CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION QUADRUPOLAIRE DANS LES SOLIDES.

AUERBOCH

Introduction.

Soit un noyau doté d'un spin $I > 1/2$. Plongeons (le) dans un champ magnétique $\vec{H}_o$, orienté par convention le long de l'axe Oz. Si nous notons par $\vec{\mu}$ son moment magnétique et par γ son rapport gyromagnétique, ses niveaux énergétiques sont donnés par les valeurs propres de l'Hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu}.\vec{H}_o = -\gamma\hbar I_z H_o = \hbar\omega I_z \qquad (1)$$

d'où les valeurs propres :

$$E_m = \hbar\omega m \qquad (2)$$

Dans le cas où le noyau est plongé également dans un champ électrique inhomogène statique, les niveaux seront perturbés[1]. En effet, le gradient de champ électrique interagira avec le moment quadrupolaire du noyau. Il est impossible de réaliser expérimentalement des gradients de champ suffisamment intenses pour avoir un effet visible, étant donné les valeurs de Q ($\leq 10^{-24}$ cm^2) des noyaux. Les gradients de champ qui perturbent la résonance magnétique nucléaire sont toujours dus au champ cristallin.

Nous en déduirons immédiatement que leur trace est nulle, en notation tensorielle $V_{ii} = 0$. En effet, les charges créant ces gradients de champ sont toutes extérieures au noyau, les seules dont la densité n'est pas nulle "sur" le noyau étant celles des électrons s ; mais ces derniers ont une distribution sphérique autour du noyau et ne peuvent créer de gradient en leur centre. La formule de Poisson donne alors :

$$\nabla^2 V = V_{ii} = 0 \qquad (3)$$

Il est possible d'écrire, dans ces conditions, l'Hamiltonien quadrupolaire sous la forme[2] :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{m=-2}^{m=2} Q^m \, \mathcal{B}^{-m} \qquad (4)$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} Q^{\pm 2} &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_\pm^2 \\ Q^{\pm 1} &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_\pm + I_\pm I_z) \\ Q^{0} &= \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} \left(3 I_z^2 - I(I+1)\right) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{B}^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy}\right) \\ \mathcal{B}^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(V_{xz} \pm i V_{yz}\right) \\ \mathcal{B}^{0} &= \frac{1}{2} V_{zz} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Le couplage quadrupolaire ainsi décrit peut être très supérieur au couplage Zeeman -cas de la résonance quadrupolaire pure-, du même ordre de grandeur -cas mixte- ou nettement inférieur. Dans ce dernier cas, si le couplage est identique pour tous les noyaux d'une même espèce contenus dans l'échantillon, la résonance magnétique nucléaire présentera une structure fine -cas du sodium dans ClO_3Na par exemple-. Au premier ordre de perturbation les niveaux sont donnés par la formule :

$$E_m = \hbar \omega m + \frac{eQV_{zz}}{I(2I-1)} \frac{1}{4} \left[3m^2 - I(I+1)\right] \qquad (7)$$

Dans le cas d'un site cubique $V_{ij} = 0$. En effet, prenons comme axes de coordonnées les directions (100) du cube, les termes non diagonaux seront nuls par symétrie. Et les termes diagonaux seront tous égaux, alors que nous savons que leur somme doit être nulle. On ne peut donc avoir d'effet quadrupolaire que si la symétrie cubique est détruite par une déformation. Alors V_{ij} est fonction du tenseur de déformation A_{ij} et l'on peut toujours développer cette fonction en série :

$$V_{ij} = c_{ijkl} A_{kl} + d_{ijklmn} A_{kl} A_{mn} + \cdots \qquad (8)$$

Jusqu'ici on possède seulement des résultats très partiels sur les coefficients du premier ordre dans ce développement.

Pour les mesurer, on peut opérer directement en créant une contrainte définie, donc une déformation définie sur un monocristal et en étudiant la résonance magnétique nucléaire en fonction de cette contrainte. Cela a été fait pour des semi-conducteurs et certains cristaux ioniques[3][4]. Mais pour les métaux, aussi bien que pour certains cristaux ioniques, cette technique est inutilisable : l'échantillon se déforme plastiquement avant que la résonance nucléaire n'ait donné de résultats intéressants[5].

Une autre technique a été proposée pour les cristaux ioniques. Elle consiste en l'excitation de transitions $\Delta m = 2$ par un gradient de champ vibrant à la fréquence double de la fréquence de Larmor[6][7]. La mesure de l'énergie absorbée en fonction de l'amplitude des vibrations ultrasoniques fournit les coefficients c_{ijkl}.

L'objet de notre étude est double. Il consiste d'une part, en la mise au point d'une méthode de mesure de ce coefficient dans un métal par comparaison entre les élargissements concomitants des raies de diffraction de rayons X et des raies de résonance nucléaire dans des échantillons écrouis . D'autre part, on a montré à quel point l'influence des dislocations existant dans un certain cristal, même réputé parfait, peut fausser les résultats des mesures effectuées par la technique ultrasonique et les précautions qu'il faut prendre pour utiliser cette technique.

CHAPITRE I

REPRESENTATION THEORIQUE D'UN ETAT D'ECROUISSAGE

A - Expression des grandeurs physiques utilisées.

Les grandeurs physiques que nous allons étudier seront la forme des raies d'absorption nucléaire, la moyenne quadratique des déformations dans une direction donnée, perpendiculaire à un plan de Bragg[8], et l'énergie élastique des corps soumis à des contraintes internes. Nous n'avons pas étudié nous-même expérimentalement cette grandeur, mais Faulkner[9] ayant comparé expérimentalement cette énergie dans le cas du cuivre, nous discuterons les relations entre ses résultats et les nôtres, dans le même formalisme.

Pour toutes ces grandeurs, nous allons négliger les effets d'anisotropie cristalline. En effet, il est difficile d'avoir des renseignements sur l'anisotropie de la distribution des dislocations. Dans le cas du cuivre, où nous l'avons cherché directement, l'effet trouvé est de l'ordre des erreurs expérimentales et dans le cas de l'iodure de césium nous n'avons aucun renseignement. Cela nous entraînera à traiter notre modèle de solide comme isotrope et à le considérer comme défini élastiquement par ses coefficients de Lamé λ et μ . La discussion de cette approximation est faite plus loin dans chaque cas particulier.

Dans ces conditions, la relation entre le gradient de champ et le tenseur de déformation locaux est une relation linéaire et invariante par rotation. Le tenseur gradient de champ ayant une trace nulle, il est donc proportionnel au déviateur des déformations, ce qui s'écrit tensoriellement :

$$V_{ij} = \alpha \left(3 A_{ij} - \delta_{ij} A_{ll} \right) \qquad (9)$$

étant le coefficient que les mesures se proposent de déterminer.

Comme on le verra plus loin, il est possible, avec des hypothèses raisonnables de déduire toutes les formes de raies de la connaissance du second moment de la distribution de V_{zz} .

Cela est intuitif quand la quantité mesurée est le second moment de la raie d'absorption ; en effet, au premier ordre de perturbation, suffisant ici, les niveaux sont donnés par la formule (7) et il est normal de dire que le second moment est la somme du second moment dipolaire et du second moment inhomogène quadrupolaire. Celui-ci est proportionnel au carré moyen des différences d'énergie entre les niveaux perturbés (7) et les niveaux non perturbés (2), pondérées entre les différentes transitions, donc proportionnel à $\overline{V_{zz}^2}$.
La démonstration rigoureuse de ce résultat, utilisant la méthode de Van Vleck, est donnée plus loin.
On a donc pour la contribution quadrupolaire au second moment des raies d'absorption :

$$\overline{\Delta\nu_q^2} \propto \overline{V_{zz}^2} = \alpha^2 \overline{\left(2A_{zz} - A_{xx} - A_{yy}\right)^2} \qquad (10)$$

La déformation longitudinale dans une direction donnée de cosinus directeurs λ_i est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta L}{L} = \lambda_i \lambda_j A_{ij} \qquad (11)$$

De plus, notre modèle étant isotrope, il est suffisant de calculer cette expression pour une direction particulière, soit Oz, ce qui donne :

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \overline{A_{zz}^2} \qquad (12)$$

Enfin, l'expression de l'énergie élastique, due ou non à des contraintes internes, est bien connue. Si l'on appelle σ_{ij} le tenseur des contraintes, on a pour la densité d'énergie :

$$W = \frac{1}{2}\sigma_{ij}A_{ij} = \frac{1}{2}\left(\lambda A_{ll}\delta_{ij} + 2\mu A_{ij}\right)A_{ij} \qquad (13)$$

La densité moyenne d'énergie élastique dans le cristal est alors donnée par l'expression :

$$\overline{W} = \frac{1}{2} \overline{\left(\lambda A_{ll} \delta_{ij} + 2\mu A_{ij}\right) A_{ij}} \qquad (14)$$

On voit que toutes ces grandeurs sont du type :

$$\sum \overline{A_{ij} A_{ij'}}$$

Nous devons donc chercher comment calculer de pareilles moyennes dans un état donné d'imperfection des échantillons.

Les barres de moyenne que nous venons d'utiliser représentent des moyennes prises sur le volume de l'échantillon ; par la suite, nous nous servirons de cette notation de façon systématique.

B - Représentation d'un état de déformation statistiquement isotrope.

L'isotropie d'un état de déformation sera caractérisée pour nous par le fait que les moyennes du type $\overline{A_{ij}\,A_{i'j'}}$ sont invariantes par changement d'axes. Pour exprimer cette condition, nous remarquons que le tenseur symètrique A_{ij} est la somme d'un tenseur invariant par rotation, sa trace, et d'un tenseur "vrai" de trace nulle, son déviateur. Ce dernier se transforme par rotation selon une représentation du groupe des rotations, qui d'une part est irréductible et, d'autre part, est équivalente à la représentation $\mathcal{D}_2$ qui transforme les harmoniques d'ordre 2 (10)(11).

Nous pouvons donc trouver cinq combinaisons linéaires des éléments du tenseur A_{ij} qui se transforment selon la $\mathcal{D}_2$. Ce sont :

$$\left.\begin{aligned} A^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{4}\left(A_{xx} - A_{yy} \pm 2i\,A_{xy}\right) \\ A^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{2}\left(A_{xz} \pm i\,A_{yz}\right) \\ A^{0} &= \frac{1}{2}\left(-A_{xx} - A_{yy} + 2A_{zz}\right) \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

En plus de ces cinq combinaisons, la trace de A_{ij} :

$$\delta = A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} \qquad (16)$$

est invariante par rotation.

Ces six combinaisons sont indépendantes linéairement et de plus orthogonales dans une intégration sur la sphère unité.

Le calcul des $\overline{A_{ij}\,A_{i'j'}}$ se ramène donc à celui des expressions :

$$\overline{A_m A_{m'}}\,,\quad \overline{\delta\,A_m}\,,\quad \overline{\delta^2}$$

ou, en changeant les indices, à celui de :

$$\overline{A^*_m A_{m'}}\,,\quad \overline{\delta\,A_m}\,,\quad \overline{\delta^2}$$

Les valeurs $\overline{\delta A_m}$ sont toutes nulles. En effet δ est invariant par rotation, les A_m se transforment selon la $\mathcal{D}_2$. Les produits $\overline{\delta A_m}$ ne peuvent donc être invariants que s'ils sont nuls.

Quant aux moyennes $\overline{A_m^* A_{m'}}$, nous avons par changement d'axes défini par les angles d'Euler, φ, θ, ψ :

$$A_\mu = \sum_m \langle m | \mathcal{D}_2(\varphi, \theta, \psi) | \mu \rangle A_m \qquad (17)$$

$$A^*_{\mu'} = \sum_{m'} \langle m' | \mathcal{D}_2(\varphi, \theta, \psi) | \mu' \rangle^* A^*_{m'}$$

$$= \sum_{m'} \langle \mu' | \mathcal{D}_2^*(\varphi, \theta, \psi) | m' \rangle A^*_{m'} \qquad (18)$$

$$= \sum_{m'} \langle \mu' | \mathcal{D}_2^{-1}(\varphi, \theta, \psi) | m' \rangle A^*_{m'}$$

en utilisant le fait que les matrices $\mathcal{D}$ sont unitaires.
Alors :

$$\overline{A^*_\mu A_{\mu'}} = \sum_{m m'} \langle \mu | \mathcal{D}_2^{-1}(\varphi, \theta, \psi) | m \rangle \overline{A^*_m A_{m'}} \langle m' | \mathcal{D}_2(\varphi, \theta, \psi) | \mu \rangle \qquad (19)$$

soit, en notation matricielle :

$$K_{\mu\mu'} = \sum_{m m'} \mathcal{D}_2^{-1}{}_{\mu m} K_{m m'} \mathcal{D}_{2\, m'\mu'} \qquad (19')$$

si l'on pose :

$$\overline{A^*_m A_{m'}} = K_{m m'}$$

L'invariance de rotation impose que l'on ait identité entre la matrice $K_{\mu\mu'}$ et la matrice $K_{m m'}$, c'est-à-dire que la matrice K commute avec toutes les matrices de la représentation $\mathcal{D}_2$ du groupe des rotations .

Le théorème de Schur nous permet d'en déduire que la matrice K est alors sphérique et l'on peut poser :

$$\overline{A_m^* A_{m'}} = \frac{1}{5} \delta_{mm'} \sigma_2^2 \qquad (21)$$

On a par ailleurs :

$$\overline{\delta^2} = \sigma_1^2 \qquad (22)$$

et comme déjà vu :

$$\overline{\delta A_m} = 0 \qquad (23)$$

Pour calculer $\overline{V_{zz}^2}$, $\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}$ et $\overline{W}$ il nous faut inverser le système des équations (15) et (16), ce qui donne :

$$\left.\begin{aligned}
A_{xx} &= \frac{1}{3}(\delta - A_0^0) + \frac{1}{\sqrt{6}}(A^{+2} + A^{-2}) \\
A_{yy} &= \frac{1}{3}(\delta - A^0) - \frac{1}{\sqrt{6}}(A^{+2} + A^{-2}) \\
A_{zz} &= \frac{1}{3}(\delta + A^0) \\
A_{yz} &= -\frac{i}{\sqrt{6}}(A^{+1} - A^{-1}) \\
A_{zx} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(A^{+1} + A^{-1}) \\
A_{xy} &= -\frac{i}{\sqrt{6}}(A^{+2} - A^{-2})
\end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Pour obtenir les moyennes cherchées, il suffit de porter les expressions (24) dans les formules (11), (12) et (14) et d'utiliser alors les moyennes (21), (22) et (23) ce qui donne aisément :

$$\overline{V_{zz}^2} = \frac{4}{5} \alpha^2 \sigma_2^2 \qquad (25)$$

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \frac{1}{45} \left(5 \sigma_1^2 + 4 \sigma_2^2\right) \qquad (26)$$

$$\overline{W} = \frac{3\lambda + 2\mu}{6} \sigma_1^2 + \frac{2\mu}{3} \sigma_2^2 \qquad (27)$$

Si l'on exprime les équations élastiques à l'aide non pas des coefficients de Lamé, mais du module d'Young et du coefficient de Poisson, respectivement E et ν, on a (27') en utilisant les formules de transformation ci-dessous :

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$\overline{W} = E \left[\frac{\sigma_1^2}{6(1-2\nu)} + \frac{\sigma_2^2}{3(1+\nu)} \right] \qquad (27')$$

Enfin dans le cas pratique où ce coefficient de Poisson est égal à 1/3, on a l'expression suivante pour la densité moyenne d'énergie élastique :

$$\overline{W} = \frac{E}{4} \left(2 \sigma_1^2 + \sigma_2^2\right) \qquad (27'')$$

C - Importance respective des déformations hydrostatiques et des cisaillements.

Le modèle étudié jusqu'ici caractérise un état de déformation isotrope par deux paramètres, l'un deux σ_1^2 relatif à la distribution des déformations hydrostatiques, l'autre σ_2^2 à celle des cisaillements.
Il nous faut maintenant étudier l'importance respective des deux effets. Car si l'on veut comparer les résultats de deux mesures physiques différentes, pour en tirer par exemple la constante α d'interaction quadrupolaire, il est nécessaire d'avoir une idée sur le rapport σ_1^2 / σ_2^2 . Nous allons montrer que l'on peut en fait négliger la contribution des déformations hydrostatiques devant celle des cisaillements.

Remarquons que, jusqu'ici, nous n'avons défini σ_1^2 et σ_2^2 que dans le cas d'une distribution isotrope des déformations. Nous allons former des expressions invariantes par rotation des axes, ayant un sens dans le cas de toute déformation et égales à σ_1^2 et σ_2^2 dans le cas d'une distribution isotrope. Pour celà, commençons par rappeler que les barres de moyenne dans les formules du paragraphe précédent représentent des moyennes spatiales prises sur le volume d'un échantillon. Pour le premier paramètre on a immédiatement :

$$\sigma_1^2 = \overline{\delta^2} = \overline{\left(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}\right)^2} = \overline{A_{pp} A_{ll}} \qquad (28)$$

L'expression tensorielle du deuxième paramètre est un peu plus délicate à obtenir. La formule (21) nous donne :

$$\sigma_2^2 = \sum_{m\,m'} \overline{A_m^* A_{m'}} = \sum_{m} \overline{A_m^* A_m} \qquad (29)$$

ce qui, en remplaçant les A_m par leurs valeurs (15), s'écrit :

$$\sigma_2^2 = \overline{A_{xx}^2 + A_{yy}^2 + A_{zz}^2 + 3A_{yz}^2 + 3A_{xz}^2 + 3A_{xy}^2 - A_{yy}A_{zz} - A_{zz}A_{xx} - A_{xx}A_{yy}}$$

Remarquons que l'on a d'autre part :

$$(3A_{ij} - \delta_{ij}A_{ee})(3A_{ij} - \delta_{ij}A_{pp}) = 9A_{ij}A_{ij} - 3A_{ee}A_{pp}$$

$$= 6\left(A_{xx}^2 + A_{yy}^2 + A_{zz}^2 + 3A_{yz}^2 + 3A_{xz}^2 + 3A_{xy}^2 - A_{yy}A_{zz} - A_{zz}A_{xx} - A_{xx}A_{yy}\right)$$

et l'on en déduit :

$$\sigma_2^2 = \frac{3}{2}\overline{A_{ij}A_{ij}} - \frac{1}{2}\overline{A_{ee}A_{pp}} \qquad (30)$$

Et si, dans le cas d'une déformation quelconque, on pose :

$$F = \overline{A_{ee}A_{pp}} \qquad G = \frac{3}{2}\overline{A_{ij}A_{ij}} - \frac{1}{2}\overline{A_{ee}A_{pp}} \qquad (31)$$

nous avons ainsi défini deux grandeurs F et G qui, si le système de déformations est statistiquement isotrope, sont respectivement égales à σ_1^2 et σ_2^2. Nous considérerons également, pour faciliter les raisonnements, la grandeur H définie par l'équation :

$$H = \overline{A_{ij}A_{ij}}$$

Nous allons maintenant étudier la façon dont F, G et H dépendent des différentes dislocations responsables de l'état de déformation. Notre théorie étant du domaine de l'élasticité linéaire, les déformations dues à chacune des dislocations s'y ajoutent localement.

Il n'en est pas de même de F, G et H qui sont quadratiques. Si l'on attribue un indice (t) à chacun des défauts contribuant au champ élastique, on aura localement :

$$A_{ij} = \sum_t A_{ij}(t) \qquad A_{\ell\ell} = \sum_t A_{\ell\ell}(t)$$

ce qui donne pour l'ensemble de l'échantillon déformé par l'ensemble des défauts (t) :

$$H = \sum_{t,t'} \overline{A_{ij}(t)\, A_{ij}(t')} = \sum_t \overline{A_{ij}(t)^2} + \sum_{t \neq t'} \overline{A_{ij}(t)\, A_{ij}(t')}$$

$$F = \sum_{t,t'} \overline{A_{\ell\ell}(t)\, A_{\ell\ell}(t')} = \sum_t \overline{A_{\ell\ell}(t)^2} + \sum_{t \neq t'} \overline{A_{\ell\ell}(t)\, A_{pp}(t)}$$

Si l'on considère les dislocations comme aléatoires et indépendantes, la quantité : $\sum_{t \neq t'} \overline{A_{ij}(t)\, A_{ij}(t')}$ somme des produits de variables stochastiquement indépendantes est nulle. On peut donc négliger les termes rectangles et écrire :

$$H = \sum_t \overline{A_{ij}(t)\, A_{ij}(t)} \qquad F = \sum_t \overline{A_{\ell\ell}(t)\, A_{pp}(t)} \qquad (32)$$

Précisons la nature de cette approximation : exprimons pour celà un terme rectangle :

$$H(t,t') = \overline{A_{ij}(t)\, A_{ij}(t')} = \iiint A_{ij}(t)(\vec{r})\, A_{ij}(t')(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

Cette quantité dépend, d'une part de la position respective des deux dislocations (t) et (t'), d'autre part des deux vecteurs de Burgers b(t) et b(t'), de façon bilinéaire. Supposer que : $\sum_{t \neq t'} H(t\,t') = 0$ revient à dire que, étant une paire de dislocations dont les lignes forment une figure géomètrique donnée et dont les vecteurs de Burgers sont $\vec{b}$ et $\vec{b'}$, on peut leur associer une autre paire dont les lignes forment la même figure géomètrique, mais dont les vecteurs de Burgers sont $\vec{b}$ et $-\vec{b'}$. Pour cela, il faut bien que les dislocations soient aléatoires et indépendantes.

