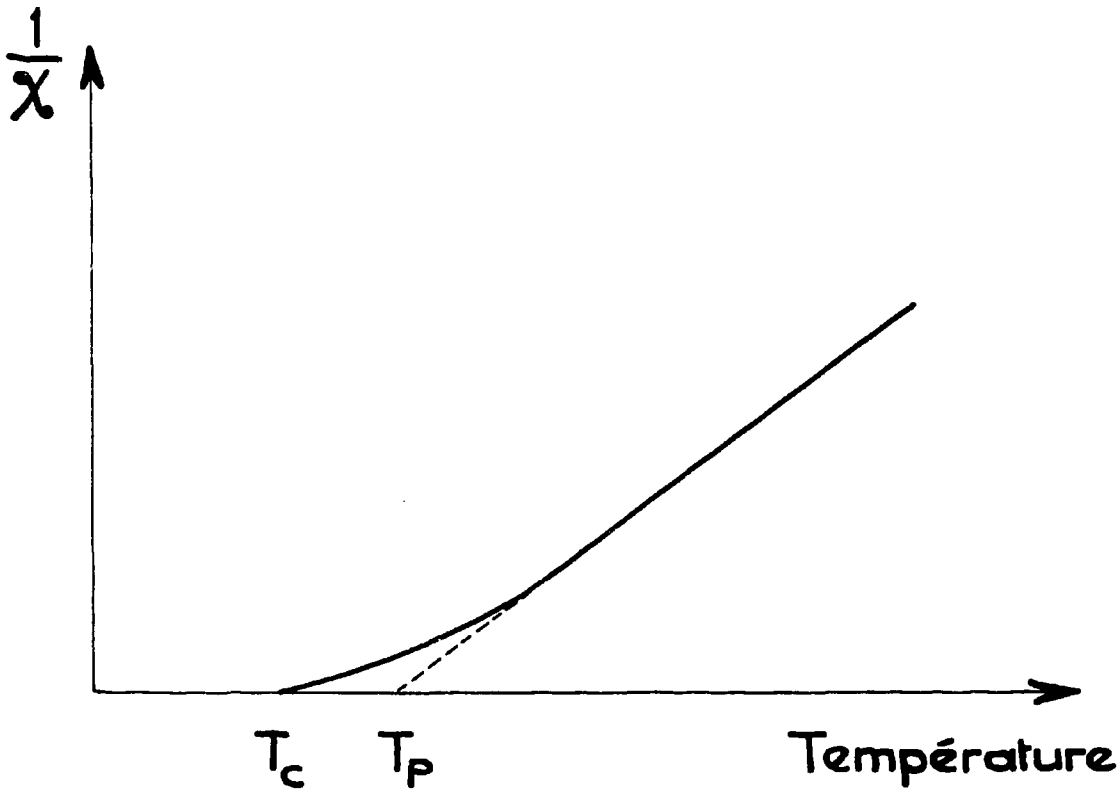


Fig. 1 -

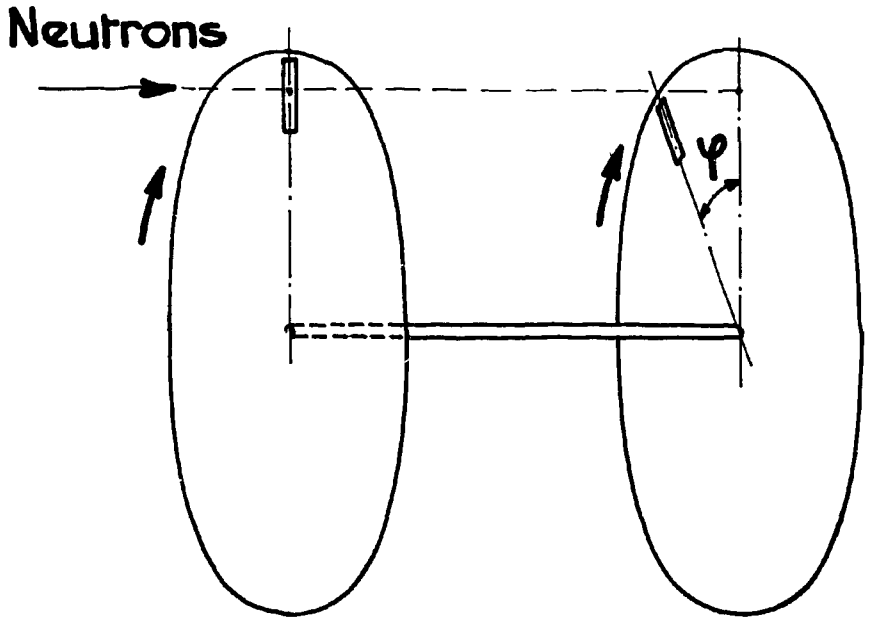


Fig. 2 -

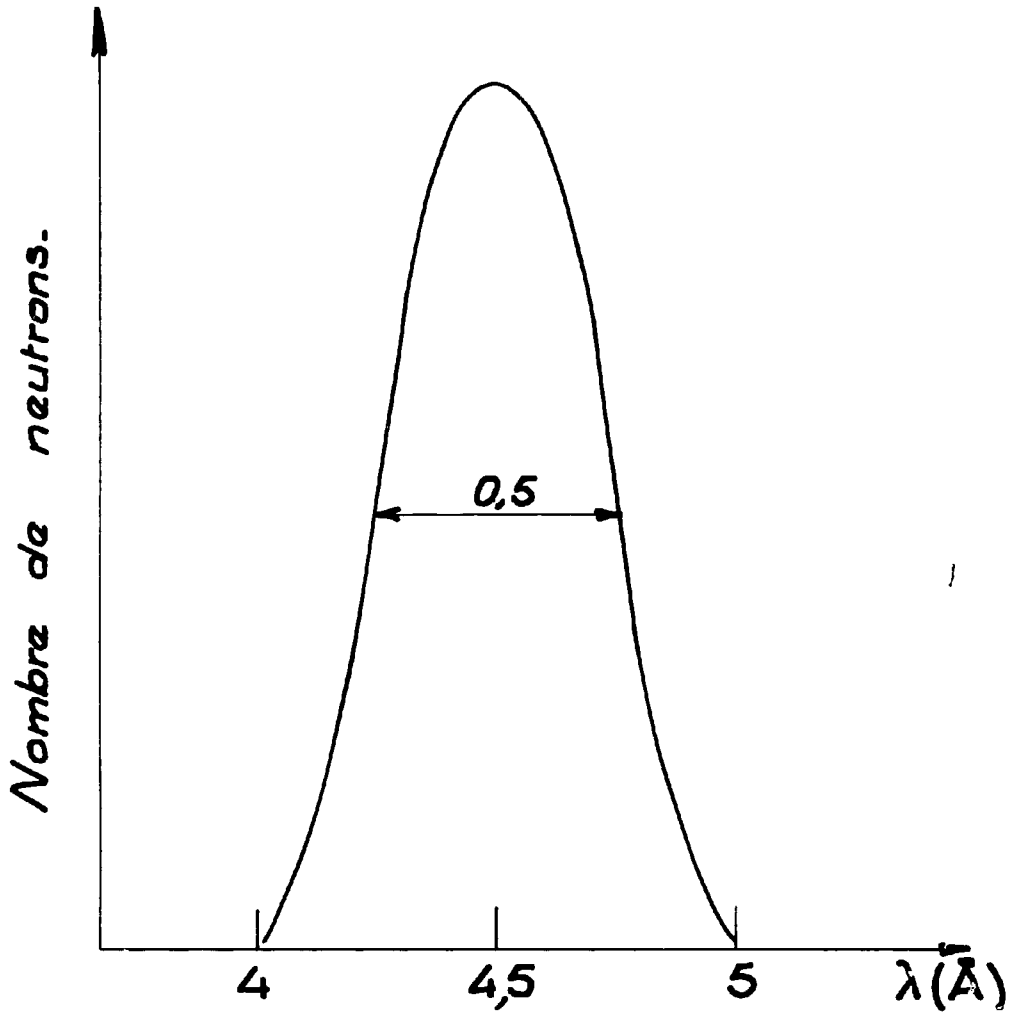


Fig. 3_

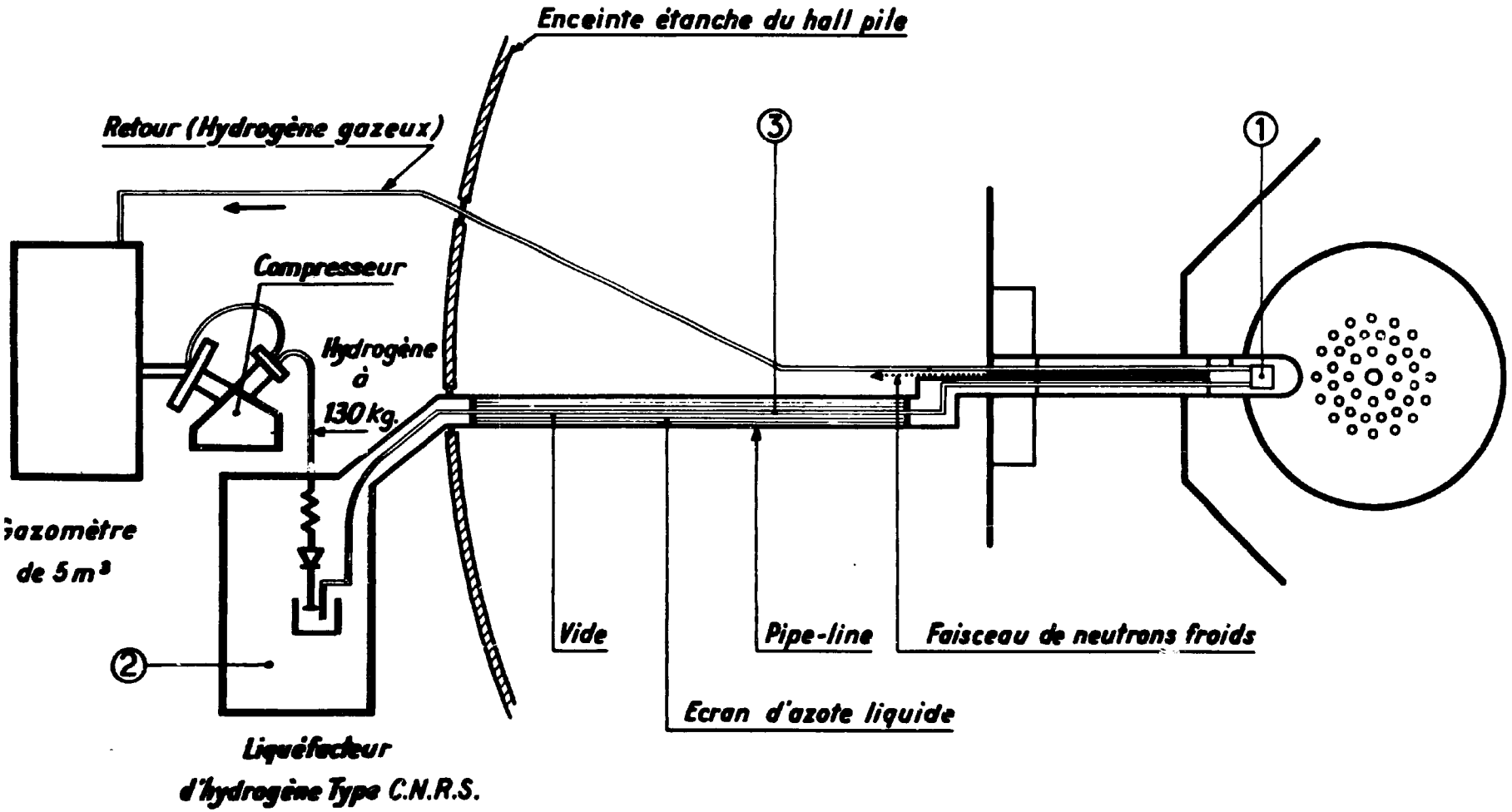

Enceinte étanche du hall pile
Retour (Hydrogène gazeux)
③
①
Compresseur
Hydrogène
à
130 kg.
Gazomètre
de 5 m³
②
Vide
Pipe-line
Faisceau de neutrons froids
Ecran d'azote liquide
Liquéfacteur
d'hydrogène Type C.N.R.S.

Fig. 4 -

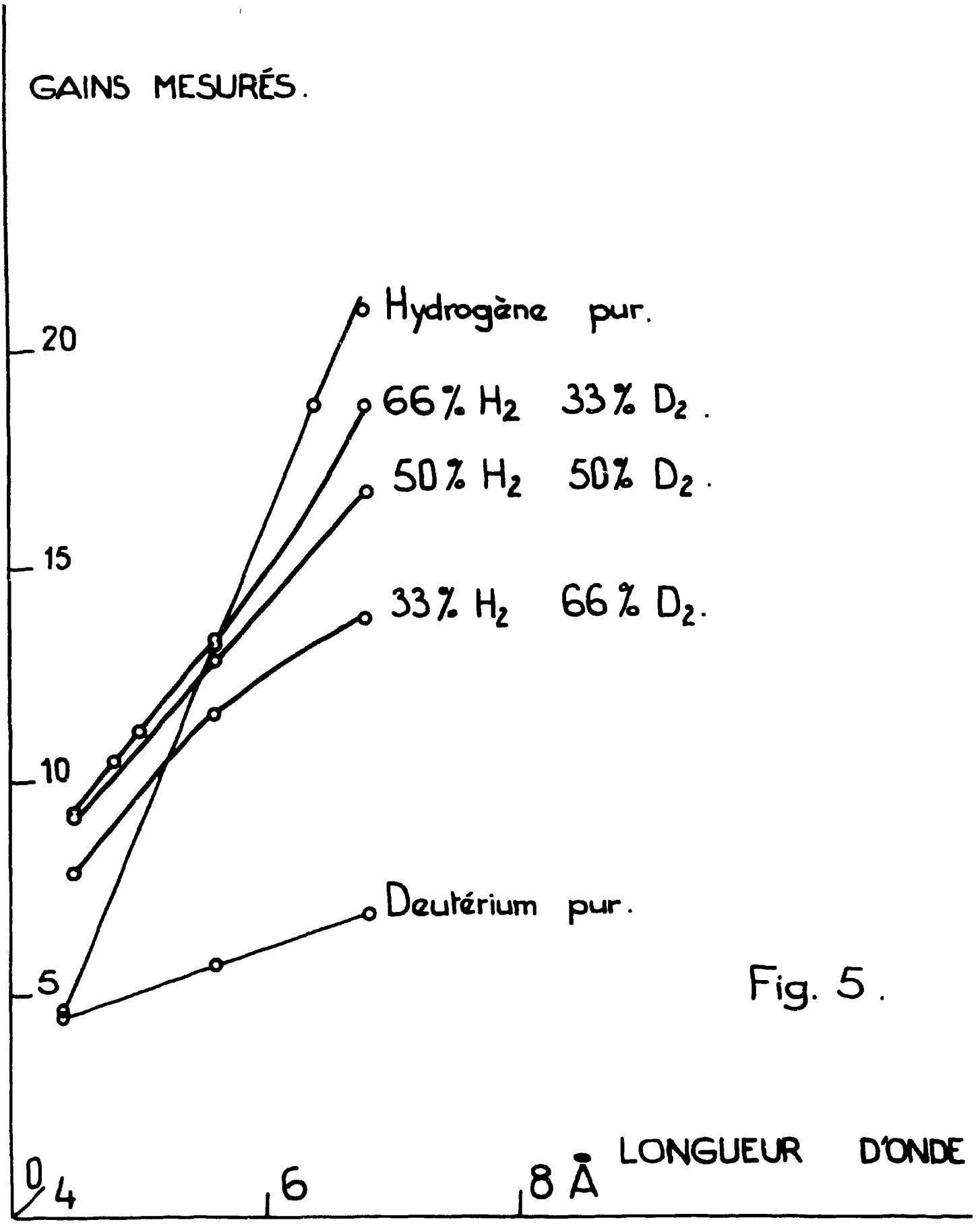

GAINS MESURÉS.
20
15
10
5
Hydrogène pur.
66 % H_2 33 % D_2 .
50 % H_2 50 % D_2 .
33 % H_2 66 % D_2.
Deutérium pur.
0
4
6
8 Å
LONGUEUR D'ONDE

Fig. 5.

