

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3<sup>ÈME</sup> CYCLE

par

RAYMOND SUCHAIL

SUJET

DECROISSANCE DES ECHOS DANS LES SYSTEMES DESORDONNES  
ET  
SIMULATION NUMERIQUE

Soutenue le 2 Décembre 1980 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. JOFFRIN

Examineurs : MM. P. AVERBUCH  
C. BERTHIER  
R. MAYNARD  
R. RAMMAL



## R E M E R C I E M E N T S

Le travail exposé dans cette thèse a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (C.R.T.B.T.) du C.N.R.S. de Grenoble. Je remercie Monsieur le Professeur A. LACAZE de m'avoir accueilli dans ce laboratoire que dirige actuellement Monsieur R. TOURNIER.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur J. JOFFRIN, Professeur à l'Université de Paris VI, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs P. AVERBUCH, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et C. BERTHIER, Chargé de Recherche au C.N.R.S., d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que Monsieur R. MAYNARD, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui a orienté et dirigé ce travail, trouve ici l'expression de ma reconnaissance ; ses conseils et ses nombreux encouragements m'ont été précieux.

Monsieur R. RAMMAL, Attaché de Recherche au C.N.R.S., m'a apporté une aide efficace tout au long de ce travail ; qu'il en soit remercié ici.

Je remercie enfin Madame D. DEVILLERS pour la rapidité et la précision avec lesquelles elle a dactylographié ce mémoire.



- T A B L E D E S M A T I E R E S -

---

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| <u>INTRODUCTION</u> .....                                     | 1  |
| <u>1ère Partie : DECROISSANCE DES ECHOS DANS LES SYSTEMES</u> |    |
| <u>DESORDONNES</u> .....                                      | 3  |
| 1. INTRODUCTION .....                                         | 5  |
| 2. SYSTEMES A DEUX NIVEAUX (T.L.S.) .....                     | 7  |
| 1. Modèle .....                                               | 7  |
| 2. Couplage des T.L.S. avec un champ extérieur ...            | 7  |
| 1. Champ des phonons .....                                    | 8  |
| 2. Analogie T.L.S.-spin .....                                 | 10 |
| 3. Champ de photons .....                                     | 12 |
| 3. THEORIE STOCHASTIQUE OU DIFFUSION SPECTRALE .....          | 13 |
| 1. Notion de raies homogène et inhomogène .....               | 13 |
| 2. Les échos .....                                            | 14 |
| 3. Modèle de la diffusion spectrale .....                     | 17 |
| 1. Induction libre .....                                      | 17 |
| 2. Echo spontané .....                                        | 22 |
| 3. Echo stimulé .....                                         | 26 |
| 4. Sudden jump models .....                                   | 28 |
| 1. Echo spontané .....                                        | 30 |
| a) Modèle de Gauss-Markov .....                               | 30 |
| b) Modèle semi-télégraphiste (poissonnien) .                  | 31 |
| c) La distribution $P(E,W)$ .....                             | 33 |
| 2. Echo stimulé .....                                         | 36 |
| a) Modèle semi-télégraphiste .....                            | 36 |
| b) La distribution $P(E,W)$ .....                             | 37 |
| 4. RESUME, DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC LES                 |    |
| RESULTATS EXPERIMENTAUX .....                                 | 42 |
| 1. Résumé .....                                               | 42 |
| 1. Modèle à 1 seul taux de relaxation .....                   | 42 |
| a) Echo à 2 impulsions .....                                  | 43 |
| b) Echo à 3 impulsions .....                                  | 43 |

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2. Modèle avec la distribution $P(E,W)$ .....                                                                                                   | 44 |
| a) Echo à 2 impulsions .....                                                                                                                    | 44 |
| b) Echo à 3 impulsions .....                                                                                                                    | 45 |
| 2. La relaxation directe des spins A .....                                                                                                      | 45 |
| 3. Comparaison avec les résultats expérimentaux .                                                                                               | 46 |
| 1. Verres .....                                                                                                                                 | 46 |
| a) Echo spontané .....                                                                                                                          | 46 |
| b) Echo stimulé .....                                                                                                                           | 47 |
| 2. Verres de spin .....                                                                                                                         | 47 |
| 5. CONCLUSION .....                                                                                                                             | 51 |
| <u>Publication</u> : "Spectral diffusion decay of spontaneous echoes in disordered systems", J. Physique-Lettres <u>41</u> , L-291 (1980) ..... | 53 |
| APPENDICE A .....                                                                                                                               | 57 |
| APPENDICE B .....                                                                                                                               | 64 |
| APPENDICE C .....                                                                                                                               | 65 |
| REFERENCES 1ère partie .....                                                                                                                    | 66 |
| <br><u>2ème partie : SIMULATION NUMERIQUE</u> .....                                                                                             | 69 |
| 1. INTRODUCTION .....                                                                                                                           | 71 |
| 2. MODELE DE FRUSTRATION POUR LES VERRS DE SPIN ...                                                                                             | 71 |
| 3. METHODE MONTE-CARLO .....                                                                                                                    | 74 |
| Modèle de la marche aléatoire à 1 dimension .....                                                                                               | 78 |
| <u>Publication</u> : "On the lifetime of excited states of frustration model of spin glasses" .....                                             | 83 |
| APPENDICE 1 .....                                                                                                                               | 88 |
| APPENDICE 2 .....                                                                                                                               | 89 |
| REFERENCES 2ème partie .....                                                                                                                    | 92 |
| <u>CONCLUSION</u> .....                                                                                                                         | 93 |

## I N T R O D U C T I O N

Ce mémoire comporte deux parties :

La première est consacrée à l'étude de la relaxation des échos spontanés et stimulés dans les verres, et plus généralement dans les systèmes désordonnés. L'objectif de cette étude était l'analyse de la décroissance de l'amplitude d'échos dipolaires électriques spontanés observés dans les verres, du type  $\exp(-T\tau)$ .

Nous montrons que ce comportement est explicable en utilisant la théorie de la diffusion spectrale de Klauder et Anderson. D'après cette théorie, c'est la relaxation des spins non résonants qui provoque, par leurs interactions avec les spins résonants, la décroissance de l'amplitude des échos. L'application de cette théorie aux verres, dans lesquels les temps de relaxation sont largement distribués, fait apparaître deux régimes, définis par la comparaison entre l'intervalle de temps  $\tau$  entre les deux impulsions et les temps de relaxations  $T_1$  :

- Le régime des temps courts ( $\tau < T_{1\min}$ ) a été étudié par Black et Halperin et conduit à une relaxation en  $\exp(-T^4\tau^2)$ .

- Le régime des temps intermédiaires ( $\tau$  est à l'intérieur de la distribution des  $T_1$ ), que nous avons mis en évidence, conduit à  $\exp(-T\tau)$ , en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce comportement résulte de la distribution constante de la densité d'états des verres (qui donne la variation en température) et de la distribution hyperbolique des temps de relaxation  $T_1$  (qui donne la variation en  $\tau$ ). Dans ce régime, l'expression pour l'écho stimulé décrit également convenablement les expériences.

La seconde partie traite de la simulation numérique par la méthode Monte Carlo sur le modèle de frustration des verres de spin.

Les difficultés de cette méthode à engendrer les états de basse énergie représentatifs de l'équilibre thermodynamique à basse température sont analysés par l'étude de la durée de vie de ces états. Le passage d'un état de basse énergie à un état fondamental s'effectue par le retournement d'amas de spins. Une simulation montre que le temps moyen de retournement d'un amas de  $n$  spins varie comme  $n^2 e^{\alpha n}$ , où  $\alpha$  est proportionnel au nombre de barrières de potentiel à franchir. Ce résultat, différent de celui du modèle ferromagnétique (variation comme  $n$ ), est interprété en terme de promenade aléatoire à 1 dimension des spins libres.



P R E M I E R E   P A R T I E

DECROISSANCE DES ECHOS DANS LES SYSTEMES DESORDONNES



## 1. INTRODUCTION

Les propriétés des verres à basse température ont nécessité l'introduction d'un modèle phénoménologique [1,2]. D'après ce modèle, il existe dans les verres des excitations de basse énergie décrites par des systèmes à deux niveaux. Les verres contenant des impuretés  $\text{OH}^-$  contiennent, en plus de ces excitations, des moments dipolaires électriques.

Ces défauts (systèmes à deux niveaux ou moments électriques), fortement couplés au champ de phonons, ont une distribution de leur  $T_1$  très large et interagissent entre eux essentiellement via les phonons. Leur dynamique peut être traitée de la même façon que celle des spins  $1/2$  couplés par interaction dipolaire magnétique.

Cette analogie a permis d'imaginer des expériences de résonance dans les verres semblables aux expériences de résonance paramagnétique ; en particulier des expériences d'échos.

L'analyse de ces expériences se fait selon le modèle de la diffusion spectrale proposé par Klauder et Anderson [10]. Selon ce modèle les défauts sont divisés en deux classes (A et B) : les défauts A, qui sont en résonance avec le champ appliqué (acoustique ou électrique) ; les défauts B, qui ne sont pas en résonance, mais dont les transitions entre les deux états induisent des fluctuations du champ local des défauts A. Ce sont ces fluctuations qui, en causant une perte de cohérence de la phase des spins A, sont à l'origine de la décroissance des échos.

En supposant que les transitions des spins B sont causées par le couplage défaut-phonon (échantillon  $T_1$ ), Black et Halperin [22] ont utilisé ce modèle pour interpréter le comportement des échos de phonons dans les verres. Cependant, leur étude est limitée au régime des temps courts :  $\tau$ , l'intervalle de temps entre la première et la seconde impulsion est inférieur au  $T_1$  minimum des spins B. Dans ce régime, ils obtiennent, pour la décroissance de l'amplitude de l'écho

spontané :  $E(2\tau) = \exp(-\alpha T^4 \tau^2)$ . Or, les expériences d'échos dipolaires électriques de Bernard et al [33] présentent une variation :  $E(2\tau) = \exp(-\gamma T \tau)$ .

Pour interpréter ce résultat , nous avons étudié le régime dans lequel  $\tau$  est à l'intérieur de la distribution des  $T_1$  des spins B. En fait, l'expression précédente de l'amplitude de l'écho se déduit de deux propriétés des verres : une densité d'état constante qui donne la variation en température et une distribution hyperbolique du taux de relaxation des défauts qui donne la variation en  $\tau$ . Ce résultat, déduit du modèle des systèmes à deux niveaux des verres, est peut-être plus général : une expérience [34] révèle que la décroissance à basse température des échos spontanés dans un échantillon de CuMn est exponentielle.

Dans le paragraphe 2, nous décrivons le modèle des systèmes à deux niveaux et leur analogie avec les spins 1/2. Le troisième paragraphe est consacré à la présentation du modèle de la diffusion spectrale de Klauder et Anderson et aux calculs de la décroissance des échos dans le cadre de ce modèle, lorsque le bruit des spins B est poissonnien et caractérisé par un seul taux de relaxation. Ensuite, nous présentons nos calculs de l'amplitude des échos spontané et stimulé dans le cas d'une distribution hyperbolique du taux de relaxation. Enfin, nous faisons une comparaison avec les résultats expérimentaux.

## 2. SYSTEMES A DEUX NIVEAUX (T.L.S. : two level systems)

### 2.1. Modèle

Le modèle des systèmes à deux niveaux a été proposé par Anderson et al [1] et par Phillips [2] (modèle AHV-P) pour expliquer les propriétés des verres aux basses températures (chaleur spécifique, conductivité thermique, absorption ultrasonore).

Ce modèle suppose qu'un amorphe est constitué d'un ensemble de "particules" (atomes, groupes d'atomes, ... ?) qui ont, chacune, deux positions d'équilibre.

L'énergie potentielle de chaque particule est représentée en fonction de sa "coordonnée"  $x$  (distance, angle, ...) par un double puits de potentiel asymétrique.

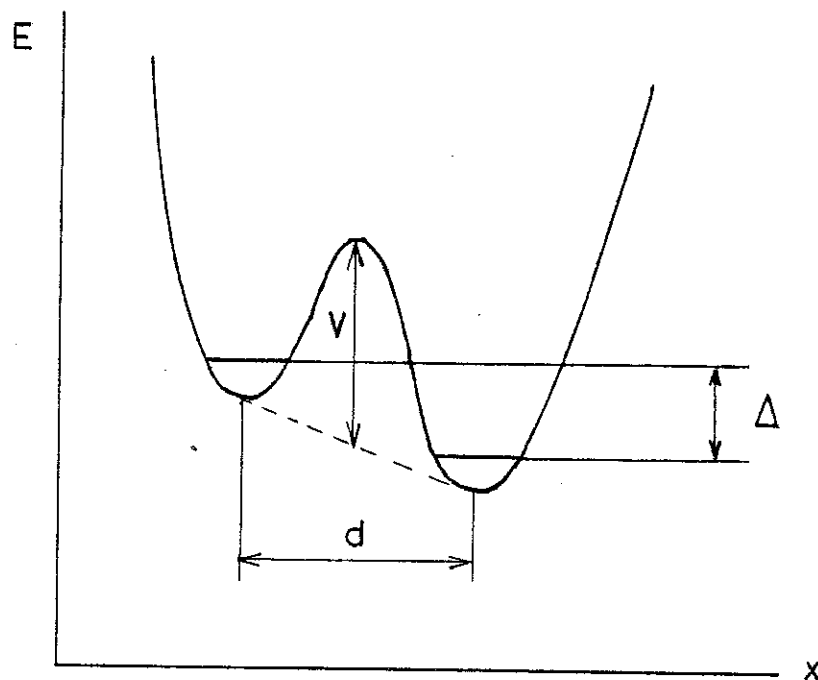


Figure 1  
Double puits de potentiel

De plus, seuls les états fondamentaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  de chaque puits sont supposés occupés à basse température. Le passage d'un état à l'autre a lieu essentiellement par effet tunnel (couplage non diagonal) à travers la barrière de potentiel ; et, du fait de l'existence de l'énergie d'asymétrie  $\Delta$ , ce passage est accompagné de l'absorption ou de l'émission d'une énergie  $\Delta$ .

Dans la base  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ , l'hamiltonien du système s'écrit  $H_0 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Delta & \Gamma \\ \Gamma & -\Delta \end{vmatrix}$ , où  $\Delta$  est l'énergie d'asymétrie,  $\Gamma = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}$  l'élément de couplage tunnel,  $\hbar\omega_0$  l'énergie de point zéro de la particule dans chacun des puits (supposés identiques et de forme parabolique) ;  $\lambda = \frac{1}{2} \sqrt{(V.2md^2)/\hbar^2}$  s'il s'agit d'une masse  $m$  qui tunnèle à travers une barrière de hauteur  $V$  et d'épaisseur  $d$ , et  $\lambda = \frac{1}{2} \sqrt{(V.2I\theta^2)/\hbar^2}$  s'il s'agit d'un moment d'inertie  $I$  qui change de direction d'un angle  $\theta$  à travers une barrière de hauteur  $V$ .

## 2.2. Couplage des T.L.S. avec un champ extérieur

### 2.2.1. Champ de phonons

Les paramètres  $\Delta$  et  $\Gamma$ , qui caractérisent le double puits de potentiel, sont des paramètres géométriques, donc fonction des contraintes locales du milieu. C'est l'origine du couplage entre les T.L.S. et les phonons.

Ce couplage est décrit, dans la base  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ , par l'hamiltonien [3,4]

$$H_{int} = \sum_{\alpha\beta} \begin{vmatrix} B_{\Delta} & B_{\Gamma} \\ B_{\Gamma} & -B_{\Delta} \end{vmatrix} \epsilon_{\alpha\beta}$$

où  $\epsilon_{\alpha\beta}$  désigne le tenseur déformation,  $B_{\Delta} = \frac{\partial \Delta}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}$  et  $B_{\Gamma} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}$  les potentiels de déformation.

Dans la base  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  qui diagonalise l'hamiltonien  $H_0$ , on a

$$H'_0 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{vmatrix}, \text{ avec } E = \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2}$$

$$\text{et } H'_{\text{int}} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} D & M \\ M & -D \end{vmatrix} \epsilon,$$

où  $D = 2 \frac{\Delta}{E} B_{\Delta} + 2 \frac{\Gamma}{E} B_{\Gamma}$  et  $M = 2 \frac{\Delta}{E} B_{\Gamma} - 2 \frac{\Gamma}{E} B_{\Delta}$  (les indices tensoriels sont sous-entendus). Cet hamiltonien d'interaction

permet de calculer le temps de relation  $T_1$  d'un T.L.S. dans le bain de phonons. En utilisant la règle d'or dans le calcul des probabilités d'absorption et d'émission d'un phonon par le T.L.S., et en prenant l'approximation de Debye pour la densité d'états des phonons, on obtient, pour le processus à un phonon (one phonon-assisted tunneling) -le plus efficace à basse température-, [4,5]

$$W = T_1^{-1} = \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4} \left( \frac{M_{\ell}^2}{v_{\ell}^5} + 2 \frac{M_t^2}{v_t^5} \right) E^3 \coth\left(\frac{E}{2kT}\right)$$

$M_{\ell}$  (resp.  $M_t$ ) désigne la constante de couplage d'un T.L.S. avec le mode longitudinal (resp. transverse) des phonons.

Le potentiel de déformation  $B_{\Gamma}$  peut être négligé devant  $B_{\Delta}$  [6] ; alors  $D = 2 \frac{\Delta}{E} B_{\Delta}$ ,  $M = -2 \frac{\Gamma}{E} B_{\Delta}$  et

$$\left. \begin{aligned} W = T_1^{-1} &= \alpha \left( \frac{\Gamma}{E} \right)^2 E^3 \coth\left(\frac{E}{2kT}\right), \\ \text{avec } \alpha &= \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4} \left( \frac{B_{\ell}^2}{v_{\ell}^5} + \frac{2B_t^2}{v_t^5} \right) \end{aligned} \right] \quad (1)$$

Ce taux de relaxation  $W$  est calculé pour une valeur de  $\Delta$  et de  $\lambda$ , mais la forme du double puits de potentiel est une quantité aléatoire dépendant de la position des atomes voisins, des contraintes locales, etc ; les paramètres  $\Delta$  et  $\lambda$  sont par conséquent distribués.

L'hypothèse du modèle AHV-P est que  $\Delta$  et  $\lambda$  sont distribués uniformément entre 0 et  $\Delta_{\text{max}}$  et entre 0 et  $\lambda_{\text{max}}$ . La distribution conjointe est donc :

$$P(\Delta, \lambda) = \bar{n} \quad \text{pour } 0 < \Delta < \Delta_{\max} \quad \text{et } 0 < \lambda < \lambda_{\max}$$

Le taux de relaxation  $W$  d'un T.L.S., fonction de  $\Delta$  et  $\lambda$ , est alors lui aussi distribué. En faisant le changement de variables

$$E = \sqrt{\Delta^2 + \Gamma^2} \quad \text{et } W = \alpha \left(\frac{\Gamma}{E}\right)^2 E^3 \coth\left(\frac{E}{2kT}\right),$$

$$P(\Delta, \lambda) = \bar{n} \quad \text{donne (en écrivant } W(\Gamma=E, E) = W_M(E) = \alpha E^3 \coth\left(\frac{E}{2kT}\right))$$

$$\left. \begin{aligned} P(E, W) &= \frac{\bar{n}}{2} W^{-1} \left[ 1 - W/W_M(E) \right]^{-1/2}, \\ \text{pour } E_{\min} = \Gamma_m = \Gamma_0 e^{-\lambda_{\max}} &< E < E_{\max} = \sqrt{\Delta_{\max}^2 + \Gamma_m^2} \\ \text{et } W_{\min}(E) &< W < W_{\max}(E) \end{aligned} \right] \quad (2)$$

avec  $W_{\min}(E) =$

$$\begin{aligned} &\cdot \left(\frac{\Gamma_m}{E}\right)^2 W_M(E), \quad \text{si } E_{\min} < E < \sqrt{\Delta_{\max}^2 + \Gamma_m^2} \\ &\cdot \frac{E^2 - \Delta_{\max}^2}{E^2} W_M(E), \quad \text{si } \sqrt{\Delta_{\max}^2 + \Gamma_m^2} < E < E_{\max} \end{aligned}$$

et  $W_{\max}(E) =$

$$\begin{aligned} &\cdot W_M(E), \quad \text{si } E_{\min} < E < \Gamma_0 \\ &\cdot \left(\frac{\Gamma_0}{E}\right)^2 W_M(E), \quad \text{si } \Gamma_0 < E < E_{\max} \end{aligned}$$

### 2.2.2. Analogie TLS-spin

Le temps de relaxation  $T_1$  précédent (1), obtenu en résolvant l'équation d'évolution des populations des niveaux des T.L.S., ne tient pas compte de la cohérence de phase de la fonction d'onde de ces T.L.S. . Or, pour décrire les phénomènes de résonance des T.L.S. , il est nécessaire de considérer cette cohé-



rence de phase (ce qui revient à ne pas négliger les éléments non diagonaux de la matrice densité) [7].

Ceci se fait très facilement si l'on remarque que les équations de la mécanique quantique qui régissent l'évolution d'un système à deux niveaux, sont équivalentes à celles qui régissent l'évolution d'un spin 1/2 dans un champ magnétique.

En effet, l'hamiltonien d'un T.L.S. dans la base  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$  s'écrit

$$H' = H'_0 + H'_{int} = \frac{1}{2} E \sigma_z + \frac{1}{2} D \varepsilon \sigma_z + \frac{1}{2} M \varepsilon \sigma_x,$$

où  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  et  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  sont les matrices de Pauli.

On peut écrire aussi

$$H = \frac{\Delta}{2E} \frac{E^2}{\Delta} \sigma_z + \frac{\Delta}{2E} \cdot 2B_\Delta \varepsilon \sigma_z + \frac{\Delta}{2E} \cdot 2B_\Gamma \varepsilon \sigma_x,$$

$$\text{soit } H = -\mu \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \quad (3)$$

avec  $\mu = \frac{\Delta}{2E}$  et  $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$  ;  $-\vec{B}_0 = (0, 0, \frac{E^2}{\Delta})$ ,  $-\vec{B}_1 = 2(B_\Delta, 0, B_\Gamma)\varepsilon$

ce qui est équivalent à l'hamiltonien d'un spin 1/2 dans un champ magnétique  $\vec{B}$  ; pour un spin 1/2,  $\mu = \frac{\gamma \hbar}{2}$ .

De plus, Joffrin et Levelut [3] ont montré qu'il existe entre les T.L.S. un couplage indirect par échange virtuel de phonons. Ce couplage est représenté par l'hamiltonien

$$H_{ij} = J_{ij}^z S_z^i S_z^j + J_{ij}^x S_x^i S_x^j,$$

où  $S_\alpha = \frac{1}{2} \sigma_\alpha$ , avec  $J_{ij}^z \propto R_{ij}^{-3}$

et  $J_{ij}^x \propto R_{ij}^{-3}$  pour  $R_{ij}$  petit.

Enfin, c'est l'équation du mouvement d'un moment magnétique dans un champ magnétique qui rend compte du phénomène de résonance magnétique ; une équation similaire existe pour les systèmes à deux niveaux [8] : si un T.L.S. est dans l'état  $|\psi\rangle = a|a\rangle + b|b\rangle$ , on sait que l'on a  $i\hbar \frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma} \rangle = \langle [\vec{\sigma}, H] \rangle$ ,

$$\text{où } \langle \vec{\sigma} \rangle = (\langle \psi | \sigma_x | \psi \rangle, \langle \psi | \sigma_y | \psi \rangle, \langle \psi | \sigma_z | \psi \rangle).$$

Ce qui s'écrit, avec l'hamiltonien (3), et en utilisant les relations de commutation des matrices de Pauli,  $\frac{d}{dt} \langle \vec{\sigma} \rangle = -\frac{\mu}{\hbar} \langle \vec{\sigma} \rangle \times \vec{B}$ .

### 2.2.3. Champ de photons

Pour décrire les propriétés diélectriques des verres, on définit une interaction T.L.S.-champ électrique par analogie avec l'interaction T.L.S.-champ acoustique. On a vu que cette dernière est caractérisée par deux constantes de couplages, D et M, et que son hamiltonien est  $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} D & M \\ M & -D \end{pmatrix} \varepsilon(t)$ . L'hamiltonien d'interaction entre un T.L.S. et un champ électrique  $\vec{\xi}(t) = (\xi_x(t), 0, \xi_z)$  est défini par

$$\begin{vmatrix} \mu_p \xi_z & \mu_i \xi_x \\ \mu_i \xi_x & -\mu_p \xi_z \end{vmatrix}, \text{ soit } \mu_p \sigma_z \xi_z + \mu_i \sigma_x \xi_x,$$

où  $\mu_p$  et  $\mu_i$  sont deux grandeurs homogènes à des dipôles électriques (permanents et induits).

Remarquons qu'il est impossible d'exprimer  $\mu_i$  et  $\mu_p$  en fonction des paramètres  $\Delta$  et  $\lambda$  du T.L.S. sans une hypothèse sur la nature microscopique des T.L.S. : nature de la "particule", origine du double puits (voir par exemple [9] pour le cas des électrons piégés).

Ainsi, les systèmes à deux niveaux dans les amorphes peuvent être traités comme de vrais spins : la dynamique des opérateurs  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  est la même que celle des opérateurs de spin.

En résonance magnétique, lorsque la fréquence du champ magnétique oscillant approche la fréquence de Larmor des spins, on peut montrer à partir des équations du mouvement qu'il apparaît une composante suivant ce champ oscillant. Pour la même raison, avec des champs acoustiques ou électriques, bien qu'il n'existe pas d'équivalent classique analogue au rapport gyromagnétique  $\gamma$  entre les systèmes à deux niveaux et le champ, une résonance peut apparaître. Ce qui est observé (onde acoustique ou moment dipolaire électrique) est représenté par l'opérateur  $\mu\sigma_x$ .

Les phénomènes de résonance présentés par les amorphes peuvent donc être traités de la même façon que la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) ou la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) (induction libre, échos à 2 ou 3 impulsions).