Les termes croisés que nous négligeons représentent la contribution des déformations hydrostatiques et des cisaillements à l'énergie d'interaction des dislocations [12], les seuls termes conservés sont les termes carrés correspondant à l'énergie propre des dislocations. Notre approximation revient donc à supposer, soit que les dislocations sont assez éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger l'énergie d'interaction de chaque paire, soit que cette énergie d'interaction est nulle en moyenne. Pour celà il faut que dans la formation des dislocations, ces dernières se soient formées indépendamment les unes des autres, que la présence des premières n'ait pas trop influé sur les suivantes. Celà revient à dire que l'on est loin de la formation de réseaux de Frank-Read et de la polygonisation à fortiori.

Ayant discuté cette approximation, passons au calcul du rapport σ_1^2 / σ_2^2 Pour une distribution isotrope, on a :

$$\sigma_1^2 = \sum_r F(r) \qquad \sigma_2^2 = \sum_r G(r)$$

Nous nous bornons à des dislocations rectilignes en supposant qu'un tiers d'entre elles sont des dislocations-vis et deux tiers des dislocations-coins. Celà revient à supposer l'isotropie de la distribution des vecteurs de Burgers, puisque l'on est dans le domaine de l'élasticité linéaire. Les calculs feront intervenir la longueur b d'un des vecteurs de Burgers, mais le résultat final n'en dépendant pas, aucune hypothèse n'est nécessaire sur la distribution des longueurs de ces vecteurs. On aura simplement :

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = \frac{F(v) + 2F(c)}{G(v) + 2G(c)} \qquad (33)$$

où nous désignons par F(v) , G(v) et F(c), G(c) les quantités F et G définies par (31) dans le cas où la seule source de déformation est une dislocation unique, respectivement vis ou coin.

Il nous reste à calculer les quantités F(v), G(v), F(c), G(c). Celà est simple car on peut choisir les axes comme on veut. On suppose la dislocation le long de l'axe des z.

Pour une dislocation-vis, les seuls éléments non nuls du tenseur de déformation seront, en coordonnées cylindriques [13][14] :

$$A_{yz} = \frac{b}{4\pi r}\cos\theta \qquad A_{zx} = -\frac{b}{4\pi r}\sin\theta \tag{34}$$

On en déduit d'abord $\delta = 0$ et $F = 0$, ce qui était évident. Et d'autre part :

$$G = \frac{3}{2}\overline{A_{ij}A_{ij}} - \frac{1}{2}\overline{A_{ee}A_{pp}}$$

$$= 3\left(\overline{A_{yz}^2} + \overline{A_{xz}^2}\right)$$

soit

$$G = \frac{3b^2}{4\pi S}\int_{\varepsilon}^{\infty}\frac{dr}{r} \tag{35}$$

Le calcul se fait de même pour une dislocation-coin ; on a alors :

$$A_{xx} = \frac{b}{4\pi r}\left[-2\sin\theta + \frac{1}{1-\nu}\sin\theta\left(\sin^2\theta - \cos^2\theta\right)\right]$$

$$A_{yy} = \frac{b}{4\pi r}\left[-2\sin\theta + \frac{1}{1-\nu}\sin\theta\left(3\cos^2\theta - \sin^2\theta\right)\right] \tag{36}$$

$$A_{xy} = \frac{b}{4\pi r} \qquad \frac{1}{1-\nu}\sin\theta\left(\cos^2\theta - \sin^2\theta\right)$$

On le rend plus rapide en calculant la moyenne spatiale du deuxième invariant du tenseur de déformation, c'est-à-dire la quantité :

$$I_2 = \overline{f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_1 f_2} = \overline{A_{yy}A_{zz} + A_{zz}A_{xx} + A_{xx}A_{yy} - A_{yz}^2 - A_{zx}^2 - A_{xy}^2} \quad (37)$$

qui, dans notre cas, se réduit à deux termes :

$$I_2 = \overline{A_{xx}A_{yy} - A_{xy}^2}$$

La comparaison avec les formules (28) et (29) nous donne par ailleurs :

$$I_2 = \frac{1}{2}(F - G) \quad (38)$$

On obtient alors :

$$\left.\begin{aligned} F &= \frac{b^2}{4\pi S}\left(\frac{1-2\nu}{1-\nu}\right)^2 \int_\varepsilon^\infty \frac{dr}{r} \\ G &= \frac{b^2}{4\pi S}\,\frac{1-\nu+\nu^2}{(1-\nu)^2} \int_\varepsilon^\infty \frac{dr}{r} \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

On retrouve les mêmes intégrales divergentes que l'on a toujours dans la théorie des dislocations rectilignes. Le choix de la borne inférieure des intégrales est relativement aisé : il suffit de prendre le même ε pour toutes les dislocations, égal à la distance interatomique. Quant à la limite supérieure il n'est pas nécessaire pour nous de savoir s'il faut prendre le rayon moyen des échantillons ou celui des granules cristallisés ;il suffit de choisir la même limite pour toutes les dislocations. On obtient alors :

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = \frac{4(1 - 4\nu + 4\nu^2)}{7 - 10\nu + 7\nu^2} \quad (40)$$

D - Application. Energie élastique et diffraction des rayons X.

La théorie faite dans les paragraphes A et B permet de représenter un état de déformation par deux constantes σ_1^2 et σ_2^2, caractérisant respectivement la distribution des déformations hydrostatiques et celle des déformations de cisaillements. Nous aurions pu aussi bien considérer en premier lieu les tenseurs de contrainte et nous aurions alors obtenu deux grandeurs :

$$\tau_1^2 = \overline{c_{ee}\, c_{pp}} \tag{41}$$

$$\tau_2^2 = \frac{3}{2}\,\overline{c_{ij}\, c_{ij}} - \frac{1}{2}\,\overline{c_{ee}\, c_{pp}} \tag{42}$$

Si nous écrivons les équations de l'élasticité linéaire, non pas sous la forme de Lamé,

$$c_{ij} = \lambda\, A_{pp}\, \delta_{ij} + 2\mu\, A_{ij}$$

mais comme deux relations distinctes entre les traces et les déviateurs des tenseurs de contrainte et de déformation :

$$\left.\begin{aligned} c_{ee} &= (2\mu + 3\lambda)\, A_{ee} \\ (3\, c_{ij} - \delta_{ij}\, c_{ee}) &= 2\mu\, (3\, A_{ij} - \delta_{ij}\, A_{ee}) \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

nous en déduisons immédiatement τ_1^2 et τ_2^2 en fonction de σ_1^2 et σ_2^2.

$$\left.\begin{aligned} \tau_1^2 &= (2\mu + 3\lambda)^2\, \sigma_1^2 \\ \tau_2^2 &= 4\mu^2\, \sigma_2^2 \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Si nous exprimons ces relations à l'aide du module d'Young et du coefficient de Poisson, on obtient :

$$\tau_1^2 = \frac{E^2}{(1-2\nu)^2}\, \sigma_1^2 \qquad \tau_2^2 = \frac{E^2}{(1+\nu)^2}\, \sigma_2^2 \tag{45}$$

ce qui, dans le cas où $\nu = 1/3$, donne :

$$\tau_1^2 = 9\, E^2\, \sigma_1^2 \qquad \tau_2^2 = \frac{9\, E^2}{16}\, \sigma_2^2 \tag{45'}$$

Ainsi, au rapport $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 10$ correspond un rapport $\tau_2^2/\tau_1^2 = 0{,}625$. Le changement de représentation semble augmenter le rôle des déformations hydrostatiques, mais il faut remarquer que les quantités mesurables sont par exemple $\overline{W}$ et $\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}$ et que les contributions de σ_1^2 et σ_2^2 dans les expressions de ces grandeurs ont des coefficients voisins. L'énergie de cisaillement est cinq fois plus importante que l'énergie de déformation hydrostatique, avec les hypothèses du paragraphe C, et indépendamment de toute représentation.

Un formalisme différent a été utilisé par Faulkner[15] pour comparer l'énergie élastique emmagasinée dans un corps écroui avec la déformation quadratique moyenne, telle qu'elle est donnée par les rayons X. Il considère en chaque point les axes principaux du tenseur des contraintes et les composantes principales de ce tenseur : $C_{x'x'}$ $C_{y'y'}$ $C_{z'z'}$. Puis il pose :

$$\left.\begin{aligned} \overline{C_{x'x'}^2} + \overline{C_{y'y'}^2} + \overline{C_{z'z'}^2} &= 3f^2 \\ \overline{C_{y'y'}C_{z'z'}} + \overline{C_{z'z'}C_{x'x'}} + \overline{C_{x'x'}C_{y'y'}} &= 3\Gamma f^2 \end{aligned}\right\} \qquad (46)$$

La liaison est aisée à faire entre les deux formalismes ; il suffit de remarquer que les formules (41) et (42) écrites en notation tensorielle, sont indépendantes des axes choisis ; en choisissant en chaque point les axes principaux des tenseurs de contrainte et de déformation, et en exprimant les relations de définition de τ_1^2 et de τ_2^2 dans ces axes, on obtient :

$$\left.\begin{aligned} \tau_1^2 &= 3f^2(1+2\Gamma) \\ \tau_2^2 &= 3f^2(1-\Gamma) \end{aligned}\right\} \qquad (47)$$

soit pour

$$\Gamma = \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{\tau_1^2 + 2\tau_2^2} \qquad (48)$$

Faulkner obtient alors la formule générale :

$$\overline{W} = \frac{15E}{2} \frac{1 - 2\Gamma\nu}{(3 - 4\nu + 8\nu^2) + 2\Gamma(1 - 8\nu + 6\nu^2)} \overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \qquad (49)$$

que l'on aurait pu aisément déduire des formules du paragraphe B.

Dans le cas où $\nu = 1/3$, cette expression s'écrit :

$$\overline{W} = \frac{15E}{2} \frac{9 - 6\Gamma}{23 - 18\Gamma} \overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}$$

Nous avons porté sur la figure 1 le rapport $\overline{W}/\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}$ en fonction de Γ. Cette quantité ne pouvant varier que dans l'intervalle (-1/2,1) on voit que la quantité mesurée expérimentalement ne varie que dans un rapport 5/8 environ il faudrait une grande précision sur les deux mesures pour pouvoir déterminer donc les rapports τ_2^2/τ_1^2 et σ_2^2/σ_1^2 par une mesure effectuée sur le même échantillon de l'énergie d'écrouissage et de l'élargissement des raies de rayons X. En fait, les mesures de $\overline{W}$ sont toujours entâchées d'erreur ; une mesure de l'énergie d'écrouissage par analyse thermique différentielle ne peut distinguer entre l'énergie élastique, due aux dislocations et l'énergie cristalline due aux autres défauts de réseau, tels que les défauts d'empilement.

On a également porté $\overline{W}/\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2}$ en fonction de σ_2^2/σ_1^2 paramètre physique plus intéressant que Γ (figure 2).

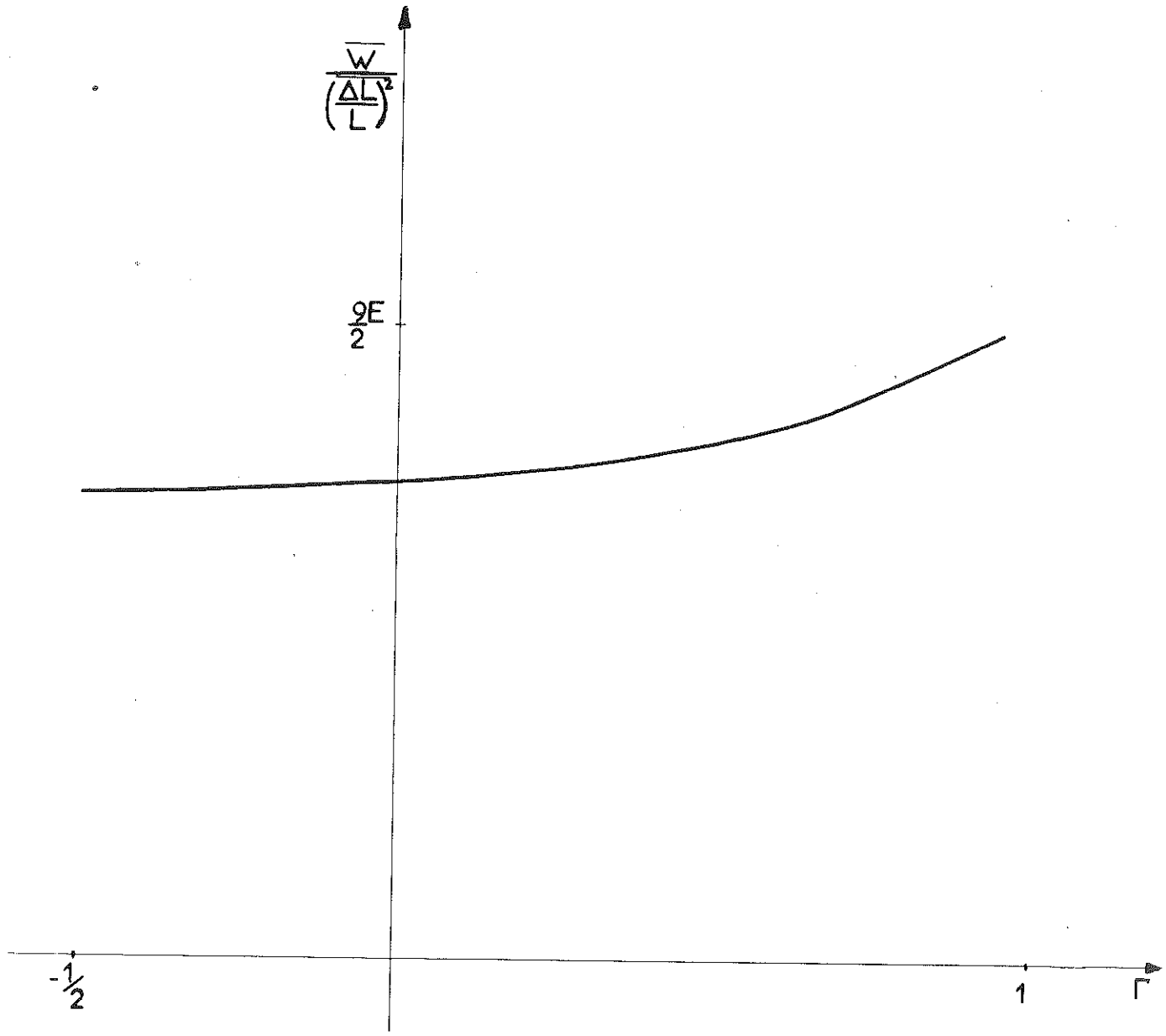

Figure 1

Variation du rapport de l'énergie d'écrouissage à la distorsion quadratique moyenne en fonction du paramètre Γ

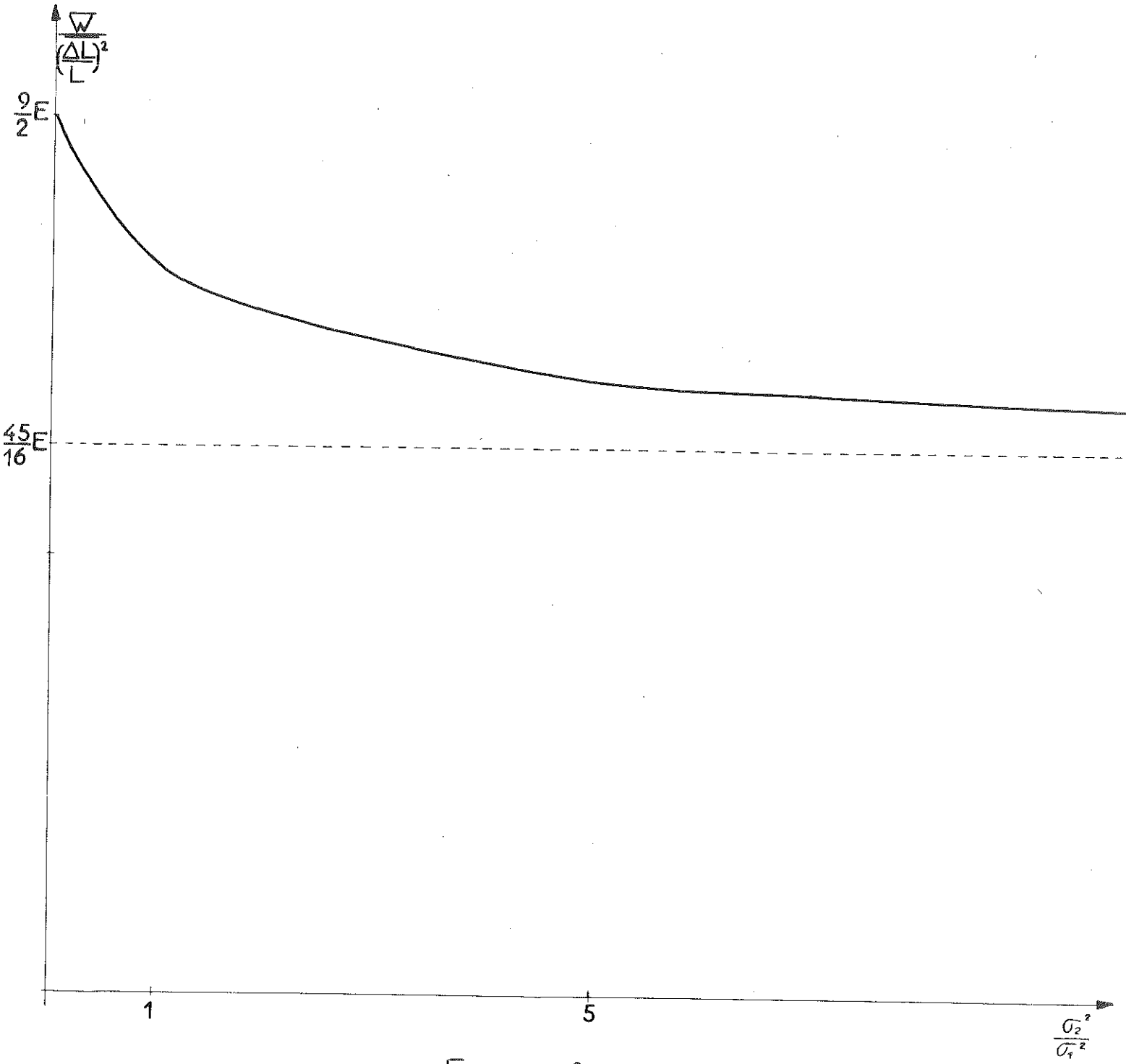

Figure 2

Variation du rapport de l'énergie d'écrouissage à la distorsion quadratique moyenne en fonction du rapport des déformations de cisaillement aux déformations hydrostatiques

E - Elargissement par écrouissage des raies de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons vu qu'au premier ordre de perturbation, les niveaux énergétiques d'un noyau situé dans un champ magnétique H_o et dans un gradient de champ électrique V_{ij} sont donnés par la formule :

$$E_m = \hbar \omega m + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \qquad (7)$$

Ces niveaux sont d'autre part élargis par l'interaction dipolaire entre les spins, représentés par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{dd} = \sum_{j<j'} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jj'}^3} \left\{ \vec{I}_j \cdot \vec{I}_{j'} - 3 \frac{(\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{jj'})(\vec{I}_{j'} \cdot \vec{r}_{jj'})}{r_{jj'}^2} \right\} \qquad (50)$$

où $\overrightarrow{r_{jj'}}$ est le vecteur joignant le spin j au spin j'

En l'absence d'interaction quadrupolaire, il y a une raie de résonance unique à la fréquence $\omega = -\gamma H_o$. En présence d'interaction quadrupolaire la raie se sépare en plusieurs sous-raies. Si le spin I est demi-entier, ce que nous supposeront par la suite, la raie $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ n'est pas déplacée, alors que les autres le sont. Dans le cas où l'interaction quadrupolaire n'est pas homogène sur le volume de l'échantillon, les raies satellites sont éparses, élargies de façon inhomogène et deviennent rapidement noyées dans le bruit de fond, dès que l'interaction quadrupolaire est d'un ordre de grandeur supérieur à l'interaction dipolaire ; si elle est du même ordre de grandeur, l'élargissement est homogène, c'est-à-dire que l'on ne peut distinguer dans l'énergie échangée par un processus élémentaire entre le système de spins et le champ radio-fréquence, la contribution de l'énergie quadrupolaire et celle de l'énergie dipolaire.

Nous allons étudier les formes de raie dans toute la région allant de l'interaction quadrupolaire nulle à la situation où seule la raie centrale -1/2 ↔ 1/2 est visible. Pour celà nous calculerons les seconds moments rigoureusement, puis nous ferons des approximations pour étudier la variation de la hauteur pointe à pointe de la courbe dérivée en fonction du degré d'écrouissage. En effet, cette quantité est facile à mesurer et souvent portée comme résultat de mesure dans la littérature et l'interprétation donnée de sa valeur n'est pas toujours correcte.

Pour calculer le second moment intrinsèque d'une raie d'absorption, on utilise la formule de Van Vleck[16] :

$$\hbar^2 \overline{\Delta\nu^2} = - \frac{Tr\{[\mathcal{H}_1, O]^2\}}{Tr\{O^2\}} \qquad (51)$$

où $\mathcal{H}_1$ est l'Hamiltonien responsable de l'élargissement des niveaux du système et O l'opérateur du système couplant ce dernier avec le champ électromagnétique induisant la transition, qui se traduit pour l'expérimentateur par une absorption résonnante électromagnétique. Pour appliquer cette formule, il faut, auparavant, "tronquer" les opérateurs $\mathcal{H}_1$ et O de la façon suivante : soit $\mathcal{H}_0$ l'hamiltonien décrivant le système à niveaux non élargis entre lesquels nous induisons les transitions ; il est nécessaire de travailler, non pas avec $\mathcal{H}_1$, mais avec $\mathcal{H}'_1$ qui est la portion de $\mathcal{H}_1$ qui commute avec $\mathcal{H}_0$. En effet, cette portion qui élargit les niveaux au premier ordre de perturbation ne mélange pas les états propres de $\mathcal{H}_0$. Or, en toute rigueur[2], les états propres de $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ sont des mélanges d'états propres de $\mathcal{H}_0$, mélanges très proches d'états purs. Mais la proportion de mélange d'un état (a) dans un état (b) fait que, même dans le cas où une règle de sélection interdirait une transition (b)-(c), tout en autorisant une transition (a)-(c), on observerait cette transition interdite, à la fréquence $\hbar^{-1}(E_b - E_c)$; et même si cette transition est trop faible pour être vue, comme elle est très éloignée de la raie observée (a)-(c), elle contribue de façon importante au second moment de cette dernière. En tronquant l'hamiltonien à sa partie commutant avec $\mathcal{H}_0$, on supprime le mélange d'états et on se débarasse de l'effet des "petites raies".