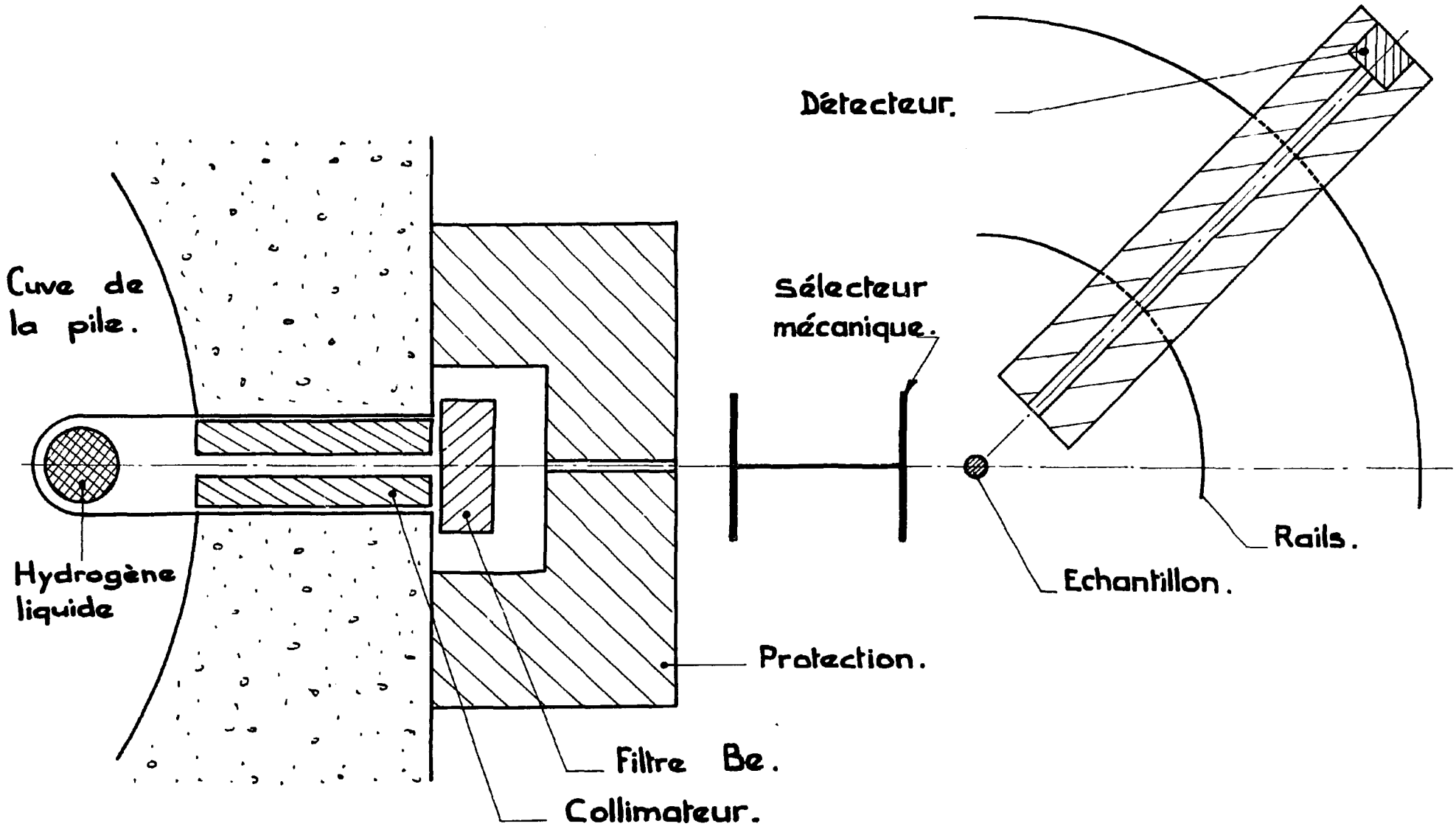
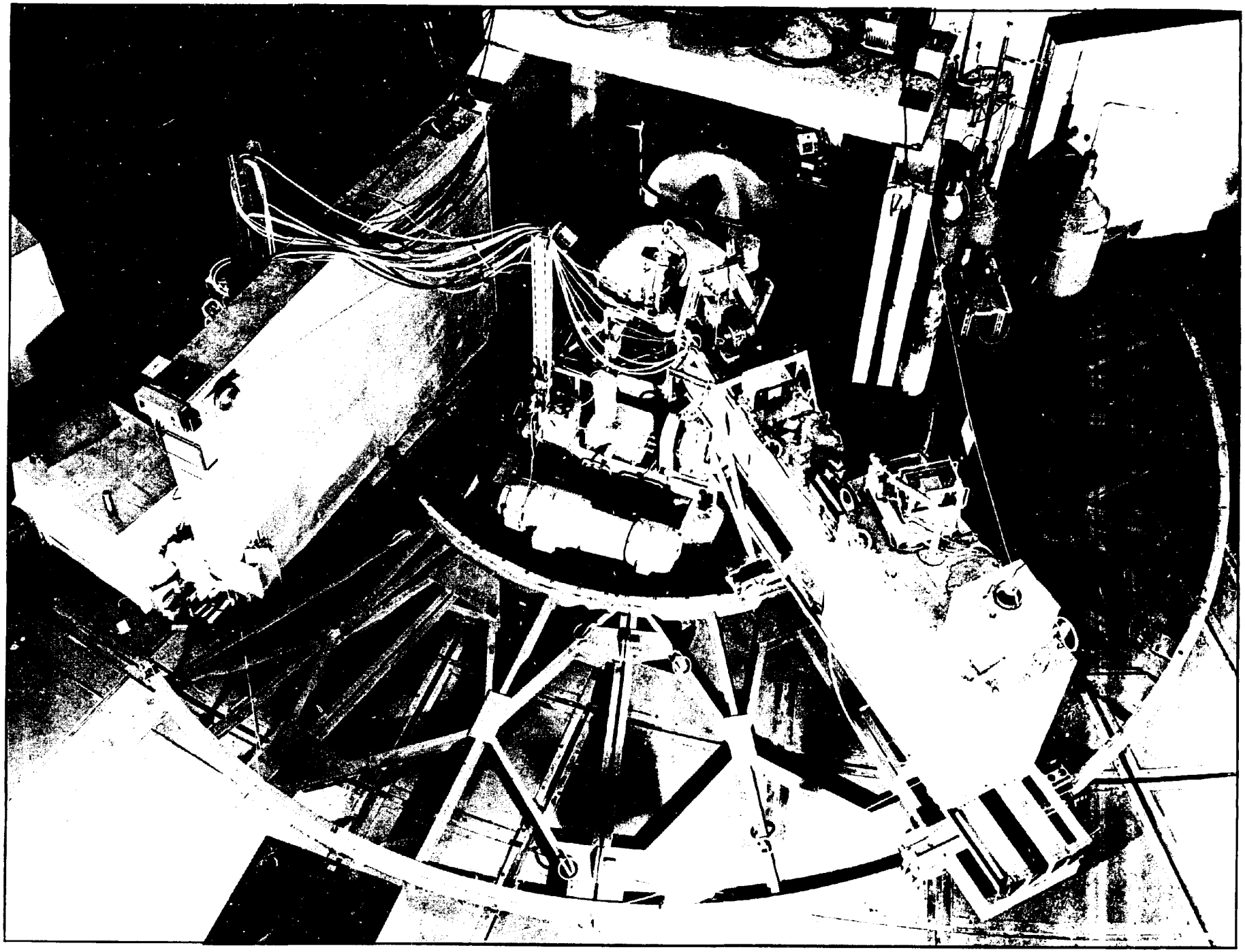
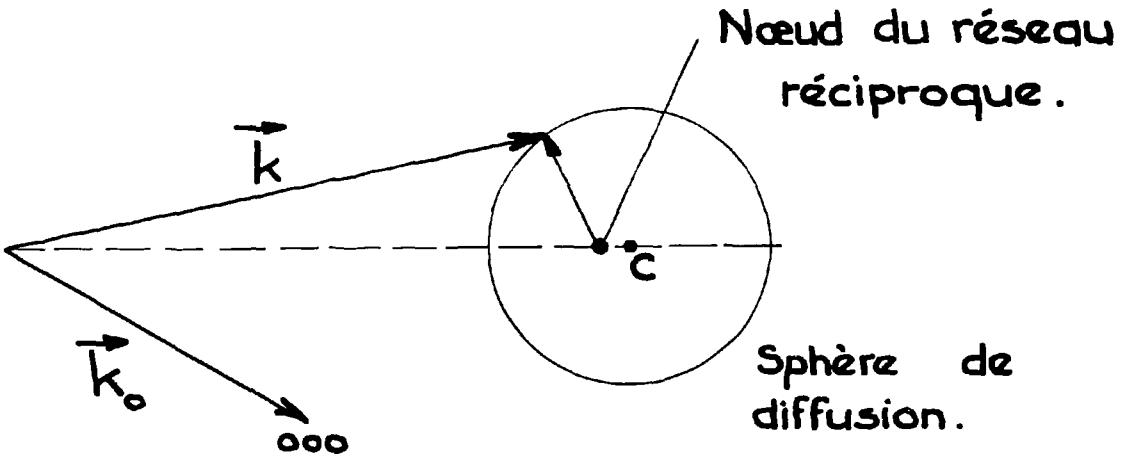
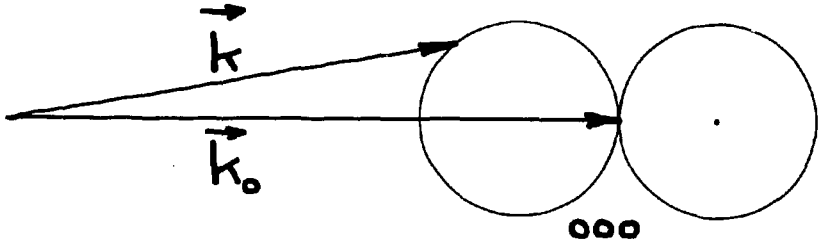

Détecteur.
Cuve de la pile.
Sélecteur mécanique.
Hydrogène liquide
Protection.
Filtre Be.
Collimateur.
Rails.
Echantillon.

Fig. 6 .





Diffusion autour d'un nœud.



Diffusion en avant.