Nous allons présenter dans le paragraphe suivant la théorie de la diffusion spectrale de Klauder et Anderson [10] qui permet d'interpréter les expériences d'échos.

### 3. THEORIE STOCHASTIQUE OU DIFFUSION SPECTRALE

#### 3.1. Notion de raies homogène et inhomogène

La distribution des fréquences de Larmor d'un système de spins se traduit par une certaine largeur de la raie de résonance. Cet étalement des fréquences a plusieurs origines que l'on classe en deux groupes [11] :

- 1) La largeur de raie est due aux différences des fréquences de résonance des spins individuels : l'inhomogénéité spatiale du champ magnétique, l'anisotropie, etc. C'est un élargissement essentiellement statique, on l'appelle l'élargissement inhomogène.

2) La largeur de raie est due aux interactions spin-spin et spin-réseau. C'est un élargissement dynamique, on l'appelle l'élargissement homogène.

Quand l'élargissement inhomogène est important, on parle de "paquets" de spins homogènes : tous les spins d'un paquets ont la même fréquence de résonance inhomogène (statique). La raie d'absorption totale est alors la superposition des différentes raies homogènes.

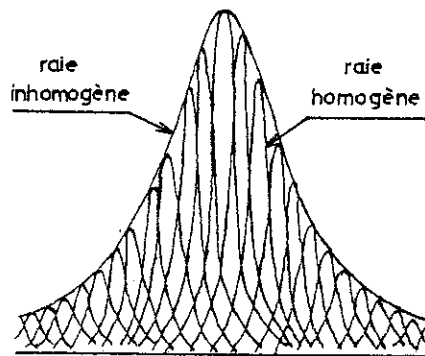


Figure 2 : Schéma de raie inhomogène

Lors d'une expérience d'échos, seuls les spins qui ont une fréquence de résonance proche de la fréquence de l'impulsion sont excités, c'est-à-dire quelques paquets de spins homogènes. Ces spins, en nombre très faible par rapport à l'ensemble des spins, sont appelés spins A ou spins résonants ; les autres, spins B ou spins non résonants.

### 3.2. Les échos [12]

Si l'on soumet une population de spins (ou de T.L.S.) à deux impulsions de champ magnétique (ou acoustique, ou électrique) tournant dans le plan x-y, séparées par un temps  $\tau$ , on voit apparaître au bout d'un temps  $\tau$  après la seconde impulsion une aimantation (ou une onde acoustique, ou une polarisation) : c'est l'écho.

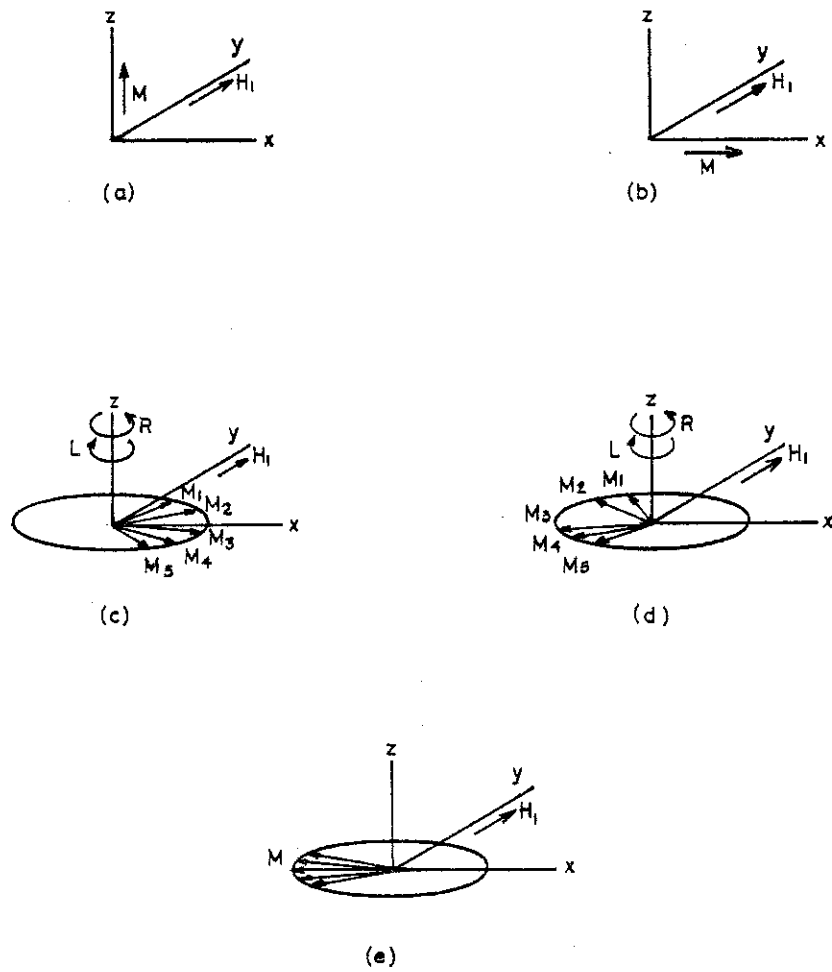


Figure 3

Evolution de l'aimantation des paquets de spins pendant une expérience d'écho à 2 impulsions dans le référentiel tournant à la fréquence  $\omega$  du champ  $h_1$ .

a), b) : avant et après l'impulsion à  $\pi/2$

c), d) : avant et après l'impulsion à  $\pi$ .

(R indique le sens de rotation des paquets les plus rapides ; L, celui des plus lents).

e) : convergence des phases de tous les paquets : apparition de l'écho.

La première impulsion, dite à  $\pi/2$  (on verra plus loin sa définition), fait basculer les spins de l'axe  $z$  à l'axe  $y$  (fig. 3.a,b). Si  $h_1$  est l'amplitude de l'impulsion, on doit avoir  $\gamma h_1 \gg$  largeur en fréquence d'un paquet de spin, de façon à exciter plusieurs paquets. Après l'impulsion, ces paquets, caractérisés par des fréquences inhomogènes différentes, vont précesser autour de  $z$  à des vitesses angulaires différentes (fig. 3,c). Ces déphasages vont provoquer la décroissance de l'aimantation suivant  $y$  : c'est l'induction libre .

Si une impulsion à  $\pi$  est appliquée à l'instant  $\tau$ , les aimantations de chaque paquet de spins sont transformées en leur symétrie par rapport à l'axe  $x$  (fig. 3,d). Après cette deuxième impulsion, il y a regroupement des aimantations des paquets de spins, d'où apparition d'un écho à l'instant  $2\tau$ . Le champ inhomogène étant statique, le déphasage dû à ce champ est réversible ; par contre, le champ homogène (dynamique) crée un déphasage irréversible entre les paquets de spins.

Si la composante homogène du champ était nulle, on observerait un écho d'amplitude constante (pour les temps  $\tau < T_1^A$ ) . En fait, l'amplitude  $E(2\tau)$  de l'écho est une fonction décroissante de  $\tau$  (On définit la raie homogène d'un paquet de spin par la transformée de Fourier de  $E(2\tau)$ ). Pour distinguer l'écho de l'induction libre, il faut donc exciter un grand nombre de paquets de spins ( $\gamma h_1 \gg$  largeur d'un paquet) : l'induction libre, proportionnelle à la transformée de Fourier de la raie composée des paquets de spins excités, décroît alors très rapidement.

Le calcul de l'amplitude  $E(2\tau)$  de l'écho nécessite un modèle qui décrit l'influence de la raie homogène sur cette amplitude. Klauder et Anderson [10] ont présenté un modèle stochastique utilisé d'abord en théorie de la largeur de raie par Anderson et Weiss [13,14]. La présentation de ce modèle est l'objet du paragraphe suivant.

### 3.3. Modèle de la diffusion spectrale

#### 3.3.1. Induction libre

L'induction libre  $F(t)$  (aimantation transverse après une impulsion à  $\pi/2$ , c'est-à-dire une impulsion  $h_1 e^{i\omega_0 t}$  appliquée pendant le temps  $t$  tel que  $|\gamma| h_1 t = \pi/2$ ) d'un système de spins A est [15, chap. 4.E].

$$F(t) \propto \text{Tr} \left[ M_x^A(t) M_x^A \right] = \text{Tr} \left[ e^{\frac{iH}{\hbar} t} M_x^A e^{-\frac{iH}{\hbar} t} M_x^A \right],$$

où  $H$  est l'hamiltonien de l'ensemble des spins et  $M_x^A$  l'aimantation des spins A. (Cette formule est établie pour  $\frac{\hbar H}{kT} \ll 1$  et en utilisant l'approximation adiabatique).

Lors de l'application du champ d'intensité  $h_1$  et de fréquence  $\omega_0$ , les spins qui ont une énergie Zeeman proche de  $\hbar\omega_0$  entrent en résonance avec le champ  $h_1$ , c'est-à-dire, dans le référentiel tournant à la fréquence  $\omega_0$ , pivotent autour de  $h_1$  d'un angle  $\pi/2$ . On sait qu'alors, la distribution  $g(\omega_0 + \omega_1)$  des fréquences des spins entrant en résonance est centrée sur  $\omega_0$ , avec une largeur de l'ordre de  $\omega_1 = \gamma h_1$  [15, chap. 2]. L'impulsion fait donc basculer de  $\pi/2$  l'aimantation de plusieurs paquets homogènes de spins A, l'écart  $\omega_1$  par rapport à  $\omega_0$  de leur fréquence inhomogène étant distribué suivant  $g(\omega_1)$ .

Pour déterminer l'induction libre, on doit donc calculer

$$M_x^A(t) = e^{\frac{iH}{\hbar} t} M_x^A e^{-\frac{iH}{\hbar} t},$$

qui vérifie  $-i\hbar \frac{d}{dt} M_x(t) = [H, M_x(t)]$  (on note à partir d'ici  $M_x$  pour  $M_x^A$ ).

L'intégration de cette équation se fait généralement de la façon suivante [15, chap. 10].

L'hamiltonien  $H$  du système est écrit  $H = H_0 + H_C + H_1$  où  $H_0$  est l'hamiltonien Zeeman,  $H_C$  un hamiltonien qui commute avec  $H_0$  et  $M_x$ , et  $H_1$  l'hamiltonien de perturbation (qui ne commute pas avec  $H_C$ ).

Dans le cas de la théorie du rétrécissement par échange,  $H_C$  est l'hamiltonien d'échange  $\sum_{j,k} J_{jk} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_k$  et  $H_1$  l'hamiltonien de l'interaction dipolaire [13,14].

Lorsqu'il y a deux groupes de spins (A et B), on prend  $H = H_0^A + H_C + H_1$ , où

- $H_0^A$  est l'hamiltonien Zeeman des spins A ;
- $H_C = H_0^B + H_R + H_{\text{éch.}} + H_{R-B} + H_{1 \text{ B-B}}$  ;
- $H_1 = H_{R-A} + H_{1 \text{ A-A}} + H_{1 \text{ A-B}}$  ;

et les notations sont :

$H_0^B$ , hamiltonien Zeeman des spins B ;

$H_R$ , hamiltonien du réseau ;

$H_{\text{éch.}}$ , hamiltonien d'échange ;

$H_{R-A,B}$ , hamiltonien d'interaction réseau-spins A,B ;

$H_{1 \alpha,\beta}$ , hamiltonien d'interaction dipolaire entre spins  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\alpha, \beta = A, B$ ).

On a donc  $[H_0^A, H_C] = 0$ ,  $[H_C, M_x] = 0$

$$\begin{aligned} \text{et } -i\hbar \frac{d}{dt} M_x(t) &= [H_0^A + H_1, M_x(t)], \\ \text{ou } -i\hbar \frac{d}{dt} M_x^*(t) &= \left[ e^{-\frac{iH_0^A}{\hbar}t} H_1(t) e^{\frac{iH_0^A}{\hbar}t}, M_x^*(t) \right], \\ \text{avec } M_x^*(t) &= e^{-\frac{iH_1}{\hbar}t} M_x e^{\frac{iH_1}{\hbar}t} \\ \text{et } H_1(t) &= e^{-\frac{iH_C}{\hbar}t} H_1 e^{\frac{iH_C}{\hbar}t} \end{aligned} \quad (4)$$

L'équation (4) s'écrit :



$$\begin{aligned}
 -i\hbar \frac{d}{dt} \langle E_0^A | M_X^* | E_0^{A'} s' \rangle = \\
 \sum_{E_0^{A''}, s''} \langle E_0^A | H_1(t) | E_0^{A''} s'' \rangle \langle E_0^{A''} s'' | M_X^* | E_0^{A'} s' \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0^A - E_0^{A''})t} \\
 - \langle E_0^A | M_X^* | E_0^{A''} s'' \rangle \langle E_0^{A''} s'' | H_1(t) | E_0^{A'} s' \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0^{A''} - E_0^{A'})t}
 \end{aligned}$$

où  $s$  désigne les degrés de liberté du système autres que  $E_0^A$ .  
(L'équation précédente est en fait une équation d'opérateurs [15], mais on la considère comme une équation scalaire).

La contribution des termes qui ont en facteur des exponentielles  $e^{\frac{i}{\hbar}(E_0^{A''} - E_0^A)t}$  variant très rapidement est à peu près nulle en moyenne ; on les néglige par rapport aux termes tels que  $E_0^{A''} = E_0^{A'}$  et  $E_0^{A''} = E_0^A$ , ce qui revient à ne considérer que la partie de  $H_1$  qui commute avec  $H_0^A$ . C'est l'approximation adiabatique.

(Cette approximation suppose que la variation des exponentielles n'est pas compensée par celle des éléments de matrice de  $H_1(t)$ , ou encore, que le temps de corrélation  $\tau_c$  de ces éléments est long par rapport à la période de Larmor).

L'équation précédente devient alors (en choisissant les  $s$  tels que  $\langle E, s | H_1(t) | E', s' \rangle = 0$  quand  $E \neq E'$  et  $s \neq s'$ )

$$\begin{aligned}
 -i\hbar \frac{d}{dt} \langle E_0^A | M_X^*(t) | E_0^{A'} s' \rangle = \langle E_0^A | M_X^*(t) | E_0^{A'} s' \rangle \left[ \langle E_0^A | H_1(t) | E_0^A \rangle \right. \\
 \left. - \langle E_0^{A'} s' | H_1(t) | E_0^{A'} s' \rangle \right],
 \end{aligned}$$

qui donne par intégration

$$\begin{aligned}
 \langle E_0^A | M_X^*(t) | E_0^{A'} s' \rangle &= \langle E_0^A | M_X^*(0) | E_0^{A'} s' \rangle \times \\
 \times \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \int_0^t \langle E_0^A | H_1(t') | E_0^A \rangle - \langle E_0^{A'} s' | H_1(t') | E_0^{A'} s' \rangle dt' \right\}
 \end{aligned}$$

et l'induction libre

$$F(t) = \sum_{E_0^A, E_0^{A'}, s, s'} \left| \langle E_0^A s | M^*(0) | E_0^{A'} s' \rangle \right|^2 \exp \frac{i}{\hbar} (E_0^A - E_0^{A'}) t \quad (5)$$

$$\times \exp \frac{i}{\hbar} \left[ \int_0^t \langle E_0^A s | H_1(t') | E_0^A s \rangle - \langle E_0^{A'} s' | H_1(t') | E_0^{A'} s' \rangle dt' \right].$$

Puisque, pour chaque paquet de spins A, on ne considère qu'une transition de l'hamiltonien  $H_0^A$  ( $E_0^A - E_0^{A'} = \omega_0 + \omega_1$  fréquence de résonance), on limite la somme aux termes tels que  $E_0^A - E_0^{A'} = \omega_0 + \omega_1$ .

Chaque terme de la somme est donc déterminé par 3 nombres :

$E_0^A, s, s'$ . Avec le changement de variables

$\chi(t) = \int_0^t \langle E_0^A s | H_1(t') | E_0^A s \rangle - \langle E_0^{A'} s' | H_1(t') | E_0^{A'} s' \rangle dt'$  et  $\sigma$  représentant les autres indices nécessaires pour repérer les termes de la somme,  $|\langle E_0^A s | M^*(0) | E_0^{A'} s' \rangle|^2$  devient une certaine fonction  $a(\sigma, \chi)$ , et

$$F(t) = \int d\omega_1 g(\omega_1) e^{i(\omega_0 + \omega_1)t} \sum_{\sigma, \chi} a(\sigma, \chi) e^{i\chi(t)}$$

L'hypothèse fondamentale de la théorie stochastique est de supposer que  $\chi(t)$  est une variable aléatoire dont la distribution  $f(\chi)$  est continue.

$$\text{Alors } F(t) = e^{i\omega_0 t} \int d\omega g(\omega) e^{i\omega t} \int e^{i\chi(t)} \sum_{\sigma} a(\sigma, \chi) f(\chi) d\chi$$

$$\text{soit } F(t) = e^{i\omega_0 t} \int d\omega g(\omega) e^{i\omega t} \int e^{i\chi(t)} P[\chi(t)] d\chi \quad (6)$$

Sachant que  $\omega_0 + \omega_1 = [\langle E_0^A s | H_0 | E_0^A s \rangle - \langle E_0^{A'} s' | H_0 | E_0^{A'} s' \rangle] / \hbar$ ,  $\Delta\omega(t) = [\langle E_0^A s | H_1(t) | E_0^A s \rangle - \langle E_0^{A'} s' | H_1(t) | E_0^{A'} s' \rangle] / \hbar$  est l'écart à cette fréquence provoqué par la perturbation  $H_1$ .

Ainsi, l'induction libre s'interprète comme la moyenne statistique de  $e^{i\chi(t)}$ :

$$F(t) = e^{i\omega_0 t} \tilde{G}(-t) \langle e^{i \int_0^t \Delta\omega(t') dt'} \rangle,$$

où  $\tilde{G}$  est la transformée de Fourier de la distribution de la fréquence inhomogène des paquets de spins A ; et  $\Delta\omega(t)$ , fluctuation de la fréquence de résonance des spins A, est considérée comme une variable aléatoire ( $\langle \dots \rangle$  est la moyenne sur ce bruit, définie par (6)).

Remarque. Puisque  $\Delta\omega(t)$  est considérée comme une variable aléatoire,  $F(t)$  devrait en être également une ; mais le temps de cohérence  $\tau_c$  des éléments de matrice de  $H_1$  étant considéré comme long, on peut faire une moyenne statistique.  $F(t)$  n'est plus alors une variable aléatoire (cf. note 14 de [10]).

Le déplacement de la fréquence,  $\Delta\omega(t)$ , provient de la perturbation  $H_1(t)$ , c'est-à-dire des interactions spins A-spins A, réseau-spins A et spins A-spins B ( $H_1 = H_{1 \text{ A-A}} + H_{1 \text{ R-A}} + H_{1 \text{ B-B}}$ ). D'autre part, c'est l'hamiltonien  $H_c$  qui, ne commutant pas avec  $H_1$ , provoque la dépendance temporelle de  $H_1$  suivant la relation

$$i\hbar \frac{d}{dt} H_1(t) = [H, H_1(t)] = [H_0, H_1(t)] + [H_c, H_1]$$

La diffusion de la fréquence de résonance d'un spin A est donc due au réseau (phonons), aux spins B et aux autres spins A via, respectivement, les interactions spin A-réseau, spin A-spin B et spin A-spin A.

Remarque. Dans le cas des verres, il n'y a pas d'interaction semblable à l'interaction dipolaire magnétique. Cependant, l'interaction  $J_{ij}^z S_z^i S_z^j$ , contrairement à l'interaction d'échange  $\vec{S}^i \cdot \vec{S}^j$ , ne commute pas avec  $M_x$  et joue alors le rôle de l'interaction dipolaire magnétique.

L'expression de l'induction libre

$$F(t) = \tilde{G}(-t) e^{i\omega_0 t} \left\langle e^{i \int_0^t \Delta\omega(t') dt'} \right\rangle,$$

où  $\langle \dots \rangle$  représente une moyenne d'ensemble, résume le modèle de Klauder et Anderson : la fréquence  $\omega(t)$  qui caractérise les paquets

de spins A est un processus stochastique ; les quantités observées sont des moyennes d'ensemble sur le processus  $\omega(t)$ .

Le changement de variable qui fait passer de la formule (5) à la formule (6) consiste à remplacer la sommation sur les états de paquets de spins A par une moyenne sur le processus  $\omega(t)$ . Ce qui revient à remplacer la moyenne sur les spins A par une moyenne sur l'histoire du processus  $\omega(t)$  [12].

Tout se passe donc comme si on considérait les spins A indépendants (bien que la variable aléatoire  $\Delta\omega(t)$  puisse rendre compte des interactions entre spins A : la partie de  $H_1(t)$  qui commute avec  $H_0$  contient les termes de flip-flop entre spins A). La quantité observée est alors  $N_A$  fois la moyenne statistique de ce que l'on observerait avec un spin A "moyen" dont la fréquence est aléatoire ( $N_A$ , nombre de spins A, est contenu dans  $\tilde{G}(-t)$ ).

### 3.3.2. Echo spontané

Avec ces hypothèses, nous allons voir maintenant comment évolue le système (représenté par un spin A) lors d'une expérience d'échos [12].

Le champ sur ce spin est  $B = B_0 + B_i + B_h(t)$ , où  $B_0$  est un champ statique parallèle à z ;  $B_i$  la composante inhomogène (statique) ;  $B_h(t)$  le champ homogène (champ local fluctuant, dû aux interactions avec les spins, avec les phonons et aux interactions inter-spins A). L'hamiltonien d'interaction entre le spin et le champ  $\vec{B}$  est, puisqu'on ne considère que la partie adiabatique des interactions ,

$$H = - \omega_0 S_z - \omega_i S_z - \omega_h(t) S_z$$

$$\text{où } \omega_\alpha = \gamma B_\alpha, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z ;$$

et l'on observera  $\mu T_r [\rho(t) \sigma_x]$ , où  $\rho(t)$  est la matrice densité.

A l'instant  $t = 0$  (équilibre thermique),

$$\rho(0) = \exp[-H/kT] / \text{Tr} \exp[-H/kT] ; \text{ et}$$

$$\text{si } \omega_0 \gg \omega_i + \omega_h(t),$$

$$\rho(0) \approx \left[ \text{Ch}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) - \sigma_z \text{Sh}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) \right] / \text{Ch}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right).$$

Une expérience d'écho se déroule de la façon suivante.

Une première impulsion de champ alternatif dans le plan x-y est appliquée à l'instant  $t = 0$  pendant  $t_I$ , puis une seconde à l'instant  $\tau$  pendant  $t_{II}$ .

Soit  $R_I$  l'opérateur d'évolution du système pendant l'impulsion I :  $|\psi(t_I)\rangle = R_I |\psi(0)\rangle$  ( $|\psi\rangle$  est l'état du système) et  $\rho(t_I) = R_I \rho(0) R_I^{-1}$ .

On définit de même

$R_T$  l'opérateur d'évolution entre les deux impulsions ;

$R_{II}$  l'opérateur d'évolution pendant la seconde impulsion ;

$R_t$  l'opérateur d'évolution à l'instant  $t > \tau$ .

Lorsque l'impulsion de champ  $h_1(-\vec{i} \sin \omega t + \vec{j} \cos \omega t)$  est appliquée, l'hamiltonien est

$$H_{\text{imp}} = \frac{-\hbar}{2}(\omega_0 + \omega_i + \omega_h(t))\sigma_z + \frac{\hbar}{2}\omega_1 \left[ \sigma_x \sin \omega t - \sigma_y \cos \omega t \right]$$

qui, dans le référentiel tournant autour de z à la vitesse angulaire  $\omega$ , s'écrit

$$H'_{\text{imp}} = \frac{-\hbar}{2}(\omega_0 + \omega_i + \omega_h(t) - \omega)\sigma_z - \frac{\hbar}{2}\omega_1 \sigma_y ; \text{ et à la résonance}$$

$$(\omega = \omega_0 + \omega_i + \omega_h(t) \approx \omega_0), \quad H'_{\text{imp}} = \frac{-\hbar}{2}\omega_1 \sigma_y.$$

Puisque c'est un hamiltonien indépendant du temps, les opérateurs d'évolution s'écrivent  $R = e^{-iH't/\hbar}$ .

L'impulsion I est dite à  $\pi/2$ , c'est-à-dire appliquée pendant le temps  $t_I$  tel que  $\omega_1 t_I = \pi/2$  ; ce qui donne  $R_I = e^{i\sigma_y \pi/4} = 1/\sqrt{2} [I + i\sigma_y]$ .

L'impulsion II (à  $\pi$ ) donne  $R_{II} = e^{i\sigma_y \pi/2} = i\sigma_y$ . (Si  $\omega_1 \gg \omega_0$ , l'effet de l'impulsion est quasi instantanée par rapport à l'évolution du système, soit  $t_I \approx t_{II} \approx 0$ . Les opérateurs ci-dessus peuvent être considérés alors comme les opérateurs relatifs au laboratoire).

L'impulsion I transforme  $\sigma_z$  en  $R_I^{-1} \sigma_z R_I = \sigma_x$ , c'est-à-dire fait basculer l'aimantation de  $\pi/2$ . De même, l'impulsion II transforme  $\sigma_x$  (resp.  $\sigma_y$ ) en  $-\sigma_x$  (resp.  $-\sigma_y$ ).

Ensuite, puisque H est diagonal,

$$R_\tau = \exp \left[ \frac{i}{2} \int_0^\tau (\omega_0 + \omega_1 + \omega_h(t')) dt' \sigma_z \right]$$

et  $R_{\tau+t} = \exp \left[ \frac{i}{2} \int_\tau^t (\omega_0 + \omega_1 + \omega_h(t')) dt' \sigma_z \right].$

A l'instant t entre les deux impulsions (induction libre),  $\rho(t) = R_\tau R_I \rho(0) R_I^{-1} R_\tau^{-1}$  donne

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle(t) &= \mu \text{ trace } [\rho(t) \sigma_x] \\ &= \mu \text{ th} \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right) \left\{ \exp \left[ i(\omega_0 + \omega_1)t + \int_0^t \omega_h(t') dt' \right] \right. \\ &\quad \left. + \exp \left[ -i(\omega_0 + \omega_1)t - \int_0^t \omega_h(t') dt' \right] \right\} \end{aligned}$$

qui représente 2 termes symétriques de la somme (5) (avec  $\omega_0 + \omega_1 = E_0^A - E_0^{A'}$  et  $\int_0^t \omega_h(t') dt = \chi(t)$ ) ; la moyenne sur l'ensemble des spins A (remplacée par une moyenne sur  $\chi(t)$ ) et sur les

fréquences inhomogènes donne l'expression (6).