De même, il faut, le cas échéant, tronquer l'opérateur O en ne conservant que les éléments de matrices "vibrant" à la fréquence d'observation ; ce sont les éléments induisant la ou les transitions observées selon qu'il y a une ou plusieurs transitions à la fréquence d'observation ; on étudie ainsi la largeur d'une seule raie et non celle de tout le spectre.

Nous allons maintenant établir l'hamiltonien du système. Pour celà, nous supposerons que notre échantillon est formé de petits volumes homogènes, c'est-à-dire où les spins voient le même gradient de champ. Ceci est raisonnable, car la déformation est une fonction lentement variable de la distance, sauf aux alentours des défauts ; mais cette région représente un volume négligeable où, de plus, les déformations sont vraisemblablement suffisamment intenses pour que l'on ne voit pas le signal. D'autre part l'interaction dipolaire entre les spins est en $r_{jj'}^{-3}$, donc variant très rapidement avec la distance, l'élargissement dipolaire est dû aux spins les plus proches ; la longueur de "cohérence" du point de vue du gradient de champ peut être très faible, de l'ordre d'une dizaine de distances inter-atomiques.

Nous avons donc, pour chaque volume microscopique de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence, l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_j \hbar\omega\, I_{jz} + \sum_j \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} I_{jz}^2 + \sum_{j<j'} \frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{jj'}^3}\left(1-3\cos^2\theta_{jj'}\right)\left[I_{jz}I_{j'z} - \frac{1}{4}\left(I_{j+}I_{j'-} + I_{j-}I_{j'+}\right)\right] \qquad (52)$$

où $\theta_{jj'}$ représente l'angle que fait le vecteur $r_{jj'}$ avec le champ magnétique H_o aligné selon Oz.

On a, dans cet hamiltonien déjà tronqué la partie de l'hamiltonien qui ne commute pas avec l'hamiltonien Zeeman, couplage principal.

Le cas homogène où les couplages quadrupolaire et dipolaire sont du même ordre de grandeur a été étudié par Bersohn[17]. Il considère comme hamiltonien d'élargissement l'ensemble des couplages dipolaire et quadrupolaire ; il n'y a alors aucune troncature supplémentaire à effectuer, et on trouve :

$$\hbar^2 \overline{\Delta\nu^2} = \hbar^2 \overline{\Delta\nu^2_{dip}} + \frac{9 e^2 Q^2 \overline{V_{xz}^2}}{4 I^2 (2I-1)^2} \frac{1}{5}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right] \tag{53}$$

où $\overline{\Delta\nu^2_{dip}}$ est la contribution dipolaire au second moment, la même que l'on aurait en l'absence de couplage quadrupolaire. On voit que les seconds moments dipolaire et quadrupolaire sont additifs.

Dans le cas extrême où l'interaction quadrupolaire homogène décompose la raie entre satellites bien définis, le second moment individuel d'une sous-raie correspondant à la transition $(\mu) \leftrightarrow (\mu-1)$ est donnée par la formule :

$$\frac{\overline{\Delta\nu^2}}{\overline{\Delta\nu^2_{dip}}} = \frac{4}{9} + \frac{8(I+\mu)(I-\mu+1) + 2(I+\mu)^2(I-\mu+1)^2 + (I-\mu)^2(I+\mu+1)^2 + (I-\mu+1)^2(I+\mu+2)^2}{12\, I(I+1)(2I+1)} \tag{54}$$

Cette formule est démontrée ~~dans~~ en appendice.

Ayant les moments des raies de résonance de chaque "volume" de cohérence, il nous reste à prendre des moyennes sur la distribution de V_{zz}. Si pour toutes les valeurs de V_{zz} nous sommes dans le cas homogène, le second moment de la raie observée sera :

$$\hbar^2 \overline{\Delta\nu^2} = \hbar^2 \overline{\Delta\nu^2_{dip}} + \frac{9 e^2 Q^2 \overline{V_{xz}^2}}{4 I^2 (2I-1)^2} \frac{1}{5}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right]$$

Pour discuter maintenant la région intermédiaire, entre le moment où la formule (55) est valable et celui où seule la raie -1/2 1/2 est vue, nous allons reprendre la formule (53) et l'exprimer sous une forme un peu différente. La contribution quadrupolaire au second moment étant indépendante de la contribution dipolaire peut s'écrire :

$$\hbar^2 \overline{\Delta\nu_Q^2} = - \frac{T_r\{[\mathcal{H}_Q, I_x]^2\}}{T_r\{I_x^2\}} = \frac{\sum_{m m'} \left[E_{Q(m)} - E_{Q(m')}\right]^2 |\langle m | I_x | m' \rangle|^2}{\sum_{m m'} |\langle m | I_x | m' \rangle|^2} \qquad (55')$$

Si nous admettons que la raie dipolaire est gaussienne, ce qui n'est pas trop mauvais dans un solide, on peut interpréter la formule (53) en disant que la raie homogène est la superposition de 21 raies gaussiennes, centrées sur chaque satellite et toutes élargies de la même façon ; cette largeur commune est celle de la raie observée en l'absence d'interaction quadrupolaire. Il nous reste maintenant à prendre la composition des spectres individuels sur l'ensemble des domaines de cohérence. On obtient alors les formules décrivant la raie de résonance :

$$f(\nu, V_{zz}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M_D}} \frac{\sum_m (I+m)(I-m+1) \exp\left[-\frac{\left(\nu - \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\right)^2}{2M_D}\right]}{\sum_m (I+m)(I-m+1)}$$

$$f(\nu) = \int f(\nu, V_{zz}) \, \Pi(V_{zz}) \, d V_{zz} \qquad (56)$$

où M_D est le second moment dipolaire de la raie de résonance non perturbée $\Pi(V_{zz})\ dV_{zz}$ est l'élément de probabilité de la distribution de V_{zz} sur l'échantillon.

Il est certain que cette formule n'est qu'approchée, mais nous l'utiliserons quand même pour décrire la zone intermédiaire ; en effet si l'on augmente V_{zz} dans la formule (56), on obtient des satellites ayant tous la même forme de raie, alors que la formule (54) nous prédit des seconds moments différents pour chaque satellite. Evaluons l'erreur : en dénotant par l'indice μ , la raie correspondant à la transition $(\mu) \leftrightarrow (\mu - 1)$:
pour un spin 3/2 :

$$\frac{\overline{\Delta\nu^2}\,(3/2)}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} = \frac{3}{4} \qquad \frac{\overline{\Delta\nu^2}\,(1/2)}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} = \frac{9}{10}$$

pour un spin 5/2

$$\frac{\overline{\Delta\nu^2}\,(5/2)}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} = \frac{31}{45} \qquad \frac{\overline{\Delta\nu^2}\,(3/2)}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} = \frac{285}{315} \qquad \frac{\overline{\Delta\nu^2}\,(1/2)}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} = \frac{107}{105}$$

Les erreurs ne sont pas trop importantes et la discussion qualitative qui suit reste correcte. En fait, l'erreur que donnent ces formules est une limite supérieure, car dans l'établissement de la formule (54) on élimine par la troncature les "petites raies" qui sont dues aux transitions partiellement interdites. Mais quand le couplage quadrupolaire est faible, une partie des petites raies interdites -par la non-commutativité avec l'hamiltonien quadrupolaire- est seulement faiblement interdite et doit se recombiner, pour certaines, avec les raies calculées ; leur effet ne peut être que dans le sens d'une forme de raie plus proche de celle définie par (53), calculée sans troncature, que de celles définies par (54).

Nous représentons donc la raie par les formules (57) et (58) . En effectuant l'intégration, on obtient, pour un spin 3/2 :

$$F(\nu) = \frac{0,4}{\sqrt{2\pi M_D}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2M_D}\right) + \frac{0,6}{\sqrt{2\pi(M_D + WA^2)}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2(M_D+WA^2)}\right)$$

où $W = \overline{V_{zz}^2} = \frac{4}{5}\alpha^2\sigma^2$

et $A = \frac{eQ}{2}$

pour un spin 5/2 :

$$F(\nu) = \frac{9}{35}\frac{1}{\sqrt{2\pi M_D}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2M_D}\right) + \frac{16}{35}\frac{1}{\sqrt{2\pi(M_D+WA^2)}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2(M_D+WA^2)}\right)$$

$$+ \frac{10}{35}\frac{1}{\sqrt{2\pi(M_D+4WA^2)}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2(M_D+4WA^2)}\right)$$

où $A = \frac{3eQ}{20}$ W gardant la même signification.

Nous en déduisons en fonction de l'écrouissage la forme de raie observée, et en particulier la hauteur pointe à pointe de la courbe dérivée[18]. Nous avons tracé sur les figures III dans le cas d'un spin 3/2 et IV dans le cas d'un spin 5/2 la variation relative de cette hauteur pointe à pointe en fonction du paramètre $t = (WA^2 / M_D)^{1/2}$. On retrouve bien le fait que quand t est assez grand, la valeur asymptotique correspond au fait que l'on ne voit plus que la raie centrale.

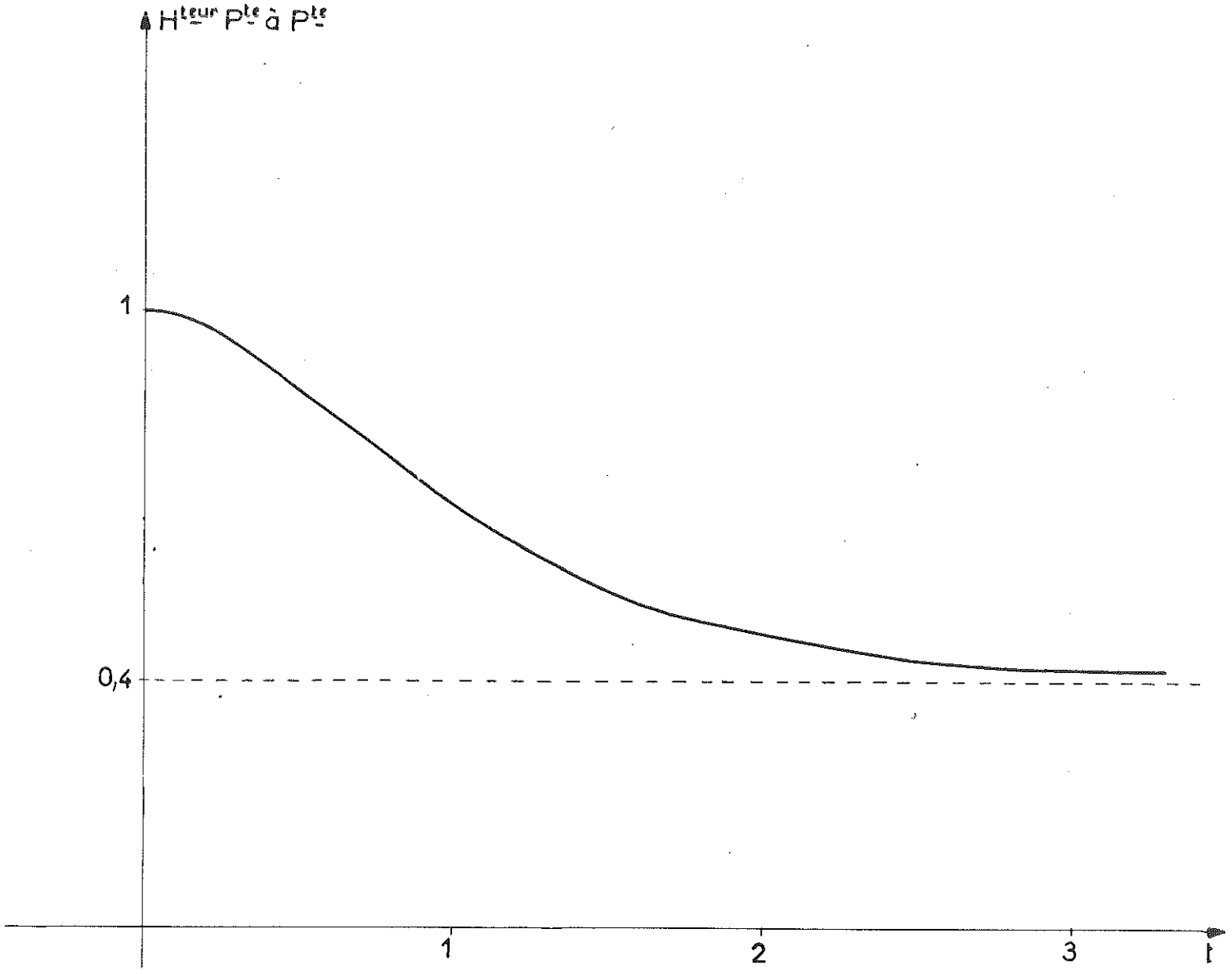

Figure 3

Cas du spin 3/2. Variation relative de la hauteur pointe-à-pointe de la dérivée d'absorption en fonction de l'écrantage mesuré par t

$$t^2 = \frac{\overline{V_{zz}^2}}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} \left(\frac{eQ}{2h}\right)^2$$

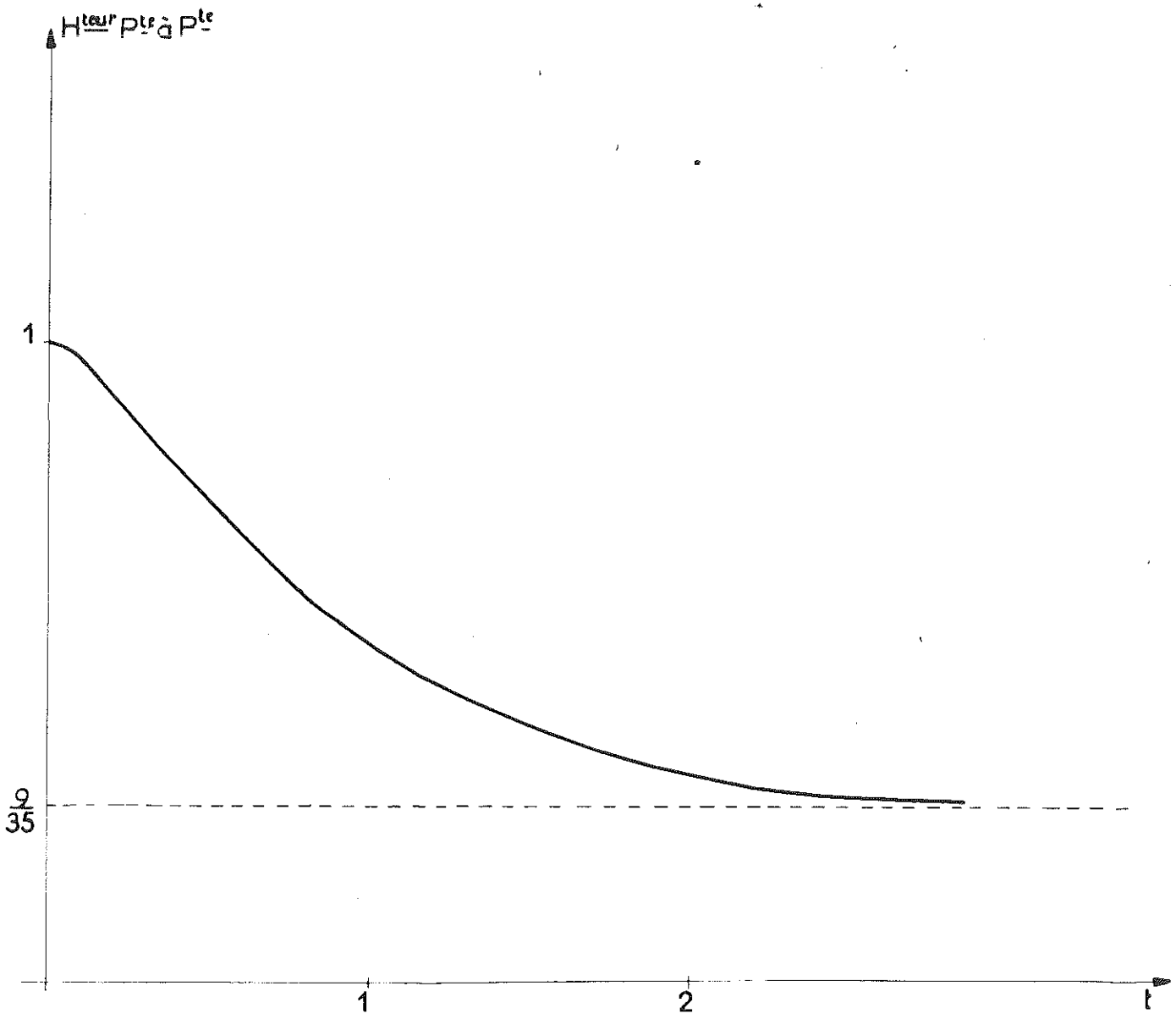

Figure 4.

Cas du spin 5/2. Variation relative de la hauteur pointe-à-pointe de la dérivée d'absorption en fonction de l'ensemencement mesuré par t.

$$t^2 = \frac{\overline{V_{zz}^2}}{\overline{\Delta\nu^2}_{dip}} \left(\frac{3eQ}{20h}\right)^2$$

Chapitre II.

INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES DANS LE CUIVRE ECROUI.

A - Position du problème.

Les gradients de champ observés dans des solides cubiques, au niveau de noyaux situés dans des sites cubiques, sont dûs aux imperfections cristallines. Deux types d'effets ont été observés : premièrement, l'effet de "taille" dont il a été question au premier chapitre et qui se décrit par la formule (I,8) et l'effet de "charge". Ce dernier existe en présence de défauts chargés électriquement, comme des impuretés. Mais une impureté contribuant également à déformer le cristal, il peut être délicat de faire la distinction entre les deux effets.

D'autre part, l'effet de taille est lui-même dû aux déplacements de charges électriques entourant le noyau observé. Une première analyse en a été faite par Van Kranendonk[19], à propos de l'étude des temps de relaxation nucléaire dans les cristaux ioniques cubiques. Pour une déformation donnée il considère le gradient de champ créé par les ions proches voisins au niveau de l'ion dont on étudie le noyau. En supposant les ions voisins sphériques, ce gradient de champ est alors équivalent à celui créé par des charges ponctuelles et donc aisément calculable. Toutefois, ce n'est pas celui "vu" par le noyau, car il faut tenir compte des effets d'"anti-écran"[20] des électrons de l'ion observé ; ces effets se traduisent par un rapport γ entre le gradient de champ vu par le noyau et celui vu par l'ion. Dans ce modèle, les coefficients de la formule (I,8) sont aisément calculables, et un facteur, c'est-à-dire un coefficient de proportionnalité, sera déterminé par les mesures effectuées. En particulier, les coefficients c_{ijkl} de la formule, écrits en notation de Voigt, doivent vérifier la relation de Gauchy[21] :

$$C_{12} = C_{44} \qquad (1)$$

du fait de l'hypothèse des ions sphériques, équivalente à celle des charges ponctuelles.

Nous ne discuterons pas ici les imperfections de ce modèle lorsqu'il est utilisé pour des cristaux ioniques. Signalons cependant que les effets de non-sphéricité des ions[22], de recouvrement des orbites d'ions différents[23] de covalence[24], peuvent être importants dans ces corps. On a également étudié l'effet de charge dans les isolants, entenant compte, pour des charges éloignées, de la polarisation diélectrique du matériau. L'ensemble de ces études montre que le modèle un peu simpliste utilisé est une approximation assez grossière.

Dans le cas des métaux, Bloembergen et Rowland[25][26][27] ont été les premiers à étudier ces effets. Ils ont effectué différentes séries de mesures. Premièrement, ils ont écroui du cuivre et comparé l'intensité de la raie d'absorption nucléaire avec celle d'un échantillon recuit. Le rapport de ces intensités est 0,4 ou 0,5 selon les échantillons. Les deux isotopes du cuivre ayant un spin 3/2, on peut en conclure que l'effet quadrupolaire est pratiquement complet au premier ordre. Dans ces mesures le degré d'écrouissage n'est pas connu. D'autre part, l'intensité semble vouloir désigner la hauteur pointe à pointe de la dérivée d'absorption, quoique ceci ne soit pas clair dans les articles.
Puis ils ont mesuré la même intensité d'absorption dans du laiton en fonction de la concentration en zinc. Ils ont trouvé la loi suivante :

$$\ln I = 18 \ln (1-C)$$

où I désigne l'intensité et C la concentration en zinc. Pour une concentration en zinc évanescente $I = 0,4\ I_o$. Des mesures similaires ont été faites en observant l'aluminium dans des alliages AlZn et AlMg. Dans le cas de AlZn, en désignant par I' la portion de l'intensité due aux seuls satellites, on obtient la loi :

$$\ln I' = 98 \ln (1-C)$$

Pour AlMg, les choses sont un peu plus compliquées.