Fig. 7 -

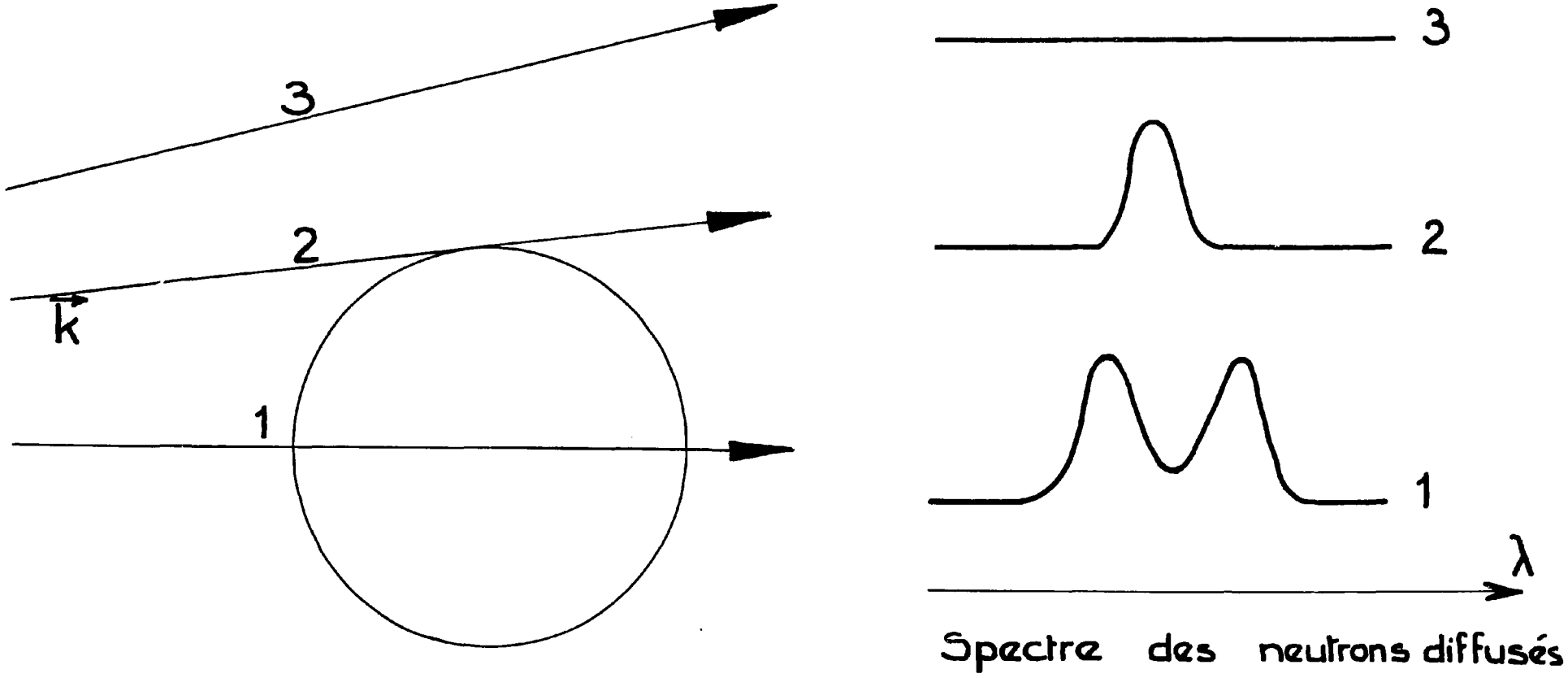


Fig. 8_

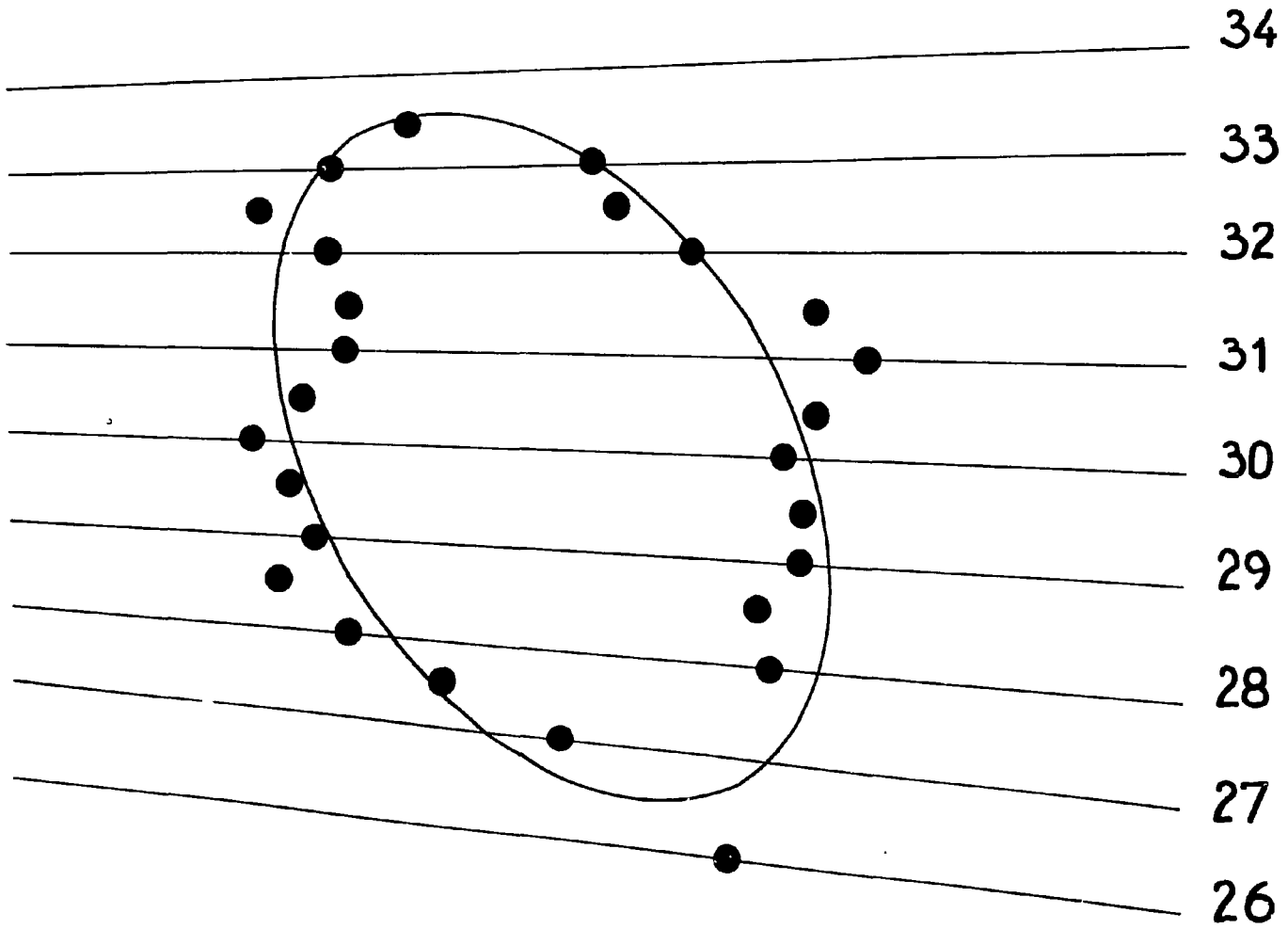


Fig. 9 -

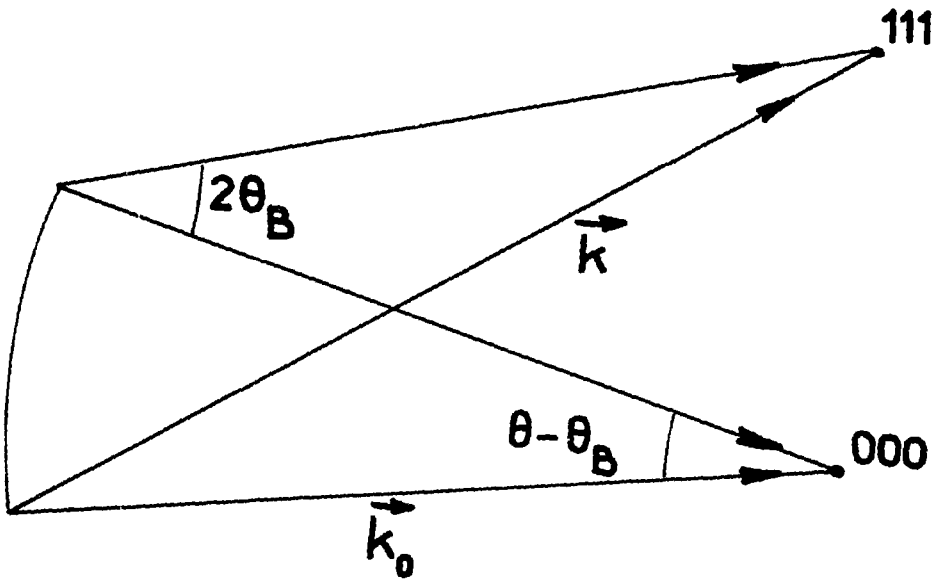


Fig. 10_

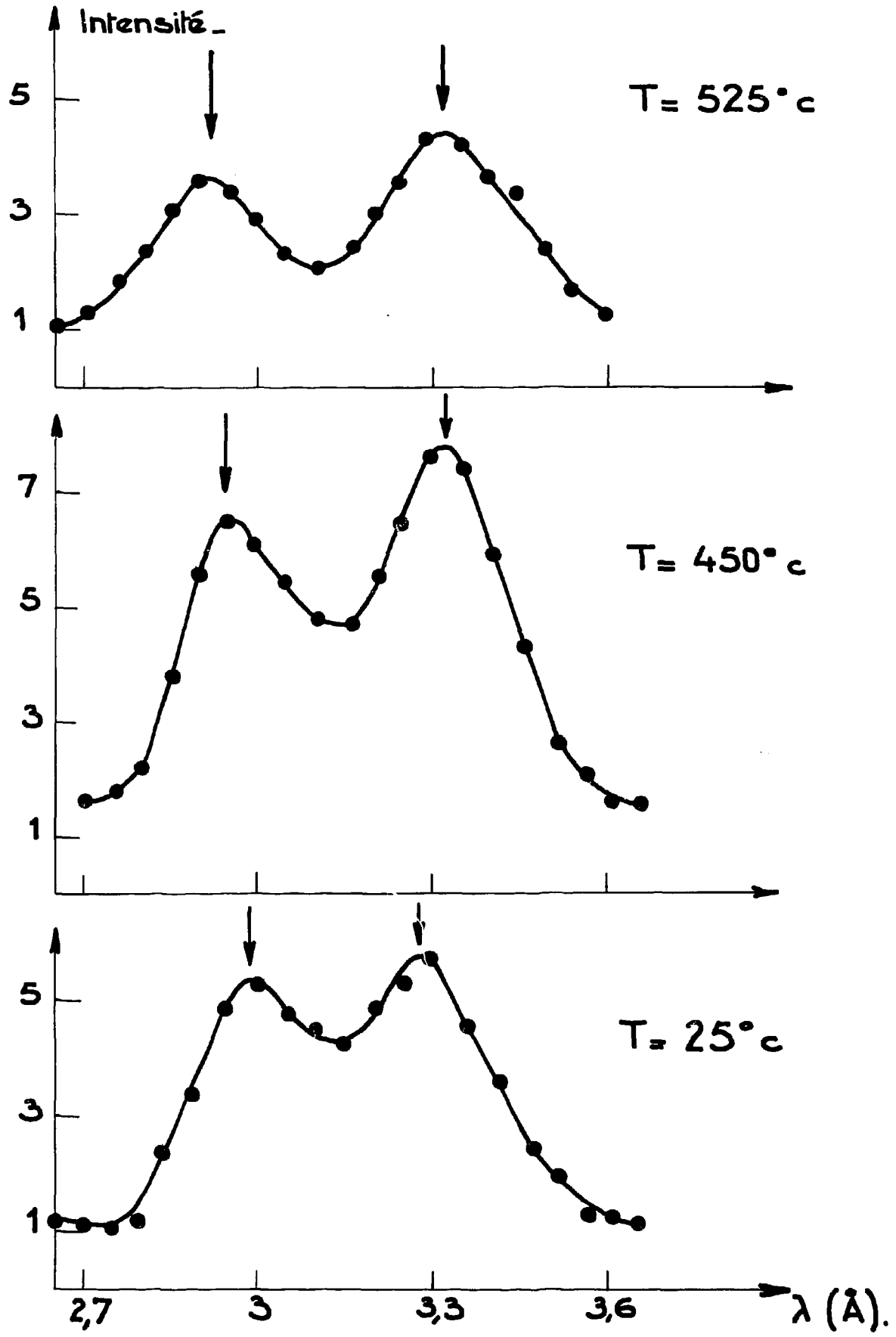


Fig. 11

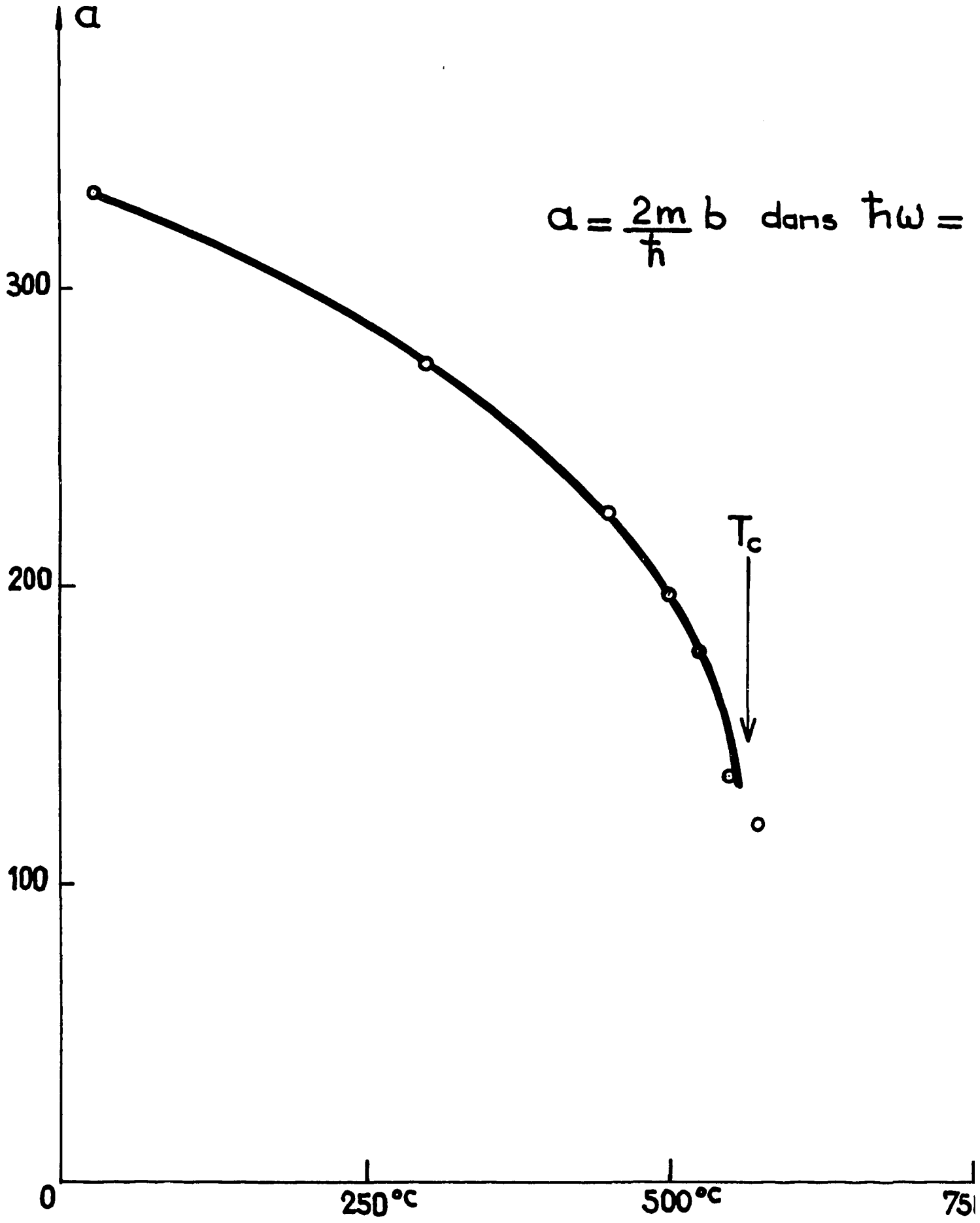


Fig. 12 .