A l'instant  $\tau + t$ ,

$$\rho(\tau+t) = R_{\tau+t} R_{II} R_{\tau} R_I \rho(0) R_I^{-1} R_{\tau}^{-1} R_{II}^{-1} R_{\tau+t}^{-1}$$

donne

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle(t) &= \mu \text{ trace} [\rho(t) \sigma_x] \\ &\approx -\mu \text{th} \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right) \left[ \exp i(\alpha - \alpha') + \exp -i(\alpha - \alpha') \right], \end{aligned}$$

$$\text{avec } \alpha = \int_0^{\tau} (\omega_0 + \omega_I + \omega_h(t)) dt$$

$$\text{et } \alpha' = \int_{\tau}^t (\omega_0 + \omega_I + \omega_h(t')) dt'.$$

Comme dans le cas de l'induction libre, ceci représente 2 termes d'une somme sur les états des spins A analogue à (5).

L'amplitude de l'écho est donc

$$\begin{aligned} E(t) &= \mu e^{i\omega_0(2\tau-t)} \langle \langle \exp i \left[ \omega_I(2\tau-t) + \int_0^{\tau} \omega_h(t') dt' - \int_{\tau}^t \omega_h(t') dt' \right] \rangle \rangle_{\omega_I, \omega_h} \\ \text{soit } E(t) &= \mu e^{i\omega_0(2\tau-t)} \int d\omega g(\omega) e^{i\omega(2\tau-t)} \langle e^{i \int_0^t s(t') \omega_h(t') dt'} \rangle_{\omega_h} \\ &= \mu e^{i\omega_0(2\tau-t)} \tilde{G}(t-2\tau) \langle e^{i \int_0^t s(t') \omega_h(t') dt'} \rangle_{\omega_h} \end{aligned}$$

Puisqu'on a vu que la raie inhomogène des paquets de spins A devait être assez large pour distinguer l'écho de l'induction libre,  $\tilde{G}(t-2\tau)$  n'a alors de valeur notable que pour  $t-2\tau = 0$ .

L'écho apparaît donc à l'instant  $2\tau$ , en oscillant à la fréquence  $\omega_0$  et avec une amplitude

$$E(2\tau) = \langle e^{i \int_0^\tau s(t') \omega_h(t') dt'} \rangle,$$

où  $s(t) = 1$  pour  $0 < t < \tau$

$s(t) = -1$  pour  $\tau < t$ .

### 3.3.3. Echo stimulé

On peut montrer de la même façon que l'expression de l'amplitude de l'écho stimulé (ou à 3 impulsions : une à  $\pi/2$  au temps  $t = 0$ , une autre à  $\pi/2$  au temps  $\tau$  et une troisième à  $\pi/2$  au temps  $t+\tau$ ) qui apparaît au temps  $2\tau+t$ , est :

$$E(2\tau+t) = \langle \exp i \int_0^{2\tau+t} s(t') \omega_h(t') dt' \rangle, \text{ avec } s(t') = 1 (0 < t' < \tau), \\ s(t') = 0 (\tau < t' < \tau+t), s(t') = -1 (\tau+t < t').$$

(En fait, pour établir cette expression, on admet qu'après la 2ème impulsion les spins sont ramenés sur l'axe  $z$ , donc n'ont plus de composante dans le plan  $x-y$  ; ils ne subissent alors plus de déphasage entre  $\tau$  et  $\tau+t$ , et  $s(t) = 0$  dans cet intervalle).

A partir de là, toute la difficulté du problème réside dans le choix de la fonction de distribution  $P[\chi(t)]$  ou du processus stochastique  $\omega(t)$ .

L'approximation adiabatique (seule la partie de  $H_1$  qui commute avec  $H_0^A$  est retenue) revient à ne considérer, entre spins  $A$  et spins  $B$  que les interactions du types  $S_Z^A S_Z^B$  ; entre les spins  $A$ ,  $S_Z^A S_Z^{A'}$  et le terme de flip-flop ; entre les spins  $B$ , tous les termes de l'interaction. Le processus stochastique  $\omega(t)$  peut donc en principe représenter toutes ces interactions ; le formalisme de Klauder et Anderson [10], permettant de calculer l'amplitude de l'écho à partir d'un processus non markovien est par conséquent très général. Cependant, il est très difficile d'interpréter physiquement un tel processus [16] (de plus, dans le cas des systèmes dilués, il est nécessaire de faire une moyenne sur la distribution spatiale des spins ou sur la distribution des interactions. Pour les systèmes trempés, c'est l'observable -ici l'amplitude de



l'écho- qui doit être moyennée [17] et non le processus  $\omega(t)$  comme c'est le cas avec le modèle de Klauder et Anderson).

On a donc recours à des modèles microscopiques particuliers, mais qui ont l'avantage d'être physiquement plus réalistes.

Les différents modèles utilisés ne retiennent que l'interaction  $S_Z^A S_Z^B$  entre spins A et spins B : l'interaction entre spins A est négligée, de même que l'interaction spins A-réseau, c'est-à-dire que les spins A sont supposés être toujours en résonance ; seule leur fréquence de résonance fluctue. Les spins B sont considérés comme seuls responsables de la fluctuation du champ local, donc de la fréquence de résonance, des spins A.

Dans les modèles appelés SUDDEN JUMP MODELS, ce sont les transitions entre deux états de spins B qui sont à l'origine de cette fluctuation. Le problème du choix du processus stochastique  $\omega(t)$  est alors ramené à celui du choix de l'évolution aléatoire des spins B.

Les transitions des spins B sont attribuées, soit à l'interaction spin-phonon, caractérisée par le temps  $T_1$  (on parle alors d'échantillon  $T_1$ ) ; soit à l'interaction spin B-spin B, caractérisée par le temps  $T_2$  (échantillon  $T_2$ ).

Remarquons, avant de passer à l'étude de ces modèles, que la partie non adiabatique de l'interaction induit des transferts d'énergie d'un spin à un autre ayant une fréquence de résonance différente (interaction entre les raies homogènes). Il y a alors migration de l'excitation dans le spectre. Ce phénomène est appelé généralement cross-relaxation [18], mais parfois aussi diffusion spectrale [19]. Cette diffusion est différente de celle envisagée par Klauder et Anderson : il ne s'agit pas de la fluctuation de la fréquence de résonance. Dans le cas de la cross-relaxation, l'excitation d'un spin A peut-être transférée aux spins B,

et ainsi le spin A disparaît du nombre des spins résonants, contribuant à la décroissance de l'écho. On peut assimiler ce mécanisme à une sorte de relaxation spin-réseau. Il est négligé dans la théorie de la diffusion spectrale : bien que nécessaire pour expliquer les expériences de saturation par exemple, il se prête mal au formalisme des échos [19] (les calculs de la décroissance des échos due à ce mécanisme nécessitent des approximations difficiles à contrôler [20]).

### 3.4. Sudden Jump Models

En ne retenant que les spins B comme responsables de la fluctuation de la fréquence de résonance des spins A et en considérant que les moments de ces spins B peuvent avoir deux valeurs  $\mu_B(t) = \pm \mu_B$  (sudden jump model), on a, pour l'écartement homogène en énergie d'un spin A,

$$\hbar\omega_h(t) = 2 \sum_{j \in B} J_{ij}(r_{ij}) \mu_A^i \mu_B^j(t),$$

où  $J_{ij}(r_{ij})$  est la constante d'interaction entre deux spins i et j.

Dans le cas d'une interaction dipolaire magnétique entre deux spins 1/2,

$$\mu_{A,B} = \frac{\hbar\gamma_{A,B}}{2} \text{ et } J_{ij}(r_{ij}) = \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)$$

Dans le cas d'une interaction entre deux T.L.S. par échange virtuel de phonons [3,22],

$$\mu_{A,B}^i = \frac{\Delta^i}{2E^i} \text{ et } J_{ij}(r_{ij}) = \frac{C_{ij}}{r_{ij}^3},$$

où  $C_{ij}$  dépend du tenseur des constantes de couplage-déformation aux sites i et j, et de l'orientation spatiale et ces tenseurs

$$(C_{ij} = C_{ij}(\theta_{ij}, \psi_{ij})).$$

On écrira :

$$\mathcal{H}_h(t) = \sum_{j \in B} \frac{A_{ij}(\theta_{ij}, \psi_{ij})}{r_{ij}^3} h_j(t),$$

avec  $h_j(t)$  défini par  $\mu_j(t) = |\mu_j| h_j(t)$ , soit  $h_j(t) = \pm 1$ .

Pour les spins 1/2,

$$A_{ij} = 2\mu_A^i \mu_B^j (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) = \frac{\gamma_A \gamma_B \hbar^2}{2} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})$$

et pour les T.L.S.,

$$A_{ij} = 2\mu_A^i \mu_B^j C_{ij}(\theta_{ij}, \psi_{ij}) = 2 \frac{\Delta^i}{2E^i} \frac{\Delta^j}{2E^j} C_{ij}(\theta_{ij}, \psi_{ij}).$$

L'amplitude de l'observable s'écrit alors

$$E = \langle \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_{j \in B} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^3} \chi_j \right] \rangle,$$

où  $\chi_j = \int_0^t h_j(t') dt'$  pour l'induction libre ;

$\chi_j = \int_0^{2\tau} s(t) h_j(t) dt$  pour l'écho spontané ;

$\chi_j = \int_0^{2\tau+t} s(t) h_j(t) dt$  pour l'écho simulé, avec les fonctions  $s(t)$  définies plus haut.

$\langle \dots \rangle$  représente une moyenne sur la variable aléatoire  $\chi$  et, dans le cas des systèmes dilués, une moyenne sur la répartition spatiale des spins B. Pour les systèmes très dilués (le seul cas que nous envisagerons ici), la moyenne sur les spins B est faite en utilisant la théorie statistique de Margenau [23,15 page 134] : On suppose les spins B indépendants, et leur distribution spatiale uniforme ( $p(\vec{r}_i) = \frac{1}{V}$ , où V est le volume de l'échantillon), alors

$$E = \lim_{N_B \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{V} \int d^3r \int d\chi P(\chi) e^{\frac{i}{\hbar} \frac{A\chi}{r^3}} \right]^{N_B}.$$

$N_B$  est le nombre de spins B et  $P(\chi)$  la fonction de distribution de  $\chi$ .

L'intégration sur l'espace  $\int d^3r = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty r^2 dr$  donne

$$E = \lim_{N_B \rightarrow \infty} \left[ 1 - \frac{n_B}{N_B} \frac{2\pi^2}{3\chi} \overline{|A|} \langle |\chi| \rangle \right]^{N_B},$$

$$\text{où } \overline{|A|} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |A(\theta, \psi)|,$$

$\langle |\chi| \rangle = \int d\chi P(\chi) |\chi|$  et  $n_B = \frac{N_B}{V}$  est la concentration de spins B.

$$\text{Finalement, } E = \exp \left[ - \frac{2\pi^2}{3\chi} n_B \overline{|A|} \langle |\chi| \rangle \right],$$

avec  $\overline{|A|} = \gamma_A \gamma_B \chi^2 \frac{2}{3\sqrt{3}}$  pour les spins 1/2

et  $\overline{|A|} = \langle |C_{ij}| \rangle \frac{\Delta}{E} \frac{\Delta}{2E} = \langle |C_{ij}| \rangle \cdot 2\bar{\mu}_A \mu_B$  pour les T.L.S., où  $\langle |C_{ij}| \rangle$  est la moyenne de  $|C_{ij}(\theta_{ij}, \psi_{ij})|$  et  $\frac{\Delta}{E} \frac{\Delta}{2E}$  la moyenne de  $\frac{\Delta^2}{E^2}$  sur les spins A [22]. Soit encore  $E = \exp[-\Delta\omega_{1/2} \langle |\chi| \rangle]$ , où  $2\Delta\omega_{1/2}$  est la largeur de la raie due à des spins B statiques.

Il reste donc à déterminer  $\langle |\chi| \rangle$ . Nous allons d'abord calculer  $\langle |\chi| \rangle$  pour l'écho spontané, puis pour l'écho stimulé. Le cas de l'induction libre est traité dans l'appendice A.

#### 3.4.1. Echo spontané (à 2 impulsions)

On a  $\langle |\chi(2\tau)| \rangle = \langle \left| \int_0^{2\tau} s(t) h(t) dt \right| \rangle = \int d\chi P(\chi) |\chi|$  avec  $s(t) = 1$  pour  $0 < t < \tau$  et  $s(t) = -1$  pour  $\tau < t$ .

##### a) Modèle de Gauss-Markov [24]

Pour  $\tau$  très grand, on peut s'attendre à une distribution  $P[\chi(2\tau)]$  gaussienne :

$$P(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\chi^2\rangle}} \exp\left[\frac{-\chi^2}{2\langle\chi^2\rangle}\right]$$

$$\text{Alors } \langle|\chi|\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\chi| P(\chi) d\chi = \sqrt{\frac{2\langle\chi^2\rangle}{\pi}},$$

et en considérant un processus Markovien tel que  $\langle h(0)h(t) \rangle = e^{-W|t|}$ , on a

$$\begin{aligned} \langle\chi^2\rangle &= \int_0^{2\tau} dt_1 \int_0^{2\tau} dt_2 s(t_1)s(t_2) \langle h(0)h(t_1-t_2) \rangle \\ &= \frac{4}{W} \left[ \tau - \frac{1}{W}(1 - e^{-W\tau}) - \frac{1}{2W}(1 - e^{-W\tau})^2 \right]. \end{aligned}$$

C'est le résultat obtenu par Mims [23].

$$\text{Pour } W\tau \gg 1, \langle|\chi(2\tau)|\rangle \approx 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{W}}$$

Lorsque  $\tau$  est inférieur à  $1/W$  ou du même ordre de grandeur que  $1/W$  la distribution gaussienne n'est certainement pas valable. Le modèle suivant permet d'envisager ces régimes.

#### b) Modèle semi-télégraphiste (Poissonien) [25,26]

Ce modèle suppose que les spins B passent de l'état  $+\mu_B$  à l'état  $-\mu_B$  avec la probabilité par unité de temps  $W_1$ , et de l'état  $-\mu_B$  à l'état  $+\mu_B$  avec la probabilité  $W_2$  (On peut identifier  $W = W_1 + W_2 = T_1^{-1}$ , le taux de relaxation spin-réseau).

Hu et Walker [26] ont calculé la transformée de Laplace  $\chi(\sigma)$  de  $\langle|\chi(2\tau)|\rangle$  ( $\chi(\sigma) = \int_0^\infty \langle|\chi(2\tau)|\rangle e^{-\sigma\tau} d\tau$ ).

$$\chi(\sigma) = \frac{8W_1W_2}{(W_1+W_2)} \left[ (\sigma+2(W_1+W_2))(\sigma+2W_1)(\sigma+2W_2)\sigma^3 \right]^{-1/2}$$

(cf. formule 16 de [26]).

A l'équilibre thermique, le bilan détaillé donne  $\frac{W_2}{W_1} = e^{-\beta E} (\beta = 1/kT)$ , et

$$\chi(\sigma) = \frac{8We^{-\beta E}}{(1+e^{-\beta E})^2} \left[ (\sigma+2W) \left( \sigma + \frac{2W}{1+e^{-\beta E}} \right) \left( \sigma + \frac{2W}{1+e^{\beta E}} \right) \sigma^3 \right]^{-1/2} \quad (7)$$

- La limite hautes températures ( $T = \infty$ ) donne

$$\chi(\sigma) = 2W \left[ (\sigma+2W) (\sigma+W)^2 \sigma^3 \right]^{-1/2},$$

dont la transformée de Laplace inverse [27] est l'expression de  $\langle |\chi(2\tau)| \rangle$  obtenue par Hu et Hartmann [25] (en notant que le  $W$  utilisé ici est le double de celui utilisé par ces auteurs).

- Pour les temps courts ( $W\tau \ll 1$ ,  $\sigma \gg W$ ),

$$\chi(\sigma) \approx \frac{2W\sigma^{-3}}{Ch^2(\beta E/2)}, \text{ et avec } TL^{-1}(\sigma^{-3}) = \frac{\tau^2}{2},$$

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle \approx \frac{1}{Ch^2(\beta E/2)} W\tau^2.$$

C'est le résultat obtenu par Klauder et Anderson [10] à haute température ( $\beta = 0$ ).

- Pour les temps longs ( $W\tau \gg 1$ ,  $\sigma \ll W$ ),

$$\chi(\sigma) \approx \frac{2\sqrt{2}}{Ch(\beta E/2)} W^{-1/2} \sigma^{-3/2}, \text{ et avec } TL^{-1}(\sigma^{-3/2}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau},$$

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle \approx \frac{1}{Ch(\beta E/2)} 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{W}}.$$

On retrouve le résultat obtenu par Mims (distribution gaussienne et  $\beta = 0$ ).

- Pour les temps intermédiaires, Hu et Hartmann prétendent, sans justification rigoureuse, que  $\langle |\chi(2\tau)| \rangle$  varie en  $\tau$ . Une variation en  $\tau$ , équivaut à une variation de  $\chi(\sigma)$  en  $\sigma^{-2}$ . Or,  $\chi(\sigma)$  n'a pas de régime en  $\sigma^{-2}$ .

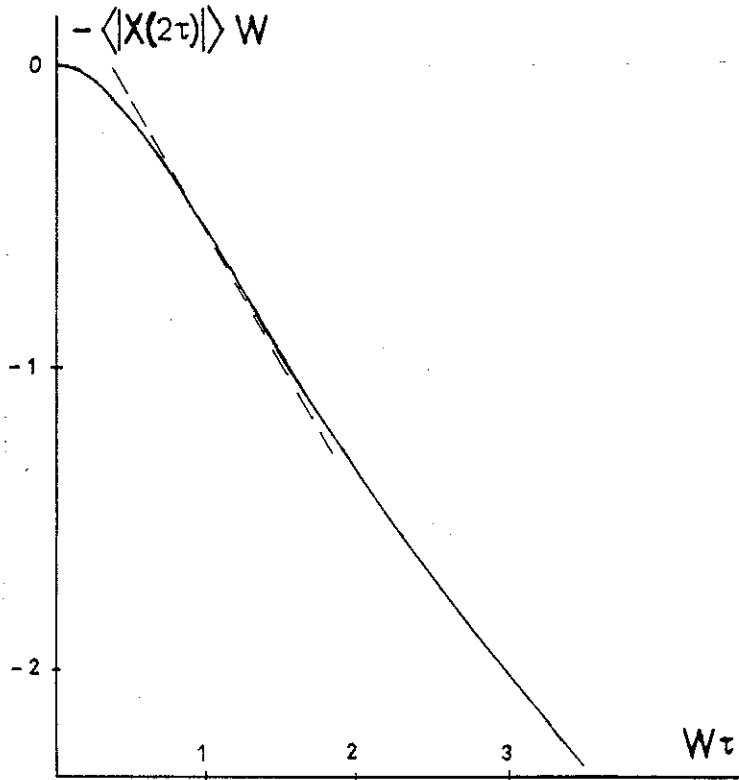


Figure 4 : Variation de  $\langle |\chi(2\tau)| \rangle$

Seule la petite région de transition entre le régime en  $\tau^2$  pour  $\tau$  petit et le régime en  $\sqrt{\tau}$  pour  $\tau$  grand peut présenter une variation en  $\tau$ . De plus, la dépendance en température de ce modèle (formule 7) n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

#### c) La distribution $P(E, W)$

On a vu que, dans les verres, le taux de relaxation  $W$  spin-réseau et l'élargissement en énergie  $E$  d'un T.L.S. sont distribués :

$$P(E, W) = \frac{\bar{n}}{2} W^{-1} (1 - W/W_M(E))^{-1/2}.$$

Il faut donc moyenner l'amplitude sur ces deux paramètres [28]. Le terme  $n_B \overline{|A|} \langle |\chi(2\tau)| \rangle$  de l'exposant de l'écho est alors remplacé par

$$\iint dE dW P(E, W) \overline{|A|} \langle |\chi(2\tau)| \rangle$$

et l'amplitude de l'écho s'écrit

$$E(2\tau) = \exp \left[ - \frac{2\pi^2}{3\hbar} \int dE \int dW P(E,W) \overline{|A|} \langle |\chi(2\tau)| \rangle \right]$$

Ceci a été fait par Black et Halperin [22], mais en utilisant les résultats de Klauder et Anderson valables seulement pour les temps courts.

Nous allons calculer  $E(2\tau)$  pour  $\tau$  quelconque en utilisant le formalisme de Hu et Walker. La formule précédente s'écrit

$$E(2\tau) = \exp \left[ - \frac{2\pi^2}{3\hbar} \langle |C_{ij}| \rangle \langle \frac{\Delta}{E} \rangle_A f(2\tau) \right],$$

avec 
$$f(2\tau) = \int dE \int dW P(E,W) \frac{\Delta}{2E} \langle |\chi(2\tau)| \rangle.$$

On a (cf. formule 7)

$$F(\sigma) = T.L. [f(2\tau)] = \iint dE dW \frac{\bar{n}}{W} \frac{2We^{-\beta E}}{(1+e^{-\beta E})^2 \left[ (\sigma+2W) \left( \sigma + \frac{2W}{1+e^{-\beta E}} \right) \left( \sigma + \frac{2W}{1+e^{\beta E}} \right) \sigma^3 \right]^{1/2}}$$

où nous avons utilisé  $\frac{\Delta}{E} = (1 - W/W_M(E))^{1/2}$ .

(Pour les systèmes magnétiques dilués, cela revient à prendre, au lieu de  $P(E,W)$ , une distribution hyperbolique de  $W$  :  $p(W) = 1/W$  et une distribution constante du champ inhomogène).

Le changement de variable  $x = E/kT$ ,  $u = 2W/\sigma$  donne

$$F(\sigma) = \frac{\bar{n}kT}{4\sigma^2} \int_0^{\frac{E_{\max}}{kT}} \frac{dx}{Ch^2(\frac{x}{2})} \int_{\frac{2W_{\min}(x)}{\sigma}}^{\frac{2W_{\max}(x)}{\sigma}} du \left[ (1+u) \left( 1 + \frac{u}{1+e^{-x}} \right) \left( 1 + \frac{u}{1+e^x} \right) \right]^{-1/2}$$

Aux basses températures  $\frac{E_{\max}}{kT} \approx \infty$  (le terme  $1/Ch^2(\frac{x}{2})$  justifiant cette approximation). 3 régimes apparaissent alors, définis par la position de  $\sigma$  (ou  $\tau$ ) par rapport à  $W_{\max}$  et  $W_{\min}$ .



\* Temps courts - grands  $\sigma$  ( $\sigma \gg W_{\max}(x)$ ,  $\tau \ll 1/W_{\max}(x)$ )

$\frac{W_{\max}(x)}{\sigma} \ll 1$  entraîne  $u \ll 1$  et l'intégrale sur  $u$  est  
 $\approx \frac{2}{\sigma} [W_{\max}(x) - W_{\min}(x)]$ .

Le terme  $\frac{1}{\text{Ch}^2(\frac{x}{2})}$  permet de ne considérer que les faibles valeurs de  $E$ ; les formules (2) donnent  $W_{\max}(x) = W_M(x) = \alpha(kT)^3 x^3 \coth(x/2)$  et  $W_{\min}(x) = 0$  (on prend  $\lambda_{\max} = \infty$ ).

$$\begin{aligned} \text{Alors } F(\sigma) &= \frac{\bar{n}\alpha(kT)^4}{2\sigma^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3 \coth(x/2)}{\text{Ch}^2(x/2)} \\ &= \frac{\bar{n}\alpha\pi^4 k^4}{8} \frac{T^4}{\sigma^3} \end{aligned}$$

$$\text{et } f(2\tau) = \frac{\bar{n}\alpha\pi^4 k^4}{16} T^4 \tau^2.$$

C'est le résultat obtenu par Black et Halperin [22].

\* Temps longs - petits  $\sigma$  ( $\sigma \ll W_{\min}(x)$ ,  $\tau \gg 1/W_{\min}(x)$ )

Remarquons d'abord que si  $\lambda_{\max} = \infty$ , alors  $W_{\min}(x) = 0$ , et ce régime n'existe pas. Cependant,  $\lambda$  étant proportionnel à  $\sqrt{V}$  ( $V$ , hauteur de la barrière de potentiel), il doit exister une borne supérieure  $\lambda_{\max}$ : cette hypothèse a permis l'interprétation de mesures de chaleur spécifique et de conduction thermique [29,30].

Pour ce régime,  $u > \frac{2W_{\min}(x)}{\sigma} \gg 1$  et l'intégrale sur  $u$  peut être approchée par  $\sqrt{2\sigma} \left[ 1/\sqrt{W_{\min}(x)} - 1/\sqrt{W_{\max}(x)} \right]$ .

$$\begin{aligned} \text{Alors } F(\sigma) &\propto \sigma^{-3/2} \\ \text{et } f(2\tau) &\propto \sqrt{\tau}. \end{aligned}$$

\* Temps intermédiaires ( $W_{\min}(x) \ll \sigma \ll W_{\max}(x)$ ,  $1/W_{\max}(x) \ll \tau \ll 1/W_{\min}(x)$ )

$$\text{Dans ce cas, } \frac{W_{\min}(x)}{\sigma} \approx 0 \text{ et } \frac{W_{\max}(x)}{\sigma} \approx \infty$$

$$\text{et } F(\sigma) = \frac{\bar{n}kT}{4\sigma^2} \int_0^\infty \frac{dx}{\text{Ch}^2(\frac{x}{2})} \int_0^\infty du \left[ (1+u) \left(1 + \frac{u}{1+e^{-x}}\right) \left(1 + \frac{u}{1+e^x}\right) \right]^{-1/2}$$

L'intégrale double est égale à  $8G$  (cf. appendice B), où  $G$  est la constante de Catalan ( $G = 0,915965\dots$ ), et  $f(2\tau) = 2G\bar{n}kT\tau$ .