L'explication donnée de ces résultats est basée sur un modèle de solution métallique inventé par Mott[28] pour expliquer la résistivité résiduelle de certains alliages. Le problème est le suivant : étant donné une impureté de valence différente dans un métal, comment réagira le gaz d'électrons sous son influence. Mott remarque que si l'ion impur a une charge différant de Ze de celle des ions de la matrice, il y aura dans le gaz d'électrons, Z électrons supplémentaires (ou en moins selon le signe de Z). Il étudie la répartition spatiale des charges supplémentaires dues à ces Z électrons ou trous par la méthode statistique de Thomas-Fermi. En linéarisant l'équation différentielle, on obtient pour la variation de potentiel ΔV électrostatique autour de l'impureté :

$$\Delta V = \frac{Ze}{r} e^{-qr} \qquad (2)$$

la charge supplémentaire étant répartie selon la loi de Poisson :

$$\nabla^2 (\Delta V) = -4\pi \Delta \rho \qquad (3)$$

le coefficient d'écran q est donné par la formule :

$$q^2 = 4\pi e^2 n(E_F) \qquad (4)$$

où n est la densité d'états au niveau de Fermi par unité de volume.

Les gradients de champ que ce modèle prévoit pour les atomes voisins d'une impureté sont très petits. En effet, dans le cas du cuivre[29] par exemple, on a :

$$\frac{1}{q} = 0{,}55 \text{ Å}$$

alors que la distance entre premiers voisins est de 2,8 Å

Bloembergen et Rowland en ont déduit que les effets de charge étaient négligeables et que les effets observés étaient des effets de taille. Ils analysèrent les mesures faites sur ces alliages en calculant le champ élastique créé par un ion de taille différente de celle des ions de la matrice, puis ils relièrent le gradient de champ vu par le noyau à celui créé par les ions voisins considérés comme ponctuels par un coefficient de proportionnalité λ . Ce coefficient est différent du coefficient γ de Sternheimer, car il tient compte, en principe, des effets négligés dans la théorie simple de Van Kranendonk et d'autres effets possibles dans un métal. Des mesures effectuées on tire alors :

λ = 60 pour le cuivre

λ = 30 pour l'aluminium

Mais cette analyse des mesures, analyse qui donne l'effet de taille dominant dans les métaux, repose sur la validité du modèle de Mott. Or Friedel [30][31], en faisant une analyse, non pas statistique mais "self-consistante" du comportement des électrons au voisinage d'une impureté, a montré que des oscillations de charge se superposent au déplacement global prévu par la théorie de Mott. Ce phénomène est un peu analogue au phénomène de Gibbs d'oscillation autour d'un point correspondant à une condition aux limites. Ces oscillations de charge ont une longueur d'onde de l'ordre de π/k , où k est l'impulsion de Fermi, et une amplitude qui décroît avec la distance à l'impureté en r^{-2}. Blandin [32] et Clogston [33] ont montré que ce phénomène trouvé dans l'approximation d'un gaz d'électrons libres reste valable d'une part dans le cas d'électrons de Bloch, d'autre part quand on tient compte des corrélations. De plus Daniel et Blandin [34] ont montré que ces oscillations expliquent les élargissements de raies de résonance magnétique nucléaire dans les alliages [35][36], quand ces élargissements sont dûs non pas aux interactions quadrupolaires, mais aux fluctuations du déplacement de Knight autour des atomes impurs. Ces fluctuations sont dues aux oscillations de charge mentionnées.

Dans ces conditions, les mesures indirectes de Bloembergen et Rowland ne peuvent être utilisées pour en déduire l'effet de taille. Des mesures directes devenaient donc nécessaires. Nous avons effectué les premières en collaboration avec Monsieur de Bergevin et le Docteur Muller-Warmuth. Faulkner, de son côté, a utilisé une méthode différente et théoriquement moins précise. Dans ce chapitre nous allons exposer les deux méthodes, leurs résultats et les conclusions que l'on peut en tirer.

B - Elargissement des raies de rayons X.

La méthode que nous avons utilisée revient à comparer l'élargissement des raies de diffraction de rayons X avec l'élargissement quadrupolaire des raies de résonance magnétique. Si nous nous plaçons dans le cas où l'élargissement des raies de résonance est homogène, le second moment de cette raie sera donné par la formule :

$$h\,\overline{\Delta\nu^2} = h^2\,\overline{\Delta\nu^2}_{dip} + \frac{9\,e^2\,Q^2\,\overline{V_{zz}^2}}{4\,I^2\,(2I-1)^2}\,\frac{1}{5}\left[I(I+1)-\frac{3}{4}\right]$$

où

$$\overline{V_{zz}^2} = \frac{4}{5}\,\alpha^2\,\sigma_2^2$$

est le coefficient que nous voulons déterminer.

On obtient σ_2 par des mesures de rayons X qui sonnent la déformation quadratique moyenne dans les directions perpendiculaires aux plans de Bragg. Négligeant les effets cristallins, comme il est expliqué au chapitre I, on déduit de ces mesures de rayons X la quantité :

$$\overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} = \frac{1}{45}\left(4\,\sigma_1^2 + 5\,\sigma_2^2\right)$$

Connaissant le rapport σ_1^2/σ_2^2 pour un corps dont les tensions internes sont dues à des dislocations, on peut en déduire $|\alpha|$.
Nous allons résumer, dans ce paragraphe, la théorie de Warren et Averbach[37][38] de l'élargissement des raies de rayons X.

Prenons pour modèle d'un cristal un empilement de plans de Bragg, parallèles, numérotés et dont les positions sont repérées par rapport à l'un d'entre eux numéroté 0 . On a :

$$d_m = \left(m + Z_m\right) a \qquad (5)$$

où a est le paramètre du cristal parfait et $Z_m a$ est le déplacement du plan d'indice m. Nous étudions la réfraction d'ordre ℓ
ℓ est donné par la formule :

$$\ell = \frac{2a \sin\theta_0}{\lambda} \qquad (6)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés et θ_0 est l'angle que fait le faisceau incident avec la normale aux plans de Bragg considérés, lorsque l'on est au centre de la raie. Posons :

$$h(\theta) = \frac{2a \sin\theta}{\lambda} \qquad (7)$$

La puissance réfractée par le réseau pour une direction incidente θ et une direction d'observation 2θ sera :

$$P(\theta) \propto \sum_{m,m'} \exp\left[2\pi i h \left(m - m' + Z_m - Z_{m'}\right)\right] \qquad (8)$$

Posons :

$$\left.\begin{aligned} n(m) &= m - m' \\ Z_n(m) &= Z_m - Z_{m'} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

On obtient :

$$\begin{aligned} P(\theta) &\propto \sum_{n\,m} \exp\left[2\pi i h \left(n(m) + Z_n(m)\right)\right] \\ &= \sum_{n\,m} \cos\left[2\pi h \left(n(m) + Z_n(m)\right)\right] \qquad (10) \\ &= \sum_{n\,m} \left[\cos(2\pi h n)\cos\left(2\pi h Z_n(m)\right) - \sin 2\pi h n \sin\left(2\pi h Z_n(m)\right)\right] \end{aligned}$$

où l'on a utilisé le fait que la puissance observée est réelle pour passer de l'exponentielle au cosinus.

Nous faisons maintenant l'approximation :

$$\cos\left(2\pi h Z_n(m)\right) \simeq \cos\left(2\pi \ell Z_n(m)\right)$$

$$\sin\left(2\pi h Z_n(m)\right) \simeq \sin\left(2\pi \ell Z_n(m)\right)$$

Cette approximation est permise, car la différence de ces quantités est majorée par :

$$2\pi\left(\ell - h\right) Z_n(m) = 2\pi \frac{2a\left(\sin\theta - \sin\theta_0\right)}{\lambda} Z_n(m) = \Delta\theta \frac{4a\cos\theta_0 Z_n}{\lambda}$$

$\Delta\theta$ est petit. C'est physiquement l'angle sur lequel nous explorons la forme de la raie, c'est-à-dire quelques degrés. $Z_n(m)$ est petit également et d'un ordre de grandeur inférieur à 10^{-2}. Notre approximation revient à dire que Z_n étant petit devant l'unité, dans l'expression :

$$\cos 2\pi h_n \cos 2\pi h Z_n$$

la variation, en fonction de θ, est surtout contenue dans le premier terme. L'expression (10) s'écrit alors :

$$P(\theta) \propto \sum_{nm}\left[\cos\left(2\pi h_n\right)\cos\left(2\pi \ell Z_n(m)\right) - \sin\left(2\pi h_n\right)\sin\left(2\pi \ell Z_n(m)\right)\right]$$

$$= \sum_n \left[A_n \cos 2\pi h_n + B_n \sin 2\pi h_n\right] \qquad (11)$$

avec :

$$A_n = \sum_m \cos 2\pi \ell Z_n(m)$$

$$B_n = -\sum_m \sin 2\pi \ell Z_n(m)$$

Z_n ayant autant de valeurs positives que négatives, car les tensions internes dues à des dislocations ne changent pas le volume macroscopique du cristal, les B_n doivent être nuls : la raie étant symètrique, son développement de Fourier ne comprend pas de termes impairs ; expérimentalement les B_n trouvés sont d'un ordre de grandeur inférieur aux A_n .
On a donc :

$$P(\theta) = \sum_n A_n \cos(2\pi h n)$$

avec

$$A_n = A_n^c \, A_n^D = A_n^c \, \overline{\cos(2\pi \ell Z_n)} \qquad (12)$$

où A_n^c et A_n^D représentent les effets respectifs de la longueur des cristallites élémentaires et de la déformation de ces derniers.

D'après la formule (12) A_n^c est le nombre de fois où le coefficient d'ordre n aura à intervenir dans la sommation. Si l'on suppose que l'échantillon ~~de~~ est formé de cristallites comprenant des nombres différents de plans de Bragg et si l'on désigne par n_i le nombre de cristallites contenant i plans de Bragg, on aura :

$$A_n^c = \sum_{i > |n|+1} (i - |n|) n_i \qquad (13)$$

$$A_n^D = \overline{\cos(2\pi \ell Z_n)} \qquad (13')$$

Nous pouvons, étant donné que les Z_n sont faibles, remplacer (13') par un développement au premier ordre :

$$A_n^D = 1 - 2\pi^2 \ell^2 \overline{Z_n^2} \qquad (13'')$$

On pourra, expérimentalement mesurer A_n^c et A_n^D indépendamment en utilisant des raies de ℓ différentes.

Montrons enfin que de la connaissance des A_n^c on peut déduire une longueur de cohérence, c'est-à-dire une distance moyenne entre joints de grains, défauts d'empilement ...

On a, en effet, en remplaçant (13) par une intégrale :

$$A_n^c = \int_{i=|n|}^{\infty} n_i \left(i - |n| \right) di \qquad (14)$$

et en dérivant :

$$\frac{d A_n^c}{d n} = - \int_{i=|n|}^{\infty} n_i \, di \qquad (15)$$

qui, quand $n \to 0$ tend vers $\int_0^{\infty} n_i \, di$ c'est-à-dire vers le nombre de cristallites.

D'autre part :

$$A_0 = \int_{i=0}^{\infty} n_i \, i \, di \qquad (16)$$

est le nombre de plans de Bragg total dans l'échantillon.

On a donc :

$$\frac{1}{A_0} \left(\frac{d A_n^c}{d n} \right)_{n=0} = - \frac{1}{N_c} \qquad (17)$$

où N_c est la longueur de cohérence moyenne.

C - Etude expérimentale.

Les mesures faites ont été effectuées en collaboration avec le Docteur Müller-Warmuth et Monsieur de Bergevin[39]. La méthode est de mesurer sur les mêmes échantillons $\overline{(\Delta L/L)^2}$ et $\overline{\Delta\nu^2}_{grad}$. La comparaison de ces grandeurs doit donner $|\alpha|$.

Les échantillons consistaient en du cuivre très pur Johnson-Mattey, contenant moins de 10 p.p.m. de fer, ainsi que nous l'avons fait vérifier par analyse spectrale. Ce cuivre, livré en barreau, a été limé et tamisé. Les grains étaient d'environ 30 microns, ce qui est très raisonnable, étant donné qu'aux fréquences de résonance où nous avons travaillé (environ 10 MHz) l'épaisseur de peau du cuivre est de 20 microns. Les déphasages de la haute fréquence à l'intérieur de l'échantillon sont faibles dans ces conditions[40][41]. De plus, ils ne peuvent, en aucun cas, perturber une mesure de second moment, car ils se traduisent expérimentalement par un mélange sur la courbe enregistrée des modes d'absorption et de dispersion ; leur seule influence, étant donné la symétrie différente des courbes de deux modes, est une diminution de sensibilité, inévitable lorsque l'on travaille avec un oscillateur marginal, par exemple. Mais lorsque l'on travaille avec un système de pont de Soutif[42] ou (de) bobines de Bloch[43], il est toujours possible, en introduisant un déphasage systématique dans l'appareil, de rattraper la plus grande partie du déphasage dû à l'effet de peau dans l'échantillon. Ceci n'est possible, bien entendu, qu'en l'absence de saturation.

Les grains de cuivre ont été observés en résonance magnétique nucléaire avec un spectromètre commercial Varian à large bande. On a, d'autre part, examiné dans les mêmes conditions expérimentales un échantillon témoin recuit une journée à 500° sous atmosphère neutre. La résonance des deux isotopes du cuivre a été observée et la moyenne d'une dizaine de mesures donne pour la différence des seconds moments et le rapport des intensités intégrées ,

Isotope	$\Delta\left(\overline{\Delta H^2}\right)$	Rapport des intensités
63	$5,3 \pm 0,5$ Gauss^2	$0,9 \pm 0,05$
65	$5,4 \pm 0,4$ Gauss^2	$0,95 \pm 0,05$

On voit que les raies de résonance magnétique nucléaire ne sont pratiquement pas atténuées, leur élargissement causant déjà une atténuation d'origine expérimentale due au fait qu'une plus grande partie de l'aire est dissimulée dans le bruit de fond. Les mesures faites sur les deux isotopes donnent pratiquement le même résultat, tous deux ayant un spin 3/2 et leurs moments quadrupolaires étant égaux à 10% près.

Le taux d'écrouissage obtenu est inférieur, d'assez loin, au taux d'écrouissage maximum obtenu par Bloembergen et Rowland[44]. Celà tient à ce que nous avons écroui par limage à l'air libre et non par limage sous eau courante plus efficace, car il empêche un recuit partiel pendant l'écrouissage.

La diffraction des rayons X a été observée sur les mêmes échantillons. Pour vérifier qu'ils ne s'étaient pas recuits entre les deux séries de mesures, on a opéré ainsi : en juin on a fait l'étude aux rayons X, pratiquement en même temps que les mesures de résonance magnétique ; puis une seconde série de mesures aux rayons X a été effectuée en septembre. On n'a pas observé de différence sensible entre les deux séries de mesures aux rayons X .

Ces mesures ont été effectuées avec un goniomètre CGR à alimentation non régulée, ce qui nécessitait d'opérer à deux et de travailler de nuit pour éviter les fluctuations brutales de tension du secteur. Nous avons systématiquement mesuré à la suite les raies correspondantes de l'échantillon écroui et du témoin recuit. Ces raies ont été explorées sur un angle $\Delta\theta = 2°$. On a travaillé à temps de comptage constant, ce qui n'est certes pas le meilleur moyen d'augmenter la précision relative en chaque point; mais la raie elle-même n'étant très intense que sur une vingtaine de minutes, cette technique nous fournissait une précision satisfaisante sur le centre des raies et aidait au contrôle visuel en cours d'expérience.

Un comptage d'une minute de temps a été effectué toutes les minutes d'arc, pour avoir un taux de comptage raisonnable, 200 coups par minute donc par point dans le bruit de fond, la fente a été ouverte à 4 minutes. Celà ne change pas les coefficients de Fourier des raies pour des n petits.

Nous avons observé les raies (1,1,1), (2,2,2), (2,0,0) et (2,2,0). Seules ces raies pouvaient être vues étant donné la longueur d'onde de radiation dont nous disposions. Celà présente l'inconvénient que nous ne pouvions mesurer la longueur de cohérence que pour la direction (111) ce qui rend l'interprétation des résultats plus difficile et moins sûre.

Les coefficients de Fourier des raies observées ont été calculés à l'aide de la machine Gamma AET de l'Université de Grenoble. Mais on n'obtient pas directement les A_n de la formule (12), car on intègre seulement sur un intervalle

$$\theta_0 - \delta < \theta < \theta_0 + \delta$$

En effet, posons :

$$P(\theta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 A_n \cos(2\pi h n) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 A_n \cos(2\pi x n)$$

avec

$$x = h - \ell = \frac{2a}{\lambda} \cos\theta_0 (\theta - \theta_0)$$

Si maintenant on écrit : $y = \dfrac{\lambda}{4a\delta \cos\theta_0} = kx$

$$P(\theta) = P(y) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} 2 A_n \cos\left(2\pi \frac{n}{k} y\right)$$

l'intervalle de variation de y sur une raie est :

$$-\frac{1}{2} < y < \frac{1}{2}$$

et la machine nous donne les A_n pour n/k = 1,2,3 ...

Les valeurs de n pour lesquelles nous aurons calculé les A_n ne sont pas entières, mais comme :

$$A_n = \int_{-1/2}^{1/2} P(y) \cos\left(2\pi \frac{n}{\ell} y\right) dy$$

est une fonction continue de n, toutes les interpolations sont permises.

La raie de l'échantillon écroui étant le produit de composition de la raie de l'échantillon témoin par la raie d'élargissement, nous obtenons les A_n des formules (13) en effectuant la différence :

$$A_n(\text{écroui}) - A_n(\text{témoin})$$

Maintenant le dépouillement se fait en deux temps. Premièrement on néglige les effets de rupture de cohérence. Chacune d'entre elles est alors assimilée à une grande déformation localisée. On obtient pour les directions (111), (110) et (100) une déformation moyenne de l'ordre de 0,5%, indépendante de la direction. Comme les dislocations peuvent prendre de nombreuses directions dans les métaux cubiques à face centrée, il est raisonnable de penser que la contribution des déformations internes et des ruptures de cohérence à l'élargissement des raies de diffraction est du même ordre de grandeur. D'autre part, même si les défauts de cohérence (plans de défauts d'empilement et de joints de grains) ont des directions privilégiées, ce qui est le cas, la longueur de cohérence ne peut être très anisotrope.

Puis on effectue le calcul précis pour la direction (111). Pour celà il nous faut les valeurs des A_n (111) et des A_n (222) pour des valeurs identiques de n, alors que les mesures ne nous ont donné que :

pour la direction (111) les valeurs pour n = 10,43 (x 1,2,3 ...)
pour la direction (222) les valeurs pour n = 14,72 (x 1,2,3 ...)

On a calculé les A_n pour n = 12,20, 30 et 43 par interpolation parabolique. Ensuite, enutilisant la formule :

$$A_n = A_n^c \left(1 - 2\pi^2 \ell^2 \overline{\varepsilon_n^2}\right)$$

On trouve le tableau suivant :

n	$\sqrt{\overline{Zn^2}}$	A_n^c
12	$28,4 \quad 10^{-3}$	0,96
20	$38,5 \quad 10^{-3}$	0,91
30	$56,7 \quad 10^{-3}$	0,87
43	$64 \quad 10^{-3}$	0,79

Traçant les courbes représentant A_n^c et $\sqrt{\overline{Zn^2}}$ en fonction de n, on trouve pour la distorsion quadratique moyenne :

$$2,5 \text{ °/}_{\text{oo}}$$

et pour la longueur de cohérence

$$1000 \; a$$

où a est le paramètre cristallin du cuivre .

Par comparaison entre (I,25), (I,26) et (I,53), on trouve :

$$\alpha = 7 \; 10^{13} \text{ u.e.s.} \qquad (\pm 25\,\%)$$

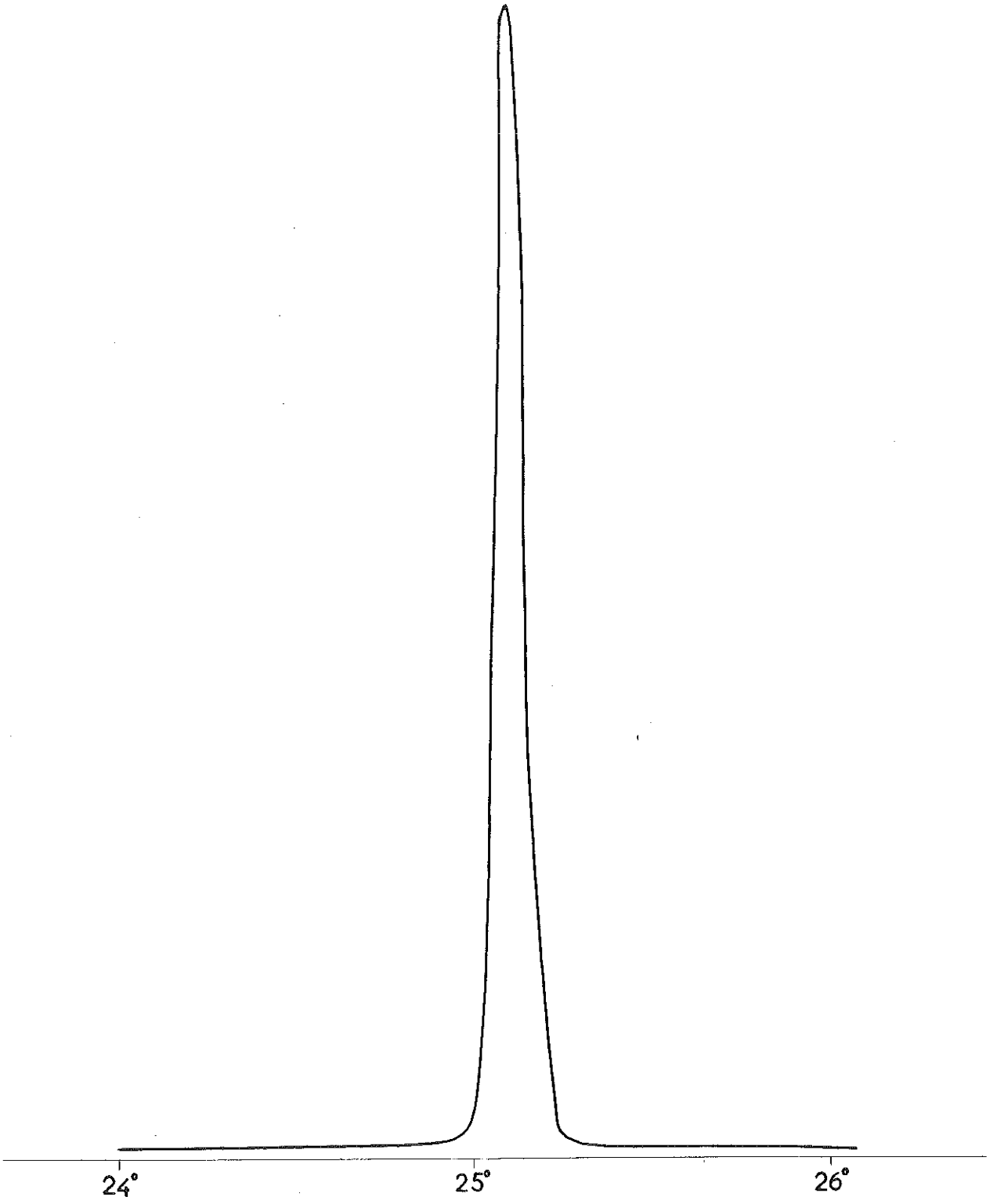

Figure 5

Raie de diffraction (1,1,1) du cuivre recuit.