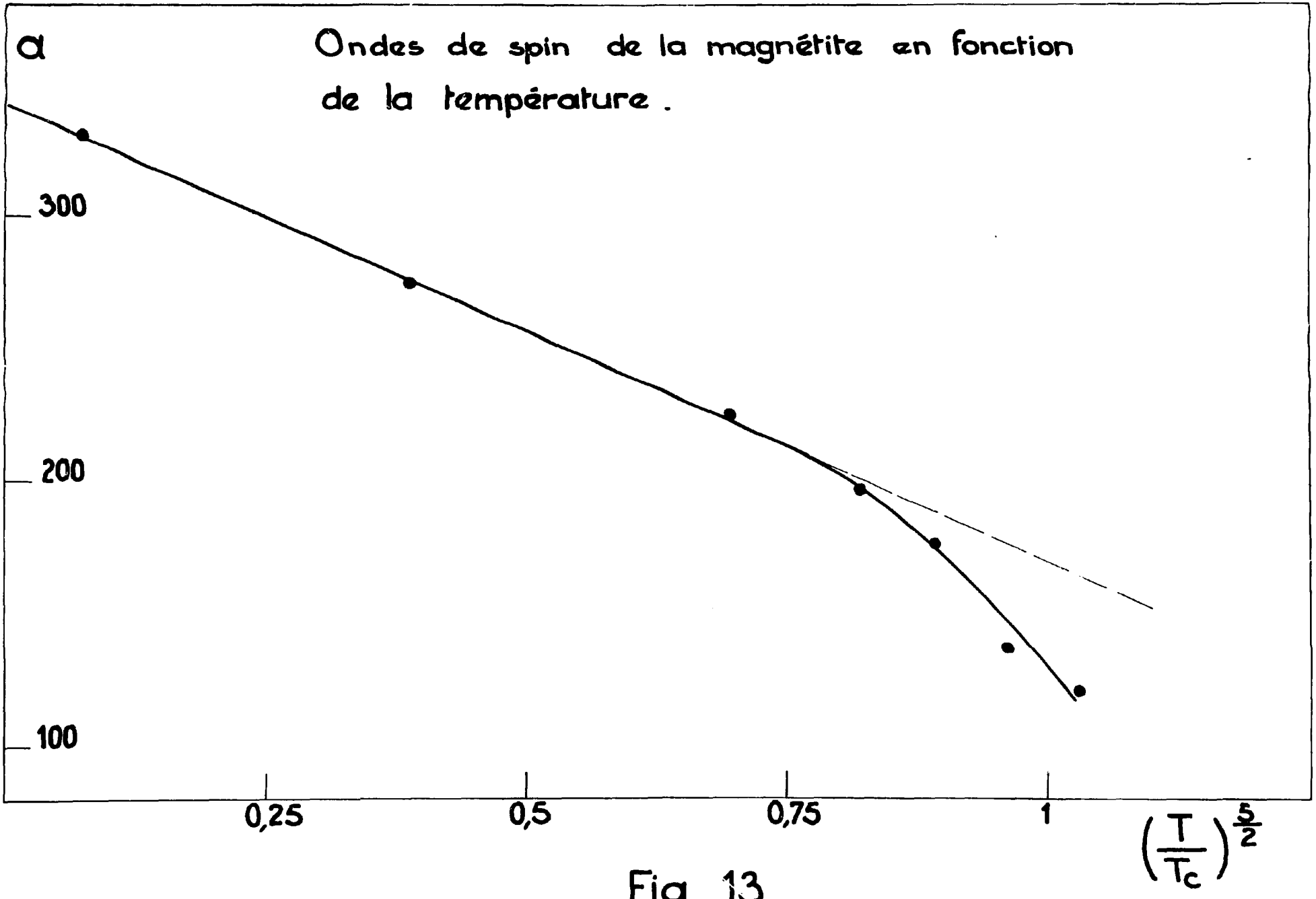

a
Ondes de spin de la magnétite en fonction de la température.
300
200
100
0,25
0,5
0,75
1
$\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{5}{2}}$

Fig. 13.

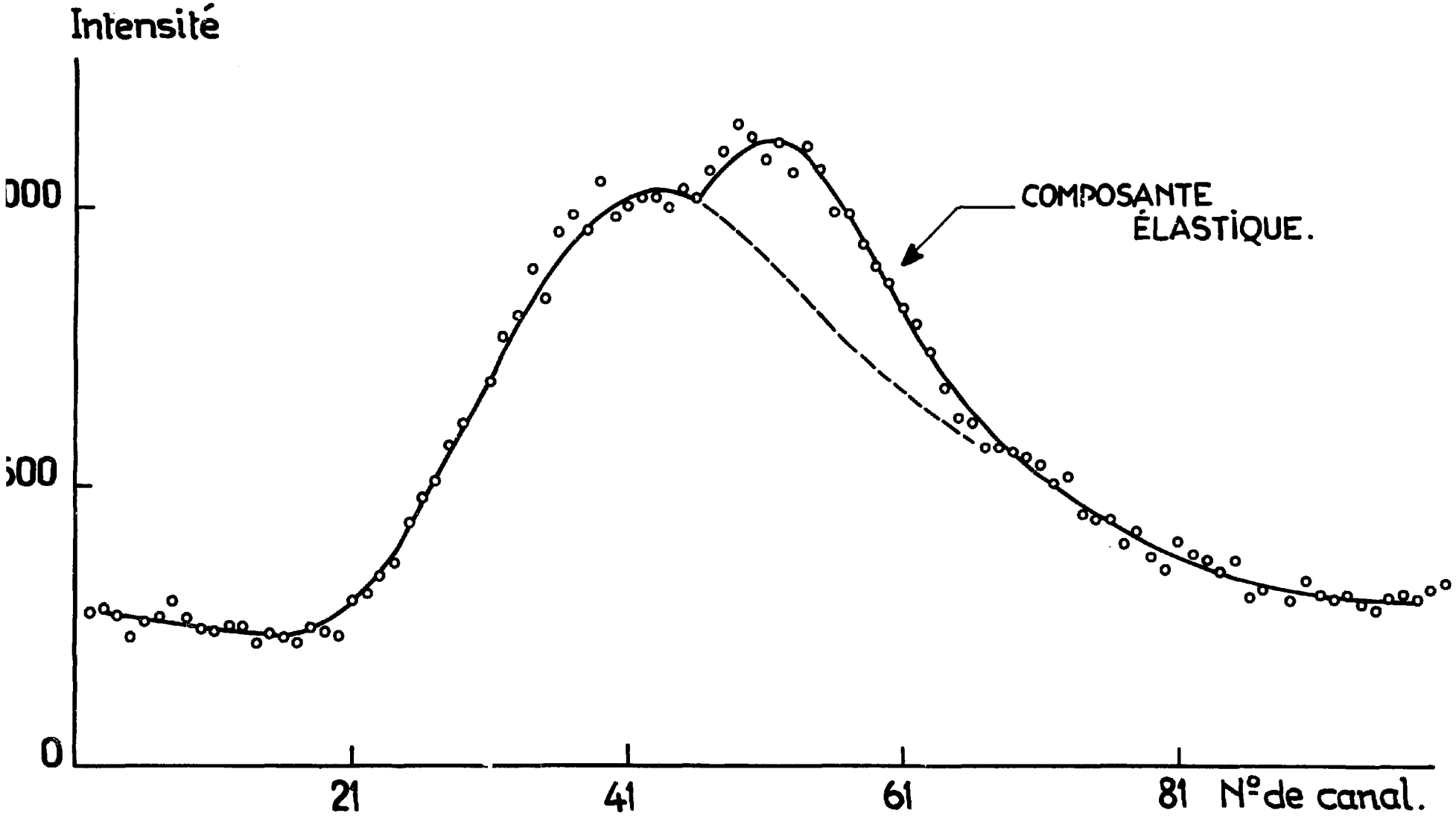


Fig 14_ DIFFUSION A 45° PAR MnF_2.

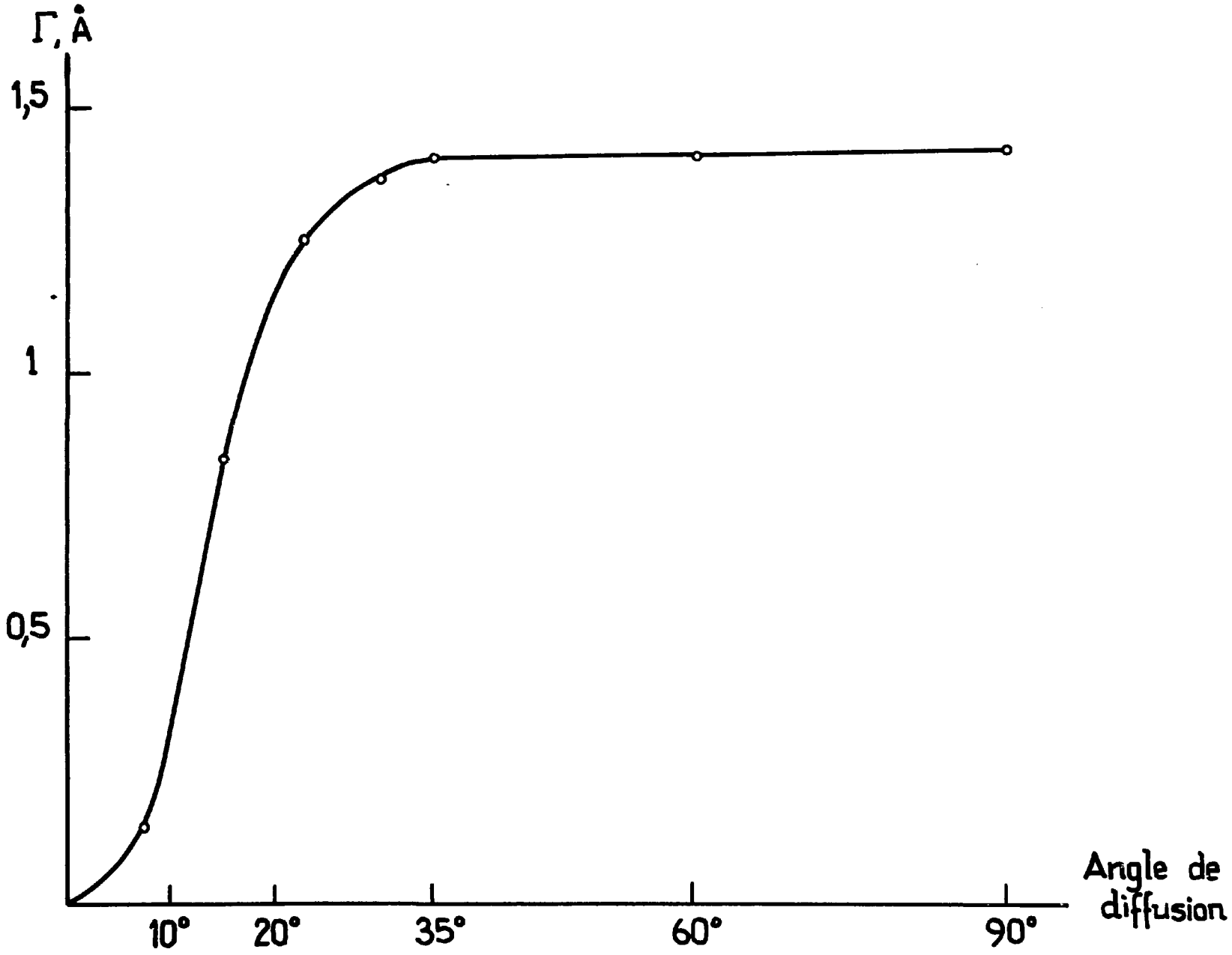


Fig 15 - DIFFUSION DES NEUTRONS DE 4,5 Å PAR MnF_2.