L'expression de l'écho est donc

$$E(2\tau) = \exp \left[ - \frac{4\pi^2}{3\hbar} G <|C_{ij}|> \frac{\Delta}{E_A} \bar{n}kT\tau \right]$$

$$\text{ou } E(2\tau) = \exp \left( - \frac{2\tau}{T_2} \right)$$

$$\text{avec } T_2' = 3\hbar / (2\pi^2 G <|C_{ij}|> \frac{\Delta}{E_A} \bar{n}kT)$$

Remarque : Les valeurs de  $\tau$  pour lesquelles ce régime apparaît dépendent de la température. En effet, la condition  $\sigma \ll W_M(x) = \alpha(kT)^3 x^3 \coth(\frac{x}{2})$  définit un  $x(\sigma)$  au-dessous duquel le régime n'est plus en  $\tau$ , mais en  $\tau^2$ . La condition pour l'existence du régime en  $\tau$  est donc  $x(\sigma) \ll 1$ , c'est-à-dire  $\sigma \ll W_M(x=1) = W_M(E=kT)$ , soit  $\tau \gg T_{1\min}(E=kT) \approx \frac{1}{2\alpha(kT)^3}$ .

De même,  $\sigma \gg W_{\min}(x) = \alpha\Gamma_{\min}^2 kTx \coth \frac{x}{2}$  définit un  $x'(\sigma)$  au-dessus duquel le régime est en  $\sqrt{\tau}$ . La deuxième condition est donc  $x'(\sigma) \gg 1$ , c'est-à-dire  $\sigma \gg W_{\min}(x=1) = W_{\min}(E=kT)$ , soit  $\tau \ll T_{1\max}(E=kT) \approx \frac{1}{2\alpha\Gamma_{\min}^2 kT}$ .

### 3.4.2. Echo stimulé

#### a) Modèle semi-télégraphiste

De la même façon que nous avons calculé l'écho spontané, nous allons maintenant calculer l'écho stimulé.

Ce dernier s'écrit

$$E(2\tau, t) = \exp \left[ - \frac{2\pi^2}{3\hbar} n_B |\bar{A}| <|\chi(2\tau, t)|> \right]$$

$$\text{avec } \chi(2\tau, t) = \int_0^{2\tau+t} s(t') h(t') dt'$$

et  $s(t') = 1$  pour  $0 < t' < \tau$  ;  
 $s(t') = 0$  pour  $\tau < t' < t$  ;  
 $s(t') = -1$  pour  $t < t'$ .

La transformée de Laplace par rapport à  $\tau$  de  $\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle$ ,  $\chi(\sigma, t) = \int_0^\infty \langle |\chi(2\tau, t)| \rangle e^{-\sigma\tau} d\tau$  a été calculée par Hu et Walker [26] :

$$\chi(\sigma, t) = \frac{4 W_1 W_2}{(W_1 + W_2)^2} \frac{2(W_1 + W_2) + (1 - e^{-(W_1 + W_2)t})}{[(\sigma + 2(W_1 + W_2))(\sigma + 2W_1)(\sigma + 2W_2)\sigma^3]^{1/2}},$$

soit, avec le changement de variables  $W = W_1 + W_2$  et  $\frac{W_2}{W_1} = e^{-\beta E}$ ,

$$\chi(\sigma, t) = \chi(\sigma) \left[ 1 + \frac{\sigma}{2W} (1 - e^{-Wt}) \right]$$

avec  $\chi(\sigma)$  donné par la formule (7) (paragraphe 3.4.1.).

A haute température ( $T = \infty$ ), on retrouve très facilement les résultats de Hu et Hartmann [25] :

\* Temps courts ( $W\tau \ll 1$ ,  $\sigma \gg W$  ;  $Wt \ll 1$ )

$$\chi(\sigma, t) \approx \frac{2W}{Ch^2(\beta E/2)\sigma^3} \left(1 + \frac{\sigma t}{2}\right) \text{ et } \langle |\chi(2\tau, t)| \rangle \approx \frac{1}{Ch^2(\beta E/2)} W\tau(\tau+t)$$

\* Temps longs ( $W\tau \gg 1$  ;  $\sigma \ll W$ )

$$\chi(\sigma, t) \approx \chi(\sigma) \text{ et } \langle |\chi(2\tau, t)| \rangle \approx \frac{1}{Ch(\beta E/2)} 2 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{W}}$$

b) La distribution  $P(E, W)$

Lorsque  $E$  et  $W$  sont distribués, on obtient, en suivant la même démarche que pour l'écho spontané,

$$E(2\tau, t) = \exp \left[ -\frac{2\pi^2}{3\hbar} \langle |C_{ij}| \rangle \langle \frac{\Delta}{E} \rangle_A f(2\tau, t) \right],$$

avec  $f(2\tau, t) = \int dE dW P(E, W) \frac{\Delta}{2E} < |\chi(2\tau, t)| >$  ;

et les mêmes changements de variables donnent  $F(\sigma, t) = T.L. f(2\tau, t) =$

$$\frac{\bar{n}kT}{4\sigma^2} \int_0^{E_{\max}/kT} \frac{dx}{\text{Ch}^2(\frac{x}{2})} \int_{2W_{\min}/\sigma}^{2W_{\max}/\sigma} du \left[ (1+u) \left(1 + \frac{u}{1+e^{-x}}\right) \left(1 + \frac{u}{1+e^x}\right) \right]^{-1/2} \\ \times \left[ 1 + \frac{1}{u} \left(1 - e^{-\frac{\sigma tu}{2}}\right) \right].$$

Là encore, on peut distinguer 3 régimes :

\* Temps courts ( $W_{\max}(x)\tau \ll 1$ ,  $\sigma \gg W_{\max}(x)$ ). L'intégrale sur  $u$  se réduit à

$$I = \int_{2W_{\min}/\sigma}^{2W_{\max}/\sigma} du \left[ 1 + \frac{1}{u} \left(1 - e^{-\frac{\sigma tu}{2}}\right) \right].$$

En utilisant  $\int \frac{e^{ax}}{x} dx = \ln x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ax)^n}{n \cdot n!}$  et en prenant  $W_{\min}(x) = 0$ ,

$$I = \frac{2W_{\max}(x)}{\sigma} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-W_{\max}(x)t)^n}{n \cdot n!}.$$

Si, de plus,  $W_{\max}t \ll 1$  alors  $I = W_{\max}(x) \left[ \frac{2}{\sigma} + t \right]$ . Finalement, avec  $W_{\max}(x) = \alpha(kT)^3 x^3 \coth(\frac{x}{2})$ ,

$$F(\sigma, t) = \frac{\bar{n}\alpha k^4 T^4}{4\sigma^2} \left[ \frac{2}{\sigma} + t \right] \int_0^{\infty} dx \frac{x^3 \coth(x/2)}{\text{Ch}^2(\frac{x}{2})} \\ = \frac{\bar{n}\alpha \pi^4 k^4 T^4}{16\sigma^2} \left[ \frac{2}{\sigma} + t \right]$$

$$\text{et } f(2\tau, t) = \frac{\bar{n}\alpha \pi^4 k^4 T^4}{16} \tau(\tau+t)$$

\* Temps longs ( $W_{\min}(x)\tau \gg 1$ ,  $\sigma \ll W_{\min}(x)$ ).

L'intégrale sur  $u$  peut-être approchée par

$$I = e^{x/2} (1+e^{-x}) \int_{2W_{\min}/\sigma}^{2W_{\max}/\sigma} du u^{-3/2} \left[ 1 + \frac{1}{u} \left(1 - e^{-\frac{\sigma tu}{2}}\right) \right],$$

soit, puisque  $u \gg 1$ ,

$$I \approx e^{x/2} (1+e^{-x}) \int_{2W_{\min}/\sigma}^{2W_{\max}/\sigma} du u^{-3/2}$$

Ainsi, pour  $W_{\min} \tau \gg 1$ , l'écho stimulé ne dépend pas de  $t$  :

$$F(\sigma, t) \propto \sigma^{-3/2}, \text{ soit } f(2\tau, t) \propto \sqrt{\tau}.$$

Pour ces 2 régimes, aussi bien dans le cas de l'écho spontané que dans le cas de l'écho stimulé, on retrouve les résultats obtenus avec un taux de relaxation  $W$  unique. Ceci correspond au fait que, pour ces 2 régimes,  $\tau$  est hors de la distribution  $P(W)$  ; alors seule la borne  $W_{\max}$  est importante pour les temps courts (et  $W_{\min}$  pour les temps longs).

\* Temps intermédiaires ( $W_{\min}(x) \ll \sigma \ll W_{\max}(x)$ )

Dans cet intervalle,

$$F(\sigma, t) = \frac{\bar{n}kT}{4\sigma^2} \int_0^\infty \frac{dx}{\text{Ch}^2(\frac{x}{2})} \int_0^\infty du \left[ (1+u) \left( 1 + \frac{u}{1+e^x} \right) \right]^{-1/2} \left[ 1 + \frac{1}{u} (1 - e^{-\frac{\sigma t u}{2}}) \right]$$

qui s'écrit, après avoir effectué les changements de variables de l'appendice B,

$$F(\sigma, t) = \frac{\bar{n}kT}{2} \left[ \frac{4G}{\sigma^2} + \frac{I(\sigma t)}{\sigma^2} \right]$$

avec  $I(\sigma t) = \int_0^1 dx \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\sigma t x}{(1-x)^2}\right) \right] \frac{(1-x)^2}{x^2} \text{arctg } x.$

La transformée de Laplace inverse de  $\frac{I(\sigma t)}{\sigma^2}$ , calculée dans l'appendice C, est  $t j(\frac{\tau}{t})$ , avec

$$j(Z) = 2(1+Z)g[x(Z)] - 2GZ + Z \left[ \left( \frac{1-x^2(Z)}{x(Z)} \right) \operatorname{arctg} x(Z) + \ln \left( \frac{1-x^2(Z)}{2x(Z)} \right) \right]$$

$$g(x) = \int_0^x \frac{\operatorname{arctg} x}{x} dx \text{ et } x(Z) = \frac{1+Z-\sqrt{2Z+1}}{Z}.$$

$$\text{Alors } f(2\tau, t) = \frac{\bar{n}kT}{2} \tau \left[ 4G + \frac{t}{\tau} j\left(\frac{\tau}{t}\right) \right]$$

La fonction  $\frac{t}{\tau} j(\frac{\tau}{t})$  est tracée figure 5 en fonction de  $t/\tau$ .

$$\text{Pour } t/\tau \text{ petit, } \frac{t}{\tau} j\left(\frac{\tau}{t}\right) = \frac{t}{\tau} \left[ 2G - o(\sqrt{t/\tau}) \right]$$

$$\text{Pour } t/\tau \text{ grand, } \frac{t}{\tau} j\left(\frac{\tau}{t}\right) = 2(1-G) + \ln\left(\frac{t}{\tau}\right) + o\left(\frac{\tau}{t}\right)$$

Note : Les conditions pour l'apparition de ce régime sont évidemment les mêmes que dans le cas de l'écho spontané :

$$T_{1\min}(E=kT) \ll \tau \ll T_{1\max}(E=kT)$$

De plus, remarquons qu'il n'y a pas de condition sur  $t$  puisque le déphasage de la composante transverse entre  $\tau$  et  $\tau+t$  a été négligé.

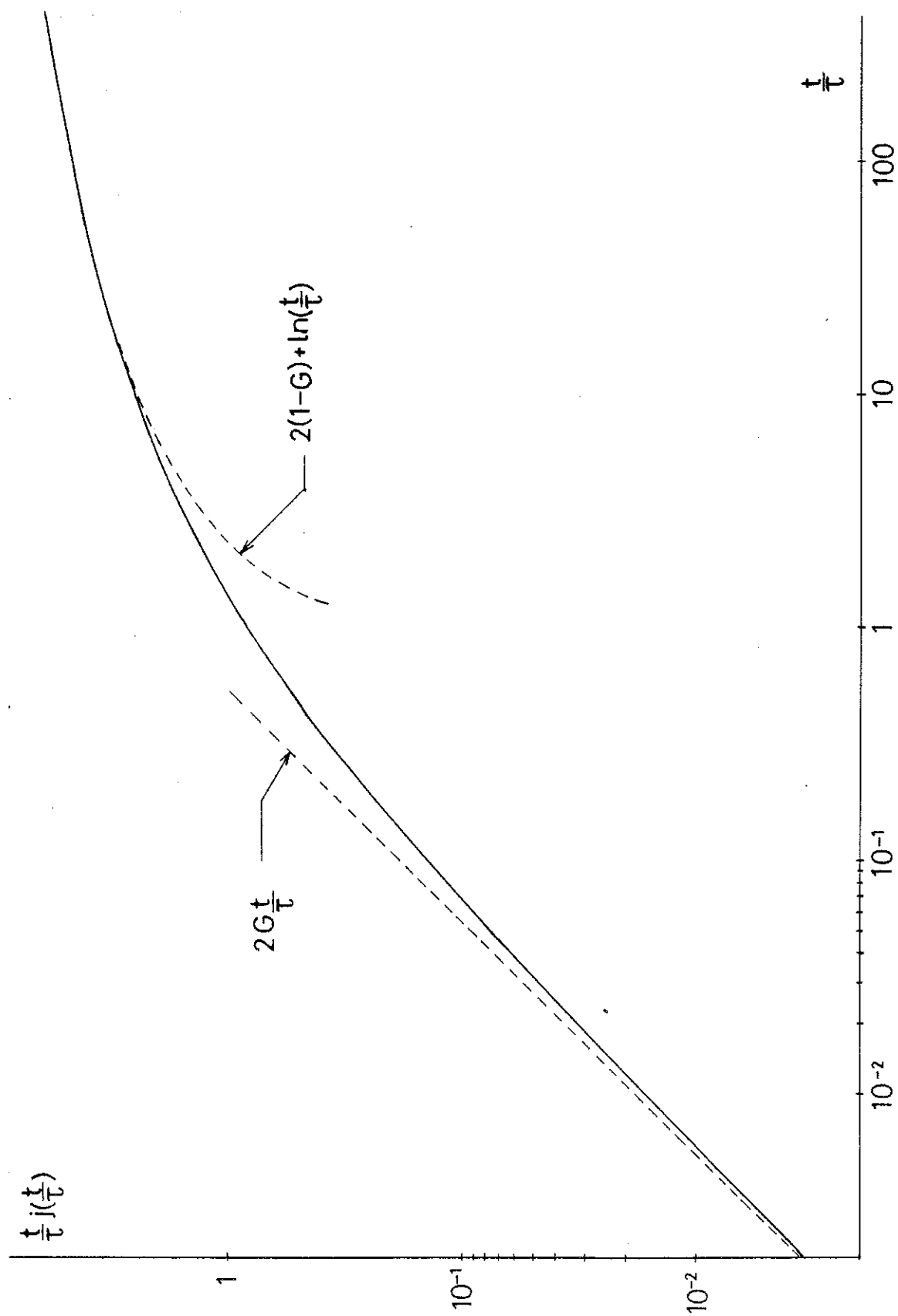


Figure 5

#### 4. RESUME, DISCUSSION ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

##### 4.1. Résumé

Jusqu'ici, la relaxation directe des spins résonants a été négligée. Nous allons d'abord résumer les résultats que nous avons obtenus ; ensuite, nous discuterons la validité de cette approximation.

##### 4.1.1. Modèle à 1 seul temps de relaxation

Hypothèses du modèle :

- 1) La décroissance des échos provient de la perte de cohérence de la phase des spins résonants (A). L'interaction des spins A entre eux est négligée, ainsi que leur relaxation directe.
- 2) Le déphasage des spins A a pour origine la fluctuation du champ local aux sites de ces spins. Cette fluctuation est due aux transitions aléatoires des spins B entre deux états, par l'intermédiaire d'une interaction entre spins A et B de la forme  $\frac{C_{ij}\mu_i\mu_j}{r_{ij}^3}$ . Le bruit des spins B, supposé poissonnien, est caractérisé par une fréquence de transition W.
- 3) Les spins B sont très dilués (pas de corrélation spatiale) et sont distribués uniformément dans l'échantillon.

Ces hypothèses sont celles du modèle de Hu et Walker [26], ou modèle à un seul taux de relaxation des spins B. Elles conduisent, pour les amplitudes des échos à 2 ou 3 impulsions, à :

$$E = \exp\{-\Delta\omega_{1/2}\langle|\chi| \rangle\},$$

$$\text{où } \chi = \int_0^t s(t')h(t')dt'$$



(h(t) est le processus semi-télégraphiste représentant le bruit d'un spin B. s(t), fonction d'écho, spécifie l'écho considéré : à 2 ou 3 impulsions),

$$\text{et} \quad \Delta\omega_{1/2} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \langle |C_{ij}|^2 \rangle \mu_i \mu_j n_B.$$

L'énergie d'interaction entre un spin A et un spin B étant de la forme  $H_{ij} = \frac{C_{ij}\mu_i\mu_j}{r_{ij}^3}$ ,  $\Delta\omega_{1/2} \langle |\chi| \rangle$  représente la valeur absolue moyenne de la phase d'un spin A, à l'instant de l'observation de l'écho, placé dans le champ local d'un spin B situé à une distance moyenne  $(n_B)^{-1/3}$ .

a) Echo à 2 impulsions (spontané)

\* Temps courts ( $W\tau \ll 1$ )

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle = \frac{1}{\text{Ch}^2(\beta E/2)} W\tau^2$$

Le terme  $1/\text{Ch}^2(\beta E/2)$  traduit le fait que ce sont les spins "non-gelés" (dont le splitting  $E \approx 2kT$ ) qui provoquent la décroissance de l'écho.

\* Temps longs ( $W\tau \gg 1$ )

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle = \frac{1}{\text{Ch}(\beta E/2)} 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{W}}$$

\* Il n'y a pas de régime intermédiaire.

b) Echo à 3 impulsions (stimulé)

\* Temps courts ( $W\tau, Wt \ll 1$ )

$$\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle = \frac{1}{\text{Ch}^2(\beta E/2)} W\tau(\tau+t)$$

\* Temps longs ( $W\tau \gg 1$ )

$$\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle = \frac{1}{\text{Ch}(\beta E/2)} 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{W}}$$

#### 4.1.2. Modèle avec la distribution $P(E, W)$

L'hypothèse suivante est celle de l'existence d'une distribution conjointe du splitting  $E$  des spins  $B$  et de leur taux de relaxation  $W$  :

$$P(E, W) = \frac{\bar{n}}{2W}$$

C'est-à-dire une distribution constante du splitting  $E$  et une distribution hyperbolique du taux de relaxation  $W$  entre  $W_{\min}$  et  $W_{\max}$  (ou une distribution hyperbolique du temps de relaxation).

Dans le cas des verres, c'est la relaxation T.L.S.-réseau (processus à un phonon) associée au modèle AHV-P qui donne  $\mu_B P(E, W) = \frac{\bar{n}}{2W}$ .

La distribution constante du splitting  $E : \bar{n}$ , a pour effet de changer  $n_B$  en  $\bar{n}kT$  ( $\approx$  nombre de spins  $B$  qui fluctuent). Alors  $\Delta\omega_{1/2}$  devient :

$$\Delta\omega'_{1/2} = \frac{4\pi^2}{3N} \langle |C_{ij}| \rangle \mu_i \mu_j \bar{n} k T$$

#### a) Echo à 2 impulsions

\* Temps courts ( $\tau \ll 1/W_{\max}$ )

Ce régime est situé hors de la distribution  $1/W$  ; il n'y a donc pas de changement : seul  $W_{\max}$  est important.

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle = \int_0^\infty \frac{dx}{\text{Ch}^2(x/2)} W_{\max}(x) \tau^2 \quad (x=E/kT)$$

Pour les verres,  $W_{\max}(x) = \alpha(kT)^3 x^3 \coth(\frac{x}{2})$ , et on obtient :

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle = \frac{\alpha\pi^4}{16} (kT)^3 \tau^2$$

\* Temps intermédiaires (sous la distribution  $1/W$  :  
 $1/W_{\max} \ll \tau \ll 1/W_{\min}$ . On a vu que le domaine de définition de ce régime, dans le cas des verres, est  $T_{1\min}(kT) \ll \tau \ll T_{1\max}(kT)$ ).

Les bornes de la distribution ( $W_{\min}$  et  $W_{\max}$ ) ont une contribution négligeable, et la dépendance en  $\tau$  devient linéaire :

$$\langle |\chi(2\tau)| \rangle = G\tau \quad (G \approx 0,916)$$

#### b) Echo à 3 impulsions

\* Temps courts ( $W_{\max}\tau, W_{\max}t \ll 1$ ).

Comme dans le cas de l'écho à 2 impulsions, la variation en temps est inchangée :

$$\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle = \int_0^\infty \frac{dx}{\text{Ch}^2(x/2)} W_{\max}(x) \tau(\tau+t)$$

L'application aux verres donne :

$$\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle = \frac{\alpha\pi^4}{16} (kT)^3 \tau(\tau+t).$$

\* Temps intermédiaires ( $1/W_{\max} \ll \tau \ll 1/W_{\min}$ )

$$\langle |\chi(2\tau, t)| \rangle = \tau \left[ G + \frac{1}{4} \frac{t}{\tau} j\left(\frac{\tau}{t}\right) \right]$$

La fonction  $\frac{t}{\tau} j\left(\frac{\tau}{t}\right)$  est représentée figure 5.

#### 4.2. La relaxation directe des spins A ( $T_1^A$ )

Jusqu'à présent, nous avons négligé la relaxation directe des spins résonants. Celle-ci est prise en compte en multipliant l'expression de l'amplitude de l'écho par le facteur

$$F(t) = \int \mu_A e^{-t/T_1^A} P(T_1^A) dT_1^A$$

Pour les échos de phonons dans les verres, on a vu que  $\mu P(E, W) = \bar{n}/2W$  ; alors  $I(t) = \frac{\bar{n}}{2} \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} \frac{e^{-Wt}}{W} dW$ . La distribution  $1/W$  rend la contribution des  $W$  grands (ou  $T_1$  courts) négligeable : dans le régime qui nous intéresse ( $W_{\min} t \ll 1 \ll W_{\max} t$ ), on montre facilement que  $I(t)$  varie comme  $-\ln(W_{\min} t)$ . Négliger la relaxation directe des T.L.S. A est donc légitime en première approximation.

Cette faible décroissance par relaxation directe des T.L.S. A a pour origine la relation entre le "moment"  $\mu = \frac{\Delta}{2E} = \frac{1}{2} \sqrt{1 - W/W_M(E)}$  et le taux de relaxation : aux  $W$  grands ( $T_1$  petits) correspondent des  $\mu$  petits. Les petits  $T_1$  qui provoquent une relaxation directe rapide sont alors neutralisés.

Dans le cas des échos dipolaires électriques, on a vu qu'il n'existe pas de modèle permettant de relier le moment dipolaire induit au temps de relaxation ; cependant, les résultats expérimentaux [32] montrent qu'il existe une correspondance analogue : aux moments dipolaires induits petits correspondent des  $T_1$  petits. Ceci permet de penser que la négligence de la relaxation directe des spins résonants, pour interpréter les expériences d'échos dipolaires électriques dans les verres, constitue une assez bonne approximation.

#### 4.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

##### 4.3.1. Verres

###### a) Echo spontané

Les résultats expérimentaux pour les échos dipolaires électriques spontanés dans le verre suprasil I contenant des ions  $OH^-$  [33] révèlent une décroissance de l'écho en  $\exp(-\frac{2t}{T_2})$ , avec  $T_2(\text{sec}) \approx \frac{2,5 \cdot 10^{-7}}{T(K)}$ .

La variation en temps de l'écho, ainsi que la dépendance de  $T_2$  en température est donc en parfait accord avec la théorie que nous avons présentée.

L'expression de  $T_2$  que nous avons obtenue :

$$T_2 = 3\hbar / (2\pi^2 \langle |C_{ij}| \rangle \overline{\mu_A} \overline{n} G k T)$$

donne, en prenant  $\overline{\mu_A} = 1/2$ ,  $\langle |C_{ij}| \rangle \overline{n} = 1,0.10^{-5}$ .

Black et Halperin [22] ont estimé, pour le même matériau, la constante d'interaction acoustique  $\langle |C_{ij}| \rangle \approx 1,6.10^{-35}$  erg.cm<sup>3</sup> et  $\overline{n} \approx 2,2.10^{31}$  erg<sup>-1</sup>cm<sup>-3</sup>, soit  $\langle |C_{ij}| \rangle \overline{n} \approx 3,5.10^{-4}$ .

#### b) Echo stimulé

La décroissance de l'écho stimulé dans le même échantillon est représentée figure (6). Nos résultats conduisent à une décroissance suivant  $\exp - \left[ \frac{2\tau}{GT_2} \left( G + \frac{1}{4} \frac{t}{\tau} j \left( \frac{\tau}{t} \right) \right) \right]$ .

Les points de la figure (6) sont tracés figure (7) en fonction de  $G + \frac{1}{4} \frac{t}{\tau} j \left( \frac{\tau}{t} \right)$ . Les droites en trait plein varient comme  $T^{-1}$ . A 23,16 mK, on obtient  $T_2 \approx 4,5$   $\mu$ s alors que  $T_2 \approx 11$   $\mu$ s pour l'écho spontané pour la même puissance incidente.

Excepté ce léger désaccord entre les  $T_2$  obtenus, la formule précédente rend assez bien compte des résultats expérimentaux, notamment la variation en température de la décroissance. Le "décrochage" pour les  $t$  plus grands peut provenir de la relaxation directe des spins A ou de l'effet du déphasage entre la 2ème et la 3ème impulsion que nous avons négligé.

#### 4.3.2. Verres de spin

Nous avons vu que nos résultats s'appliquent aussi bien aux verres qu'aux systèmes magnétiques tels que les verres de spin.