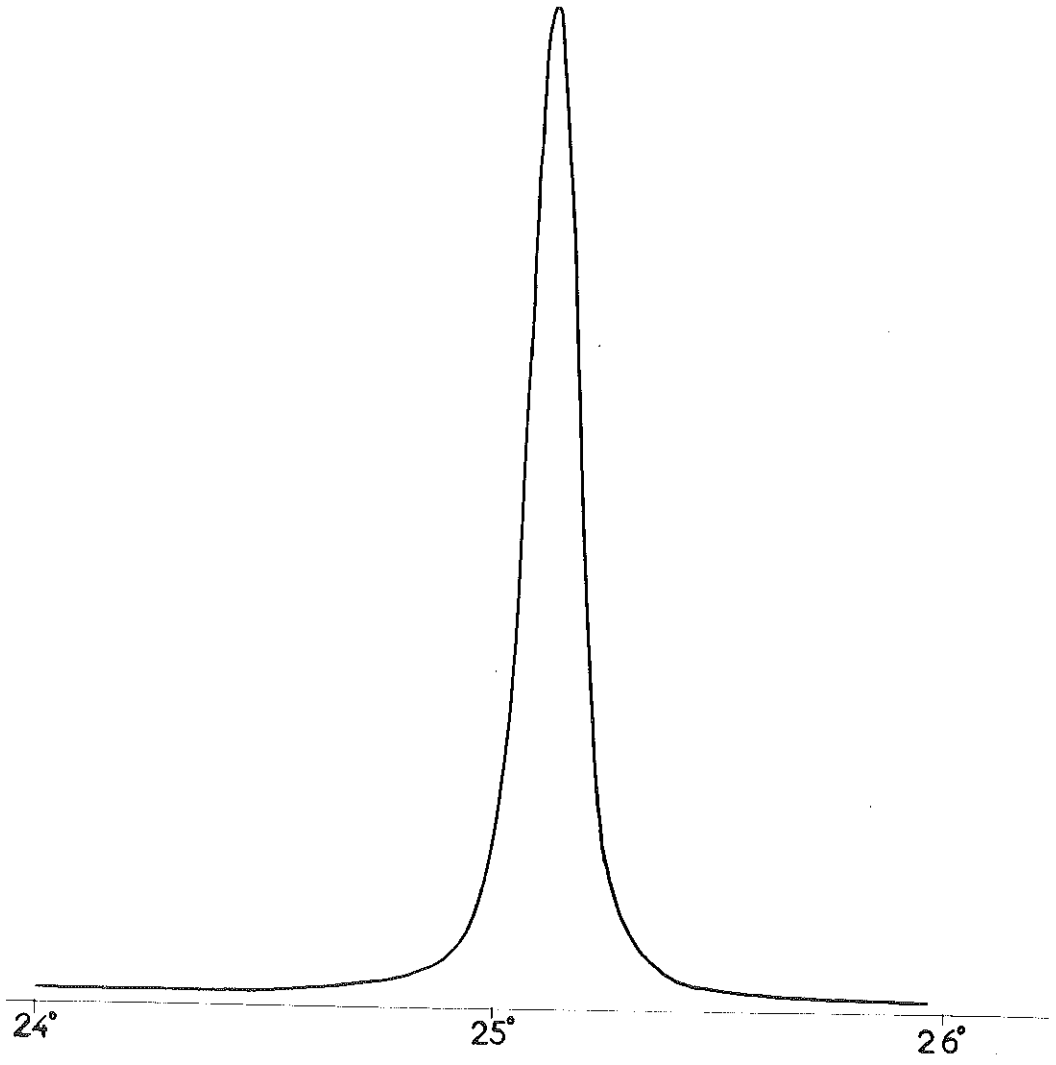

Figure 6

Raie de diffraction (1, 1, 1) du cuivre écroui.

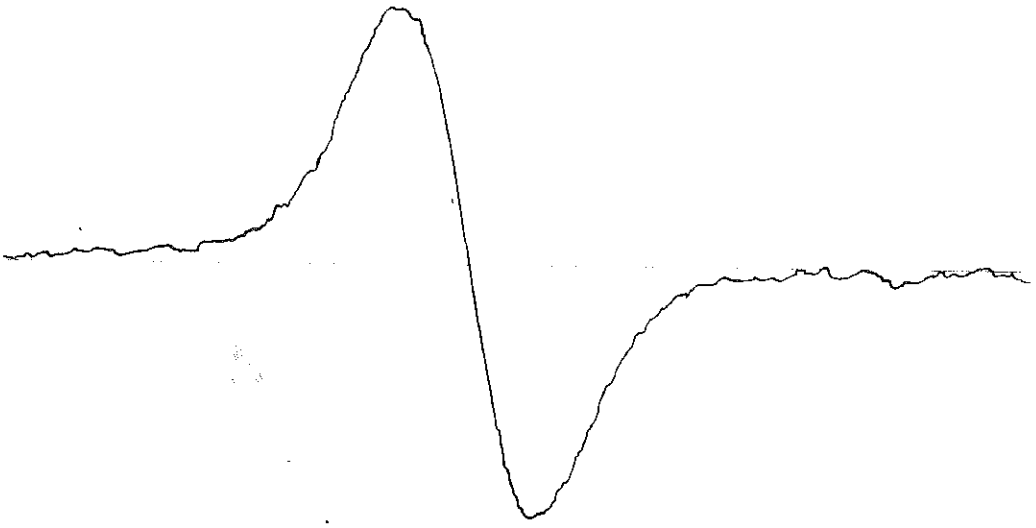

Figure 7

Raie de resonance magnétique du cuivre écoulé. Dérivée d'absorption.

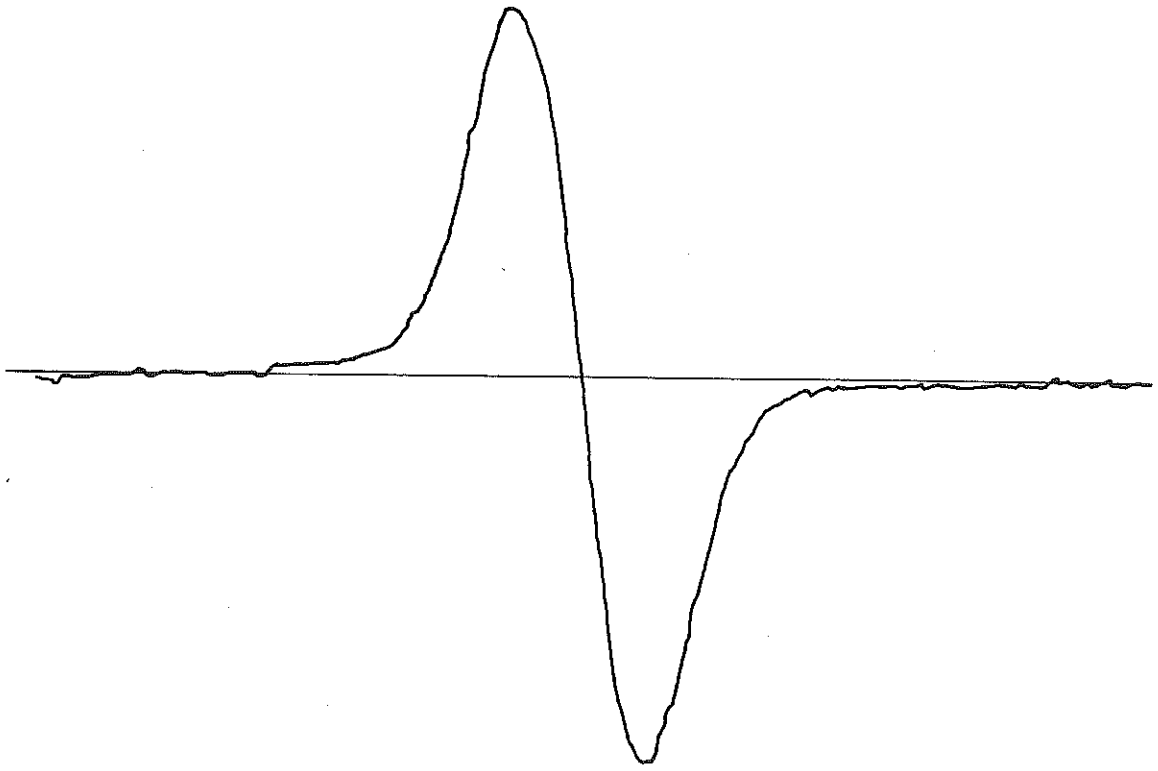

Figure 8

Raie de résonance magnétique du cuivre recuit. Dérivée d'absorption.

D - Calcul d'une constante d'écran d'après ces résultats.

Pour comparer ces résultats avec d'autres, nous allons passer à la représentation généralement utilisée. Cette représentation est due à Bloembergen et son principe a été exposé au premier paragraphe de ce chapitre. La loi qui relie alors le gradient de champ à la déformation est une loi linéaire vérifiant les relations de Cauchy, c'est-à-dire que, en notation de Voigt, nous aurons :

$$V_{xx} = F_{11} A_{xx} + F_{12} (A_{yy} + A_{zz}) \tag{18}$$

$$V_{xy} = 2 F_{44} A_{xy} \tag{19}$$

où le facteur dans le seconde formule provient du fait que nous avons utilisé la composante A_{xy} du tenseur de déformation, composante cartésienne, alors que Voigt utilise $E_{xy} = 2 A_{xy}$. Cette loi est exprimée dans les coordonnées propres du cristal ; les coefficients F_{11}, F_{12} et F_{44} sont reliés par les relations :

$$F_{12} = -\frac{1}{2} F_{11} \tag{20}$$

$$F_{44} = F_{12} \tag{21}$$

La première d'entre elles exprimant la loi de Poisson(I,3), la seconde la condition de Cauchy (1)

Pour calculer ces coefficients, on remarque que l'on a, en notation tensorielle :

$$\begin{aligned} F_{11} &= F_{xxxx} \\ F_{12} &= F_{xxyy} \\ F_{44} &= F_{xyxy} \end{aligned} \tag{22}$$

où F_{xxxx} , F_{xxyy} , F_{xyxy} sont les composantes cartésiennes du tenseur qui définit la correspondance entre déformation et fradient de champ. Si l'on considère que le gradient est créé par les déplacements de charges ponctuelles, on a :

$$F_{ijkl} = \sum_{charges} x_e \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_R} \left(\frac{e}{r}\right) \qquad (23)$$

où les x_i sont les coordonnées des charges non déplacées par rapport aux axes cristallins, l'origine étant choisie au noyau observé ; r désigne la distance d'une charge à l'origine.

Si l'on admet que le gradient est créé par les déplacements des seuls premiers voisins, l'application de la formule (23) donne :

$$F_{11} = \frac{6e}{a^3} \qquad (24)$$

où e est la charge des ions Cu^+ et a la distance entre premiers voisins. On multiplie par un coefficient λ pour tenir compte des effets d'écran, et l'on obtient alors :

$$F_{11} = \frac{6\lambda e}{a^3} \qquad F_{12} = F_{44} = -\frac{3\lambda e}{a^3} \qquad (25)$$

Pour interprêter les mesures, nous supposerons que le résultat obtenu au premier chapitre, qui dit que le champ de déformation peut être assimilé avec une bonne approximation à un champ de cisaillement, reste vrai. Nous supposerons les déformations distribuées isotropiquement et caractérisées par $\sigma_1^2 = 0$. Nous allons calculer $\overline{V_{z'z'}^2}$ en fonction de σ_2^2 où les coordonnées "prime" sont celles dans un système d'axes liés au champ magnétique statique.

Exprimant $V_{z'z'}$ en fonction des cosinus directeurs l_1, l_2, l_3 du champ magnétique dans le système d'axes de l'échantillon, il vient:

$$V_{z'z'} = l_1^2 V_{xx} + l_2^2 V_{yy} + l_3^2 V_{zz} + 2\left(l_2 l_3 V_{yz} + l_3 l_1 V_{zx} + l_1 l_2 V_{xy}\right) \tag{26}$$

Mettant au carré, et prenant la moyenne sur toutes les orientations possibles, on obtient :

$$\overline{V_{z'z'}^2} = \frac{1}{5}\left(3\overline{V_{xx}^2} + 4\overline{V_{xy}^2} + 2\overline{V_{xx}V_{yy}}\right) \tag{27}$$

Si maintenant nous écrivons les relations (18) et (19), où nous remplaçons les A_{ij} par les composantes de tenseur sphérique selon (I,24), nous obtenons, en effectuant les moyennes à l'aide de la formule fondamentale (I,20),:

$$\left.\begin{aligned} \overline{V_{xx}^2} &= \frac{4}{45}\sigma_2^2\left(F_{11} - F_{12}\right)^2 \\ \overline{V_{xy}^2} &= \frac{4}{15}\sigma_2^2\left(F_{44}\right)^2 \\ \overline{V_{xx}V_{yy}} &= -\frac{2}{45}\sigma_2^2\left(F_{11} - F_{12}\right)^2 \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Exprimant maintenant les coefficients F_{12} et F_{44} en fonction de F_{11}, la formule (27) devient :

$$\overline{V_{z'z'}^2} = \frac{2}{15} F_{11}^2 \sigma_2^2 \tag{29}$$

Cette formule remplace dans ce modèle la formule (I,25) utilisée pour interpréter les mesures dans le modèle isotrope, soit :

$$\overline{V_{zz}^2} = \frac{4}{5} \alpha^2 \sigma_i^2$$

On en tire, pour la loi de correspondance entre les deux modèles :

$$6 \alpha^2 = F_{11}^2 \qquad (30)$$

ce qui en exprimant F_{11} par la formule (24) donne pour

$$\lambda = \frac{\alpha a^3}{\sqrt{6}\, e} \qquad (31)$$

Il faut remarquer que l'équation (30) n'est pas une relation entre des grandeurs physiques. Cette équation exprime l'égalité d'une même quantité mesurée expérimentalement, le rapport $\overline{V_{zz}^2} / \sigma_i^2$ avec ses valeurs théoriques dans deux modèles distincts.

L'application de la formule (31) à nos résultats expérimentaux donne :

$$\lambda = 1 \pm 0,25$$

On voit donc que la valeur 60,déduite par Bloembergen et Rowland de mesures indirectes, est fausse. Ce résultat confirme donc indirectement les théories de Friedel, Daniel et Blandin sur la structure électronique des impuretés dans les métaux nobles.

E - Les mesures de Faulkner.

Faulkner avait, dès 1959[45], tenté de mesurer le coefficient d'écran pour le cuivre, en opérant sur un échantillon déformé élastiquement. Il n'avait pu assez déformer son échantillon pour observer un effet sur la résonance ; pour de plus grandes déformations il sortait de la zone élastique. Ces mesures avaient déjà montré que $\lambda < 7$.

Puis il a repris des mesures en comparant l'élargissement des raies de résonance magnétique nucléaire avec l'énergie d'écrouissage mesurée par analyse thermique différentielle. Bien que les deux mesures n'aient pas été effectuées sur le même échantillon, comme il était capable d'écrouir de façon reproductible du cuivre, en procédant par laminage, sur la courbe représentant $\overline{\Delta \nu^2}$ en fonction de l'énergie supplémentaire emmagasinée, les points sont remarquablement bien alignés.

Il obtient la loi :

$$\overline{\Delta \nu^2}_{quad} = k \overline{W}$$

avec

$$k = 3,65 \ 10^{-2} \ H_z^2 \quad \text{par} \quad \text{erg cm}^{-3}$$

On en tire, en utilisant la formule (I,53) :

$$\overline{V_{zz}^2} = k' \overline{W}$$

avec $k' = 2 \ 10^7 \ (\text{u.e.s})^2$ par erg cm^{-3}

Si l'on admet que la déformation est due à des cisaillements uniquement, on a par comparaison des formules (I,25) et (I,27) :

$$\overline{V_{zz}^2} = \frac{6}{5} \alpha^2 \frac{\overline{W}}{\mu}$$

On en tire pour α la valeur :

$$\alpha = 2,8 \quad 10^{13} \text{ u.e.s.}$$

On peut même en tirer une valeur de λ de, soit par la formule (31) donnant la condition de liaison entre les deux modèles, soit par un raisonnement direct, en comparant (29) et (I,27), ce qu'a fait Faulkner. On en déduit :

$$\lambda = 0,4$$

Pour expliquer la différence entre les mesures de Faulkner et les nôtres, on peut remarquer que l'énergie d'écrouissage n'est pas composée seulement d'énergie élastique localisée dans la masse, mais qu'il y a aussi une énergie d'autres défauts ; et si ces défauts n'ont pas de champ élastique à grande distance, ils ne seront pas vus par la résonance nucléaire, mais le seront par l'analyse thermique différentielle. C'est le cas des défauts d'empilement.
Or, nous pouvons déduire de nos mesures de rayons X la densité de défauts d'empilement, c'est-à-dire la surface de défauts par unité de volume. Admettons que la longueur de cohérence donnée par (17) soit la distance moyenne entre les intersections d'une droite arbitraire par de tels défauts. Cette hypothèse est celle qui donnerait une énergie localisée (par opposition à l'énergie des dislocations, qui répartie dans le volume est délocalisée) maximum, car si ce ne sont pas les défauts d'empilement qui causent les ruptures de cohérence, ce sont des joints de grains, dont l'énergie est plus grande. Et ces joints de grains, ainsi que ces défauts d'empilement n'existent pas dans le cristal recuit, car les A_n qui permettent de calculer la longueur de cohérence sont les coefficients de Fourier de la "raie d'élargissement".

Considérons alors un cube macroscopique, d'arête A . Une droite perpendiculaire à une face rencontrera A/L_c défauts d'empilement et la surface projetée de tous ces défauts sur une face sera A^3/L_c . D'autre part, cette aire projetée vaut $\int dS\,|\cos\theta|$ où dS est l'élément de surface d'un défaut et θ l'angle que fait son plan avec la face sur laquelle on effectue la projection. Si D est la densité des défauts d'empilement, leur surface totale sera $S = D\,A^3$ et leur projection sur une face :

$$\frac{A^3}{L_c} = S\,\overline{|\cos\theta|} = \frac{S}{2} = \frac{D\,A^3}{2}$$

On en tire la relation :

$$L_c \, D = 2$$

entre la longueur de cohérence et la densité des défauts d'empilement.

Dans le cas où l'on voudrait tenir compte de l'anisotropie cristalline, il faudrait considérer un cube ayant ses arêtes parallèles aux axes du cristal. Tous les défauts d'empilement sont dans des plans (111), dont l'angle, avec un plan (100) a pour cosinus $\sqrt{3}/3$. La longueur de cohèrence mesurée étant supposée isotrope, on aurait alors $L_c D = \sqrt{3}$. La différence est faible pour un simple calcul d'ordre de grandeur.

Dans nos échantillons, on avait :

$$L_c = 1.000\ a = 3.600\ \text{Å}$$

ce qui donne :

$$D = 2,8 \quad 10^4 \ \text{cm}^{-1}$$

Cottrell[13] évalue l'énergie des défauts d'empilement dans le cuivre à 500 ergs cm^{-2} ce qui donne une densité d'énergie de défauts d'empilement :

$$\overline{W_{de}} = 14 . \ 10^6 \ \text{ergs cm}^{-3}$$

Evaluons, d'autre part, l'énergie localisée dans la masse. On a, en comparant (I,26) et (I,27) :

$$\overline{W_{dis}} = \frac{15\,\mu}{2} \ \overline{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \qquad (33)$$

ce qui pour notre échantillon donne :

$$\overline{W_{dis}} = 2 \quad 10^7 \ \text{ergs cm}^{-3}$$

On voit donc que près de la moitié de l'énergie d'écrouissage est localisée dans les défauts d'empilement. Ce n'est pas étonnant, car dans une structure cubique à faces centrées, les dislocations ont souvent tendance à former des défauts d'empilement par décomposition.

Si nous avions utilisé la méthode de Faulkner sur nos échantillons, nous aurions trouvé :

$$\lambda = 0,7$$

ce qui réduit de près de moitié la différence entre nos mesures. Il serait intéressant de voir si, dans du cuivre écroui par laminage, il n'y aurait pas systématiquement plus de défauts d'empilement que dans du cuivre écroui par limage. D'autre part la linéarité de la loi de Faulkner tend à prouver qu'une portion définie des dislocations tendà se résoudre en défauts d'empilement, sous l'influence du laminage.

F - Evaluation théorique de l'ordre de grandeur de λ .