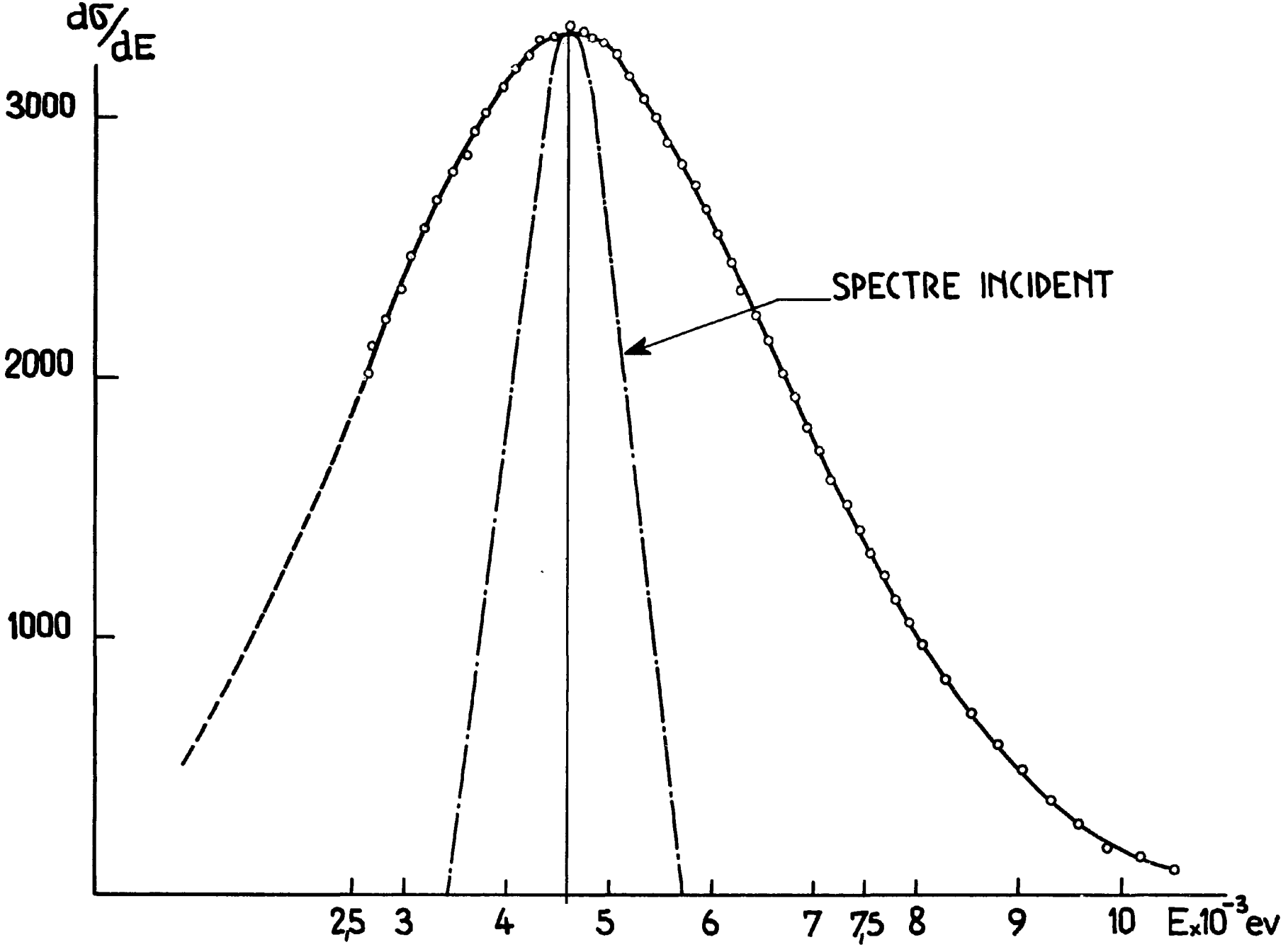
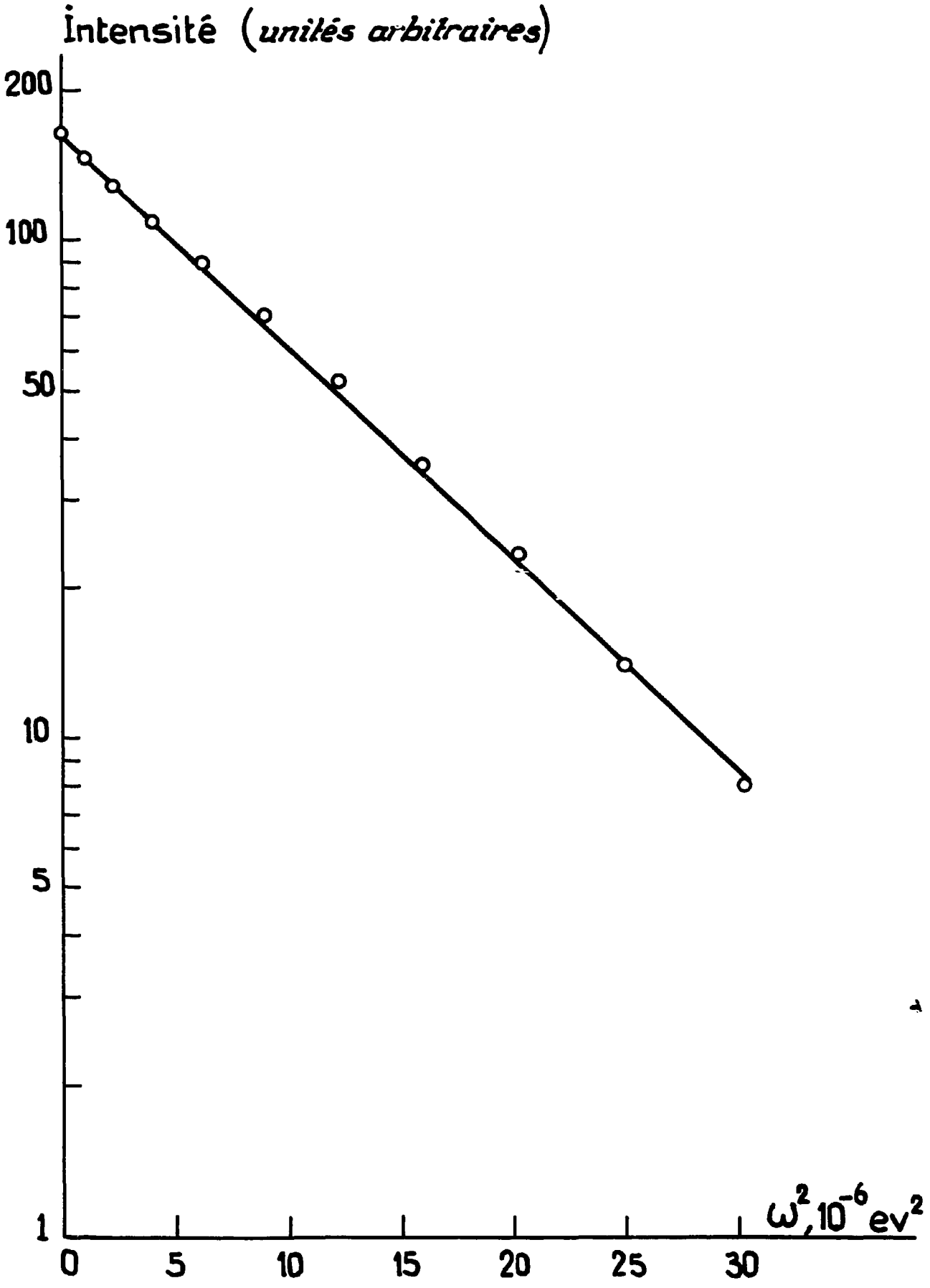
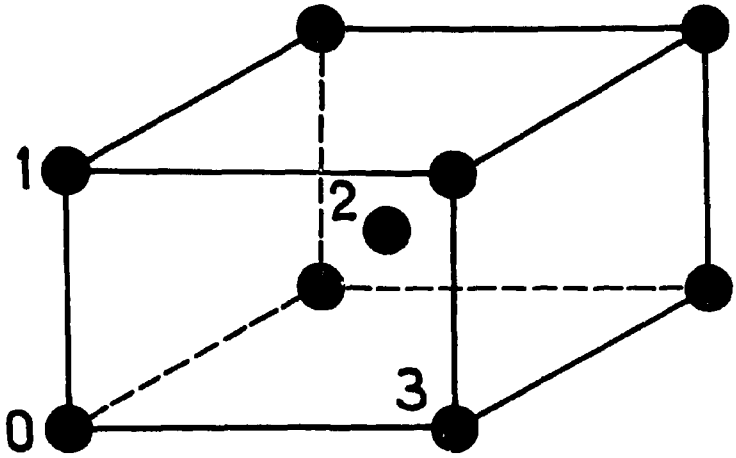


Fig 16. DIFFUSION A 45° PAR MnF_2.



Fin 17 DIFFUSION A 45° PAR MnF_2.



● ion Mn.

Fig 18.

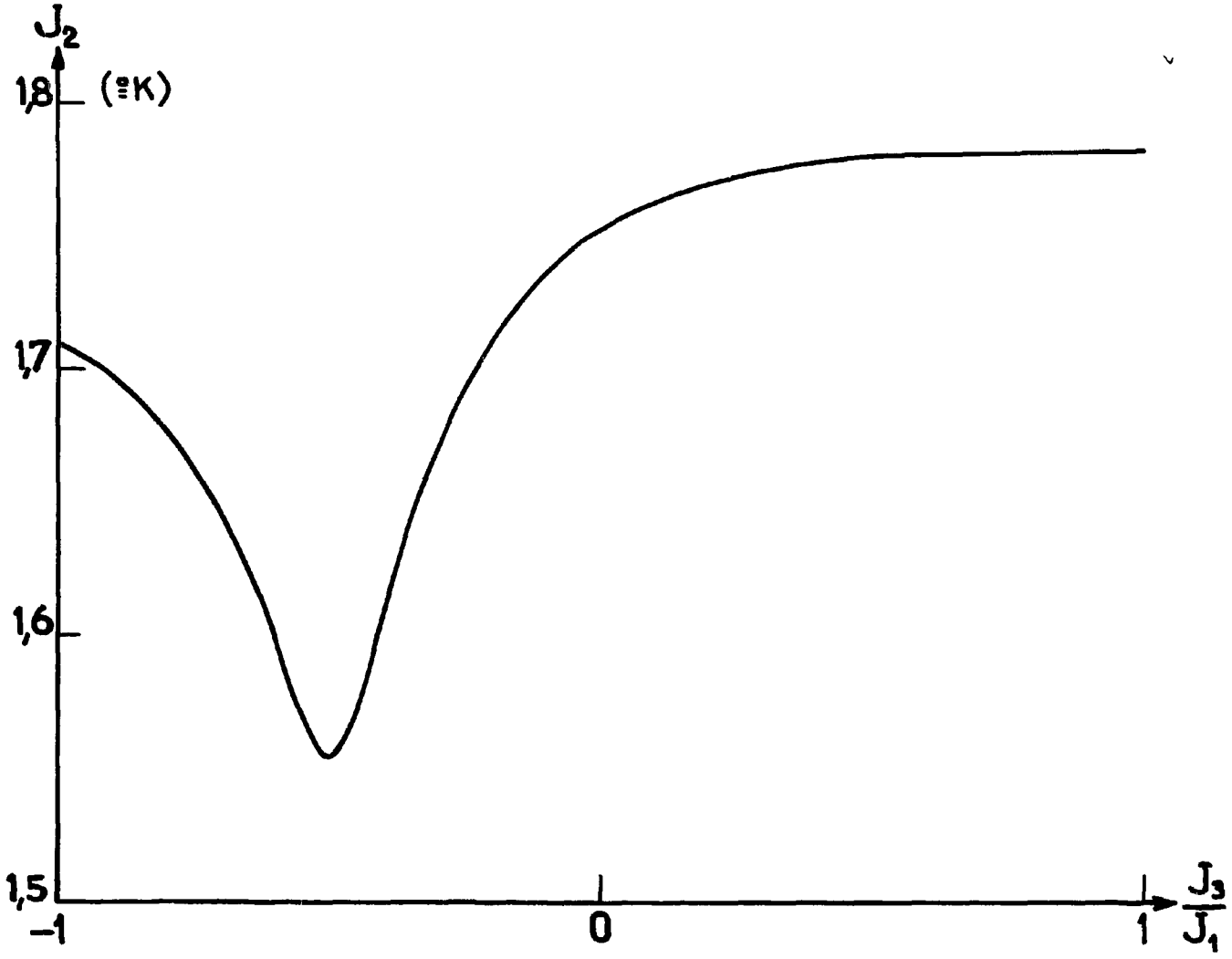


Fig 19 -

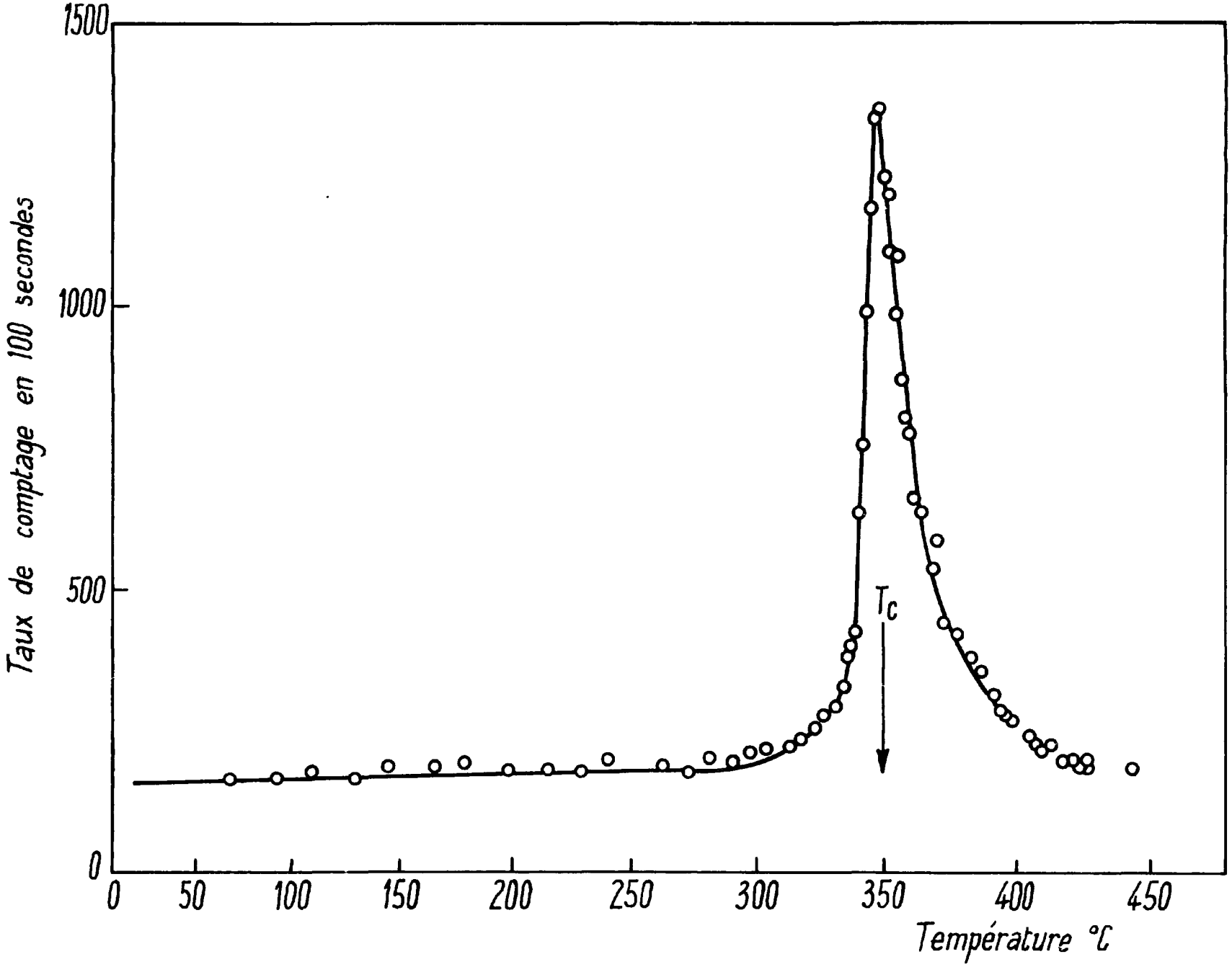

1500
1000
500
0
Taux de comptage en 100 secondes
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
Température °C
Tc