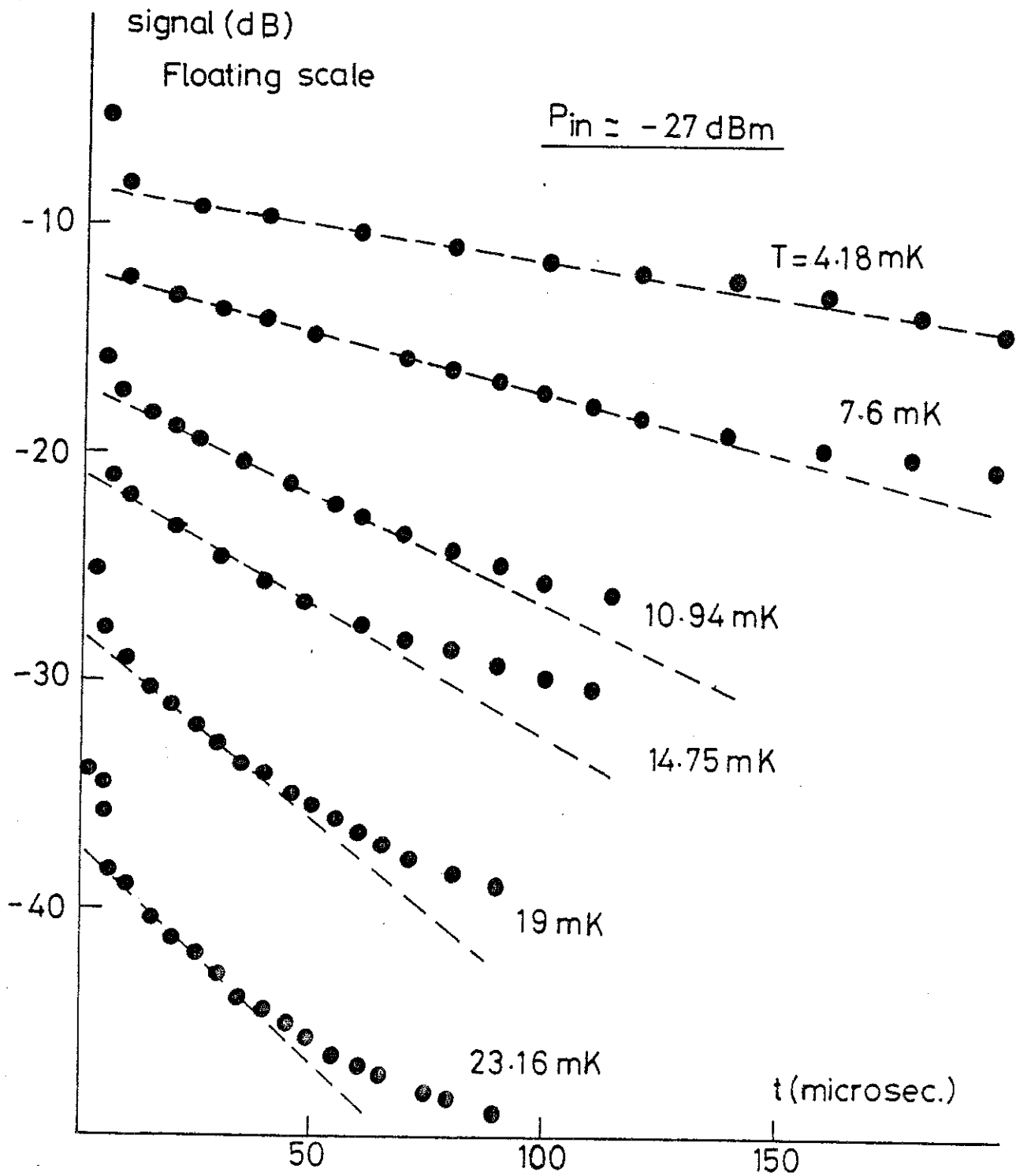


Figure 6

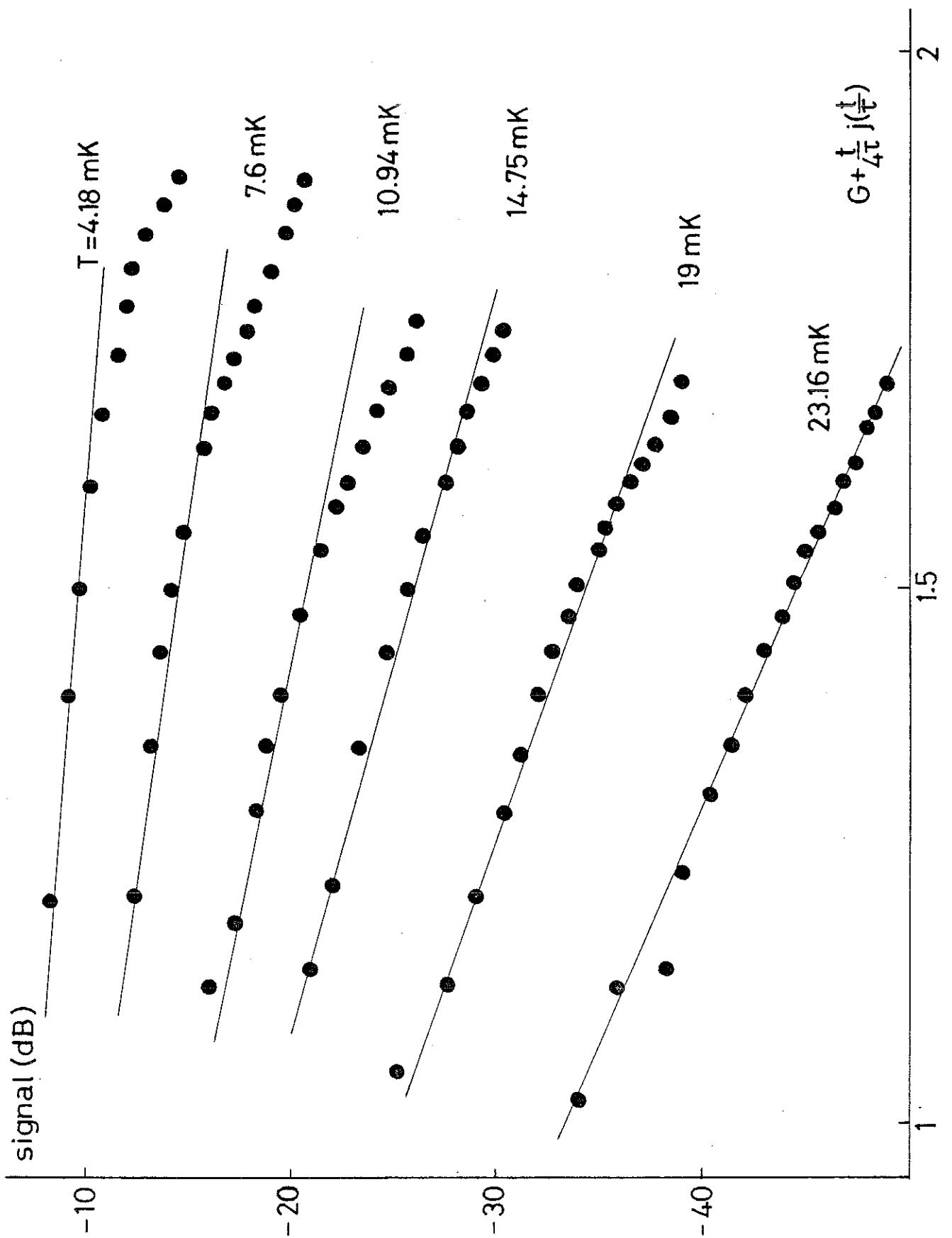
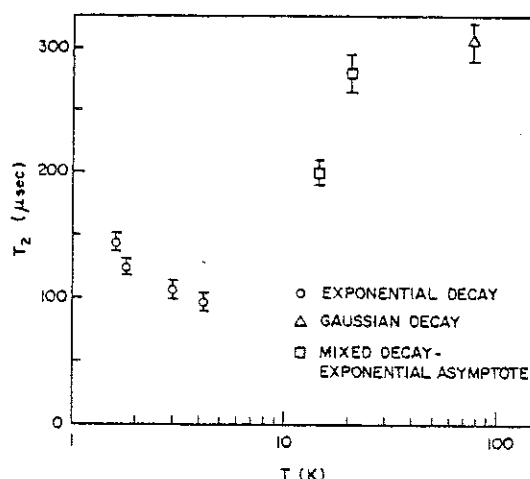


Figure 7

Levitt et Walstedt [34] ont réalisé des échos R.M.N. à 2 impulsions sur du CuMn.

Leurs résultats sont présentés sur la figure ci-dessous.



Plot of spin-echo decay time  $T_2$  vs  $\ln T$  at peak of  $^{63}\text{Cu}$  resonance for  $f = 25.5$  MHz. Gaussian decay at 77 K is due to nuclear dipole-dipole interactions. Mixed decay at  $H_2$  temperatures was initially Gaussian; the asymptotic exponential decay constant is plotted.

On remarquera qu'à basse température, la décroissance de l'écho est exponentielle. Dans le cadre du modèle que nous avons développé, ceci ne peut provenir que d'une distribution hyperbolique des taux de relaxation des spins B. Ici, les spins B (ou paquets de spin B) seraient les spins électroniques du Mn en interaction avec les spins nucléaires résonants du Cu. Les "spins B" pourraient être par exemple des grains magnétiques se réorientant par activation thermique par dessus une barrière de potentiel ; une distribution plate des barrières entraîne une distribution hyperbolique du taux de relaxation de ces grains.

Les quatre points à basse température ne permettent pas de déduire une loi de variation précise de  $T_2$  en fonction de la température, d'autant plus que deux de ces points sont probablement



dans une région de transition. Une variation de  $T_2$  en  $T^{-n}$  pourrait s'interpréter comme résultant d'une distribution  $n(E)$  des splittings en  $E^{-n+1}$ .

Enfin, la valeur plus importante de  $T_2$  à 77 K semble provenir de l'interaction dipole-dipole nucléaire, l'interaction hyperfine devenant négligeable. La décroissance gaussienne serait alors un régime de temps de relaxation nucléaire long ( $W\tau \ll 1$ ).

Ces résultats expérimentaux, bien que quantitativement insuffisants, montrent qu'une interprétation en terme de diffusion spectrale est envisageable. Le modèle que nous avons présenté pourrait constituer alors un outil intéressant pour étudier les échos dans la phase verre de spin.

## 5. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons montré que la décroissance des échos dipolaires électriques dans les verres peut être comprise au moyen de la théorie de la diffusion spectrale.

La décroissance exponentielle des échos spontanés provient de la distribution des temps de relaxation spin-réseau ; l'influence de la température ( $T_2 \sim T^{-1}$ ) résulte de la densité d'état constante.

La comparaison de l'expression de l'écho stimulé que nous avons obtenue avec les résultats expérimentaux montre que la diffusion spectrale est le mécanisme principal à l'origine de la décroissance des échos stimulés.

Des mesures plus nombreuses qui préciseraient l'écart entre la décroissance due à la diffusion spectrale que nous avons calculée et la décroissance observée, permettraient de déterminer la contribution de la décroissance par relaxation directe des dipôles résonnants, et ainsi fourniraient des informations sur la nature des dipôles électriques.



Classification  
 Physics Abstracts  
 61.40 — 63.20 — 62.80

## Spectral diffusion decay of spontaneous echoes in disordered systems

R. Maynard, R. Rammal and R. Suchail

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 13 mars 1980, accepté le 22 avril 1980)

**Résumé.** — La relaxation des échos spontanés dans un système de spin  $\frac{1}{2}$  ou de systèmes à 2 niveaux en interaction est traitée dans le cadre du modèle Klauder-Anderson. L'hypothèse d'une distribution hyperbolique des temps de relaxation  $T_1$  — ou « bruit en  $1/f$  » — conduit à une loi de relaxation très générale en  $\exp(-\gamma T\tau)$  où  $T$  est la température,  $\tau$  l'intervalle entre les deux impulsions et  $\gamma$  un coefficient ne dépendant que de l'interaction moyenne entre systèmes à 2 niveaux excités thermiquement.

**Abstract.** — In a system of two level systems or  $\frac{1}{2}$  spins, the relaxation of spontaneous echoes is obtained in the framework of the Klauder-Anderson scheme. The assumption of a hyperbolic distribution relaxation times  $T_1$  (or «  $1/f$  noise ») leads to a general relaxation law :  $\exp(-\gamma T\tau)$  where  $T$  is the temperature,  $\tau$  the delay time between the two pulses and  $\gamma$  a coefficient depending only on the average interaction between the thermally excited two level systems.

**Introduction.** — It is now well established that in pure glasses low energy excitations exist which are termed tunnelling modes. These tunnelling modes are described as two level systems exhibiting an almost constant density of states for splitting energies below 1 K. They are also strongly coupled to the phonon field and possess a very broad distribution of their  $T_1$ . In addition to these two level defects, OH doped glasses introduce electric dipole moments with more or less the same characteristics as the two level systems that is a uniform density of states as well as broad distribution of their  $T_1$  [1, 2]. Finally, these defects interact among themselves *via* the phonon field rather than *via* the electric field [2]. Therefore in pure as well as in doped glasses a set of two level defects exists which are coupled by interactions varying as  $r^{-3}$  : The dynamics of these two level systems may be treated by the same methods used for systems of true spins  $S = 1/2$  coupled by dipolar magnetic interactions. Following the scheme used by Klauder-Anderson [3] for spectral diffusion in spin systems, we divide the two level systems into two classes A and B : A contains the 2 level defects whose splitting energy is in resonance with the applied field-acoustic (resp. electric) for the acoustic (resp. electric) dipolar echoes. The number of A defects is small and largely diluted in the sample and the interactions between them may be ignored. But they are coupled [4] to

the B defects *via* the elastic strain of the medium usually described by a hamiltonian  $J_{ij} S_i^z S_j^z$  where the  $S_i^z$  are the diagonal Pauli operators in the representation of the two states of the defects. Transitions between the two levels of the B defects induce fluctuating local fields at the level of the A defects. The frequency distribution of the excited packet of A defects therefore becomes broader due to the dephasing effect of fluctuations of the local field. It is assumed that the system is of  $T_1$ -type : i.e. the rate of fluctuations is caused by the spin-phonon coupling. This scheme constitutes the basic model proposed first by Black and Halperin [5] for explaining the phonon echoes first discovered by Golding and Graebner [6]. However, they focus attention on the short time regime where  $\tau$ , the delay time between the two pulses, is shorter than the shortest thermal B spin  $T_1$  of the  $T_1$ -distribution : In this regime they found that the decay of the echo amplitude is given by :

$$E(2\tau) = \exp(-\alpha T^4 \tau^2) \quad (1)$$

where  $\alpha$  is a coefficient taking into account all the ingredients of the coupling between the 2 level defects. This regime has been studied in previous experiments by Golding and Graebner [6] and Schickfus *et al.* [7] but several recent experiments of Bernard *et al.* [1, 8] at lower temperatures of dielectric echoes in glasses,

and in smoky quartz [9], indicate strongly that the decay function  $E(2\tau)$  varies as

$$E(2\tau) = \exp(-\gamma\tau). \quad (2)$$

The purpose of this article is to derive in a simple way this type of variation. This law emerges in the regime where  $\tau$  is inside a broad hyperbolic distribution  $1/T_1$  of the defects  $T_1$ . In this regime remarkably few parameters enter into the coefficient  $\gamma$ : it is simply the product of the spectral and volume density of B spins  $N_B$  (in  $K^{-1} m^{-3}$ ) and the average local dipolar field on spin A. Nothing refers to the detailed mechanism of relaxation as the one phonon assisted tunnelling motion. Neither the cut-off in the hyperbolic distribution  $1/T_1$  nor the details of the one-phonon process are important. We believe that this regime is much more common at very low temperature than the one described by (1), particularly if one considers the hyperbolic distribution as the  $1/f$  noise which is often invoked at low temperature (Clarke and Voss [10]).

In the Black and Halperin paper [5], this regime is qualified as « a roughly exponential decay bounded from below by  $\exp(-\pi^{-1/3} m T_1 \tau)$  » in their notation. However the expression and its derivation are not satisfactory because while they use the cut-off for the  $T_1$ -distribution as well as an extrapolation of the coefficient  $m$  from the short time regime to this intermediate regime [11].

1. **Echo amplitude.** — Let us derive the expression for the spontaneous echo amplitude  $E(2\tau)$  of a collection of two level systems characterized by an energy splitting  $E$  and a relaxation rate  $W = 1/T_1$ , with a density of states per unit energy and volume  $N(E)$  and a joint distribution  $p(W, E)$ .

The two pulse echo amplitude is given by Klauder and Anderson [3] and Mims [12]:

$$E(2\tau) = \left\langle \left\langle \exp \left\{ i \int_0^{2\tau} S(t) \Delta\omega_i(t) dt \right\} \right\rangle_i \right\rangle_j \quad (3)$$

where

$$S(t) = \begin{cases} 1 & \text{if } 0 < t < \tau \\ -1 & \text{if } \tau < t < 2\tau \end{cases}$$

and  $\hbar \Delta\omega_i(t) = \sum_{j \in B} J_{ij} S_j^z(t)$  is the time fluctuating local field on the  $i$ -th spin A. As  $S_j^z$  is the standard Pauli matrix, we write:

$$J_{ij} = \frac{C_{ij} \mu_i \mu_j}{R_{ij}^3} \quad (4)$$

where  $\mu_i$  are the dipole moments and  $C_{ij}$  the coupling tensor.

$\langle \dots \rangle_j$  represents the spatial average over B defects and  $\langle \dots \rangle_i$  the spatial average over A spins, is replaced by a time average over all histories of B spins. Since the two level systems possess two parameters  $E$  and  $W$ , there are additional averages to be considered here.

The time average is performed through an uncorrelated sudden-jump model where the excitation flipping rate  $W_1$  can be different from the desexcitation flipping rate  $W_2$ . In thermal equilibrium

$$W_1/W_2 = \exp(-E/k_B T)$$

and  $W = W_1 + W_2$ .

This average as well as the spatial average of B spins has been calculated by Hu and Walker [13] using the  $1/r^3$  range of the interaction energy and the details of the calculation will not be repeated here. Let us write:

$$E(2\tau) = \exp \left\{ -\frac{\pi}{6} C_{rms} \mu_A f(2\tau) \right\} \quad (5)$$

where  $C_{rms} = \sqrt{\langle C_{ij}^2 \rangle}$  is an average value of the coupling constant and  $\mu_A$  another average dipole moment of A defects. Both factors define an average dipolar local field.

The Laplace transform of  $f(2\tau)$ ,  $F(\sigma)$  has been derived in reference [13] for  $E$  and  $W$  fixed (see (15) and (16) in this reference) and has the following expression

$$[4 W_1 W_2 (W_1 + W_2)] [(\sigma + 2 W_1 + 2 W_2)(\sigma + 2 W_1)(\sigma + 2 W_2) \sigma^3]^{-1/2}. \quad (6)$$

By considering the additional distribution of  $E$  and  $W$ :  $p(E, W)$  as well as the detailed balance of  $W_1$  and  $W_2$  we directly obtain:

$$F(\sigma) = \iint p(E, W) dE dW \mu_B \operatorname{sech}^2(E/2kT) \times \\ \times 2 W [(\sigma + 2 W)(\sigma + 2 W(1 + e^{-E/kT}))(\sigma + 2 W(1 + e^{E/kT})) \sigma^3]^{-1/2} \quad (7)$$

2. **The hyperbolic noise.** — Suppose now that the B-two level defects have a hyperbolic distribution law for their relaxation time  $T_1$  or in an equivalent way for their relaxation frequency  $W = 1/T_1$ :

$$p(W, E) = \begin{cases} n(E) \frac{1}{W} & \text{if } W_{\min} \leq W \leq W_{\max} \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases} \quad (8)$$

and a constant spectral density  $n(E) = n_0$  for  $E \leq E_{\max}$ .

The argument of the decay function  $F(\sigma)$  has now a very simple form in the dimensionless variables  $x = E/kT$  and  $u = 2W/\sigma$  :

$$F(\sigma) = \frac{n_0 k_B T}{\sigma^2} \mu_B \int_0^{E_{\text{MAX}}/T} dx \operatorname{sech}^2(x/2) \times \int_{W_{\text{MIN}}/\sigma}^{W_{\text{MAX}}/\sigma} du [(1+u)(1+u/(1+e^{-x}))(1+u/(1+e^x))]^{-1/2}. \quad (9)$$

At very low temperatures,  $T \ll E_{\text{MAX}}$  and the  $\operatorname{sech}^2(x/2)$  enables  $x$  to be integrated to infinity. 3 different regimes now appear, defined by the value of  $\sigma$  compared to the cut-off  $W_{\text{MAX}}$  and  $W_{\text{MIN}}$  :

2.1 SHORT TIME-LARGE  $\sigma$  ( $\sigma \gg W_{\text{MAX}}$ ). —  $u$  is always less than one since  $\sigma \gg W_{\text{MAX}}$ . The second integral gives  $W_{\text{MAX}}/\sigma$  and  $F(\sigma)$  varies as  $T/\sigma^3 W_{\text{MAX}}$ . The inverse Laplace transform  $\ln E(2\tau)$  varies as  $-\tau^2 TW_{\text{MAX}}$ . For the one-phonon assisted tunnelling

relaxation  $W_{\text{MAX}} \approx T^3$  which leads to the  $\tau^2 T^4$  law obtained in reference [5].

2.2 LONG TIME-SMALL  $\sigma$  ( $\sigma \ll W_{\text{MIN}}$ ). —  $u \gg 1$  and the  $u$ -integral can be approximated by  $\sigma^{1/2} \operatorname{ch} x/2$  which gives a  $F(\sigma)$  varying as  $\sigma^{-3/2}$ . The inverse Laplace transform gives the usual *central limit* regime  $\ln E(2\tau)$  as  $-\tau^{1/2}$  (Ref. [11]).

2.3 INTERMEDIATE REGIME :  $W_{\text{MIN}} \ll \sigma \ll W_{\text{MAX}}$ . — The convergence of the  $u$ -integral is possible when  $W_{\text{MIN}}/\sigma = 0$  and  $W_{\text{MAX}}/\sigma = \infty$ . Using

$$\int_0^\infty \frac{dx}{\operatorname{ch}^2 \frac{x}{2}} \int_0^\infty du \left[ (1+u) \left( 1 + \frac{u}{1+e^{-x}} \right) \left( 1 + \frac{u}{1+e^x} \right) \right]^{1/2} = 2.635 \quad (10)$$

we get for  $F(\sigma)$  :

$$F(\sigma) = 2.635 \frac{n_0 k_B T}{\sigma^2} \mu_B. \quad (11)$$

Now the inverse Laplace transform gives for the echo amplitude :

$$E(2\tau) = \exp \left\{ -2.635 \frac{C_{\text{rms}} \mu_A \mu_B n_0 kT}{h} \tau \right\}. \quad (12)$$

As  $n_0 kT$  can be interpreted as the average number of excited two level systems at temperature  $T$ , the product  $C_{\text{rms}} \mu_A \mu_B n_0 kT$  represents the average interaction energy among the *thermally excited* two level systems : it is the inhomogeneous thermal linewidth of the problem. Very striking is the disappearance of any mechanism of relaxation process in (12) : this comes formally from the fact that  $\tau$  is well inside the hyperbolic distribution law of relaxation times.

3. **Disordered substances.** — The original model of Anderson, Halperin, Varma and Philips [14] introduced two tunnelling parameters :  $\Delta$  the asymmetry energy and the tunnelling coupling energy given by  $\Delta_0 = \hbar \omega_0 e^{-\lambda}$ . The energy splitting is obtained by the relation  $E = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$ . It is assumed that  $\Delta$  and  $\lambda$  are uniformly distributed between two limits

$\lambda_{\text{MIN}} < \lambda < \lambda_{\text{MAX}}$ . The defect-lattice relaxation time  $T_1(E, \lambda)$  is given in reference [5]

$$W = T_1^{-1}(E, \lambda) = A E^3 e^{-2(\lambda - \lambda_{\text{MIN}})} \coth(E/2 k_B T). \quad (13)$$

The distribution can be rewritten in terms of the variables  $E$  and  $W$  :

$$n(E, W) = \frac{\bar{n}}{2} \frac{1}{W} (1 - W/W_{\text{MAX}})^{-1/2}; \quad (14)$$

$$W_{\text{MIN}} < W < W_{\text{MAX}}$$

where  $W_{\text{MAX}}$  is obtained from (13) with  $\lambda = \lambda_{\text{MIN}}$ .

In addition of this distribution law the permanent elastic dipole moment  $\mu_B$  is multiplied by the factor  $\Delta/E = (1 - W/W_{\text{MAX}})^{1/2}$ . The factor  $(1 - W/W_{\text{MAX}})^{1/2}$  cancels in the product of the two expressions giving the hyperbolic distribution law (8) from which the exponential  $\exp(-\gamma T\tau)$  regime is derived. These are basically the standard assumptions necessary for analysing the echo measurements on doped glasses. From the expression (12) recast in the standard formula :  $E(2\tau) = \exp(-2\tau/T_2)$ , the phase memory decay time is defined :

$$T_2 = h/(1.31 C_{\text{rms}} \mu_A \mu_B kT) \quad (15)$$

which is interpreted as the inverse average interaction frequency among the populations of the thermally excited states of two level systems. Only the order of magnitude of these parameters are known :  $C_{rms} \mu_A \mu_B = 10^{-35}$  ergs cm<sup>3</sup> corresponding to an average elastic coupling energy  $M = 1.5$  eV/defect (see Ref. [5]);

$$n_0 = 10^{32} \text{ ergs}^{-1} \text{ cm}^{-3} \quad \text{or} \quad 1.6 \times 10^{20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

from reference [15].

The product  $C_{rms} \mu_A \mu_B n_0$  is dimensionless and is estimated to be  $10^{-3}$ . From these values we get  $T_2 = 10^{-5}$  s at  $T = 10^{-2}$  K instead of  $10^{-4}$  s at  $T = 10^{-2}$  K from figure 4 of reference [1]. Taking into account the uncertainty of various parameters we conclude that the order of magnitude of  $T_2$  from electric dipolar echoes is roughly described by the expression (15).