Il résulte des études expérimentales décrites que l'effet de taille est de beaucoup plus faible que l'effet de charge. Ce dernier a récemment été évalué expérimentalement par Rowland[46] et théoriquement par Blandin et Friedel[47] d'une part, par Kohn et Vosko[48] d'autre part. Il ressort des mesures de Rowland que l'effet quadrupolaire dû aux impuretés est en corrélation étroite avec la différence de valence entre le soluté et la matrice du cuivre dans ces expériences. Ceci est plein accord avec la théorie. Les évaluations ont été conduites en reprenant dans le cas d'électrons de Bloch la théorie de Friedel faite auparavant dans le cas d'électrons libres. On trouve les ordres de grandeur convenables pour les effets quadrupolaires, mais ces effets étant très dépendants de la forme des fonctions d'onde au niveau de Fermi, en particulier de la proportion des caractères s, p, d, ces théories ne sont,pour l'instant, qu'approchées.

Il reste à expliquer l'ordre de grandeur de l'effet de taille. Une théorie simple, basée sur le modèle des ions ponctuels n'est pas satisfaisante. En effet les résultats expérimentaux donnent une constante d'écran égale à l'unité, alors que le rapport de Sternheimer de l'ion Cu^+ est de 15. Précisons ce point : d'après un calcul de perturbation fait par Sternheimer[49] et ses collaborateurs en utilisant des fonctions d'onde de Hartree-Fock, si l'on plonge un ion cuivre dans un gradient de champ électrique, le gradient de champ "vu" par le noyau sera 15 fois supérieur à celui vu par l'ion. Ce phénomène peut se comprendre physiquement de la façon suivante : supposons un ion plongé dans un gradient de champ positif le long de l'axe des z ; le potentiel électrique augmentant au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de l'ion, l'énergie potentielle des électrons diminuera et ces derniers seront attirés dans les directions $\pm$ Oz. L'ion prendra la forme d'un ellipsoïde allongé et le gradient de champ créé par la nouvelle distribution électronique au niveau du noyau sera positif comme le gradient de champ initial. Les charges électroniques étant très rapprochées du noyau, ce gradient de champ est important et l'on conçoit que les couches électroniques jouent le rôle d'un amplificateur pour les interactions quadrupolaires.

Dans le cuivre métallique ce mécanisme ne peut jouer à fond. En effet, un gradient de champ positif le long de l'axe des z est, dans le modèle des ions ponctuels, créé par une compression dans cette direction. Une telle compression, par effet Sternheimer, aurait tendance à allonger les ions, c'est-à-dire à les déformer de façon contraire au reste du cristal. Les forces de répulsion entre ions vont donc s'opposer à l'effet d'amplification. Pour évaluer cet effet, il faut orthogonaliser les fonctions d'onde des ions ; ce calcul a été fait par Löwdin[50][51] qui a montré que la correction que cet effet apporte ne change pas l'ordre de grandeur de l'interaction quadrupolaire. Pour expliquer nos résultats expérimentaux, on doit donc faire intervenir les électrons de conduction. Ces derniers sont assez peu sensibles aux déformations. En effet, une légère distorsion change peu les conditions aux limites pour les électrons sur les bords de la zone de Jones. Fuchs[52][53] a pu évaluer les constantes élastiques du cuivre en utilisant des fonctions d'onde électroniques indépendantes de la déformation ; il ne fait intervenir que les changements d'énergie potentielle dus à la déformation et ce modèle lui donne une évaluation raisonnable des constantes élastiques.

Cependant, l'effet que nous étudions est faible et de petits déplacements de charge, insuffisants pour avoir une importance énergétique, peuvent créer des gradients de champ mesurables. Il nous faut donc évaluer l'effet d'écran du gaz d'électrons. Pour ce faire, nous supposerons que les champs créés par les déplacements des ions sont "écrantés" selon la même loi que les interactions électrostatiques entre électrons. Bohm et Pines[54] ont évalué ce dernier effet de la façon suivante : les interactions à longue distance des électrons étant responsables desmodes collectifs ou plasmons, ils introduisent les coordonnées normales des plasmons dans l'hamiltonien du gaz d'électrons et effectuent un changement de variables canoniques qui remplace les électrons par des électrons renormalisés, dont les interactions ne sont plus qu'à courte distance.

La formule représentant le champ d'un électron renormalisé est alors :

$$V = \frac{e}{r}\left\{1 - \frac{2}{\pi}\, Si(k_c r)\right\}$$

où

$$Si(y) = \int_0^y dx\, \frac{\sin x}{x}$$

Une telle fonction est peu différente de la fonction : $V' = \frac{e}{r}\exp(-k_c r)$

au moins pour des distances telles que :

$$k_c r < 2$$

L'impulsion k_c est celle des plasmons de plus faible longueur d'onde. La formule est identique à la formule d'écran donnée par Mott dans le cas d'un modèle de Thomas-Fermi, les deux constantes d'écran varient de la même façon avec la densité électronique mais sont dans le rapport :

$$\frac{k_c\,(\text{Pines})}{k_c\,(\text{Mott})} = 0,433$$

Celà donne dans le cuivre un rayon d'écran de 1,26 Å au lieu de 0,55 Å calculé par Mott. A la distance de 2,8 Å, distance entre proches voisins, les interactions électrostatiques sont réduites d'un facteur 10 environ. Cet effet peut donc compenser l'effet amplificateur décrit plus haut. La formule rigoureuse donne −0,07 comme rapport de réduction

Plusieurs choses restent à expliquer. Il n'est pas évident que le rayon d'écran lié aux interactions électrostatiques entre électrons soit le même que celui lié aux interactions ioniques. Celà n'est pas déraisonnable non plus dans ce modèle qui considère le gaz d'électrons comme un milieu conducteur polarisable (55) dans lequel les interactions se transmettent de proche en proche. Ces dernières ne peuvent être transmises beaucoup plus loin que la distance d'amortissement des interactions entre électrons. La situation est totalement différente de celle d'une impureté, car une impureté représente un défaut de périodicité donc une condition aux limites supplémentaire, alors qu'une déformation, si elle change légèrement la périodicité, ne la détruit pas.

Les écarts entre les évaluations théoriques des interactions quadrupolaires dues aux impuretés et les résultats expérimentaux sont dans le sens d'un effet de taille du type initialement proposé par Bloembergen. Sagalyn, Paskin et Harrison[56] ont discuté cet écart et considèrent qu'un λ d'environ 6,7 expliquerait mieux les mesures de Rowland. Ils proposent deux possibilités pour expliquer le désaccord entre ce résultat et les résultats expérimentaux obtenus par mesure directe soit par Faulkner, soit par nous. Le premier est la possibilité qu'autour des dislocations les fonctions d'onde des électrons soient perturbées et que des effets de charge, analogues à ceux produits par les impuretés, existent autour des dislocations. Ces effets seraient à long rayon d'action et compenseraient presque exactement les effets élastiques. Une deuxième possibilité est l'existence d'autres interactions dans le cas des alliages, existence qui est, d'autre part, nécessaire pour expliquer certaines largeurs de raies anormales observées dans les alliages, les raies de CuZn, CuGe par exemple, sont plus étroites que celle du cuivre pur.

Chapitre III.

RESONANCE ULTRASONIQUE DANS L'IODURE DE CESIUM.

A - Les interactions quadrupolaires dynamiques.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, l'élargissement des raies de résonance magnétique nucléaire par des déformations internes -ou externes- n'est pas le seul effet des couplages du moment quadrupolaire nucléaire avec le champ de déformation dans un cristal cubique. Kastler[57] avait, dès 1952, prévu la possibilité d'utiliser ce couplage pour absorber ou créer des ultrasons. Puis Van Kranendonk [19] bâtissait une théorie de la relaxation spin-réseau basée sur ce couplage. Il suffit, en effet, pour calculer T_1 de décomposer les A_{kl} de la formule (I, 8)en somme d'opérateurs de création et d'annihilation de phonons, et de porter dans la formule (I,4) pour obtenir l'hamiltonien de couplage spin-phonons. Les phonons représentant le réservoir thermique du cristal, il reste, pour obtenir T_1, à utiliser la technique mise au point par Waller[58] dans le cas de la relaxation paramagnétique électronique, mais applicable à tous les mécanismes d'interaction spin-phonon.

Que les interactions quadrupolaires soient le mécanisme dominant de relaxation dans les solides isolants,quand les noyaux possèdent un moment quadrupolaire, a été mis en évidence de différentes façons. Ainsi dans le cas où il existe un couplage quadrupolaire statique qui sépare la raie de résonance en sous-raies, les probabilités relatives des différentes transitions de relaxation varient avec le mécanisme. En saturant une des sous-raies et en mesurant l'intensité des autres sous-raies, Pound[59] a pu ainsi montrer que la relaxation était bien d'origine quadrupolaire. Notons immédiatement que cette expérience n'est possible que parce que le couplage quadrupolaire statique bloque les transitions de flip-flop et empêche l'établissement d'une température de spin.

Une autre démonstration expérimentale de l'existence et de la prédominance de la relaxation quadrupolaire réside dans la comparaison des temps de relaxation de divers isotopes dans un même composé chimique. Utilisant une méthode pour calculer T_1 due à Hebel et Slichter[60], méthode qui tient compte de l'existence d'une température de spin, Mieher[61] a écrit T_1 comme le produit de deux facteurs l'un lié au noyau, l'autre lié à la structure électronique du cristal. Puis il a ainsi montré, dans plusieurs cas, que les temps de relaxation de différents isotopes du même élément étaient dans le rapport prévu théoriquement.

Dans de nombreux calculs, les coefficients c_{ijkl} et d_{ijklmn} de la formule (I,8) ont été exprimés à l'aide d'un modèle d'ions ponctuels, semblable à celui utilisé dans le paragraphe IID pour le cuivre, et du coefficient de Sternheimer γ. Cependant il ressort de la théorie de Waller que pour des mesures effectuées à des températures telles que $kT \gg h\nu_0$, où ν_0 est la fréquence de résonance, les processus de relaxation efficaces sont des processus à deux phonons, processus Raman. La mesure de T_1 à des températures supérieures au millième de ° K ne peut donc donner que des valeurs moyennes sur les orientations des coefficients d_{ijklmn} et non celles des c_{ijkl}. Il n'y a pas forcément une liaison entre ces coefficients à cause des différents effets de non-sphéricité des ions, de recouvrement des orbites électroniques d'ions différents, de covalence déjà mentionnés en IIA. C'est pourquoi on ne peut espérer une trop grande concordance entre les γ déduits des mesures de T_1 et ceux déduits des mesures directes des c_{ijkl}. Cependant on peut supposer raisonnablement que les ordres de grandeur sont les mêmes.

La principale méthode de mesure des c_{ijkl} est due à Proctor et Tantilla. Elle consiste en l'excitation dans le cristal d'un champ de phonons à la fréquence de la résonance magnétique ou à la fréquence double. En effet, les transitions quadrupolaires vérifient la règle de sélection :

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$$

Le champ de phonons est créé par l'intermédiaire d'un quartz transducteur mécaniquement solidaire de l'échantillon. On obtient ainsi un champ de vibrations élastiques dont on peut connaître l'amplitude. Si l'on connaît le nombre de transitions induit par ce champ parmi le système de spins on peut en déduire les coefficients d'interaction c_{ijkl}.

On peut même obtenir ces coefficients individuellement en faisant varier les modes acoustiques ou les orientations du cristal dans le champ magnétique directeur. Signalons toutefois que la seule tentative faite dans ce sens a abouti à des résultats controversés.

La méthode utilisée pour mesurer le nombre de transitions induites par un champ donné de vibration varie selon les expérimentateurs. Proctor utilise l'amplitude de la précession libre obtenue après une impulsion de 90°, Taylor et Bloembergen[62] l'amplitude du signal d'absorption nucléaire. Quant à Bolef et Menes[63] ils mesurent la variation d'impédance du quartz dans son circuit électrique, variation due précisément à l'absorption d'énergie par les spins.

Dans le cas où les niveaux sont régulièrement espacés par suite de l'absence de couplage quadrupolaire statique, Abragam et Proctor[64] ont montré que l'on pouvait saturer entièrement la raie de résonance nucléaire à l'aide de transitions $\Delta m = \pm 2$, par suite de l'établissement d'une température de spins ; dans le cas où le couplage statique n'est pas nul ce n'est plus vrai et les mesures qui vont être décrites montrent l'importance de ce phénomène dans un cristal comportant des tensions internes. Nous avons, en collaboration avec le Dr Proctor, mesuré l'importance relative -le rapport des γ de Sternheimer- des couplages quadrupolaires des noyaux d'iode et de césium de l'iodure de césium. Le noyau d'iode ayant un couplage quadrupolaire élevé, les quelques dislocations existant toujours dans le cristal suffisent à diminuer fortement l'intensité de la résonance magnétique nucléaire, ainsi que l'ont montré Pound et Watkins[65]. De même, elles empêchent la saturation de la résonance par les ultrasons, dans la mesure où cette résonance est observée par précession libre. Par contre, dans le cas du césium à couplage quadrupolaire faible, l'effet d'un très petit nombre de dislocations est négligeable.

B - Variation de l'aimantation sous l'influence d'un champ acoustique à fréquence $2\nu_0$.

Pour étudier cet effet, il suffit de calculer les variations des populations de chacun des niveaux sous les influences respectives du gradient de champ vibrant, de la relaxation spin-réseau et de la relaxation spin-spin. Ce calcul a été fait par Kraus et Tantilla[66] en détaillant l'analyse de chaque processus. Abragam et Proctor[64], de leur côté, ont utilisé une méthode plus simple et plus générale, mais ne l'ont appliqué qu'au cas d'un spin 3/2. Nous donnons ici le calcul dans le cas d'un spin quelconque par la méthode d'Abragam et Proctor. De plus, nous introduisons dans notre calcul l'effet de l'inhomogénéité du champ ultrasonique, inhomogénéité due à la présence d'ondes stationnaires et d'ondes progressives dans le cristal.

Soit en un point M du cristal une vibration acoustique, donc un gradient de champ vibrant :

$$V_{ij} = V_{ij_0} \cos \omega t \qquad (1)$$

avec $\omega \simeq 2\omega_0$

L'Hamiltonien induisant les transitions est :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_m Q_m \mathcal{B}^{-m} \qquad (I,4)$$

où les seuls éléments qui nous intéressent sont

$$Q_{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2$$

$$\mathcal{B}^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy} \right) \qquad (2)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(V_{xx_0} - V_{yy_0} \pm 2i V_{xy_0} \right) \cos \omega t$$

La théorie des perturbations nous donne les probabilités de transition :

$$W_{m' \leftarrow m} = A \left| \langle m' | I_{\pm}^2 | m \rangle \right|^2 \qquad (3)$$

avec :

$$A = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left(\frac{eQ}{8I(2I-1)} \right)^2 \left[(V_{xx_0} - V_{yy_0})^2 + 4 V_{xy_0}^2 \right] \rho(\omega) \qquad (4)$$

où $\rho(\omega)$ représente la forme de la courbe d'absorption normalisée à l'unité

$$\int \rho(\omega) \, d\omega = 1$$

L'équation d'évolution pour la population p_m du niveau $I_z = m$ s'écrit :

$$\frac{dp_m}{dt} = - A \sum_{m'} \left| \langle m' | I_{\pm}^2 | m \rangle \right|^2 (p_m - p_{m'}) + F_m(p) + G_m(p) \qquad (5)$$

où $F_m(p)$ représente la contribution des transitions de flip-flop établissant une température de spin et où $G_m(p)$ est la contribution de la relaxation spin-réseau. (5) s'écrit également :

$$\frac{dp_m}{dt} = - A \left[\left| \langle m+2 | I_+^2 | m \rangle \right|^2 (p_m - p_{m+2}) + \left| \langle m-2 | I_-^2 | m \rangle \right|^2 (p_m - p_{m-2}) \right] + F_m(p) + G_m(p) \qquad (6)$$

Les transitions de flip-flop établissent une température de spins dans des temps très courts par rapport à T_1 et par rapport à l'inverse des probabilités de transitions $W_{m' \leftarrow m}$. On peut donc admettre que le système de spins est continuellement en équilibre interne, ce qui entraîne :

$$p_m = \frac{\exp\left(-E_m/kT_s\right)}{\sum_m \exp\left(-E_m/kT_s\right)} \simeq \frac{1}{2I+1} \left(1 - \frac{E_m}{kT_s} \right) \qquad (7)$$

la température de spin T_S étant grande devant $\hbar\omega_0/k$. Puisque ~~on a :~~

$$E_m = \hbar\omega_0 m$$

on a

$$p_m = \frac{1}{2I+1}\left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT_S}\, m\right) \qquad (7')$$

D'autre part :

$$\langle I_z \rangle = \sum_m m p_m = \frac{1}{2I+1}\,\frac{\hbar\omega_0}{kT_S}\left(-\sum m^2\right) = -\frac{\hbar\omega_0}{kT_S}\,\frac{I(I+1)}{3} \qquad (8)$$

et l'on peut exprimer les populations individuelles des niveaux en fonction de l'aimantation globale :

$$p_m = \frac{1}{2I+1}\left(1 + \frac{3\langle I_z\rangle}{I(I+1)}\, m\right) \qquad (9)$$

$$\left.\begin{aligned} p_m - p_{m-2} &= \frac{6\langle I_z\rangle}{I(I+1)(2I+1)} \\ p_m - p_{m+2} &= -\frac{6\langle I_z\rangle}{I(I+1)(2I+1)} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Si l'on porte ces valeurs dans l'équation d'évolution on obtient :

$$\frac{dp_m}{dt} = A\left[\left|\langle m+2|I_+^2|m\rangle\right|^2 - \left|\langle m-2|I_-^2|m\rangle\right|^2\right]\frac{6\langle I_z\rangle}{I(I+1)(2I+1)} + F_m(p) + G_m(p) \qquad (11)$$

$$= A\left[\langle m|I_-^2 I_+^2|m\rangle - \langle m|I_+^2 I_-^2|m\rangle\right]\frac{6\langle I_z\rangle}{I(I+1)(2I+1)} + F_m(p) + G_m(p)$$

En multipliant cette équation par m, puis en sommant les équations identiques pour toutes les valeurs de m, on obtient :

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = \sum_m m \frac{dp_m}{dt} = A \sum_m \left[\langle m | I_z I_-^2 I_+^2 | m \rangle - \langle m | I_z I_+^2 I_-^2 | m \rangle \right] \frac{6\langle I_z \rangle}{I(I+1)(2I+1)} + \sum_m m \left[F_m(p) + G_m(p) \right]$$

$$= A T_2 \left\{ I_z I_-^2 I_+^2 - I_z I_+^2 I_-^2 \right\} \frac{6\langle I_z \rangle}{I(I+1)(2I+1)} + \sum_m m F_m(p) + \sum_m m G_m(p) \qquad (12)$$

Les termes $\sum_m m F_m(p)$ représentent la contribution des transitions de flip-flop ; ces dernières ne peuvent changer l'aimantation globales et par suite :

$$\sum_m m F_m(p) = 0 \qquad (13)$$

Quant aux termes $\sum_m m G_m(p)$ qui représentent la contribution de la relaxation spin-réseau, leur somme s'écrit, dans le cas où il existe une température de spins :

$$\sum_m m G_m(p) = - \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{T_1} \qquad (14)$$

On a donc, en évaluant la trace dans (12) l'équation d'évolution :

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = - \frac{8A}{5} \left[4I(I+1) - 3 \right] \langle I_z \rangle - \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{T_1} \qquad (15)$$

Posant :

$$W' = \frac{9A}{5} \left(4I(I+1) - 3 \right) \qquad (16)$$

Cette équation s'écrit :

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -W'\langle I_z\rangle - \frac{\langle I_z\rangle - I_0}{T_1} \qquad (17)$$

ce qui, en régime permanent, donne pour l'aimantation :

$$\langle I_z\rangle = \frac{I_0}{1 + W' T_1} \qquad (18)$$

On ne peut, cependant, utiliser directement cette formule car dans l'expression de W' :

$$W' = \frac{\pi}{5\hbar^2} \frac{4I(I+1) - 3}{16 I^2 (2I-1)^2} e^2 Q^2 \left[(V_{xx_0} - V_{yy_0})^2 + 4 V_{xy_0}^2 \right] \rho(\omega) \qquad (19)$$

le facteur $(V_{xx_0} - V_{yy_0})^2 + 4 V_{xy_0}^2$ dépend de la position dans l'échantillon. Nous devons donc intégrer sur l'ensemble du volume de l'échantillon pour obtenir $\langle I_z\rangle$ mesuré. Nous allons le faire en supposant que les ultrasons se propagent de façon rectiligne et que leur mode correspond à un taux d'ondes stationnaires (T.O.S.) S. Celà revient à négliger les effets des bords latéraux de l'échantillon sur la répartition d'intensité ultrasonique.

Posons :

$$W' = W\left(1 + \alpha \cos \frac{4\pi x}{\lambda}\right) \qquad (20)$$

où W' est la probabilité de transition moyenne correspondant à la densité d'énergie acoustique moyenne et α un coefficient dépendant du T.O.S.

$$\alpha = \frac{S^2 - 1}{S^2 + 1} \qquad (21)$$

S étant le T.O.S. défini de façon habituelle comme le rapport de l'amplitude maximum des vibrations à l'amplitude minimum.
On a, sur l'ensemble de l'échantillon ou, ce qui revient au même, sur une demi-longueur d'onde :

$$\langle I_z \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_{-\frac{\lambda}{4}}^{\frac{\lambda}{4}} \frac{I_0}{1 + W' T_1} dx = \frac{2}{\lambda} \frac{1}{1 + W T_1} \int_{-\frac{\lambda}{4}}^{\frac{\lambda}{4}} \frac{dx}{1 + \beta \cos \frac{4\pi x}{\lambda}} \qquad (22)$$

avec :

$$\beta = \frac{\alpha W T_1}{1 + W T_1}$$

ce qui donne en définitive :

$$\langle I_x \rangle = \frac{I_0}{1 + W T_1} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \qquad (23)$$

où ici :

$$W = \frac{\pi}{5 k^2} \frac{4 I (I+1) - 3}{16 I^2 (2I-1)^2} e^2 Q^2 \left[\overline{(V_{xx0} - V_{yy0})^2 + 4 V_{xy0}^2} \right] \rho(\omega) \qquad (24)$$

La moyenne est prise sur l'ensemble de l'échantillon.