Fig. 20 -

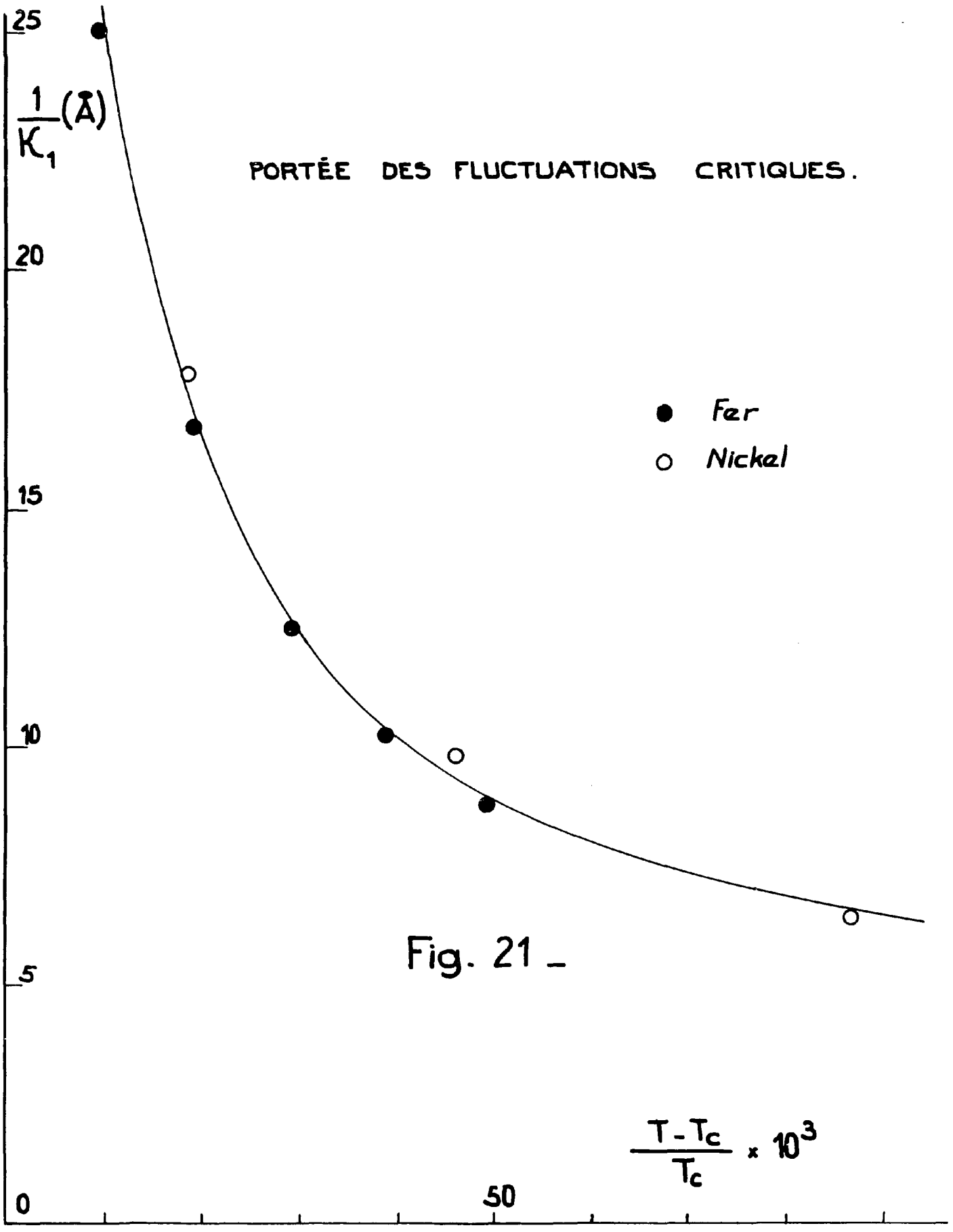

PORTÉE DES FLUCTUATIONS CRITIQUES.
$\frac{1}{K_1}$ (Å)
25
20
15
10
5
0
50
$\frac{T-T_c}{T_c} \times 10^3$
Fer
Nickel

Fig. 21 –

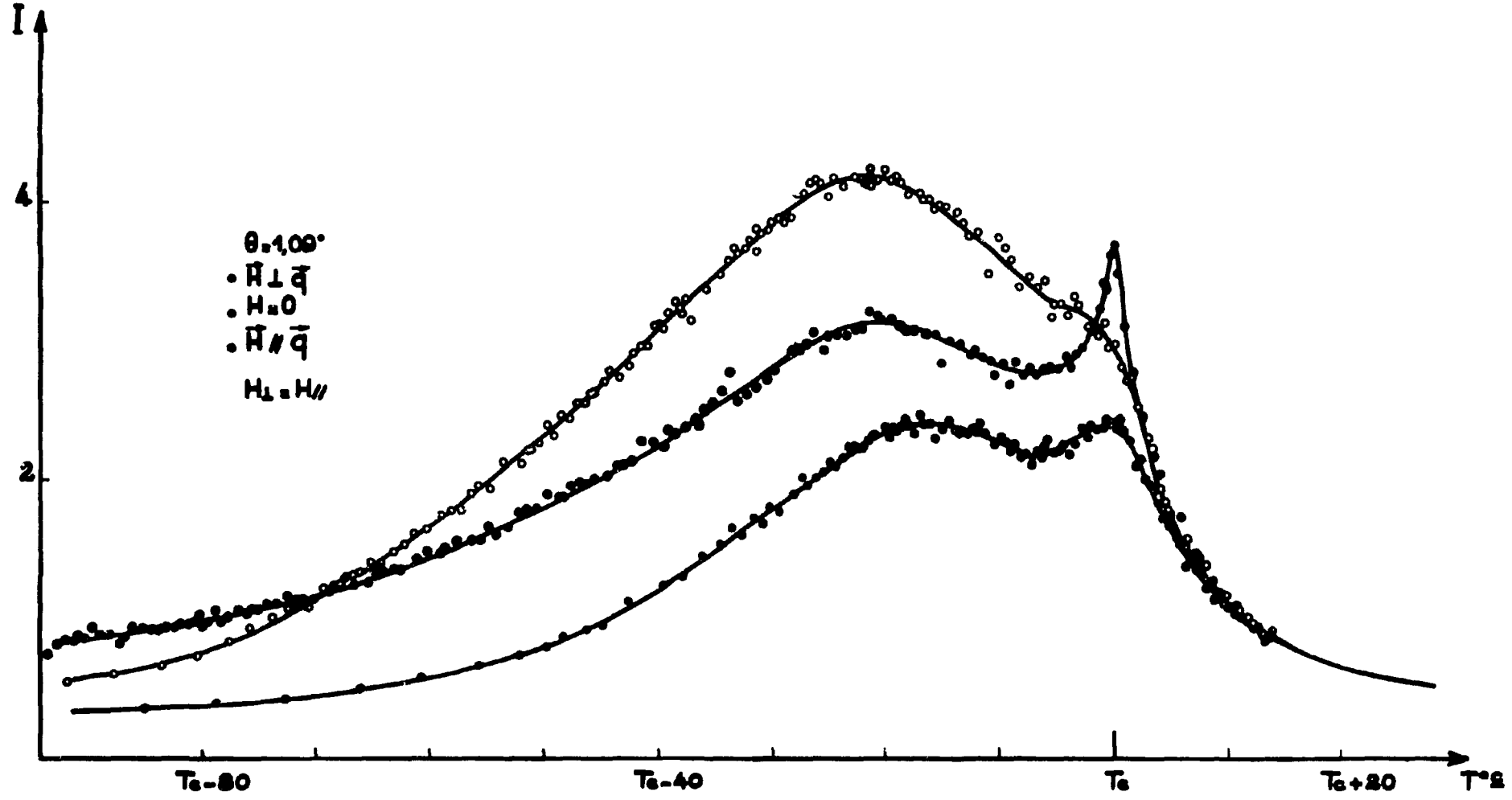
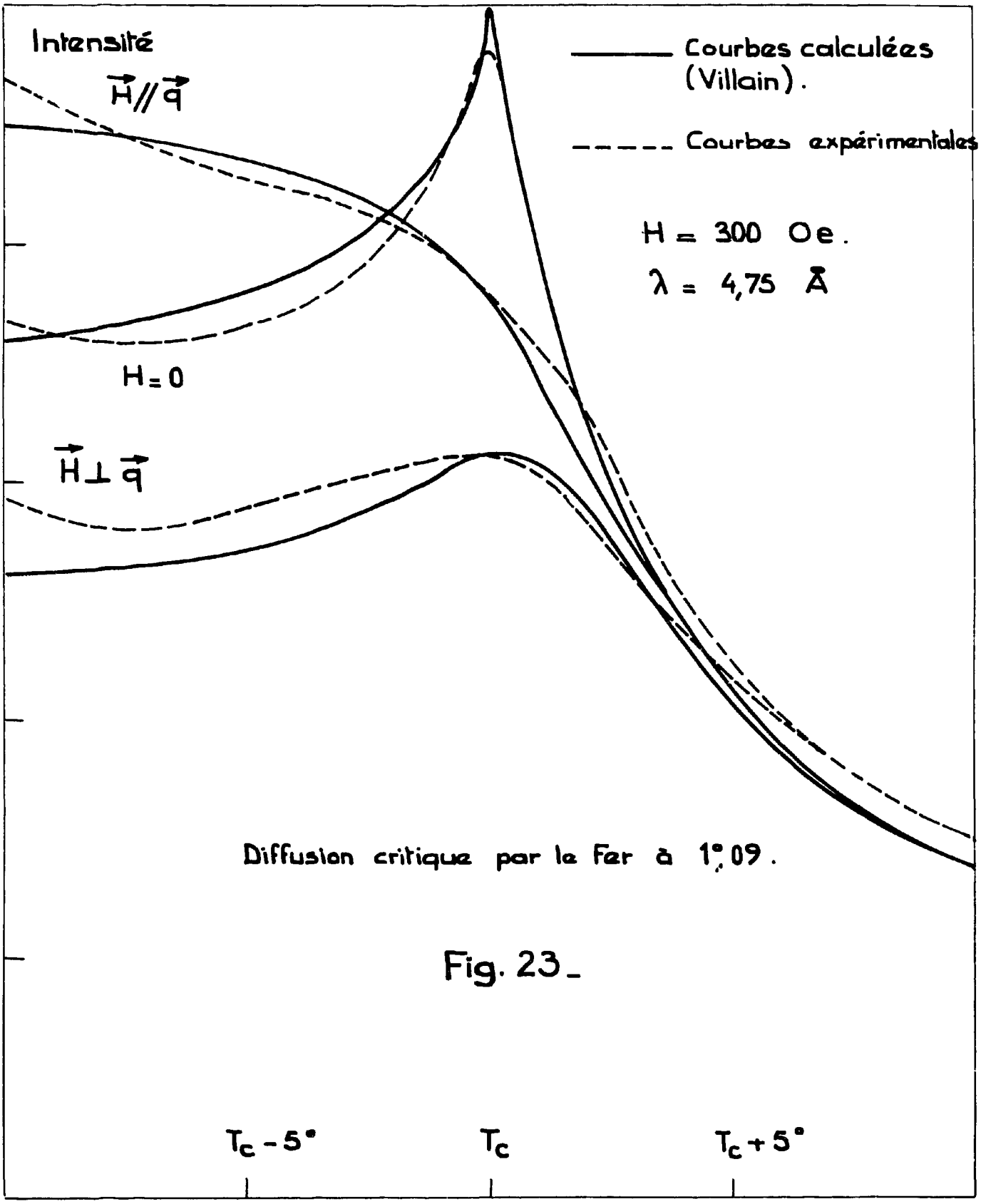
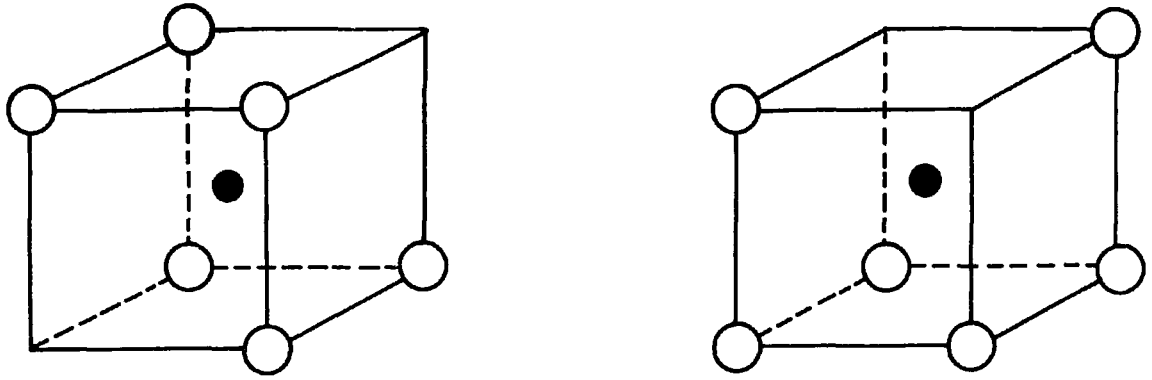


Fig. 22 _



Diffusion critique par le Fer à 1°,09.

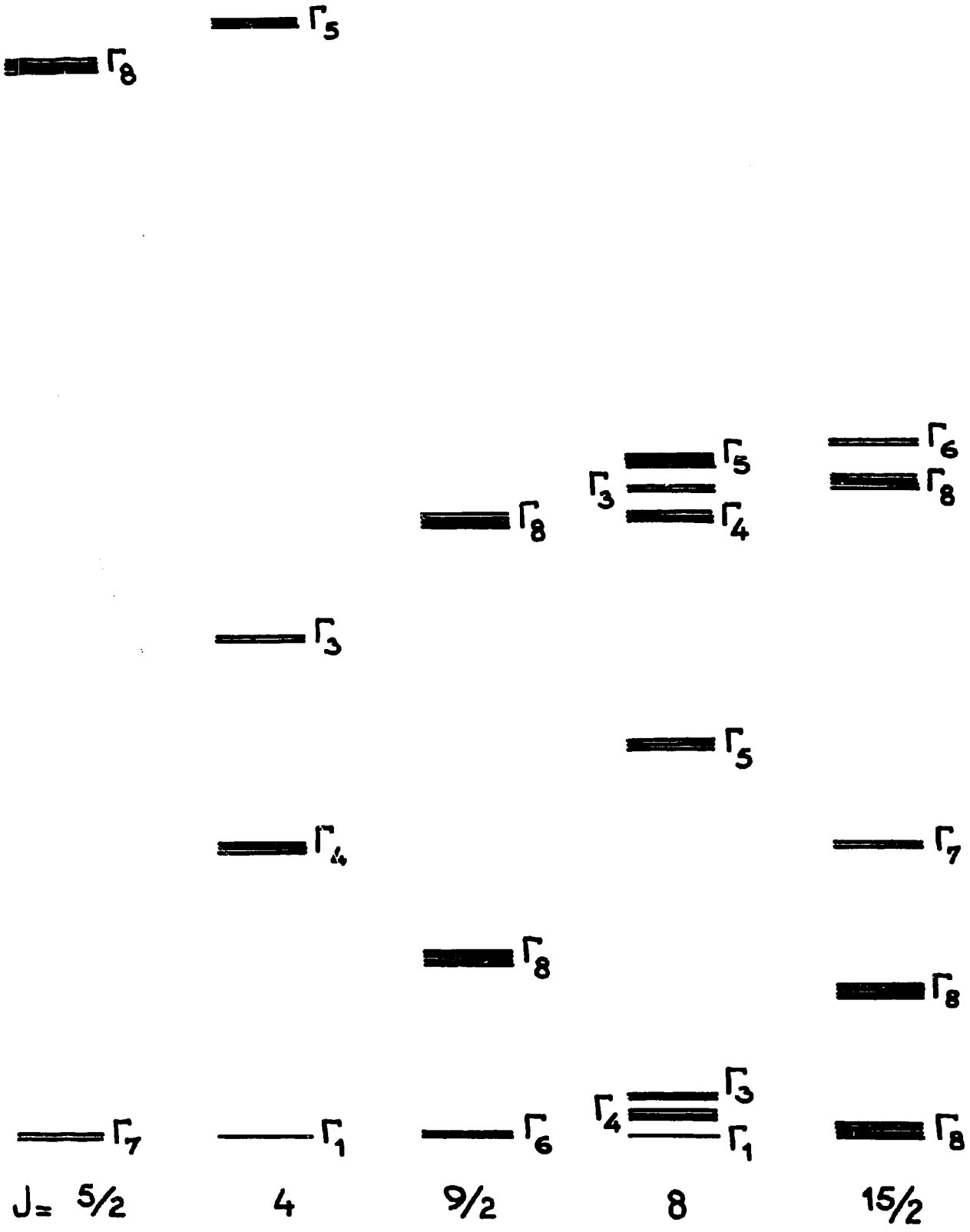
Fig. 23_



○ Oxygène.