Since  $T_2^{-1}$  is linear in temperature, the lower curve of figure 4 of reference [1] is therefore well explained. As the limits of the hyperbolic distribution of  $T_1$  do not enter in (15), they cannot be determined. However the limit of validity of this regime is reached at lower temperatures [17] when  $W_{MAX}$  is comparable to  $\tau^{-1}$ .

One can consider crystalline materials doped with random dipolar impurities such as  $\text{KCl} : \text{OH}$  as a similar situation to glasses but with clustering effect of dipoles at very low temperature. This case of

*weak tunnelling* is characterized by a distribution of tunnelling energies  $\Delta_0$  cut-off at some low energy  $\Delta_c$  instead of ranging up to  $kT$  ( $\Delta_c \ll kT$ ). This smaller value of the cut-off would reflect the collective nature of the tunnelling motion of clusters of dipoles. For these defects the noise distribution is purely hyperbolic since  $W \ll W_{MAX}$  and the correction to the permanent elastic dipole is also  $\Delta/E \approx 1 + O(W/W_{MAX})$  in such a way that the hyperbolic distribution is still valid. This type of weak tunnelling has been used in the analysis of the dielectric properties at very low temperature of ionic glasses BK7 [16].

4. **Conclusion.** — In summary, the regime of exponential decay which has been established here is based upon the assumption of a hyperbolic distribution of the relaxation time  $T_1$  in addition to the standard ingredients of the Klauder-Anderson model namely long range  $r^{-3}$  interaction, and Poissonian noise. We emphasize the generality of this regime already observed for various disordered substances at very low temperature. The hyperbolic distribution of  $T_1$  is usually attributed to the broad distribution of potential barriers for tunnelling motion. However since the spectral power of this noise is  $1/f$  ( $f$  = frequency) the origin of this hyperbolic noise is perhaps more common than usually invoked in the context of disordered systems. Therefore the spontaneous echo decay measurement could therefore be an useful method for the investigation of this type of noise.

## References

- [1] BERNARD, L., PICHÉ, L., SCHUMACHER, G. and JOFFRIN, J., *J. Low Temp. Phys.* 35 (1979) 411.
- [2] GOLDING, B., v. SCHICKFUS, M., HUNKLINGER, S. and DRANSFELD, K., *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1817.
- [3] KLAUDER, J. R., ANDERSON, P. W., *Phys. Rev.* 125 (1962) 912.
- [4] JOFFRIN, J., LEVELUT, A., *J. Physique* 36 (1975) 811.
- [5] BLACK, J. L., HALPERIN, B. I., *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2879.
- [6] GOLDING, B., GRAEBNER, J., *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 852; *Phys. Rev. B* 19 (1979) 964.
- [7] v. SCHICKFUS, M., GOLDING, B., ARNOLD, W., HUNKLINGER, S., *J. Physique Colloq.* 39 (1978) C6-959.
- [8] BERNARD, L., *et al.*, to be published.
- [9] SAINT-PAUL, M., *et al.*, to be published.
- [10] VOSS, R. F., CLARKE, J., *Phys. Rev. B* 13 (1976) 556.
- [11] In the thesis of L. Bernard (Université de Paris 6, 1979) the possible existence of this regime is discussed qualitatively.
- [12] MIMS, W. B., *Phys. Rev.* 168 (1968) 370.
- [13] HU, P., WALKER, L. R., *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1300.
- [14] ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. I., VARMA, C. M., *Philos. Mag.* 25 (1972) 1; PHILIPS, W. A., *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972) 351.
- [15] LASJAUNAS, J. C., RAVEX, A., VANDORPE, M., HUNKLINGER, S., *Solid State Commun.* 17 (1975) 1045.
- [16] FROSSATI, G., MAYNARD, R., RAMMAL, R., THOULOZE, D., *J. Physique Lett.* 38 (1977) L-439.
- [17] The change towards the short regime in  $\tau^2$  is expected when  $W_{MAX}$  becomes smaller than  $\sigma$ . As it is generally assumed that  $W_{MAX}$  decreases as  $T^{-1}$ , the  $\tau^2$  regime must be reached at very low temperature. This leads to an inequality for  $W_{MAX}(T)$  : since  $T = 10^{-2}$  K,  $\tau = 10^{-4}$  s we are still in the intermediate regime, then  $W_{MAX}(10^{-2} \text{ K}) > 10^4 \text{ s}^{-1}$  or  $W_{MAX}(1 \text{ K}) > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

# A P P E N D I C E    A

## CALCUL DE L'AMPLITUDE DE L'INDUCTION LIBRE A PARTIR DU MODELE SEMI-TELEGRAPHISTE

-+-+--

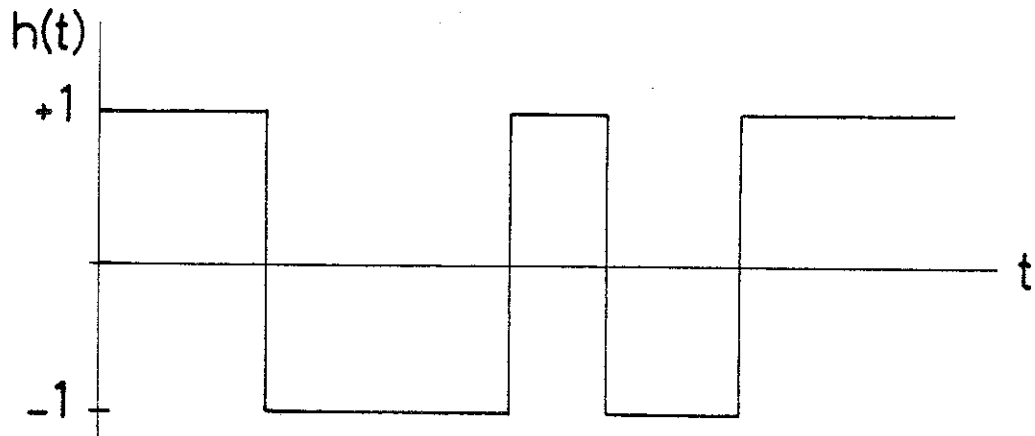
Nous suivrons, pour ce calcul, la même démarche que Hu et Walker [26] pour le calcul de l'écho spontané et de l'écho stimulé.

L'amplitude de l'induction libre est (cf. paragraphes 3.3.1. et 3.4.)

$$F(\tau) = \tilde{G}(-\tau) \exp \left[ - \frac{2\pi^2}{3\hbar} n_B \overline{|A|} <|\chi|> \right]$$

Le modèle semi-télégraphiste suppose que les spins B sont indépendants, qu'ils possèdent chacun 2 états et qu'ils passent de l'état  $+\mu_B$  à l'état  $-\mu_B$  avec la probabilité de désexcitation  $W_1$  et de l'état  $-\mu_B$  à l'état  $+\mu_B$  avec la probabilité d'excitation  $W_2$ .

Ceci conduit à  $\chi(\tau) = \int_0^\tau h(t') dt'$ , où  $h(t) = \pm 1$  est un processus semi-télégraphique.



$h(t)$  passe de la valeur  $+1$  (état  $\uparrow$ ) à la valeur  $-1$  (état  $\downarrow$ ) avec la probabilité par unité de temps  $W_1$  et de l'état  $\downarrow$  à l'état  $\uparrow$  avec la probabilité  $W_2$ .

Il est clair que  $\chi = \int_0^\tau h(t') dt'$  peut s'écrire  $t_\uparrow - t_\downarrow = 2t_\uparrow - \tau$ , où  $t_\uparrow(\tau)$  (resp.  $t_\downarrow(\tau)$ ) est le temps passé dans l'état  $\uparrow$  (resp.  $\downarrow$ ) dans l'intervalle  $(0, \tau)$ .

Une fonction spécifique  $h(t)$  est une réalisation du processus stochastique, et possède donc une probabilité d'occurrence. De même  $\int_0^\tau h(t') dt'$  est une variable aléatoire. Pour calculer sa moyenne, on définit les probabilités  $P_\uparrow(s, \tau)$  et  $P_\downarrow(s, \tau)$ .  $P_\uparrow(s, \tau)$  est la probabilité que le spin soit dans l'état  $\uparrow$  à l'instant  $\tau$  et que  $2t_\uparrow - \tau = s$ ; et de même pour  $P_\downarrow(s, \tau)$ .

La moyenne cherchée,  $\langle |\chi| \rangle$ , est alors

$$\langle |\chi| \rangle = \left\langle \left| \int_0^\tau h(t') dt' \right| \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ P_\uparrow(s, \tau) + P_\downarrow(s, \tau) \right] |s| ds$$

En comparant les états du système à l'instant  $\tau$  et à l'instant  $\tau - d\tau$ , on peut déterminer les équations différentielles qui sont satisfaites par  $P_\uparrow$  et  $P_\downarrow$ .

Au premier ordre en  $d\tau$ , on a

$$P_\uparrow(s, \tau) = P_\uparrow[s(\tau - d\tau), \tau - d\tau] (1 - W_1 d\tau) + P_\downarrow[s(\tau - d\tau), \tau - d\tau] W_2 d\tau.$$

(équation de Smoluchovski)

$$\text{ou } \frac{dP_\uparrow}{d\tau} = \frac{\partial P_\uparrow}{\partial \tau} + \frac{\partial P_\uparrow}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial \tau} = -W_1 P_\uparrow + W_2 P_\downarrow.$$

De  $s(\tau) = 2t_\uparrow(\tau) - \tau$  on déduit

$$s(\tau - d\tau) = 2t_\uparrow(\tau - d\tau) - (\tau - d\tau) = 2t_\uparrow(\tau) - 2t_\uparrow(d\tau) - \tau + d\tau,$$



où  $t_{\uparrow}(d\tau)$  est le temps passé dans l'état  $\uparrow$  entre  $\tau-d\tau$  et  $\tau$ .

$$\text{Donc } s(\tau-d\tau) = s(\tau) + d\tau - 2t_{\uparrow}(d\tau)$$

Lorsque le spin est  $\uparrow$  à  $\tau-d\tau$  et  $\uparrow$  à  $\tau$ ,  $t_{\uparrow}(d\tau) = d\tau$ , et  $\frac{\partial s}{\partial \tau} = 1$ .

Finalement l'équation vérifiée par  $P_{\uparrow}(s, \tau)$  est

$$\frac{\partial P_{\uparrow}}{\partial \tau} + \frac{\partial P_{\uparrow}}{\partial s} = -W_1 P_{\uparrow} + W_2 P_{\downarrow}.$$

De même, on peut établir

$$\frac{\partial P_{\downarrow}}{\partial \tau} + \frac{\partial P_{\downarrow}}{\partial s} = -W_2 P_{\downarrow} + W_1 P_{\uparrow}$$

La résolution de ces 2 équations se fait en utilisant les transformées de Laplace :

$$\tilde{P}(s, \sigma) = \int_0^{\infty} e^{-\sigma \tau} P(s, \tau) d\tau.$$

Les équations précédentes s'écrivent alors

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} + \sigma + W_1\right) \tilde{P}_{\uparrow} - W_2 \tilde{P}_{\downarrow} = P_{\uparrow}(s, 0) \quad (1)$$

$$\left(-\frac{\partial}{\partial s} + \sigma + W_2\right) \tilde{P}_{\downarrow} - W_1 \tilde{P}_{\uparrow} = P_{\downarrow}(s, 0) \quad (2)$$

Quand  $\tau = 0$ ,  $s = 0$  et  $P(s, 0) = \delta(s)$   $\alpha$ .  $\alpha$  est, pour  $P_{\uparrow}(s, 0)$  (resp.  $P_{\downarrow}(s, 0)$ ) la probabilité d'être  $\uparrow$  (resp.  $\downarrow$ ) à  $t = 0$ .

Pour un processus stationnaire, on a

$$P_{\uparrow}(s, 0) = \delta(s) \frac{W_2}{W_1 + W_2}, \quad P_{\downarrow}(s, 0) = \delta(s) \frac{W_1}{W_1 + W_2}$$

(1) + (2) donne

$$\frac{\partial}{\partial s}(\tilde{P}_{\uparrow} - \tilde{P}_{\downarrow}) + \sigma \tilde{\Sigma} = \delta(s) \quad (3)$$

avec  $\tilde{\Sigma} = \tilde{P}_{\uparrow} + \tilde{P}_{\downarrow}$ .

Ecrivons (1) et (2) sous la forme :

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} + \sigma + W_1 + W_2\right)\tilde{P}_{\uparrow} - W_2\tilde{\Sigma} = P_{\uparrow}(s,0) \quad (1')$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} + \sigma + W_1 + W_2\right)\tilde{P}_{\downarrow} - W_1\tilde{\Sigma} = P_{\downarrow}(s,0) \quad (2')$$

$$\frac{\partial(1')}{\partial s} - \frac{\partial(2')}{\partial s} \text{ donne}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial s^2} \tilde{\Sigma} + (\sigma + W_1 + W_2) \frac{\partial}{\partial s} (\tilde{P}_{\uparrow} - \tilde{P}_{\downarrow}) + (W_1 - W_2) \frac{\partial}{\partial s} \tilde{\Sigma} = \frac{\partial}{\partial s} [P_{\uparrow}(s,0) - P_{\downarrow}(s,0)]$$

qui s'écrit, en utilisant (3) et en posant

$$\frac{W_1 - W_2}{2} = \Delta \text{ et } W_1 + W_2 = W,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial s^2} \tilde{\Sigma} + 2\Delta \frac{\partial}{\partial s} \tilde{\Sigma} - \sigma(\sigma + W)\tilde{\Sigma} = -\left[(\sigma + W)\delta(s) + \frac{2\Delta}{W}\delta'(s)\right]$$

La transformée de Fourier  $\tilde{\Sigma}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-is\omega} \tilde{\Sigma}(s) ds$  vérifie :

$$-\omega^2 \tilde{\Sigma}(\omega) + 2i\omega\Delta \tilde{\Sigma}(\omega) - \sigma(\sigma + W)\tilde{\Sigma}(\omega) = -(\sigma + W) - 2i\omega \frac{\Delta}{W} \text{ dont la solution est}$$

$$\tilde{\Sigma}(\omega) = \frac{\sigma + W + 2i \frac{\Delta}{W} \omega}{\omega^2 - 2i\Delta\omega + \sigma(\sigma + W)}$$

qui peut s'écrire encore

$$\tilde{\Sigma}(\omega) = \frac{A}{\omega - c} + \frac{B}{\omega - d}$$

avec  $K = \sqrt{\Delta^2 + \sigma(\sigma + W)}$  ;

$$A = \frac{\sigma + W - 2 \frac{\Delta^2}{W} - 2 \frac{\Delta}{W} K}{2iK} ;$$

$$B = \frac{\sigma + W - 2 \frac{\Delta^2}{W} + 2 \frac{\Delta}{W} K}{-2iK} ;$$

$$c = i(\Delta + K) ; d = i(\Delta - K)$$

$$\begin{aligned} \text{Alors } \sum(s) &= iAe^{ics} \quad \text{pour } s > 0 \\ &= -iBe^{ids} \quad \text{pour } s < 0 \end{aligned}$$

et la transformée de Laplace de  $\langle |\chi| \rangle$  est

$$\begin{aligned} \chi(\sigma) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum(s) |s| ds \\ \chi(\sigma) &= \frac{iB}{d^2} - \frac{iA}{c^2} \end{aligned}$$

En écrivant explicitement les termes A, B, c, d, on obtient :

$$\chi(\sigma) = \frac{W\sigma + 2\Delta^2}{W\sigma^2 \sqrt{\Delta^2 + \sigma(\sigma + W)}}$$

$$\text{avec } W = W_1 + W_2, \Delta = \frac{W_1 - W_2}{2} \text{ et } \frac{W_2}{W_1} = e^{-E/kT}.$$

$$\text{A très haute température, } \Delta = \frac{W}{2} \text{th}\left(\frac{E}{2kT}\right) \approx \frac{E}{4k} \frac{W}{T};$$

$$\text{donc } \chi(\sigma) \approx \frac{W\sigma}{W\sigma^2 \sqrt{\sigma(\sigma + W)}}$$

(A très haute température, dans le cas des verres,  $\Delta$  ne tend pas vers zéro. La raison en est que W, pour E et T fixés, est proportionnel à  $\coth(\frac{E}{2kT}) \sim T$ ). C'est le résultat obtenu par Hu et Hartmann [25]. Si l'on tient compte de la distribution P(E, W), l'induction libre devient :

$$F(\tau) = \tilde{G}(-\tau) \left[ \exp - \frac{2\pi^2}{3W} \langle |C_{ij}| \rangle < \frac{\Delta}{E} \rangle_A f(\tau) \right]$$

$$\text{avec } F(\sigma) = \text{T.L. } f(\tau) = \int \int dE dW \frac{\bar{n}}{4W} \chi(\sigma).$$

Et en posant  $x = E/kT$  et  $u = 2W/\sigma$ ,

$$F(\sigma) = \frac{\bar{n}kT}{4\sigma^2} \int dx \int du \frac{1 + \frac{u}{4} \text{th}^2\left(\frac{x}{2}\right)}{u \left[ 1 + \frac{u}{2} + \left(\frac{u}{4}\right)^2 \text{th}^2\left(\frac{x}{2}\right) \right]^{1/2}}$$

Comme dans le cas des échos, on peut distinguer 3 régimes :

\* Temps courts ( $W_{\max}(x)\tau \ll 1$ ,  $\sigma \gg W_{\max}(x)$ )

L'intégrale sur  $u$  est environ égale à

$$I(x) = \ln \left[ W_{\max}(x) / W_{\min}(x) \right]$$

et  $F(\sigma) \propto \sigma^{-2}$ , soit  $f(\tau) \propto \tau$ .

\* Temps longs ( $W_{\min}(x)\tau \gg 1$ ,  $\sigma \ll W_{\min}(x)$ )

Si  $E_{\min} \neq 0$ , une bonne approximation de l'intégrale sur  $u$  est

$$I(x) = \text{th}\left(\frac{x}{2}\right) \ln \left[ W_{\max}(x) / W_{\min}(x) \right].$$

Là encore  $F(\sigma) \propto \sigma^{-2}$  et  $f(\tau) \propto \tau$ .

Remarque : On ne trouve pas le régime en  $\sqrt{\tau}$  calculé par Hu et Hartmann, parce que ce régime n'existe qu'à  $T = \infty$ . Si  $T < \infty$  et  $\sigma < \frac{\Delta^2}{W}$  ou  $\tau > \frac{W}{\Delta^2} = 4/W \text{ th}^2(E/kT)$ , on a  $\chi(\sigma) \approx \frac{2\Delta}{W\sigma^2}$  donc  $|\chi(\tau)| > \propto \tau$ .

On peut obtenir ce résultat avec une distribution gaussienne, comme au § 3.4.1., mais centrée sur une moyenne non nulle. Quand  $T$  est fini,  $W_1 \neq W_2$ , et l'on peut écrire  $\int_0^\tau h(t)dt = \int_0^\tau h_1 + h_2(t)dt$ , où  $h_1 = -\Delta/W$  est la moyenne non nulle de  $h(t)$ , et  $h_2(t)$  un processus de moyenne nulle. Aux temps longs,  $\sigma < \Delta^2/W$ ,  $\int_0^\tau h_2(t)dt$  donne une contribution en  $\sqrt{\tau}$  (c'est-à-dire un ralentissement de la décroissance de l'induction libre : le "motional narrowing"), mais est masqué par  $\int_0^\tau h_1 dt = h_1 \tau$  : il y a disparition du "motional narrowing" à basse température.

\* Temps intermédiaires

On ne peut pas ici, comme on l'a fait pour les échos, remplacer  $W_{\min}/\sigma$  et  $W_{\max}/\sigma$  par 0 et  $\infty$  car l'intégrale sur  $u$  diverge. Cependant, il est possible de calculer cette intégrale en fonction de  $W_{\min}/\sigma$  et  $W_{\max}/\sigma$ . On obtient (pour  $W_{\min}(x) \ll \sigma \ll W_{\max}(x)$ ) :

$$I(x) = a(x) + b(x) \ln \sigma.$$

Alors  $F(\sigma) = \sigma^{-2}(a+b \ln \sigma)$  et  $f(\tau) = a'\tau + b'\ln \tau$ .

L'expression de l'induction libre  $F(\tau)$  étant proportionnelle à  $\tilde{G}(-\tau)$ , transformée de Fourier de la distribution des paquets homogènes de spins excités, qui dépend des conditions expérimentales, nous n'explicitons pas les coefficients  $a'$  et  $b'$ .

Notons que, pour les trois régimes, on peut montrer que

$$F(\sigma) = \frac{\overline{nkT}}{4\sigma^2} \int_{E_{\min}/kT}^{E_{\max}/kT} dx I(x) \text{ diverge lorsque } E_{\max}/kT \rightarrow \infty.$$

Cette divergence -qui n'apparaît pas dans le cas de l'écho- est due au fait que la décroissance de l'induction libre provient des déphasages statiques et des déphasages dynamiques induits par les spins B : l'effet des déphasages statiques dus à l'inhomogénéité du champ local sur les spins A est représenté par  $\tilde{G}(-\tau)$ , et l'effet des déphasages dynamiques (dus au mouvement des spins B) est représenté par  $\exp[-\alpha \langle |\chi| \rangle]$ . Dans l'expérience d'écho, la deuxième impulsion annule l'effet des déphasages statiques (réversibles) ;  $G(-\tau)$  disparaît donc de l'expression de l'amplitude  $E(2\tau)$ , et seuls les spins B qui ont bougé provoquent la décroissance de l'écho (principalement ceux pour lesquels  $E/kT < 1$  : c'est l'origine du facteur  $e^{-\beta E}/(1-e^{-\beta E})^2$  dans la formule (7)). Par contre, tous les spins B participent à la décroissance de l'induction libre.

# A P P E N D I C E B

## CALCUL DE L'INTEGRALE

-+--+--

$$I = \int_0^{\infty} \frac{dx}{\operatorname{Ch}^2\left(\frac{x}{2}\right)} \int_0^{\infty} du \left[ (1+u) \left(1 + \frac{u}{1+e^{-x}}\right) \left(1 + \frac{u}{1+e^x}\right) \right]^{-1/2}$$

Avec le changement de variable  $y = \frac{1}{1+e^{-x}}$ ,

$$\begin{aligned} I &= 4 \int_{1/2}^1 dy \int_0^{\infty} du \left[ (1+u) (1+uy) (1+u(1-y)) \right]^{-1/2} \\ &= 4 \int_0^{\infty} du (1+u)^{-3/2} \int_{1/2}^1 dy \left[ \left( \frac{1}{1+u} + \frac{u}{1+u} y \right) \left( 1 - \frac{u}{1+u} y \right) \right]^{-1/2} \end{aligned}$$

L'intégration sur y donne

$$\begin{aligned} I &= 8 \int_0^{\infty} \frac{du}{u\sqrt{1+u}} (\operatorname{arctg}\sqrt{1+u} - \pi/4) \\ &= 8 \int_0^{\infty} \frac{du}{u\sqrt{1+u}} \operatorname{arctg} \left[ \frac{\sqrt{1+u} - 1}{\sqrt{1+u} + 1} \right] \end{aligned}$$

Finalement le changement de variable

$$\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{1+u} - 1}{\sqrt{1+u} + 1} \text{ conduit à} \\ I &= 8 \int_0^1 dx \frac{\operatorname{arctg} x}{x} = 8 G \end{aligned}$$

où G est la constante de Catalan [31] ( $G = 0,915965\dots$ ), soit  
 $I = 7,32472$

# A P P E N D I C E C

Calcul de la transformée de Laplace inverse

$$\text{de } \frac{I(\sigma t)}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma^2} \int_0^1 dx \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2\sigma t x}{(1-x)^2}\right) \right] \frac{(1-x)^2}{x^2} \operatorname{arctg} x$$

$$\text{On a } \frac{I(\sigma t)}{\sigma^2} = t^2 J(\sigma t)$$

$$\text{avec } J(\sigma) = \int_0^1 dx F(\sigma, x) \frac{(1-x)^2}{x^2} \operatorname{arctg} x \text{ et } F(\sigma, x) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{2\sigma x}{(1-x)^2}\right)}{\sigma^2}.$$

On a [27]

$$\text{T.L.}^{-1} F(\sigma, x) = f(\tau, x) = \begin{cases} \tau \text{ pour } 0 < \tau < \frac{2x}{(1-x)^2} \text{ ou } x(\tau) < x < 1 \\ \frac{2x}{(1-x)^2} \text{ pour } \frac{2x}{(1-x)^2} < \tau \text{ ou } 0 < x < x(\tau) \end{cases}$$

$x(\tau)$  est défini par l'équation  $\frac{2x}{(1-x)^2} = \tau$ , soit

$$x(\tau) = \frac{\tau + 1 - \sqrt{2\tau + 1}}{\tau}$$

$$\text{Donc } j(\tau) = \text{T.L.}^{-1} J(\sigma) = \int_0^1 dx f(x, \tau) \frac{(1-x)^2}{x^2} \operatorname{arctg} x$$

$$= 2 \int_0^{x(\tau)} dx \frac{\operatorname{arctg} x}{x} + \tau \int_{x(\tau)}^1 dx \frac{(1-x)^2}{x^2} \operatorname{arctg} x$$

$$\text{En notant } g(x) = \int_0^x \frac{\operatorname{arctg} x}{x} dx = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)^2}$$

et en effectuant les autres intégrations, on obtient

$$j(\tau) = 2(1+\tau)g[x(\tau)] - 2G\tau + \tau \left[ \ln\left(\frac{1+x^2(\tau)}{2x(\tau)}\right) + \operatorname{arctg}[x(\tau)] \left(\frac{1}{x(\tau)} - x(\tau)\right) \right]$$

Finalement, en utilisant  $\text{TL}^{-1} J(\sigma t) = \frac{1}{t} j\left(\frac{\tau}{t}\right)$ , on a

$$\text{TL}^{-1} \frac{I(\sigma t)}{\sigma^2} = t j\left(\frac{\tau}{t}\right)$$





R E F E R E N C E S

- P R E M I E R E   P A R T I E -

1. P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN, C.M. VARMA ; Phil. Mag. 25, 1 (1972).
2. W.A. PHILLIPS ; J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
3. J. JOFFRIN, A. LEVELUT ; J. Physique 36, 811 (1975).
4. J. JÄCKLE ; Z. Physik 257, 212 (1972).
5. J.A. SUSSMANN ; Ann. Phys. 6, 135 (1971).
6. S. HUNKLINGER, W. ARNOLD ; Physical Acoustics 12, 155 (1976).
7. J. JÄCKLE, L. PICHE, W. ARNOLD, S. HUNKLINGER, J. Non Cryst. Solids 20, 365 (1976).
8. R.P. FEYNMAN, F.L. VERNON, R.W. HELLWARTH ; J. Appl. Phys. 29, 49 (1957).
9. J.A. SUSSMANN ; Proc. Phys. Soc. 79, 758 (1962).
10. J.R. KLAUDER, P.W. ANDERSON ; Phys. Rev. 125, 919 (1962).
11. A.M. PORTIS ; Phys. Rev. 91, 1070 (1953).
12. W.B. MIMS ; Electron Paramagnetic Resonance, Chap. 4, éd. S. Geschwind, Plenum, N.Y. (1972).
13. P.W. ANDERSON, P.R. WEISS, Rev. Mod. Phys. 25, 269 (1953).
14. P.W. ANDERSON ; J. Phys. Soc. Jap. 9, 316 (1954).
15. A. ABRAGAM ; Les Principes du Magnétisme Nucléaire, P.U.F., Paris (1961).
16. A.B. DOCTOROV, A.I. BURSHTAIN ; Sov. Phys. J.E.T.P. 36, 411 (1973).  
Ces auteurs obtiennent une variation de l'écho spontané en  $e^{-\alpha\tau}$  à partir d'un processus vérifiant l'équation pilote ; mais, alors qu'ils montrent que le modèle microscopique de Klauder et Anderson correspond à un processus de Fokker-Planck, rien ne permet de penser que l'équation pilote puisse représenter une quelconque évolution des spins B.