On a $W = \theta V^2$ où V est la tension appliquée au quartz transducteur. La quantité physiquement intéressante est :

$$\frac{1}{I_0} \left(\frac{d \langle I_z \rangle}{d (V^2)} \right)_{V=0} = \frac{\theta}{I_0} \left(\frac{d \langle I_x \rangle}{d W} \right)_{W=0} \qquad (25)$$

d'où l'on déduit θ et par conséquence le coefficient d'interaction quadrupolaire.

Evaluant (25) à l'aide de (23) et (21) on trouve :

$$\frac{1}{I_0}\left(\frac{d\langle I_z\rangle}{d(V^2)}\right)_{V=0} = -\theta T_1 \qquad (26)$$

comme si l'on n'avait pas tenu compte des effets de répartition d'intensité acoustique. On voit donc qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir ces effets si l'on se borne à déduire le coefficient d'interaction quadrupolaire à partir de la pente à l'origine de la courbe représentant $\langle I_z \rangle$ en fonction de V^2.

C - Description de l'appareillage.

Nous avons travaillé à la fréquence constante, nous contentant de changer le champ magnétique directeur pour passer de l'iode au césium. Celà permettait d'utiliser l'électronique et l'acoustique dans les mêmes conditions pour les deux noyaux, éliminant par là de nombreuses incertitudes expérimentales. Le diagramme d'ensemble de l'appareil est donné par la figure 9.

Le générateur H.F. fournit une tension de un volt efficace à 4 MHz. Cette tension attaque un amplificateur à porte. Ce dernier est en permanence bloqué et ne laisse passer aucun signal détectable. Lorsqu'une impulsion le débloque, un signal H.F. est envoyé à la bobine ; à la fin de l'impulsion le récepteur est saturé pendant 30 μ secondes environ, puis il amplifie un signal de précession libre qui est visualisé sur l'oscilloscope. En fait, le signal H.F. engendré par les noyaux, se mélange avec un signal auxiliaire de phase et d'amplitude variables venant directement du générateur. C'est le battement entre ces deux signaux qui est détecté et vu sur l'oscilloscope. La fréquence de ce battement donne l'écart entre la fréquence de mesure et la fréquence propre des noyaux. Tant que cet écart est faible on voit le signal de précession libre aussi bien, car la haute fréquence qui attaque les noyaux étant découpée par une impulsion de 10 à 20 microsecondes contient un spectre assez large.

En faisant varier le champ magnétique, on a pu ainsi parcourir la raie d'absorption ultrasonique. Les ultrasons sont engendrés par un quartz de coupe X collé au cristal. Ce quartz est alimenté par l'intermédiaire d'un doubleur de fréquence, la source unique de H.F. étant le générateur. La tension aux bornes du quartz est mesurée par un voltmètre électronique. Le quartz et tout l'appareillage à fréquence double sont soigneusement blindés ; celà permet de travailler avec une irradiation ultrasonique permanente. Au maximum de la puissance d'ultrasons, les fuites à fréquence double dans l'amplificateur de réception étant inférieures à 50 microvolts, on peut s'en débarrasser aisément avec un filtre.

Le générateur de haute fréquence est un générateur commercial Hewlett-Packard. De même, la source d'impulsions est un générateur commercial Tektronix.

L'amplificateur à porte est une copie d'un appareil décrit par Blume[67]. La seule différence est que le nôtre avait été adapté pour fonctionner à 4MHz. Lorsqu'il était fermé, le signal de sortie n'était pas détectable à l'aide de l'amplificateur H.F. que nous utilisions. Il est très important, dans la fabrication de cet amplificateur, de bien découpler les (soumis à) 50 périodes dans le chauffage des filaments. Sans celà, une modulation parasite à 100 périodes se superpose aux signaux détectés.

Le récepteur est un récepteur Beacon de moyenne fréquence de radar. Les circuits d'accord ont été rebobinés afin d'être accordés à 4MHz. De plus, un filtre coupe-bande à 8MHz, situé entre le premier et le deuxième étage, permet de se débarrasser des signaux parasites à fréquence double, signaux venant du générateur d'ultrasons.

L'atténuateur déphaseur consiste en un potentiomètre, un transformateur et un circuit RC variable sur le secondaire de ce dernier. Il est construit sans précautions, sa seule fonction étant de fournir un signal à 4MHz qui, d'une part fixera le point de fonctionnement du tube détecteur dans le récepteur, d'autre part battera avec le signal nucléaire, ainsi qu'il est expliqué plus haut.

Le schéma du doubleur est donné par la figure 10. Le premier étage est formé d'une 5763 montée en doubleur. Le circuit plaque est accordé à 8 MHz et les polarisations sont telles que le tube fonctionne en classe C et qu'une fois le potentiomètre d'entrée au maximum, l'angle de coupure soit inférieur à 90°, ce qui est favorable à un bon rendement du doublage de fréquence[68]. Le deuxième étage est un amplificateur de puissance accordée du type standard. Le tube est une tétrode à faisceaux dirigés, la 2 E 26. Elle fonctionne avec un gain de puissance maximum et, s'il n'est pas en charge, l'amplificateur accroche. Dans ces conditions on obtient sur le quartz une puissance allant jusqu'à 3W. L'adaptation d'impédance est faite avec un transformateur de sortie.

Le porte-échantillon est critique. Il est en effet nécessaire, si l'on veut travailler avec une irradiation ultrasonique permanente, de blinder soigneusement tous les éléments sur lesquels circule du courant à 8 MHz. Ceci est réalisé en fermant un tel blindage par l'argenture du quartz.

Le schéma est donné sur la figure 11. Un cylindre de laiton fermé par deux plaques de clinquant forme le blindage. Sur une des plaques est fixée une fiche coaxiale BNC et dans l'autre est percé un trou au diamètre de l'échantillon. Sur ce dernier, soigneusement poli à la poudre d'émeri, est collé le quartz. Une pièce de clinquant formant ressort appuie le quartz contre la paroi de clinquant, assurant les contacts. Un fil, non représenté sur la figure, assure le contact électrique entre la masse de la fiche BNC et la plaque de clinquant sur laquelle repose le quartz. Avec ce porte-échantillon, le 8MHz est enfermé dans le blindage, les parties extérieures de la boîte et les feuilles de clinquant étant à la masse. Les fuites sont très faibles, inférieures à 120 db.

Le choix du point de fonctionnement acoustique se fait de la façon suivante. Le doubleur sert à alimenter un Qmètre ; le quartz, monté sur l'échantillon et le porte-échantillon de façon définitive, la self de mesure bobinée sur l'échantillon, le coaxial d'alimentation du quartz est branché entre les bornes "capacité" du Qmètre. Une grosse self est branchée entre les bornes "self" et l'on mesure la surtension apparente de cette bobine en fonction de la fréquence. La figure 12 montre les résultats d'une mesure typique. A la résonance normale du quartz se superposent les résonances acoustiques de l'ensemble du quartz et de l'échantillon. Pour une résonance donnée, il y a "n" noeuds avec :

$$n = \frac{L}{\lambda} = \frac{L f}{c}$$

où L est longueur de l'échantillon, f la fréquence et c la vitesse du son dans le cristal. La condition :

$$\Delta f = \frac{c}{L} \qquad (27)$$

pour la différence de fréquence entre deux minima, permet d'être sûr que les résonances sont bien les résonances mécaniques de l'échantillon. On a intérêt à se placer sur un des pics les plus profonds. En effet, la profondeur du pic représente la portion de l'énergie qui est transformée en énergie acoustique localisé dans l'échantillon.

Si l'on se plaçait, au contraire, au plus faible minimum comme ce dernier dépend essentiellement du quartz, une portion importante de l'énergie mécanique serait localisée dans le quartz plutôt que dans l'échantillon.

Pour avoir l'impédance électrique de l'ensemble du système, on suppose que cette impédance est une résistance pure, ce qui n'est pas déraisonnable quand on se place sur une résonance. Dans ces conditions, si $\mathcal{L}$ est la self-inductance de la bobine branchée sur le Qmètre, C la capacité avec laquelle cette bobine résonne à la fréquence du minimum choisi, capacité mesurée directement sur le Qmètre, une fois le quartz retiré on a :

$$Z = Q\,\mathcal{L}\,\omega = \frac{Q}{C\,\omega} \qquad (28)$$

Ainsi au point marqué d'une croix sur la figure, point qui a été choisi comme point de fonctionnement, on avait Z = 1500 ohms.

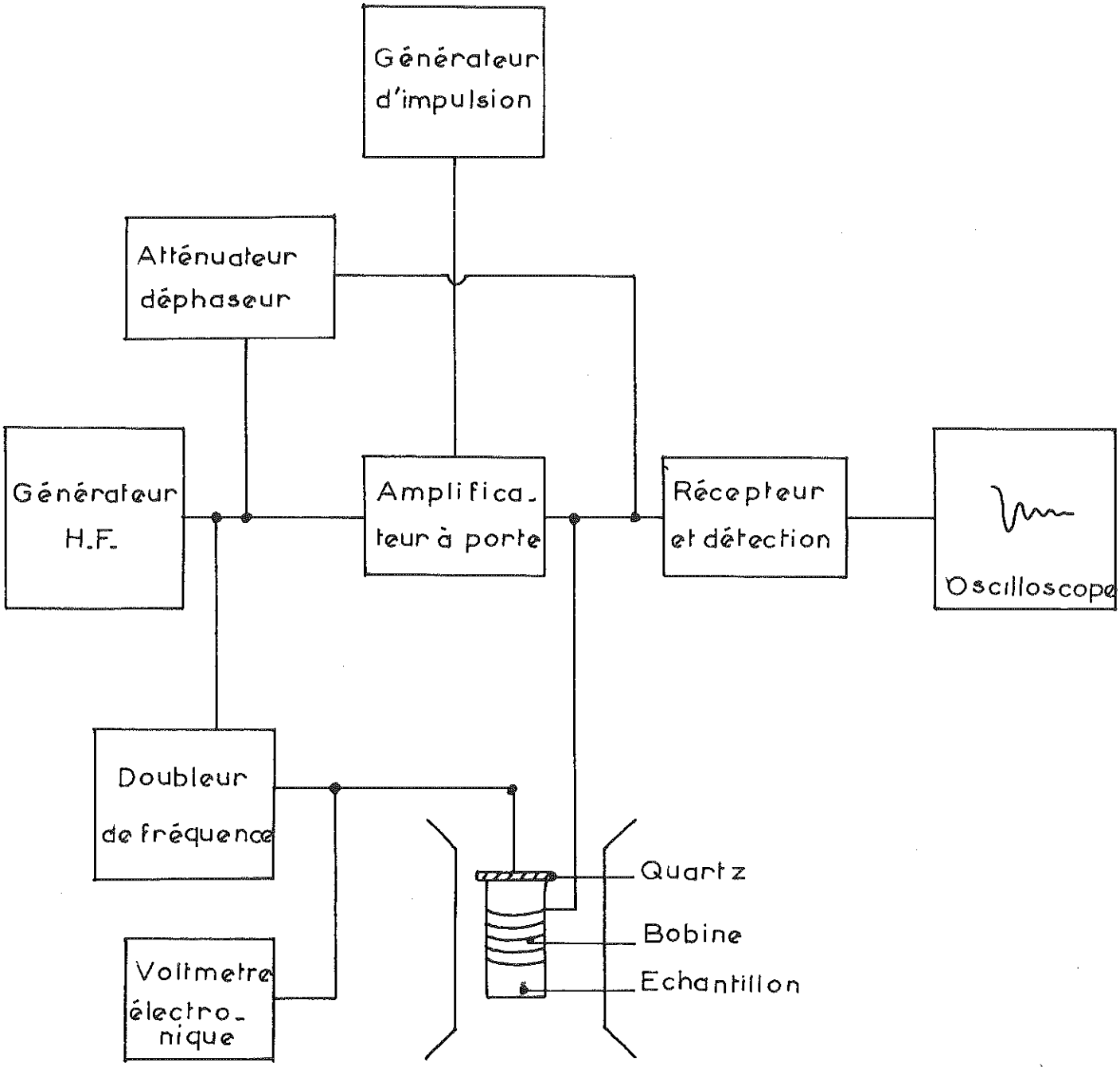

Figure 9

Diagramme d'ensemble de l'appareillage

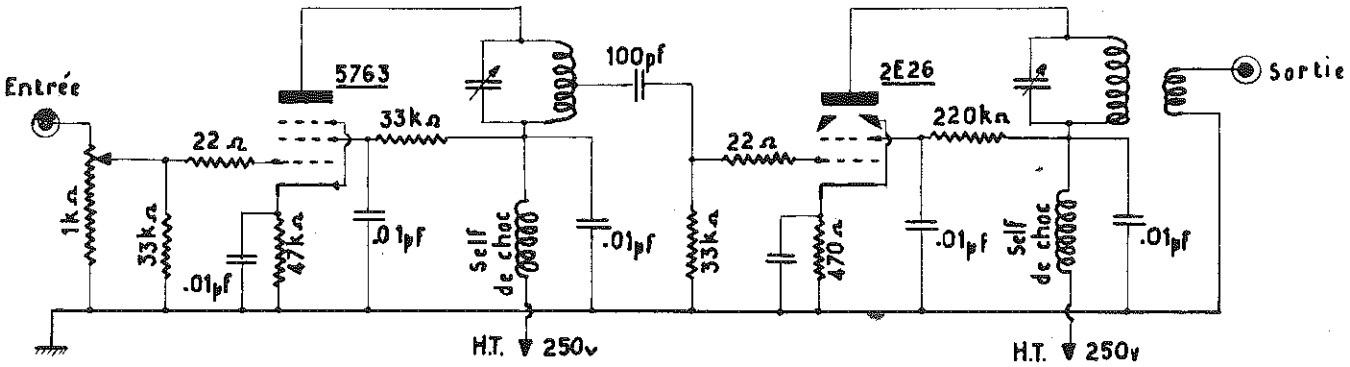

Figure 10

Schéma du doubleur de fréquence

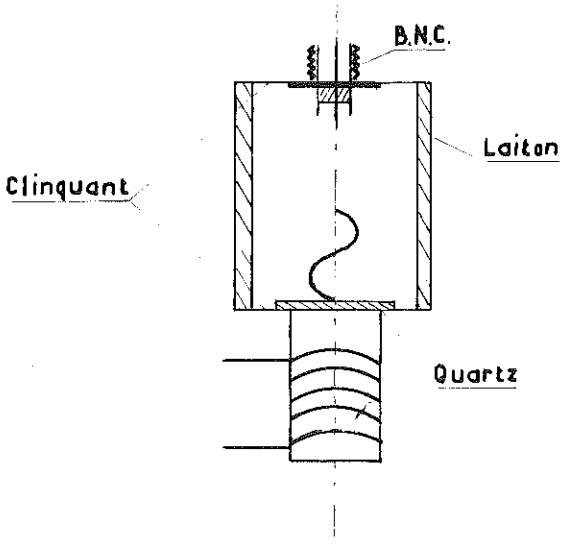

Figure 11

Porte - échantillon

D - Effet des ultrasons sur les noyaux d'iode.

Préalablement aux mesures ultrasoniques, nous avons mesuré T_1 de la façon suivante : on sature le signal de l'iode puis on déclenche une impulsion à 90° à des temps variables après la fin de la saturation. Les tiroirs de l'appareil à impulsions dont nous disposions étaient suffisants pour permettre les déclanchements nécessaires à ces mesures. On a ainsi obtenu :

$$T_1 = 6 \text{ ms}$$

Puis nous avons mesuré, en fonction de la fréquence, l'absorption ultrasonique. Pour celà, ainsi qu'il a été expliqué dans le précédent paragraphe, on se fixe une fréquence et, pour chaque valeur du champ H_o, on trace point par point la courbe représentant l'amplitude de la précession libre en fonction de l'écart $\Delta\nu$ entre la fréquence de travail et la fréquence du centre de la raie. Les résultats sont résumés sur les figures 13 et 14. Sur la figure 13 est portée, en fonction de $\Delta\nu$ la dérivée à l'origine :

$$\frac{1}{S_o}\left(\frac{dS}{d(\nu^2)}\right)_{\nu=0}$$

où S est l'amplitude du signal de précession libre.

Nous savons que l'amplitude de la précession libre est proportionnelle à $\langle I_z \rangle$, même dans le cas où il y a des interactions quadrupolaires statiques. Celà résulte du fait que le spectre de fréquence de l'impulsion est très large et que, par conséquent, les transitions qui sont déplacées en fréquence sont excitées de la même façon que celles qui ne le sont pas. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il en était bien ainsi en observant les échos de spin de signe inversé étudiés par Solomon[69] dans le cas d'interactions quadrupolaires statiques. La courbe 13 représente donc :

$$\frac{1}{I_o}\left(\frac{d\langle I_z \rangle}{d(\nu^2)}\right)_{\nu=0}$$

en fonction de $\Delta\nu$.

Sur la courbe 14 est représenté $\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0}$ pour la saturation ultrasonique. Contrairement à la théorie du paragraphe B, nous n'avons pu saturer la résonance. Celà résulte des interactions quadrupolaires statiques qui bloquent les transitions de flip-flop nécessaires à l'établissement d'une température de spins, au moins pour un certain nombre de noyaux. Le creux à l'origine est dû au fait que, à la fréquence de résonance $2\nu_0$, il n'y a pas de raie ultrasonique pour les spins perturbés statiquement. Il suffit que la largeur des raies soit supérieure à l'écart de fréquence $\Delta\nu$ pour qu'on ne touche pas ces spins. Par contre, en s'éloignant un peu de la fréquence $2\nu_0$, on atteint ces spins. Le modèle simplifié, ci-dessus exposé, fait comprendre ce phénomène.

Nous admettrons que les spins sont répartis en groupes correspondants à une même valeur de l'interaction quadrupolaire statique. Ceci revient à une hypothèse déjà faite, résultant de la variation lente dans l'espace des tensions statiques. Puis nous admettrons que toutes les raies de résonance magnétique, d'absorption ultrasonique et de transrelaxation ont une même largeur 2δ. Ceci revient à dire que ce sont les niveaux qui ont une largeur $\hbar\delta$. Nous admettrons que, pour saturer une raie dans un groupe de spins, il faut et il suffit que la pulsation ultrasonique soit comprise entre les valeurs $\omega - \delta$ et $\omega + \delta$ Nous savons expérimentalement que la saturation est maximale et ce modèle revient à représenter les raies de saturation par des raies rectangulaires.
L'Hamiltonien pour un spin est :

$$\mathcal{H} = \hbar\left(\omega_0 I_z + a I_z^2\right) \qquad (29)$$

où "a" est une mesure de l'interaction quadrupolaire qui d'ailleurs varie de groupe à groupe. Les niveaux d'un spin ont les énergies :

$$E_m = \hbar\left(\omega_0 m + a m^2\right) \qquad (30)$$

les raies de résonance magnétique ordinaire, les fréquences :

$$\omega_\mu = \omega_0 + (2\mu - 1)\, a \qquad (31)$$

les raies ultrasoniques, les fréquences :

$$\omega'_\mu = 2\omega_0 + (4\mu - 4)\, a \qquad (31')$$

où ω_μ désigne la fréquence de la transition $\mu \leftrightarrow \mu - 1$ et ω'_μ celle de la transition $\mu \leftrightarrow \mu - 2$.

Nous représentons la distribution des gradients de champ par la fonction de répartition f(a), normalisée :

$$\int f(a)\, da = 1$$

La condition de transrelaxation, c'est-à-dire d'établissement d'une température de spins dans un groupe, s'obtient de la façon suivante : les seules transitions permises par l'hamiltonien dipolaire (I,50) et conservant l'énergie Zeeman sont les transitions de flip-flop. Il suffit donc, pour qu'il y ait transrelaxation, que les raies de résonance $\Delta m = \pm 1$ se recouvrent c'est-à-dire que $|a| < \delta$ (32)

Puis séparons maintenant lesspins en trois familles selon que $|a| < \frac{\delta}{2}$ $\frac{\delta}{2} < |a| < \delta$, $\delta < |a|$ et écrivons :

$$f(a) = f_1(a) + f_2(a) + f_3(a)$$

$\lvert a\rvert < \frac{\delta}{2}$	$f_1(a) = f(a)$	$f_2(a) = 0$	$f_3(a) = 0$
$\frac{\delta}{2} < \lvert a\rvert < \delta$	$f_1(a) = 0$	$f_2(a) = f(a)$	$f_3(a) = 0$
$\delta < \lvert a\rvert$	$f_1(a) = 0$	$f_2(a) = 0$	$f_3(a) = f(a)$

et étudions séparément la saturation de chaque famille.