● Ion de terre rare.

Fig. 24.



SUCCESSION DES NIVEAUX DANS UN CHAMP CUBIQUE.

Fig. 25.

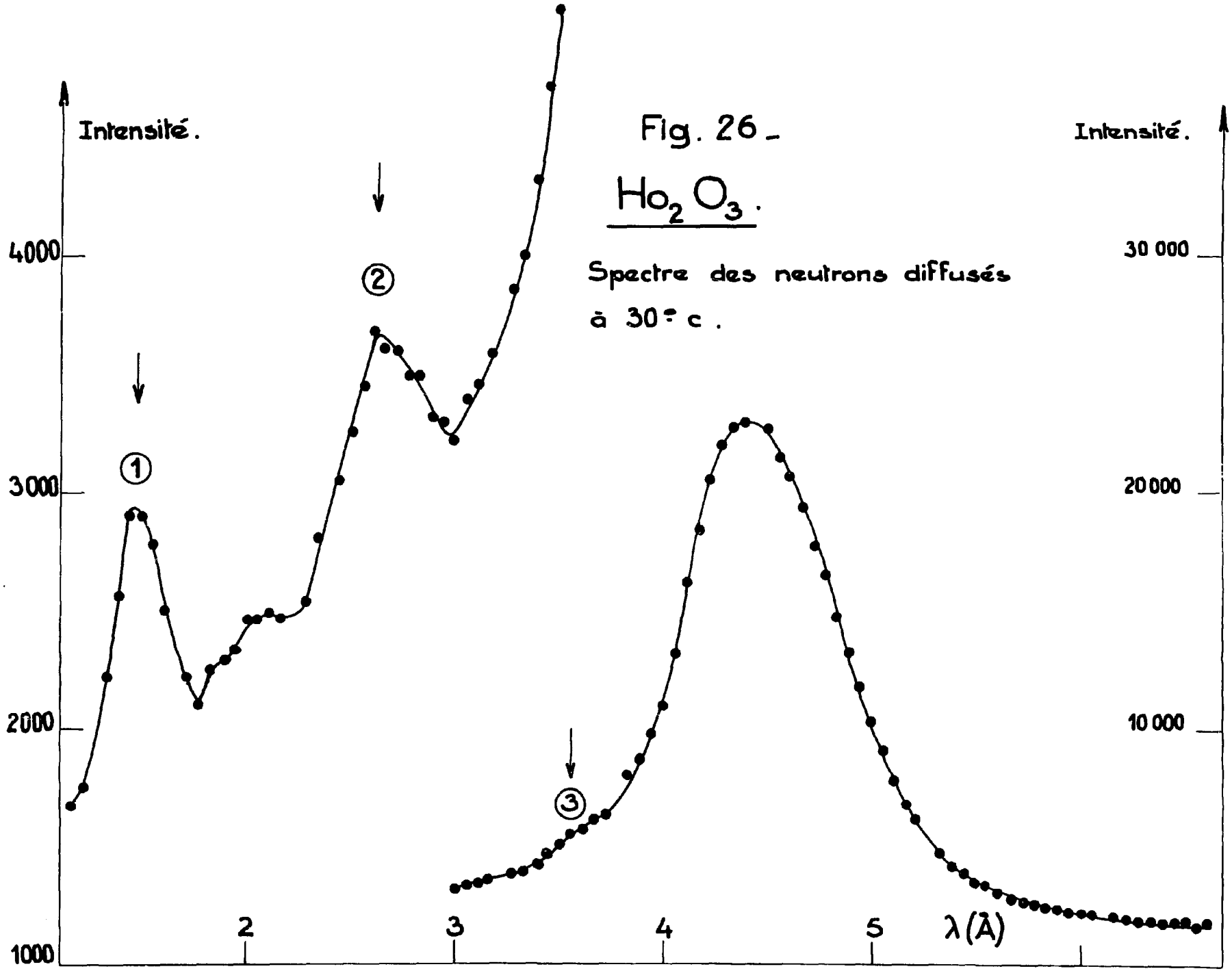
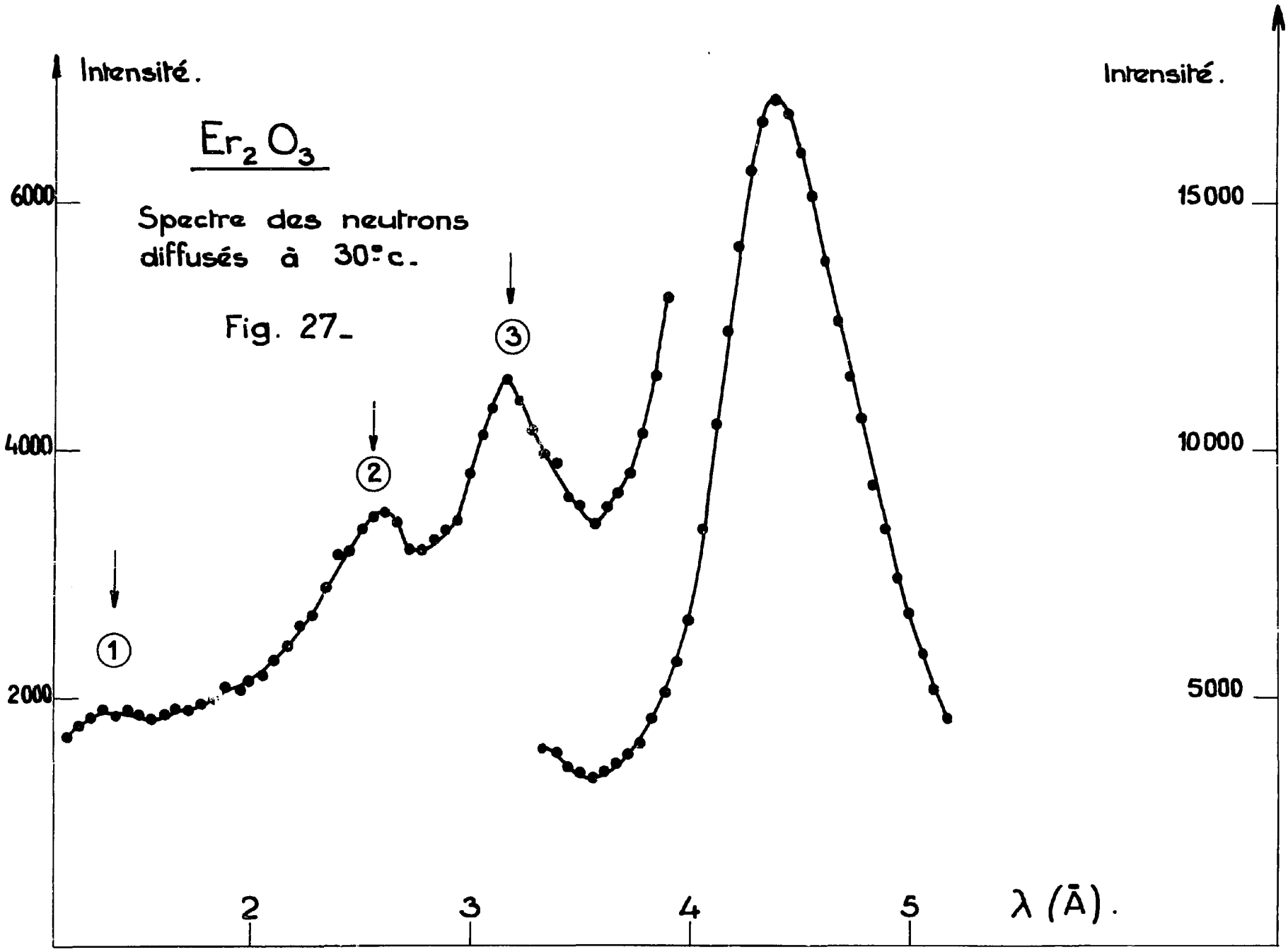


Fig. 26 -

Ho_2O_3.

Spectre des neutrons diffusés à 30° c.


Intensité.
Er_2O_3
Spectre des neutrons diffusés à 30°c.
Fig. 27_
Intensité.
6000
4000
2000
15000
10000
5000
1
2
3
2
3
4
5
λ (Å).

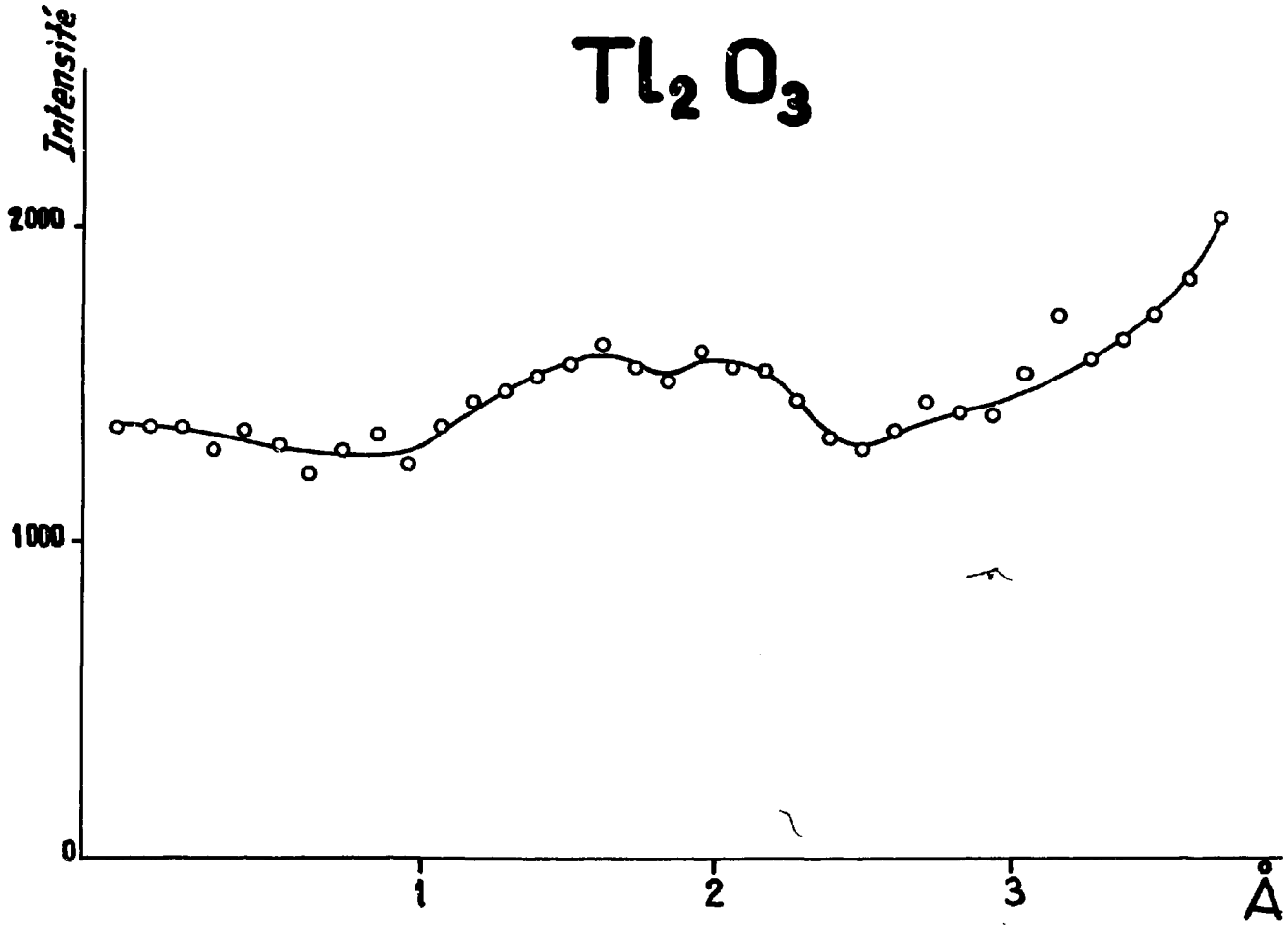


Fig. 28.

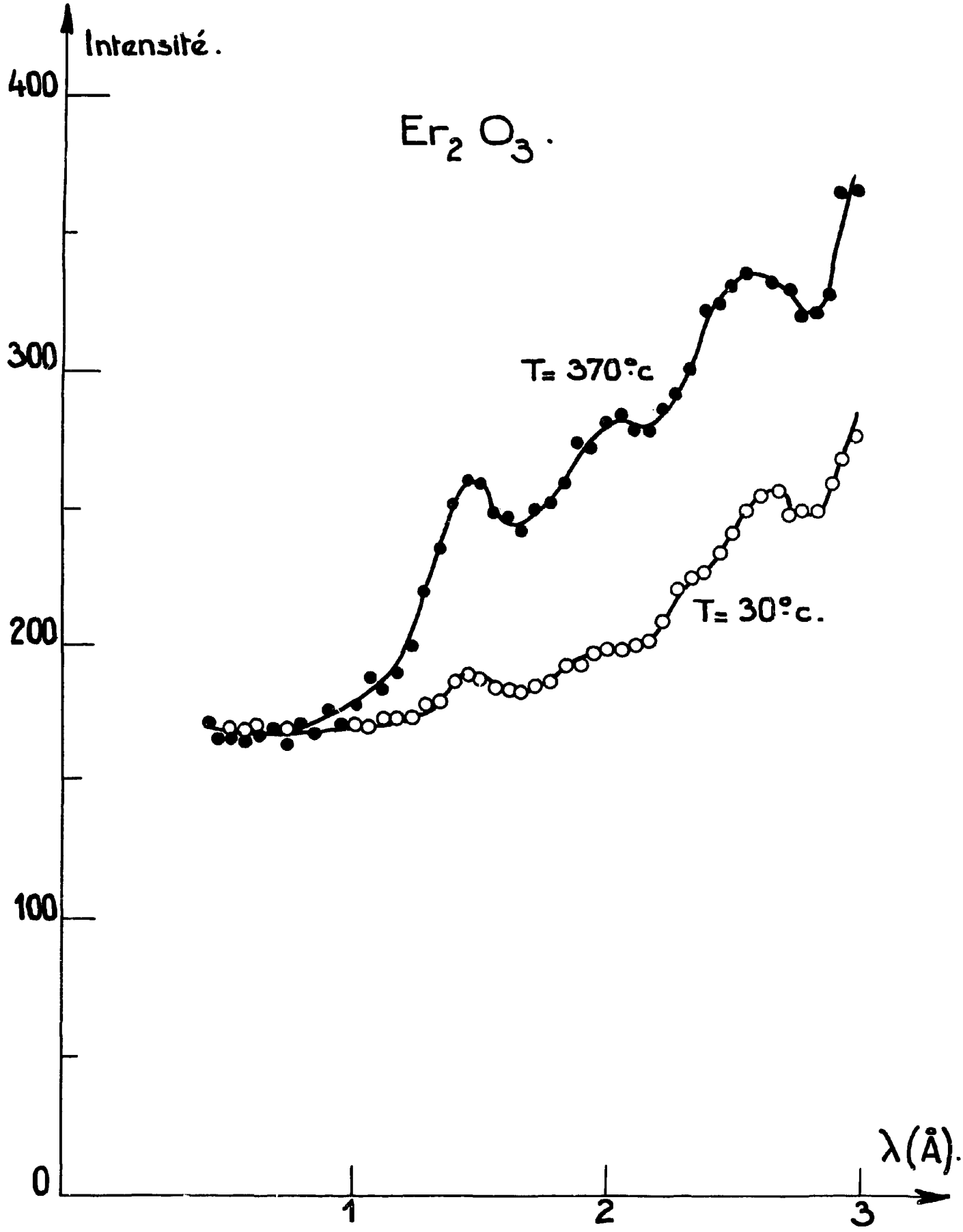


Fig. 29.