17. M.W. KLEIN, R. BROUT ; Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
18. N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P.S. PERSHAN, O. ARTMAN ; Phys. Rev. 114, 445 (1959).
19. R. RAMMAL, R. MAYNARD ; J. Physique Lett. 39, L195 (1978).
20. K.M. SALIKHOV, Yu D. TSVETKOV ; Time Domain Electron Spin Resonance, chap. 7, ed. L. Kevan and R.N. Schwartz, John Wiley (1979).
21. V.V. POMORTSEV, G.M. ZHIDOMIROV ; Sov. Phys. Solid State 15, 1195 (1973).
22. J.L. BLACK, B.I. HALPERIN ; Phys. Rev. B16, 2879 (1977).
23. H. MARGENAU ; Phys. Rev. 82, 156 (1951).
24. W.B. MIMS ; Phys. Rev. 168, 370 (1968).
25. P. HU, S.R. HARTMANN ; Phys. Rev. B9, 1 (1974).
26. P. HU, L.R. WALKER ; Phys. Rev. B18, 1300 (1978).
27. "Tables of Integral Transforms", Vol. 1, ed. A. Erdelyi, Mc Graw-Hill (1954).
28. A.D. MILOV, K.M. SALIKHOV, Yu D. TSVETKOV ; Sov. Phys. J.E.T.P. 36, 1229 (1973) ont développé un autre modèle qui consiste à moyenner sur le taux de relaxation des spins B dû à l'interaction spin B-spin B dont la distribution avait été calculée par P.W. ANDERSON (Phys. Rev. 109, 1492 (1958)). Ce modèle présente les mêmes défauts que celui de Hu et Hartmann : la variation en  $\tau$  obtenue est limitée à un petit intervalle (il n'y a pas de régime en  $\tau$ ), et la variation en température n'est pas connue puisque  $T = 0$  dans le modèle d'Anderson.
29. J.E. LEWIS, J.C. LASJAUNIAS ; J. Physique 39, C6-965 (1978).
30. J.C. LASJAUNIAS, R. MAYNARD, M. VANDORPE ; J. Physique 39, C6-973 (1978).
31. I.S. GRADSHTEYN, I.M. RYZHIK ; "Table of Integrals, Series, and Products", Academic Press (1980).
32. L. BERNARD ; Thèse de 3ème cycle de l'Université Paris VI (1979).
33. L. BERNARD, L. PICHE, G. SCHUMACHER, J. JOFFRIN ; J. Low Temp. Phys. 35, 411 (1979).
34. D.A. LEVITT, R.E. WALSTEDT ; Phys. Rev. Lett. 38, 178 (1977).
35. P. HU, L.R. WALKER ; Sol. State Comm. 24, 813 (1977).

S E C O N D E   P A R T I E

SIMULATION NUMERIQUE



## 1. INTRODUCTION

La simulation numérique avec la méthode de Monte-Carlo a été largement utilisée avec succès pour étudier les transitions de phase et les phénomènes critiques [1]. Par contre, son application aux verres de spin, en particulier au modèle de frustration, n'est pas satisfaisante. La raison essentielle de l'insuffisance de cette technique est sa difficulté à engendrer des états représentatifs de l'équilibre thermodynamique à basse température. Ainsi, à  $T \approx 0$  K, il est très difficile d'atteindre un des états fondamentaux.

Nous avons, dans un premier temps, essayé d'améliorer la convergence de la méthode Monte-Carlo en utilisant diverses variantes de cette méthode. Ces tentatives ayant été un échec, notre étude s'est portée sur l'analyse de la durée de vie des états de basse énergie du modèle de frustration. Ces états de basse énergie sont caractérisés par l'existence d'amas de spins qui doivent être retournés pour atteindre un état fondamental. Une simulation montre que le temps moyen de retournement de ces amas varie comme  $n^2 e^{\alpha n}$ , où  $n$  est le nombre de spins de l'amas.

Nous avons ensuite analysé ce résultat en terme de marche aléatoire dans l'espace des phases.

## 2. MODELE DE FRUSTRATION POUR LES VERRES DE SPIN

Les verres de spin canoniques sont des systèmes obtenus en diluant dans une matrice simple (métal non magnétique : Cu, Ag, Au ...) des impuretés magnétiques (Fe, Mn, ...).

Les moments magnétiques des impuretés sont distribués aléatoirement, par une trempe, parmi les atomes non magnétiques et interagissent entre eux suivant l'interaction indirecte (R.K.K.Y.) :

$$H_{ij} = - J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad \text{avec} \quad J_{ij} = \frac{A \cos(2k_F r_{ij} + \phi)}{r_{ij}^3}$$

$$(k_F r_{ij} \gg 1).$$

Les spins sont donc répartis aléatoirement dans l'espace et leurs interactions varient en grandeur et surtout en signe.

Ces systèmes désordonnés ont, entre autre, comme caractéristiques expérimentales :

- a) l'absence d'ordre classique (ferromagnétique ou antiferromagnétique) à longue distance ;
- b) un pic de la susceptibilité en champ nul à une température  $T_f$  ;
- c) cette singularité n'apparaît pas dans la courbe de chaleur spécifique.

Afin d'expliquer ces résultats expérimentaux, Edwards et Anderson (EA) [2] ont proposé un modèle qui représente le verre de spin par des moments magnétiques disposés sur un réseau régulier, et dont les interactions sont distribuées aléatoirement suivant une loi gaussienne.

L'hamiltonien du système est alors :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g\mu_B H \sum_i S_i^z$$

$$\text{et } P(J_{ij}) \propto \exp\{-J_{ij}^2/2(\Delta J)^2\}$$

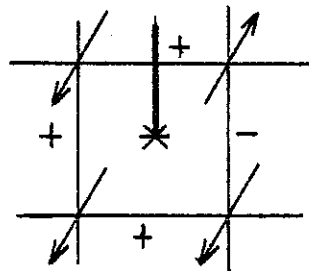
ou, si l'on considère le modèle d'Ising :

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B H \sum_i S_i \quad (S_i = \pm 1/2)$$

Ces auteurs caractérisent la phase verre de spin par un paramètre d'ordre qui traduit la corrélation temporelle entre les orientations d'un spin :  $q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle S_i(0) S_i(t) \rangle$ . Ce paramètre traduit le "gel" des spins au-dessous de la température  $T_f$  ; on aurait  $q \neq 0$  pour  $T < T_f$  et  $q = 0$  pour  $T \geq T_f$ .

Un autre concept a été introduit par Toulouse [3] pour dégager l'aspect compétition entre interactions de signes opposés : la frustration.

Les spins des impuretés sont sur un réseau régulier et interagissent par des interactions de premiers voisins toutes égales en module mais de signe aléatoire.



Dans le cas à 2 dimensions, la cellule élémentaire est appelée plaquette (figure ci-contre). Une plaquette dont le produit des signes des liaisons formant son contour est -1 est dite frustrée (notée \*). On voit facilement qu'il est impossible de disposer les spins sur le contour d'une plaquette frustrée de façon que toutes les liaisons

soient satisfaites (une liaison  $ij$  est satisfaite si  $J_{ij} S_i S_j = +1$ ). Lorsqu'une liaison n'est pas satisfaite, on trace une "corde" au travers de cette liaison ; une configuration est alors représentée par un ensemble de cordes reliant les plaquettes frustrées. Chaque plaquette frustrée est l'aboutissement d'un nombre impair de cordes. Un état fondamental est caractérisé par une longueur totale de cordes minimale.

Très peu de modèles connus peuvent être résolus exactement (calcul exact de  $Z$ ) ; de plus, dans le cas des verres de spin, même les méthodes d'approximation ne rendent pas compte des résultats expérimentaux. L'approximation du champ moyen appliquée au modèle d'E.A. prévoit bien un pic de la courbe de susceptibilité mais elle prévoit aussi une singularité dans la chaleur spécifique. La technique du groupe de renormalisation est aussi un échec.

Une autre technique, à mi-chemin entre la théorie et l'expérience, qui permet de calculer les propriétés thermodynamiques du modèle est la simulation numérique utilisant la méthode de Monte-Carlo.

Les résultats de simulation sur le modèle E.A. dans le cas d'Ising à 2 dimensions s'accordent assez bien avec les résultats des mesures sur les alliages réels [4] ; ce qui montre l'importance de la simulation numérique puisqu'elle indique que le modèle E.A. est capable de décrire les propriétés qui caractérisent les verres de spin. Cependant, une simulation Monte-Carlo faite par Bray et al [5] laisse penser que le pic de la susceptibilité est un phénomène de non-équilibre, provenant du fait que le temps d'observation pour calculer  $\chi$  (ou le mesurer expérimentalement) est fini. Pour des temps de mesure infinis, la susceptibilité suivrait alors une loi de Curie pour toutes les températures, et le paramètre d'ordre  $q$  serait nul.

La nécessité d'attendre des temps très longs pour tester cette conjecture pose le problème de la rapidité de la convergence de la méthode Monte-Carlo. Nous décrirons d'abord le principe de cette méthode, puis les modifications que nous lui avons apportées afin d'améliorer sa convergence.

### 3. METHODE MONTE-CARLO [1]

Les grandeurs thermodynamiques d'un système de  $N$  particules sont déterminées à partir de l'ensemble canonique :

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{x} A(\vec{x}) \exp[-\mathcal{H}(\vec{x})/k_B T]}{\int d\vec{x} \exp[-\mathcal{H}(\vec{x})/k_B T]}$$

ou, si l'espace des phases est discret,

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_k A(\vec{x}_k) \exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_k)/k_B T]}{\sum_k \exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_k)/k_B T]}$$

( $\mathcal{H}$  est l'hamiltonien du système et  $\vec{x}$  un point de l'espace des phases).



L'idée de base de la méthode Monte-Carlo (M.C.) est d'évaluer numériquement ces sommes ou intégrales sur l'espace des phases.

On sait que si l'espace d'intégration est de dimension importante, il est préférable de choisir les points  $\vec{x}_v$  au hasard plutôt que d'utiliser un réseau régulier de points. Lorsque le tirage des points  $\vec{x}_v$  est uniforme, la convergence de la méthode est mauvaise du fait de la variation de plusieurs ordres de grandeur de  $\exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_v)/k_B T]$  ; on choisit alors les points  $\vec{x}_v$  dans la région de l'espace de phase où les contributions à l'intégrale sont les plus importantes.

Si l'on choisit une distribution  $P(\vec{x}_v)$  et si l'on génère  $M$  états, l'estimation de  $\langle A \rangle$  est :

$$\bar{A} = \frac{\sum_{v=1}^M A(\vec{x}_v) P^{-1}(\vec{x}_v) \exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_v)/k_B T]}{\sum_{v=1}^M P^{-1}(\vec{x}_v) \exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_v)/k_B T]}$$

On choisit, en général, pour calculer les grandeurs thermodynamiques à l'équilibre :

$$P(\vec{x}_v) = P^{eq}(\vec{x}_v) = \frac{\exp[-\mathcal{H}(\vec{x}_v)/k_B T]}{\int d\vec{x} \exp[-\mathcal{H}(\vec{x})/k_B T]},$$

alors

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M A(\vec{x}_v) \quad (1)$$

La distribution  $P^{eq}(\vec{x}_v)$  n'est pas connue puisque l'intégrale du dénominateur n'est pas calculée. On utilise alors un processus de Markov qui génère une chaîne de  $M$  points :  $\vec{x}_v \rightarrow \vec{x}_{v+1} \rightarrow \dots$  avec la probabilité de transition  $W(\vec{x}_v \rightarrow \vec{x}_{v+1})$ . Ce processus est construit de telle sorte que, lorsque  $M \rightarrow \infty$ , la probabilité que le système soit dans l'état  $\vec{x}_v$  est  $P^{eq}(\vec{x}_v)$  ; alors  $\lim_{M \rightarrow \infty} \bar{A} = \langle A \rangle$ . La probabilité de transition doit satisfaire la condition du bilan détaillé :

$$W(\vec{x}_V \rightarrow \vec{x}'_V) P^{eq}(\vec{x}'_V) = P^{eq}(\vec{x}_V) W(\vec{x}_V \rightarrow \vec{x}'_V)$$

On peut montrer que :

$$W(\vec{x}_V \rightarrow \vec{x}'_V) = \begin{cases} \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\vec{x}'_V) - \mathcal{H}(\vec{x}_V)}{k_B T} \right] & \text{si } \mathcal{H}(\vec{x}'_V) > \mathcal{H}(\vec{x}_V) \\ 1 & \text{autrement} \end{cases}$$

vérifie ces propriétés asymptotiques.

Pratiquement, on utilise des nombres pseudo-aléatoires pour effectuer la transition  $\vec{x}_V \rightarrow \vec{x}'_V$ . Généralement, cette transition consiste à changer un seul spin choisi au hasard ; on calcule alors l'énergie  $\delta E = \mathcal{H}(\vec{x}'_V) - \mathcal{H}(\vec{x}_V)$  associée au basculement d'un spin :

- si  $\delta E < 0$ , on retourne le spin ( $W = 1$ )
- si  $\delta E > 0$ , on tire un nombre pseudo-aléatoire  $\xi$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) qui est comparé à  $\exp(-\delta E/k_B T)$  ; le spin n'est retourné que si  $\xi \leq \exp(-\delta E/k_B T)$ .

Ensuite, un autre spin est choisi au hasard, et ainsi de suite.

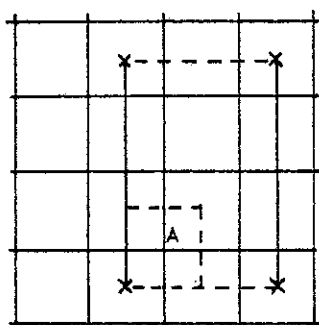
Après un certain nombre de pas, le système est en principe proche de l'équilibre ; la moyenne (1) peut alors être calculée. (Un programme de simulation Monte-Carlo est reproduit dans l'appendice 1).

A très basse température, les états représentatifs de l'équilibre thermodynamique sont les états fondamentaux et les premiers états excités ; donc, pour que la moyenne (1) soit réellement une moyenne statistique d'équilibre, la chaîne de Markov que constitue la méthode Monte-Carlo devrait conduire principalement aux états de basse énergie du système.

Les simulations Monte-Carlo que nous avons faites sur le modèle d'Ising à 2 dimensions avec 50 % de liaisons négatives ont

montré que la convergence vers un état fondamental est pratiquement impossible pour une grille 16 x 16 ; le système reste bloqué dans des états excités.

La nécessité de franchir des barrières de potentiel pour passer d'un état excité à un état fondamental explique très bien ce phénomène. En effet, considérons l'exemple suivant.



trait plein : état excité  
trait pointillé : fondamental

Pour effectuer le passage, tous les spins intérieurs au contour doivent être retournés. Le spin A, par exemple, doit d'abord être retourné ; mais pour cela, il faut "payer" de l'énergie.

L'exemple précédent montre qu'il peut être avantageux d'effectuer le retournement d'un bloc de spins plutôt que celui d'un seul spin. Nous avons alors réalisé un processus M.C. qui consistait à tester, pour envisager le retournement, des carrés de 4 spins et de 9 spins. Mais il s'est avéré que ce procédé est très mauvais. La raison est que les blocs de spins qu'il serait avantageux de retourner n'ont pas en général une forme simple.

Il est donc préférable d'employer la méthode à 1 spin. La nécessité de franchir des barrières de potentiel a conduit à faire des chocs thermiques de l'échantillon. Un choc thermique consiste à retourner quelques spins choisis au hasard sur la grille. Ensuite le système relaxe suivant la méthode M.C. à 1 spin. Il est alors possible d'atteindre des états d'énergie inférieure à celle

de l'état du système avant le choc.

La modification suivante que nous avons réalisée est de supprimer le tirage aléatoire du spin à tester : l'ordre dans lequel les spins sont testés est celui d'un balayage horizontale ou verticale de la grille.

Cette méthode, combinée avec les chocs thermiques, a permis d'atteindre pour la première fois plusieurs états fondamentaux d'une grille  $16 \times 16$  en un temps très court.

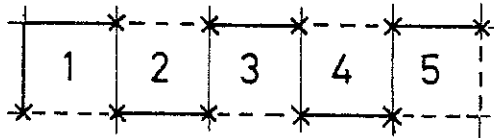
L'amélioration de la convergence que nous avons obtenue, bien que sensible, reste cependant insuffisante : les états fondamentaux, qui sont les états dominants de l'équilibre thermodynamique à  $T \approx 0 \text{ K}$ , ne sont atteints que très rarement ; de plus, si, après qu'un état fondamental a été atteint, la relaxation M.C. est prolongée sans effectuer de chocs thermiques, le système reste bloqué dans cet état fondamental.

Alors, afin d'avoir une estimation un peu plus quantitative de ce phénomène de blocage, nous avons essayé d'analyser la structure des états de basse énergie. Cette étude est exposée dans l'article ci-dessous.

Nous présenterons simplement ici, avec un peu plus de détails, le modèle de la marche aléatoire dans l'espace des phases, utilisé pour interpréter la variation du temps moyen de retournement d'un amas de spins tel que celui de la figure 2a de la publication ; les calculs exacts faits pour de petits amas de  $n$  spins ( $2 \leq n \leq 5$ ) sont décrits dans l'appendice 2.

#### Modèle de la marche aléatoire à 1 dimension

Nous considérons qu'en première approximation, l'évolution de tels amas est identique à celle d'un amas linéaire.

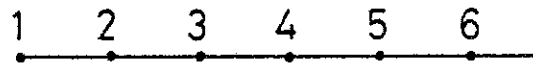


Les chiffres représentent les spins ; les croix, les plaquettes frustrées.

L'état dans lequel se trouve cet amas (caractérisé par les cordes joignant les plaquettes frustrées) est considéré comme l'état initial (état 1).

A température nulle (aucune énergie n'est fournie au système), seul le spin 1 peut être retourné sans que l'amas passe dans un état d'énergie supérieure. L'état dans lequel se trouve l'amas après le retournement du spin 1 est noté : état 2.

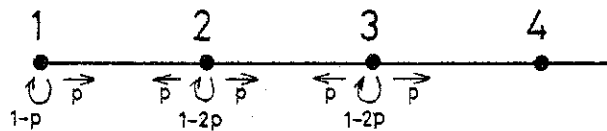
On voit facilement qu'à partir de cet état, toujours sans fournir d'énergie, le spin 1 peut revenir à sa position initiale, ou le spin 2 peut être retourné ; en d'autres termes, l'amas peut revenir dans l'état 1 (de l'espace des phases) ou passer dans l'état 3. Si ni le spin 1 ni le spin 2 n'est choisi lors de la simulation M.C., l'amas restera dans l'état 2. Il y a donc une correspondance biunivoque entre l'évolution de cet amas et celle d'une "particule" effectuant une marche aléatoire dans l'espace des phases de cet amas :



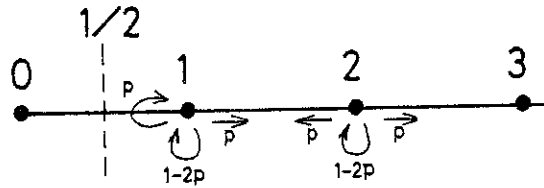
Ici, les chiffres indiquent les états de l'amas.

Lors d'un pas M.C. un spin de l'amas est choisi au hasard ; la probabilité qu'un spin soit choisi est donc  $1/n$ , si  $n$  est le nombre de spins de l'amas. Si l'amas est dans l'état  $i$ , il passera dans l'état  $i+1$  si le spin  $i$  est choisi ; dans l'état  $i-1$  si le spin  $i-1$  est choisi. La probabilité de passer de l'état  $i$  à l'état  $i+1$  ( $P_{i,i+1}$ ), ou de l'état  $i$  à  $i-1$  ( $P_{i,i-1}$ ) est donc  $1/n$  ; et la probabilité de rester dans l'état  $i$  est  $1-2/n$ .

Le schéma de la marche aléatoire est donc le suivant ( $p = 1/n$ ) :



Ce qui est équivalent à une marche aléatoire avec une barrière réfléchissante à la position  $1/2$  :



L'état  $n+1$  est l'état dans lequel tous les spins de l'amas ont été retournés par rapport à l'état initial. Ainsi, le temps moyen de retournement de l'amas linéaire que nous considérons est égal au temps moyen pour qu'une particule, partant de l'état 1, arrive pour la première fois à l'état  $n+1$  en effectuant une promenade aléatoire. Si l'état  $n+1$  est considéré comme un état absorbant, ce temps moyen est alors le temps moyen d'absorption.

On peut calculer ce temps moyen d'absorption pour une marche aléatoire à 1 dimension très générale [6, chap. 3, problèmes 6, 7 et 8] :

$$\text{si } P_{ij} = \begin{cases} q_i & , j = i-1 \\ p_i & , j = i+1 \\ 1-p_i-q_i & , j = i \end{cases} \quad i, j = 0, 1, \dots, n+1$$

Alors, si l'état initial est  $k$ , et s'il y a une barrière réfléchissante en  $1/2$  et une barrière absorbante en  $n+1$ , le temps moyen d'absorption  $\bar{t}_k$  est :

$$\bar{t}_k = \frac{1}{p_1} \sum_{\alpha=k}^n \rho_\alpha + \left( \sum_{i=2}^k \frac{1}{q_i \rho_{i-1}} \right) \left( \sum_{\alpha=k}^n \rho_\alpha \right) + \left( \sum_{i=k+1}^n \frac{1}{q_i \rho_{i-1}} \right) \left( \sum_{\alpha=i}^n \rho_\alpha \right)$$

$$\text{où } \rho_i = \frac{q_2 q_3 \dots q_i}{p_1 p_2 \dots p_i}, \text{ pour } i \geq 2 \text{ et } \rho_1 = 1$$

Les formules utilisées dans l'article ci-après se déduisent très facilement de la précédente (avec  $k = 1$ ,  $p_1 = q_1 = 1/n$ ).







# ON THE LIFETIME OF EXCITED STATES OF FRUSTRATION MODEL OF SPIN GLASSES

R. Rammal, R. Suchail, and R. Maynard

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,  
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France.

(Received 2 August 1979 by E. F. Bertaut)

An analysis of the low energy excited states of the  $\pm J$  model of Ising spins on a square lattice is developed in terms of clustering of solidary spins. Two types of clusters are exhibited: entropic and pinned clusters regarding the occurrence of potential barriers in the relaxation. The mean reversal time of these clusters is determined and interpreted as one dimensional random walk in phase space. The size dependence of this mean reversal time varies as  $n^2$  ( $n$  denoting the number of spins in the cluster) or  $n^2 \times \exp(-\Delta E/k_B T)$  where  $\Delta E$  is the potential barrier, instead of  $n$  in the case of ferromagnetic Ising model.

## 1. Introduction

The spin glasses rise the problem of occurrence of a phase transition in a system of spins where the interactions are antagonist at the microscopic scale. Does a new phase exist at low temperature in a so thwarted system? The answers are very controversial both on a theoretical and experimental level and the numerical simulation involves many ambiguities (see: K. Binder for instance<sup>1</sup>). The difficulties of the Monte-Carlo method of relaxation at low temperature have already been discussed:

- In the study of the remanent magnetization in the  $\pm J$  model obtained by cooling under magnetic field, a metastable magnetic defect structure has been exhibited by Kirkpatrick<sup>2</sup> in form of domain walls hooked to pinning centers. The activation energy of defects prevents the relaxation towards the ground states or the equilibrium states.

- The metastable states reached by the Monte Carlo method at  $T \sim 0$  K are about 10 % higher in energy than the ground states<sup>3</sup>. A procedure is used to improve the convergence by first "aging" the system at some intermediate temperature then quenching to  $T \sim 0$  K. The anomalous relaxation at long times has been attributed either to the kinetics of domain formation of opposite order parameter or to the slow rotation or random diffusion of the order parameter through the space spanned by its components<sup>3</sup>.