Pour saturer à la pulsation ω une raie dans un groupe, il faut et il suffit que :

$$2\omega_0 + (4\mu - 4)\, a - \delta < \omega < 2\omega_0 + (4\mu - 4) + \delta \qquad (33)$$

au moins pour une valeur permise de μ :

$$\mu = I,\ I - 1,\ \ldots\ ,\ 2 - I$$

Dans le cas de la première famille, les intervalles se recouvrent d'où il résulte une condition unique :

$$-(4I-4)|a| - \delta < \Delta\omega < (4I-4)|a| + \delta \qquad (34)$$

avec $\Delta\omega = \omega - \omega_0$

Il est suffisant que la plus forte de ces conditions

$$(4I-4)|a| > |\Delta\omega| - \delta$$

soit vérifiée. Nous en déduisons la forme de la raie de saturation de la première famille. Pour $|\Delta\omega| < \delta$

$$\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0} = -\int_{-\frac{\delta}{2}}^{\delta/2} f_1(a)\,da = -2\int_0^{\delta/2} f(a)\,da \qquad (35)$$

et pour $|\Delta\omega| > \delta$

$$\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0} = -2\int_{\frac{|\Delta\omega|-\delta}{4I-4}}^{\delta/2} f(a)\,da \qquad (36)$$

Pour la deuxième famille, les intervalles (33) ne se recouvrent pas. Il est donc nécessaire qu'une des conditions soit vérifiée et une seule puisque les intervalles sont disjoints. Ces conditions peuvent s'écrire :

pour les $\mu > 1$

$$\frac{\Delta\omega - \delta}{4\mu - 4} < |a| < \frac{\Delta\omega + \delta}{4\mu - 4} \qquad (37)$$

pour les $\mu < 1$

$$\frac{-\Delta\omega - \delta}{|4\mu - 4|} < |a| < \frac{-\Delta\omega + \delta}{|4\mu - 4|} \qquad (37')$$

Ce qui donne la courbe de saturation de la deuxième famille :

$$\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0} = -\sum_{\mu>1}\int_{\frac{+\Delta\omega-\delta}{4\mu-4}}^{\frac{\Delta\omega+\delta}{4\mu-4}} f_2(a)\,da - \sum_{\mu<1}\int_{\frac{-\Delta\omega-\delta}{|4\mu-4|}}^{\frac{-\Delta\omega+\delta}{|4\mu-4|}} f_2(a)\,da \qquad (38)$$

Enfin, dans la troisième la condition (32) n'est pas remplie , il n'y a pas établissement d'une température de spins ; on ne peut saturer les raies d'absorption acoustique qu'individuellement.

L'aimantation totale moyenne étant :

$$\sum_m m\left(1 - \frac{\hbar\omega_0}{kT}m\right) = \frac{\hbar\omega_0}{kT}\,\frac{I(I+1)(2I+1)}{3}$$

celle du niveau μ est

$$\mu - \frac{\hbar\omega_0}{kT}\mu^2$$

en l'absence d'ultrasons et

$$\mu - \frac{\hbar\omega_0}{kT}\mu(\mu-1)$$

en saturant la raie $\mu \leftrightarrow \mu-2$

De même, l'aimantation du niveau $\mu-2$ est

$$(\mu-2) - \frac{\hbar\omega_0}{kT}(\mu-2)^2$$

en l'absence de saturation, et

$$(\mu-2) - \frac{\hbar\omega_0}{kT}(\mu-1)(\mu-2)$$

en présence de la saturation de la même raie. Dans l'ensemble, la saturation de la raie $\mu \leftrightarrow \mu-2$ détruit la portion d'aimantation

$$\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0} = -\frac{6}{I(I+1)(2I+1)}\left[\sum_{\mu>1}\int_{\frac{\Delta\omega-\delta}{4\mu-4}}^{\frac{\Delta\omega+\delta}{4\mu-4}} f_3(a)\,da + \sum_{\mu<1}\int_{\frac{-\Delta\omega-\delta}{|4\mu-4|}}^{\frac{-\Delta\omega+\delta}{|4\mu-4|}} f_3(a)\,da\right.$$

Les conditions de saturation d'un groupe de la troisième famille sont les mêmes que celles relatives à la seconde famille, mais le processus est bien moins efficace. En définitive, la contribution de la troisième famille à la raie de saturation est :

$$\frac{\Delta\langle I_z\rangle}{I_0} = -\frac{6}{I(I+1)(2I+1)}\left[\sum_{\mu>1}\int_{\frac{\Delta\omega-\delta}{4\mu-4}}^{\frac{\Delta\omega+\delta}{4\mu-4}} f_3(a)\,da + \sum_{\mu<1}\int_{\frac{-\Delta\omega-\delta}{|4\mu-4|}}^{\frac{-\Delta\omega+\delta}{|4\mu-4|}} f_3(a)\,da\right] \qquad (39)$$

La courbe obtenue en sommant les contributions (35) (36) (38) et (40) des trois familles est représentée par la figure 15. On a pris une distribution gaussienne pour f(a) et on choisit son paramètre de telle façon que le maximum de la courbe théorique coïncide avec le maximum de la courbe expérimentale. Dans ces conditions la profondeur de saturation à $\Delta\omega \simeq 0$ est 0,27 alors que nous avons mesuré 0,30. La beaucoup plus grande accentuation du minimum central montre cependant la grossièreté du modèle.

Cependant, il en résulte que seuls les spins de la première famille sont saturés pour $\Delta\omega = 0$ et, en conséquence, nous pouvons leur appliquer la théorie du paragraphe B. Il en ressort pour θ défini par $W = \theta V^2$

$$\theta\, T_1 = 3{,}3\ 10^{-3}\ \text{volts}^{-2}$$

Nous avons également besoin de la valeur de T_2 . Nous l'évaluons en considérant que le pic central de la courbee 13 est dû aux spins de la première famille. Dans ces conditions, on a :

$$T_2 = \frac{1}{\pi\,\Delta f} = 700\ \mu\text{sec}$$

Celà est plus sûr que d'évaluer T_2 d'après des mesures de précession libre, car dans ce cas nous mesurons un T_2 qui est un mélange de largeur de raie intervenant dans les probabilités de transitions et de largeur de raie due à la dispersion des fréquences.(70)

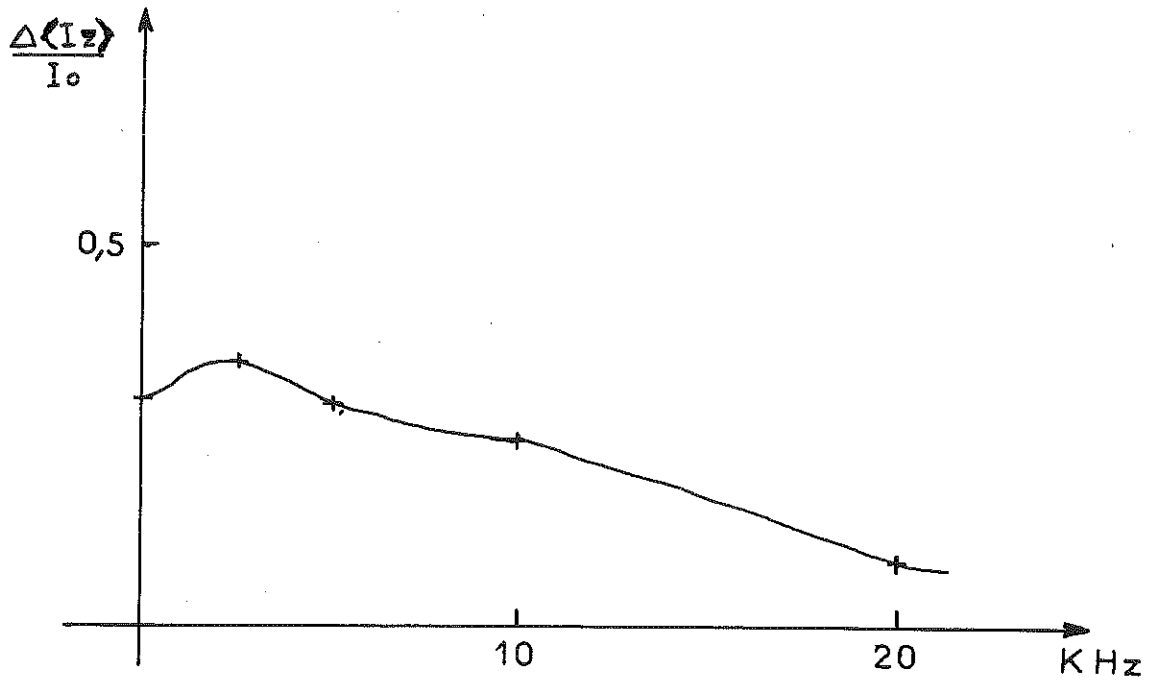

Figure 14

½ Raie de saturation des noyaux d'iode

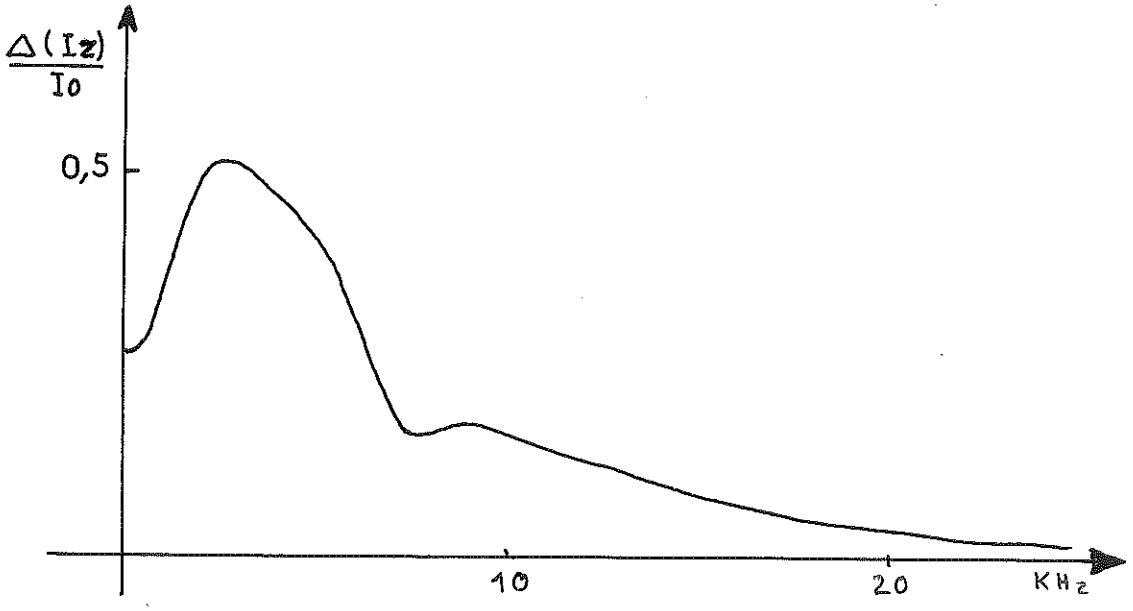

Figure 15

½ Raie de saturation théorique

E - Effet des ultrasons sur les noyaux de césium.

Nous avons mesuré T_1 et T_2 des noyaux de césium par des techniques d'impulsions uniquement. En effet, le moment quadrupolaire du noyau de césium étant très faible, il n'y a pas d'élargissement des raies dû au couplage statique et l'on ne distingue pas de différence entre T_2 et T_2^+ . Dans ce cas les mesures par impulsions sont appropriées. On a obtenu :

$$T_2 = 600 \text{ microsecondes}$$
$$T_1 = 10 \text{ mn}$$

Ce deuxième résultat n'est pas étonnant vu la faible valeur du moment quadrupolaire du césium (4.10^{-3} barn) alors que celui de l'iode vaut 0,75 barn. Il nécessitait cependant de changer légèrement la technique expérimentale. En effet, pour obtenir l'équilibre thermique des spins sous irradiation ultrasonique, on aurait dû attendre plusieurs fois le temps de relaxation. Mais pendant un temps de l'ordre d'une demi-heure, la chaleur dégagée par les vibrations acoustiques aurait chauffé le quartz et l'échantillon assez pour changer sensiblement leurs propriétés mécaniques et l'on n'aurait pu travailler en étant sûr d'être à un minimum sur le diagramme de la figure 12.

Aussi, nous procédions ainsi : après avoir saturé le signal de césium par un champ de radiofréquence, nous attendions un temps $t = 5$ mn sous irradiation ultrasonique, puis mesurions $\langle I_z \rangle$. Dans un temps de 5 mn les propriétés mécaniques n'avaient pas changé. Mais $\langle I_z \rangle$ n'est plus donné par les formules (18) ou (23) mais par :

$$\langle I_z \rangle = \frac{I_0}{1 + WT_1} \left(1 - e^{-\left(W + \frac{1}{T_1}\right) t} \right) \qquad (40)$$

Traçant la courbe représentant $\langle I_z \rangle$ en fonction de V^2, nous avons mesuré la pente à l'origine :

$$\left[\frac{1}{\langle I_z \rangle} \frac{d\langle I_z \rangle}{d(V^2)} \right]_{W=0} = \theta \left[-T_1 + \frac{t}{e^{t/T_1} - 1} \right] \qquad (41)$$

où $W = \theta V^2$ comme dans le paragraphe B.

On a obtenu :

$$\Theta\, T_1 = 6\ 10^{-3}\ \text{volts}^{-2}$$

Comparons les résultats obtenus pour l'iode et pour le césium, résumés dans le tableau suivant :

	T_1 (sec)	T_2 (sec)	ΘT_1 (volt^{6-2})	Θ ($\text{sec}^{-1}\text{volt}^{-2}$)
Iode	6.10^{-3}	7.10^{-4}	$3{,}3.10^{-3}$	0,55
Césium	6.10^{2}	6.10^{-4}	6.10^{-3}	10^{-5}

D'après la formule (24)

$$\Theta \sim \frac{4I(I+1) - 3}{I^2(2I-1)^2}\ Q^2 \alpha^2 T_2$$

où α est défini par la formule (I,9)

On en déduit :

$$\frac{Q^2 \alpha^2(I)}{Q^2 \alpha^2(Cs)} = 2{,}7 \cdot 10^4$$

Comparons maintenant les temps de relaxation donnés par la formule de Mieher[61]

$$\frac{1}{T_1} = C \cdot \rho(I) \cdot Q^2 \cdot \overline{d^2}$$

où

$$\rho(I) = (2I+3) / I^2(2I-1)$$

où $\overline{d^2}$ est une moyenne sur les carrés des coefficients d_{ijklmn} de la formule (I,8) et C un coefficient qui dépend de la température et des constantes élastiques du cristal.

On en déduit :

$$\frac{Q^2 \bar{d}^2(I)}{Q^2 \bar{d}^2(Cs)} = 4,3\ 10^4$$

Dans un modèle d'ions ponctuels on aurait :

$$\frac{Q^2 \alpha^2(I)}{Q^2 \alpha^2(Cs)} = \frac{Q^2 \bar{d}^2(I)}{Q^2 \bar{d}^2(Cs)} = \frac{Q^2 \gamma^2(I)}{Q^2 \gamma^2(Cs)}$$

L'écart entre les deux valeurs expérimentales est un peu fort pour être imputé aux seules erreurs expérimentales (30% environ), mais la différence peut aussi bien venir des approximations faites pour interpréter les mesures sur l'iode que d'un écart au modèle des ions ponctuels.

D'autre part, les calculs théoriques de γ, effectués par des méthodes variationnelles[71][72] et de perturbation[49] donnent :

$$\gamma(I) = 180 \qquad \gamma(Cs) = 145$$

alors que nous obtenons :

$$\frac{\gamma_1(I)}{\gamma_1(Cs)} = 0,9 \qquad \frac{\gamma_2(I)}{\gamma_2(Cs)} = 1,1$$

en désignant par γ_1 et γ_2 les facteurs d'antiécran correspondant respectivement aux c_{ijkl} et aux d_{ijklmn} de la formule (I,8). Là aussi l'accord est relativement satisfaisant.

BIBLIOGRAPHIE

1 G.E. PAKE Solid State Physics 2 1 (195)

2 A.ABRAGAM The Principles of Nucleus Magnetism, Oxford (1961)

3 R.G. SHULMAN, B.J. WYLNDA & P.W. ANDERSON Phys. Rev. 107 953 (1957)

4 39 262 (1960) Trad.JETP 12 188 (1961)

5 G.D. WATKINS & R.V. POUND Phys. Rev. 89 658 (1953)

6 W.G. PROCTOR & W. TANTILLA Phys. Rev. 101 1757 (1956)

7 W.G. PROCTOR & W.A. ROBINSON Phys. Rev. 104 1344 (1956)

8 B.E. WARREN & B.L. AVERBACH dans imperfections in Nearly Perfect Crystals Wiley & Sons, New York, p 152

9 E.A. FAULKNER Phil Mag. 5 843 (1960)

10 E. WIGNER Theory of Groups, Academic Press, New York(1959)

11 P. AVERBUCH C.R. Acad. Sc. 253 2674 (1961)

12 J. FRIEDEL Les dislocations Gauthier Villars Paris (1956)

13 A.M. COTTRELL Dislocations and Plastic Flow in Crystals Oxford (1953)

14 R. de WIT Solid State Physics 10 249 (1960)

15 E.A. FAULKNER Phil. mag. 5 519 (1960)

16 J.H. VAN VLECK Phys. Rev. 74 1168 (1948)

17 R.BERSOHN J. Chem. Phys. 20 1505 (1956)

18 P. AVERBUCH Bulletin Ampère 9 Fasc. Special, 406 (1960)

19 J. VAN KRANENDONK Physica 20 781 (1954)

20 R. STERNHEIMER Phys. Rev. 84 244 (1951)

21 M.H. COHEN & F. KEIF Solid State Physics 5 321 (1957)

22 HERPIN J.Phys. Rad. 14 611 (1953)

23 P.O. LOWDIN Arkiv f. mat. astr.o.fysik 35 A 9 (1947)

24 K. YOSIDA & T. MORIYA J. Phys. Soc. Japan 11 33 (1956)

25 N. BLOEMBERGEN & T.J. ROWLAND Act. Metal 1 731 (1953)

26 N. BLOEMBERGEN Report on the Bristol Conference 1 (London The Physical Society)

27 T.J. ROWLAND Act. Metal 3 74 (1955)

28 N.F. MOTT Proc. Camb. Phil. Soc. 32 281 (1936)

29 N.F. MOTT & H. JONES The Theory of the Properties of Metals and Alloys Oxford 1936

30 J. FRIEDEL Phil. Mag. 43 153 (1952)

31 J. FRIEDEL Suppl. Nuovo Cimento 2 287 (1958)

...

32 A.BLANDIN These, Paris 1961

33 A.M. CLOGSTON Phys. Rev. 125 439 (1962)

34 E. DANIEL & A. BLANDIN J. Phys. Chim. Sol. 10 126 (1959)

35 T. SUGAWARA J. PHYS. Soc. Japan 14 643 (1959)

36 L.E. DRAIN Phil. Mag. 4 484 (1959)

37 B.E. WARREN & B.L. AVERBACH J. Appl. Phys. 21 595 (1950)

38 B.E. WARREN & B.L. AVERBACH J. Appl. Phys. 23 497 (1952)

39 P. AVERBUCH, F. de BERGEVIN & M. MULLER-WARMUTH, C.R. Acad. Sc. 249 2315 (1959)

40 N. BLOEMBERGEN J. Appl. Phys. 23 1383 (1952)

41 A.C. CHAPMAN, P. RHODES & E.F.W. SEYMOUR Proc. Phys. Soc. BLXX 345 (1957)

42 M. SOUTIF Thèse Paris (1949

43 F. BLOCH, W.W. HANSEN & M. PACKARD Phys. Rev. 70 474 (1946)

44 C.P. SLICHTER Communication privée

45 E.A. FAULKNER, Nature, 184 suppl 7, 442 (1959)

46 T.J. ROWLAND, Phys. Rev. 119 900 (1960)

47 A. BLANDIN & J. FRIEDEL Phys. Rev. 21 689 (1960)

48 W. KOHN & S.H. VOSKO Phys. Rev. 119, 912 (1960)

49 R.M. STERNHEMER & H.M. FOLEY Phys. Rev. 102 731 (1956)

50 P.O. LOWDIN J. Chim. Phys. 19 1570 (1951)

51 P.O. LOWDIN J. Chim. Phys. 19 1579 (1951)

52 FUCHS Proc. Roy. Soc. A 151 585 (1935)

53 FUCHS Proc. Roy. Soc. A 153 622 (1936)

54 D. BOHM & D. PINES Phys. Rev. 92 609 (1953)

55 P. NOZIERES & D. PINES Nuovo Cimento (X) 9 470 (1958)

56 P.L. SAGALYN, A.PASKIN & R.J. HARRISON Phys. Rev.

57 A. KASTLER Experientia VIII, 1, (1952)

58 I. WALLER Z. Phys. 79, 370, (1932)

59 R.V. POUND Phys. Rev. 79 685 (1950)

60 L.C. HEBEL & C.P. SLICHTER Phys. Rev. 113, 1504, (1959)

61 R.L. MICHER Phys.Rev. Leckers 4 57 (1960)

62 E.F. TAYLOR & N. BLOEMBERGEN Phys. Rev. 113 431 (1959)

63 D.I. BOLEF & M. MENES Phys. Rev. 114 1441 (1959)

...

64 A. ABRAGAM & W.G. PROCTOR Phys. Rev. 109 1441 (1959)

65 G.D. WATKINS & R.V. POUND Phys. Rev. 89 658 (1953)

66 O. KRAUSS & W.H. TANTILLA Phys. Rev. 109 1052 (1958)

67 R.J. BLUME Rev. Scient. Hist. 32 554 (1961)

68 A.A. KHARKEVITCH Phénomènes non linéaires en Electronique, Dunod, Paris (1960)

69 I. SOLOMON Phys. Rev. 110 61 (1958)

70 E. HAHN Phys. Rev. 80 580 (1950)

71 R. BORSOHM Journ. Chem. Phys. 29 327 (1958)

72 E.G. WIKNER & T.P. DAS Phys. Rev. 109 316 (1958)

73 A. ABRAGAM & K. KAMBE Phys. Rev. 91 894 (1953)

74 Y. AYANT Thèse Paris

75 K.KAMBE & J.K. OLLOM J. Phys. Soc. Japan 11 50 (1956)