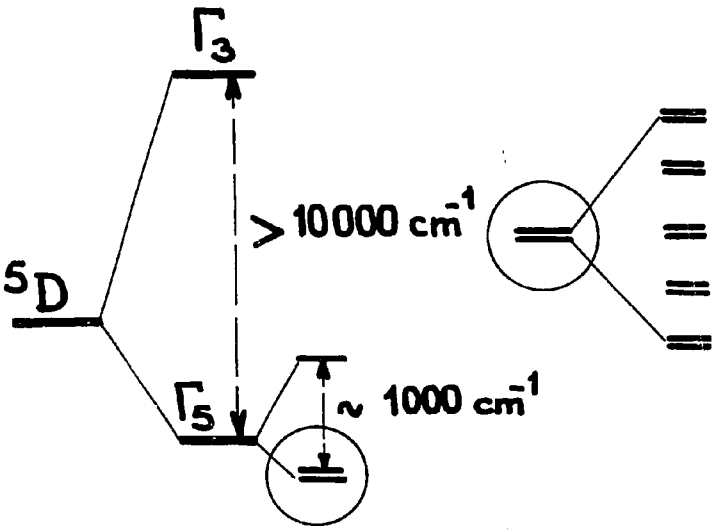


Fig. 30.

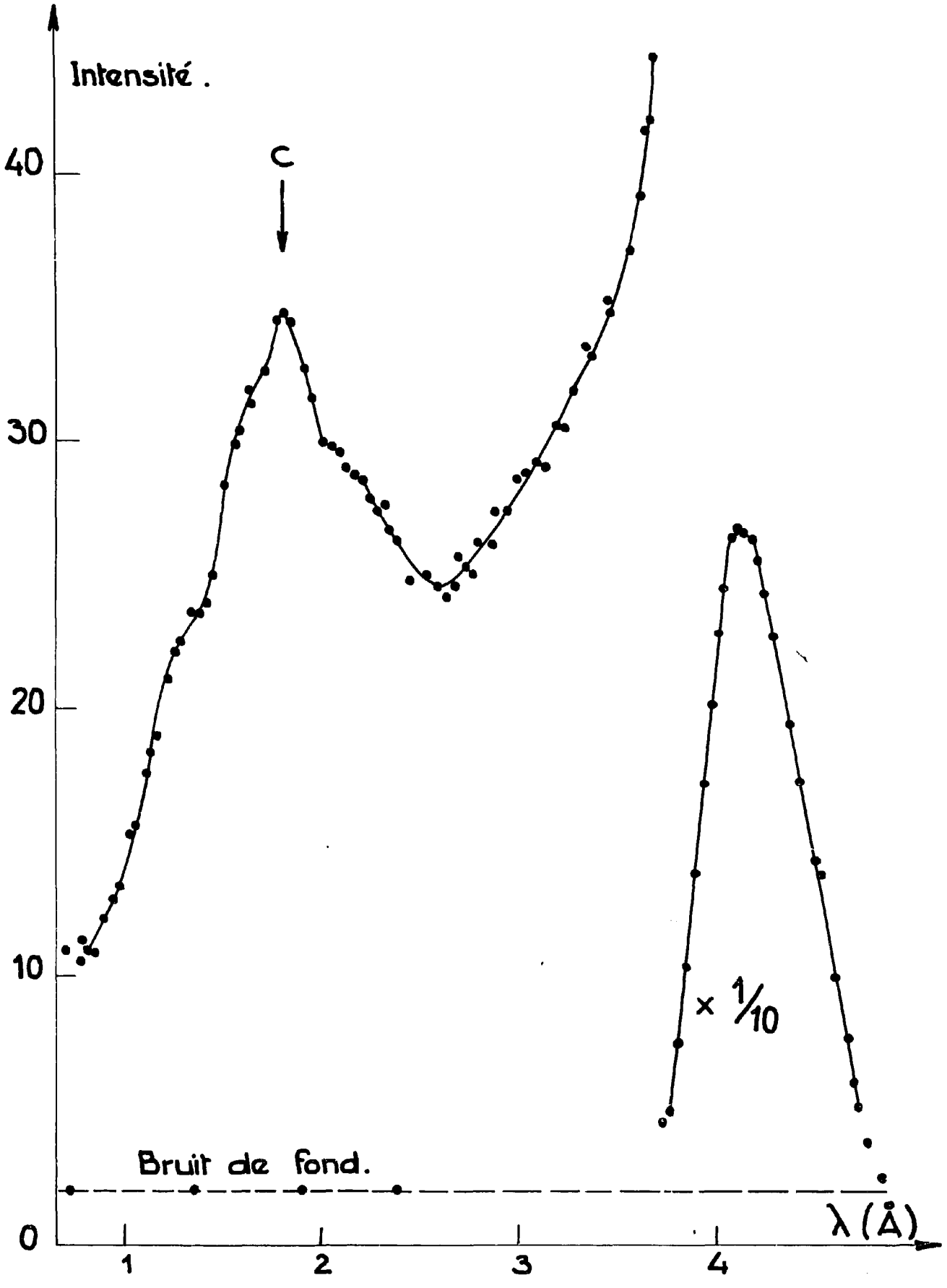


Fig. 31_

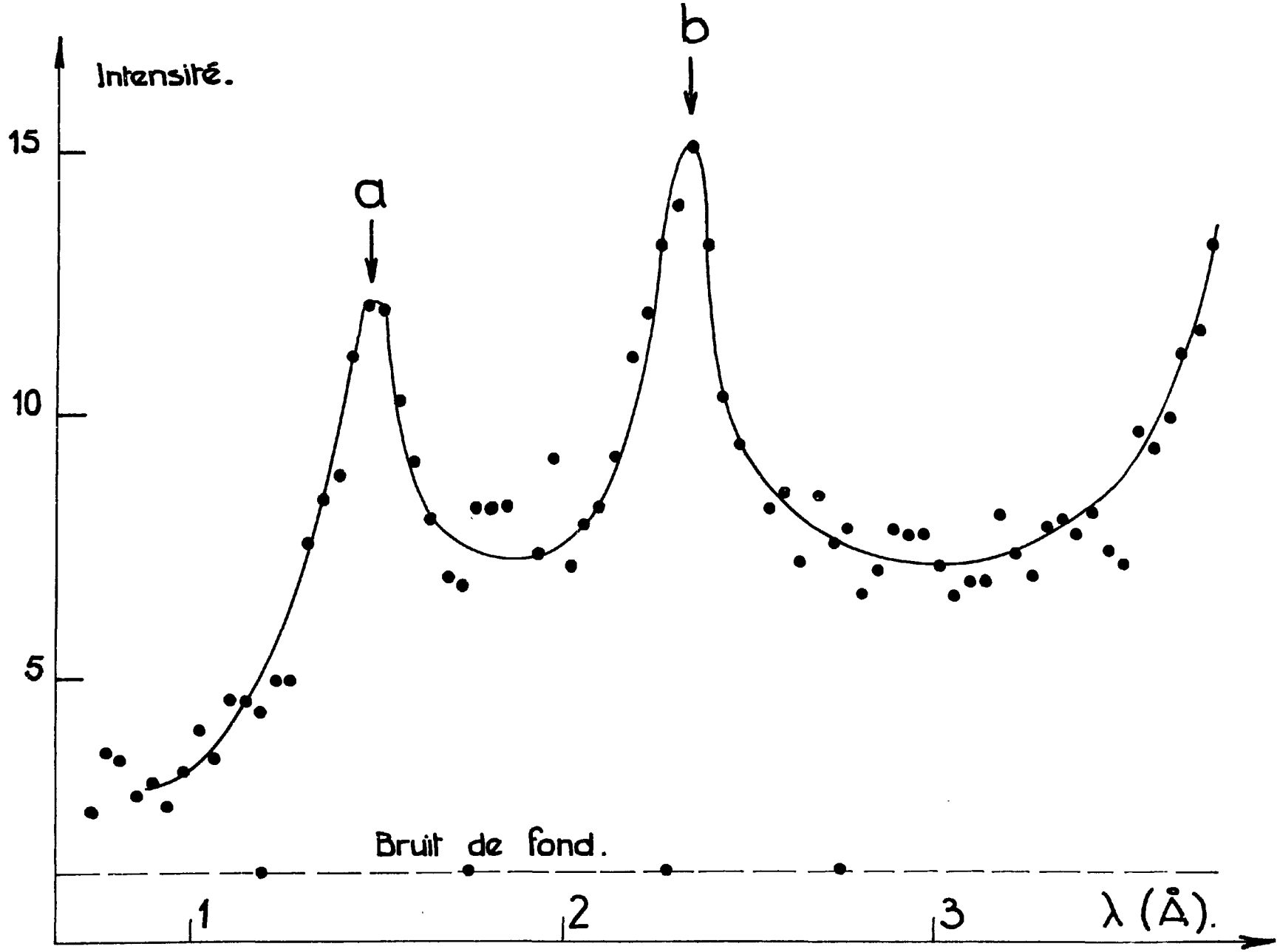


Fig. 32.

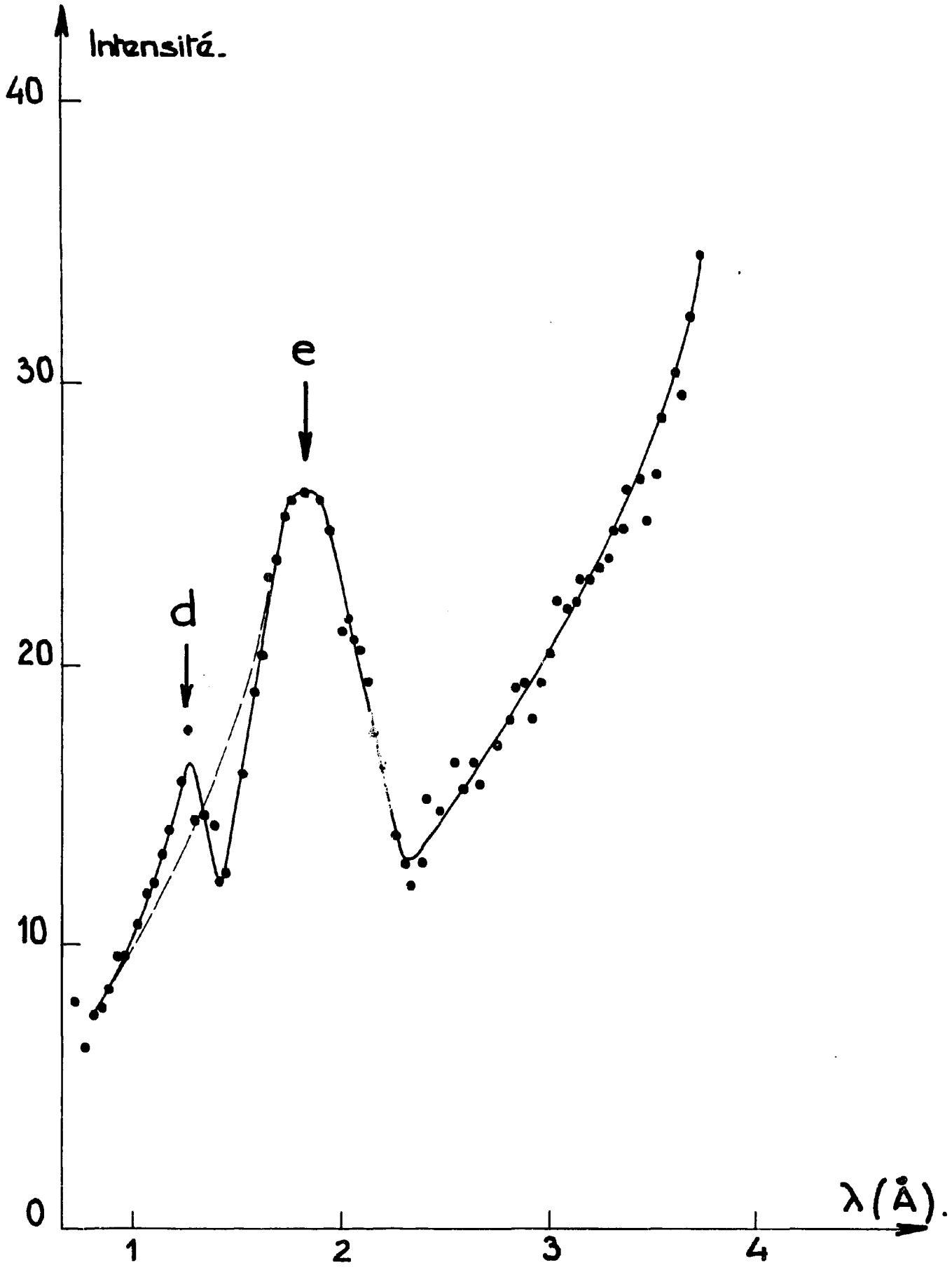


Fig . 33_

FIN