- Finally these very long relaxation times appearing at low temperature are at the heart of the conjecture of Bray, Moore and Reed<sup>4</sup> who deny the existence of phase transition in two and three-dimensional Ising spin glass.

- Moreover, there is an increasing evidence of these long lifetimes of excited states from relaxation of remanent magnetization and enthalpy experiments<sup>5,6,7</sup>.

This present work is an attempt to understand the occurrence of so long-living excited states in a spin glass system. The model used in this study is the  $\pm J$  model of Ising spins on a square lattice of modest size  $22 \times 22$ . The concentration of negative bonds is just 0.5 and the interaction energy is  $\pm J_0 J_{ij}$  between nearest neighbours spins  $\sigma_i$  and  $\sigma_j$ .

The  $\pm J$  model or frustration model is indeed an oversimplified version of true spin glasses. However the true ground states can be generated by hand<sup>8,9</sup> or by an algorithm of matching in the graph of frustrated plaquettes<sup>10</sup> and comparison with states obtained by the Monte-Carlo method can be achieved quantitatively.

## 2. Relaxation methods

The Monte-Carlo method is well known and <sup>11</sup> has been described in many details (see Binder<sup>1</sup>). The principle of the method consists in generating a sample of configurations  $\{x\}$  governed by the Boltzmann distribution  $P(x) \propto e^{-E_x/k_B T}$ . The finite sequence of configurations is developed by using transition probabilities  $P_{xx'}$  where  $P_{xx'}$  gives the probability that state  $x$  will be followed immediately by state  $x'$  (Markov process). The practical realisation of  $P_{xx'}$  makes use of one spin flip transition obeying the standard procedure.

A spin  $\sigma_i$  is chosen at random and the change in energy  $\Delta E$  which would correspond to the flip of  $\sigma_i$  is computed: if  $\Delta E \leq 0$  the spin is reversed and if  $\Delta E > 0$  then the spin is reversed with probability  $e^{-\Delta E/k_B T}$ . Next, another spin is selected and the process is repeated.

It can be shown that this process satisfies the necessary and sufficient condition<sup>12</sup> for producing a representative sequence of configurations which tends towards a Boltzmann distribution when the length of sequence tends to infinity.

At some point the sequence is truncated and neglecting some of the initial states in the chain, the states of the finite sequence are used as an ensemble to calculate the average value of physical parameters.

In any case the major difficulty affecting the efficiency of the MC method is the rate of convergence towards the sequence of representative states of equilibrium. It does not exist general criterion to decide the degree of representativity, but only in some privileged situation where the exact solution exists<sup>13</sup>. This sequence has been generated in reasonable computing time. However, the danger of the method has

already been noticed<sup>14</sup> in cases when two or more subsets of states of relatively high probability of occurrence are linked by very small transition probabilities. From the previous discussion it is expected that for the spin glass problem we are precisely in this situation which corresponds to the trapping of the Markov chain in pockets of metastable states.

Practically the standard one spin Monte-Carlo relaxation has been performed on samples of size  $22 \times 22$  at low temperature up to 1000 steps per spin without reaching one of the ground states. The terminal state of these relaxations has been exhibited in order to analyse the origin of this blocking (cf. § 3). Other variants of the Monte-Carlo method have been tried in view of accelerating the rate of convergence :

- random choice of blocks of spins of various size (4-9) and shape (squares, crosses, ...).
- random vertical or horizontal scanning of spins with the same elementary markovian transition,
- thermal "annealing" as ref. 2 where a percentage of spins (about 25 %) chosen at random are flipped, then relaxed.

It turns out that the first method is the worst one. It dramatically slows down the relaxation, and the final state is always a highly excited one.

The combination of both last mentioned strategies accelerates the relaxation towards one of the first excited states as compared to the standard one but without more success for reaching a ground state.

### 3. Cluster of solidary spins

Let us consider first the problem of the relaxation at low temperature of the well known two dimensional Ising model (or the Mattis model of spin glasses). From an initial random configuration of spins, the system evolves towards the ground state by shrinking of the domains of wrong oriented spins. The average time of coalescence is proportional to  $n$  the size of the domain<sup>14</sup> while the energy of the domain varies as  $\sqrt{n}$ , the perimeter of this domain. Note that these excited states decrease monotonically to the ground state without energy barriers.

For the frustration model the situation is radically different : first, the ground state is not unique but highly degenerate. Some of these ground states can be generated by hand by using the method of perfect matching of minimum length first proposed by G. Toulouse<sup>8</sup>. The description of these states can be achieved in a very suggestive way in the dual lattice of the plaquettes : the frustrated plaquettes -defined as the elementary squares for which the product of the  $J_{ij}$  along the perimeter is negative- are linked by strings of unsatisfied bonds the total length of which is minimum in the ground state. A particular ground state is then represented by a perfect matching of the frustrated plaquettes.

We have pictured similarly the terminal state generated in a run of the Monte-Carlo relaxation, state which was, in general, a first or second excited state. When this excited state is compared to a ground state, it appears clearly that a cluster of spins of relatively large size (tens of spins) must be flipped at same time to fall down in the ground state. This situation is new and different from the

Ising system where the first excited states correspond to a very small number of wrong spins. All these clusters of solidary spins we have observed can be classified in two distinct categories :

- Entropic cluster which can be reversed by flipping spin by spin at constant energy (except the last spin where the energy decreases to the fundamental energy) following some very precise paths in phase space (fig. 1a).
- Pinned cluster which contains at least one spin the flip of which costs energy -the potential barrier-. When this spin is reversed, all the others of the cluster follow without any cost of energy (fig. 1b).

These clusters can overlap each other : the structure of these states are not a simple partition of the set of spins. Moreover, there is a strong correlation between these clusters since the nature of one cluster can be modified by reversing the state of the neighbour overlapping cluster. Therefore these clusters are not independent and the model is not reducible to some sort of superparamagnetism ; also the number of these clusters (if known) would be superior to the degeneracy of the excited states.

The origin of the failure of standard methods of relaxation resides in these clusters of spins, the dynamics of which is studied in the next section.

### 4. Dynamics of clusters

In this section an analysis of dynamical properties of the clusters is presented.

#### A) Entropic clusters

We define the reversal time  $t$  of an entropic cluster as the number of steps with one spin transition in Monte-Carlo method necessary to reverse all the spins of the cluster for reaching the ground state.

a) The distribution function  $F(t)$  is determined either by direct calculation for small size  $2 \leq n \leq 5$  or by simulation for larger size  $4 \leq n \leq 14$ .

In simulations, the various clusters are obtained from the 14 spin cluster shown in figure 2a by shrinking it up to 4 spins. We reverse each cluster 100 times. If  $N(t)$  is the number of reversals having taken place in less than  $t$  steps, then  $F(t) = N(t)/100$  gives the distribution function of reversal times (the probability law is just the derivative  $dF(t)/dt$ ).

For the small size clusters we can obtain an exact solution of the Markov chain on the  $N = 2^n$  states of the cluster. Let  $\pi$  be the transition matrix of this stochastic process the elements of which are given by :

$$\pi_{ij} = 0$$

if  $i$  and  $j$  differ in the flip of more than one spin, and otherwise :

- if  $\Delta E = E_j - E_i > 0$ , then  $\pi_{ij} = 0$
- if  $\Delta E = E_j - E_i < 0$ , then  $\pi_{ij} = 1/n$ .

$1/n$  is the probability of choosing one spin at random among the spins of the cluster.

If  $p_i(t)$  is the probability for the cluster to be at step  $t$  in state  $i$ , we have :

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(t-1) \cdot \pi = \vec{p}(0) \cdot \pi^t \quad (1)$$

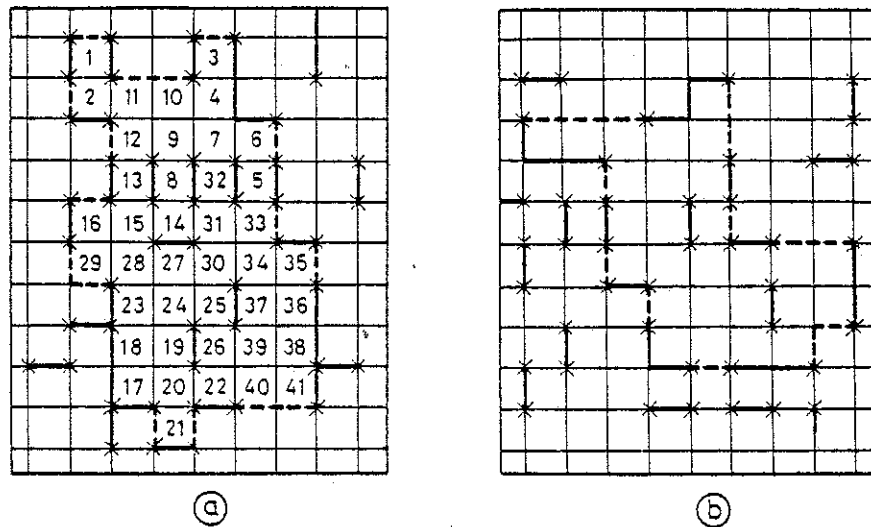


Fig. 1a : An entropic cluster of 41 spins in the plaquette representation. The frustrated plaquettes are designated by crosses. The excited state corresponds to the full line strings, the ground state to the dotted line strings (a unit string represents an unsatisfied bond, i.e. costs an energy of  $2J$ ). A possible path to reverse this cluster is indicated by the successive one spin flips labelled from 1 to 41.

Fig. 1b : A pinned cluster. It is impossible to reverse it without paying at least an energy of  $4J$ .

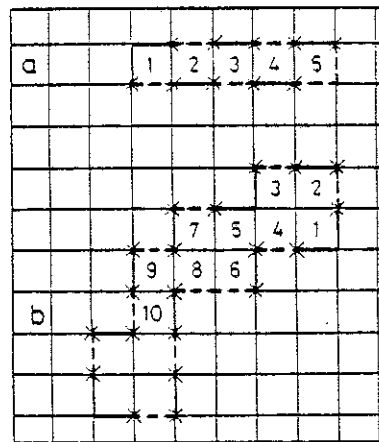


Fig. 2a : Linear cluster whose states are those of a one dimensional random walk. Fig. 2b : Cluster the simulation was made on. The numbers indicate the flipping order of the spins to obtain clusters of smaller size. First, spin 1 was flipped and blocked to have a 13 spin cluster, and so on.

where  $\vec{p}(t)$  is the row vector  $(p_1(t), p_2(t), \dots, p_N(t))$ . To obtain  $F(t)$  we consider the final state  $\alpha$  of the reversed cluster as an absorbing state (i.e.  $\tau_{\alpha j} = 0, j \neq \alpha, \tau_{\alpha\alpha} = 1$ ). Then  $F(t)$  is the probability for the cluster to be in state  $\alpha$  at step  $t$ . If the initial state is state 1 :  $\vec{p}(0) = (1, 0, 0, \dots)$ , we have  $F(t) = p_{\alpha 1}(t) = p_{1\alpha}^T$ . The result of this numerical study of a 4-spin cluster is shown on fig. 3 as also the simulation result for the same cluster and for the 14-spin cluster.

These distribution functions are typical of finite Markov chains with exponential variation at long times<sup>15</sup>.

For long time, these distributions can be approximated by an exponential law,  $F = 1 - e^{-t/\tau}$  i.e. a Poisson process which defines  $\tau$ . (Actually  $\tau$  is very close to the mean reversal time  $\bar{\tau}$ ).

b) Size dependence of the mean reversal time  $\bar{\tau}$  is shown in figure 4.  $\bar{\tau}$  is the mean of the 100 M.C. simulated reversal times.

To understand such a behaviour we model

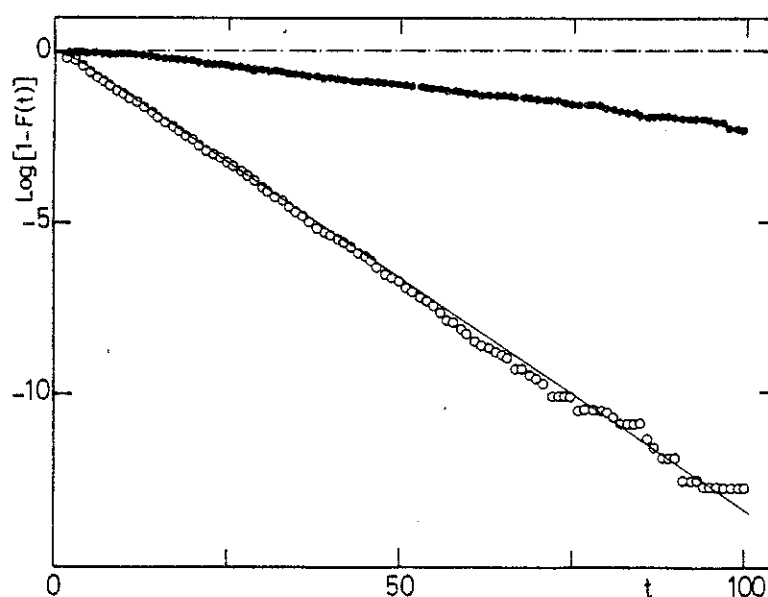


Fig. 3 : Distribution function  $F(t)$ . Full line : exact result for the 4 spin cluster. (o) : simulation on the same cluster. (o) : simulation on the 14 spin cluster.

this stochastic process in terms of random walk.

In phase space : One can see in Fig. 2 that reversing the cluster corresponds to flipping the spins in definite order with few possible sequences. As an example, in fig. 2, the labelling of the spins corresponds to one sequence.

We consider only one sequence for the order of the spin flips and neglect the multiplicity of sequences. Therefore the successive states of the cluster are constituted in chain and this approximation corresponds to a linear cluster of spins (fig. 2a).

Let the state 1 be the initial state (full line). State 2 is the state in which the spin 1 has been flipped. A transition from state 2 to state 3 is done by flipping spin 2, and so on, up to state  $n+1$ .

Therefore, the reversal of this cluster is equivalent to a random walk of a particle on  $n+1$  discrete states (1,2,...,n+1). The jump from state  $i$  to  $i+1$  corresponds to the flip of the spin  $i$  of the cluster. If the cluster is in the state  $i$ , the probability of choosing the spin  $i$  is  $1/n$  (uniform probability of choosing a spin of the cluster). If we choose a spin which is not  $i-1$  or  $i$ , the cluster will stay on state  $i$ . This corresponds to one M.C. step.

One M.C. step is equivalent to one step of a one dimensional random walk with the probability the particle moves to the right,  $p = 1/n$ , to the left,  $q = 1/n$  and stay on place,  $r = 1-p-q$ , with a reflecting barrier at  $x = 1/2$  and an absorbing one at  $x = n+1$ .

When the cluster is reversed, the fictive particle reaches the position  $n+1$ . So the mean reversal time of the cluster is just the mean absorbing time for the particle. Thus we obtain<sup>13</sup>:

$$\bar{t} = \frac{1}{p} \left( \frac{n^2+n}{2} \right) \text{ steps.} \quad (2)$$

At each step, about 2 spins can be flipped (see fig. 2b). So  $p = q = 2/n$  and  $\bar{t} : (n^2+n)/4$  MCS/spin. If a free spin (in a zero field) is only flipped with probability  $1/2$ , then  $p = q = 1/2 \cdot 2/n = 1/n$ , and :

$$\bar{t} = \frac{n^2+n}{2} \text{ (in MCS/spin).} \quad (3)$$

In figure 4, the relation  $\bar{t}$  versus  $n$  is plotted for comparison with data obtained by simulation on samples of finite size. These data are located systematically below the theoretical curve : this comes from the neglect of many sequences of spin flips in the approximation of the one dimensional random walk, approximation which lengthens the mean reversal time. But the points indicate unambiguously a  $n^2$  variation characteristic of a random walk at any dimension. This means that in the part of the hypercube in  $n$  dimension figuring the accessible states of  $n$ -cluster, the evolution of the state is well described by a random walk. Usually, the random walk in phase space is only possible at high temperature where all the correlations are negligible : it is exceptional to find this behaviour for large clusters in ground states.

For the regular Ising model, the mean life time of an excited state corresponding to a cluster of  $n$  spins down in a sea of spin up, has been determined by Yang<sup>14</sup> and does not vary as  $n^2$ . In this case the island of spin down is imbedded in a sea of spin up and shrinks more or less irreversibly towards 0 in a non-random way ( $p = 1, q = 0$ ). Therefore the mean time for disappearance of this island is only proportional

to the size  $n$  in MCS/spin. Contrasting with this result, the mean reversal time of entropic clusters varies as  $n^2$  reflecting the strong degeneracy of these first excited states.

#### A) Pinned clusters

For a pinned cluster, as the one pictured in figure 1b, in the one spin flip process, potential energy barriers are met which lengthen

$p_i = 1/2n e^{-\Delta E/k_B T}$  where  $i$  is the "site" of the barrier and  $\Delta E$  the energy of this barrier.

As above, the mean reversal time  $\bar{t}$  is obtained for the problem of one barrier located at site  $z$  :

$$\frac{\bar{t}(1)}{n} = \frac{1}{2} \left[ n^2 + n + 2(n+1-z) \left( e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1 \right) \right].$$

For two barriers, one in  $z$  and one in  $u$ , the same general formula gives :

$$\frac{\bar{t}(2)}{n} = \frac{1}{2}(n^2 + n) + (z-u) \left[ z e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} (u-z-n-1) \right] + (n+1-u) \left[ z e^{\frac{2\Delta E}{k_B T}} - u \right].$$

Indeed, when  $T \rightarrow 0$  the exponential terms dominates and for a pinned cluster with  $n_b$  identical barriers, we get :

$$\bar{t}(n_b) \sim \exp\left(\frac{n_b \Delta E}{T}\right)$$

In conclusion, we have analysed the structure of the low energy excited states of frustration model in terms of clustering of spins. Contrasting with the ferromagnetic Ising model, the excited states are characterised by large clusters of spins. These clusters can be divided in two groups : entropic clusters and pinned clusters. We have not been able to estimate the relative fraction of these two types of clusters but we have noticed that the biggest ones are almost always pinned. The reversal time has been estimated in both cases and interpreted as the result of a one dimensional random walk in phase space. These results give a deeper insight in the failure of the M.C. simulation to generate an ensemble of equilibrium states. Since the  $n^2$  size variation is purely diffusive, it is also valid in 3 dimensions and permits us to estimate the size of dominant clusters in the relaxation of energy and magnetization experiments<sup>5,7</sup>. In a sample of  $(La_{1-x}Gd_x)Al_2$  it is found a preexponential factor  $\tau_0 \sim 10^{-8}$  sec which, in units of one spin flip process of the order of  $10^{-12}$  sec, corresponds to  $n^2 \sim 10^4$  or a cluster of  $n \sim 100$  spins. This value is comparable with the generally accepted size of clusters.

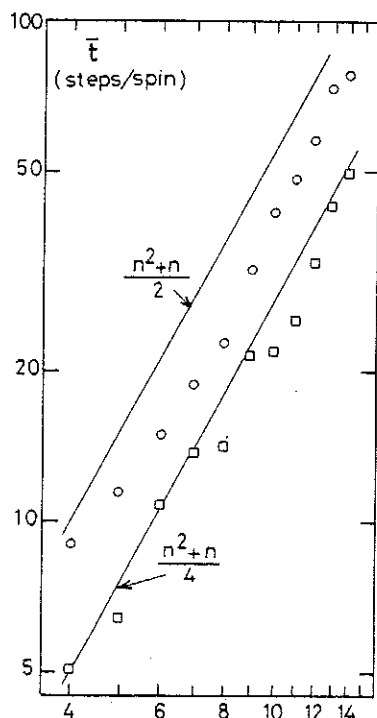


Fig. 4 : Mean reversal time versus the number of spins of the cluster. ( $\square$ ) : by simulation on the cluster of fig. 2b. ( $\circ$ ) : by simulation on the same cluster when the probability of flipping a zero field spin is  $1/2$ . Full lines : random walk approximation.

at low temperature the mean reversal time.

In the approximation of this stochastic process in terms of one dimensional random walk, we replace transition probability  $p_i = 1/2n$  by

#### REFERENCES

1. BINDER K., J. Physique 39, C6-1527 (1978).
2. KIRKPATRICK S., Phys. Rev. B16, 4630 (1977).
3. BINDER K. and STAUFFER D., Z. Physik B30, 313 (1978).
4. BRAY A.J., MOORE M.A., and REED P., J. Phys. C11, 1187 (1978).
5. BERTON A. et al, to be published in J. Physique-Lett. (1979).
6. LÖHNESEN H.V., THOLENCE J.L., and TOURNIER R., J. Physique 39, C6-922 (1978).
7. THOLENCE J.L., to be published.
8. FOULOUSE G., Comm. Phys. 2, 115 (1977).
9. VANNIMENUS J. and TOULOUSE G., J. Phys. C10, L537 (1977).
10. BIECHE I., MAYNARD R., RAMMAL R., and UHRY J.P. (to be published).
11. BINDER K., in Monte-Carlo methods in Statistical Physics, Springer-Verlag editor (1979).
12. EHRMAN J.R., FODSICK L.D., and HANDSCOMB D.C., J. of Math. Phys. 1, 347 (1960).
13. FRIEDBERG R. and CAMERON J.E., J. Chem. Phys. 52, 6049 (1970).
14. YANG C.P., Am. Math. Soc. 15, 331 (1963).
15. KARLIN S., A first course in stochastic processes, chap. 3, Academic Press (1966).



A P P E N D I C E 1

```
10 REM MONTE CARLO DIMENSION 2
20 DIM S(22,22),H(22,22),V(22,22)
30 Y1=13
40 REM C=CONCENTRATION DES LIAISONS NEGATIVES
50 N=22 : C=.5 : T=0 : L1=2*C*N*N
60 PRINT "N=";N,"C=";C,"T=";T
100 GOSUB 1000 : GOSUB 2000 : GOSUB 3000
110 PRINT "ENERGIE-AIMANT. VERSUS STEPS/SPIN"
120 PRINT "E. INIT.=";EO,"M INIT.=";M
200 FOR Z=1 TO N*N
210 GOSUB 5000 : I=INT(ABS(R*N-1E-5))+1
220 GOSUB 5000 : J=INT(ABS(R*N-1E-5))+1
230 GOSUB 4000
240 NEXT Z
250 Q=Q+1 : PRINT Q;" * ";EO;" * ";M
260 GOTO 200
300 END
1000 REM TIRAGE DES LIAISONS
1010 MAT H=CON : MAT V=CON
1020 FOR L=1 TO L1
1030 GOSUB 5000 : I=INT(ABS(R*N-1E-5))+1
1040 GOSUB 5000 : J=INT(ABS(R*N-1E-5))+1
1050 GOSUB 5000 : IF R].5 THEN 1070
1060 IF H(I,J)=-1 THEN 1030 : H(I,J)=-1 : GOTO 1080
1070 IF V(I,J)=-1 THEN 1030 : V(I,J)=-1
1080 NEXT L
1090 RETURN
2000 REM TIRAGE ORIENTATION DES SPINS
2010 FOR I=1 TO N : FOR J=1 TO N
2020 GOSUB 5000 : IF R].5 THEN 2040
2030 S(I,J)=-1 : GOTO 2050
2040 S(I,J)=1
2050 M=M+S(I,J) : NEXT J : NEXT I
2060 RETURN
3000 REM CALCUL DE L'ENERGIE TOTALE
3010 A,B=0
3020 FOR K=1 TO N
3030 A=A+S(K,N)*H(K,N)*S(K,1):B=B+S(N,K)*V(N,K)*S(1,K)
3040 FOR L=1 TO N-1
3050 A=A+S(K,L)*H(K,L)*S(K,L+1):B=B+S(L,K)*V(L,K)*S(L+1,K)
3060 NEXT L : NEXT K
3070 EO=-A-B
3080 RETURN
4000 REM CALCUL DE L'ENERGIE DE RETOURNEMENT D'UN SPIN
4010 REM ALGORITHME MONTE CARLO
4020 X=J-1 : GOSUB 4100 : E=-S(I,J)*S(I,X)*H(I,X)
4030 X=J+1 : GOSUB 4100 : E=E-S(I,J)*S(I,X)*H(I,J)
4040 X=I-1 : GOSUB 4100 : E=E-S(I,J)*S(X,J)*V(X,J)
4050 X=I+1 : GOSUB 4100 : E=E-S(I,J)*S(X,J)*V(I,J)
4060 GOTO 4200
4100 IF X]N THEN 4110 : IF X[1 THEN 4120 : GOTO 4130
4110 X=X-N : GOTO 4130
4120 X=N
4130 RETURN
4200 IF E]0 THEN 4220 : IF E=0 THEN 4210 : GOTO 4230
4210 GOSUB 5000 : IF R[=.5 THEN 4220 : GOTO 4230
4220 S(I,J)=-S(I,J) : EO=EO-2*E : M=M+2*S(I,J)
4230 RETURN
5000 REM NOMBRE PSEUDO-ALEATOIRE
5010 G1=2.147483648E9 : C3=899 : Y1=INT(ABS(C3*Y1))
5020 IF (Y1-G1+1)[=0 THEN 5030 : Y1=INT(Y1)-G1*INT(Y1/G1)
5030 R=INT(Y1)/(G1-1)
5040 IF (Y1/2-INT(Y1/2))=0 THEN 5050 : GOTO 5060
5050 Y1=Y1+1
5060 RETURN
```

A P P E N D I C E 2

CALCULS EXACTS POUR LES PETITS AMAS ( $2 \leq n \leq 5$ )

Un amas de  $n$  spins d'Ising possède  $N = 2^n$  états :  
 $1, 2, \dots, N-1, N$ .

Convenons que l'état 1 est l'état initial de l'amas ; et  $N$  l'état final, c'est-à-dire l'état qui correspond au renversement de tous les spins par rapport à l'état initial.

Nous avons vu que la méthode de Monte-Carlo est une chaîne de Markov à temps discret sur les états d'un amas.

Soit :

- $p_i(t)$  la probabilité que l'amas soit dans l'état  $i$  au pas  $t$ .
- $\pi$  la matrice de transition du processus de Markov ( $\pi_{ij}$  est la probabilité que l'amas passe de l'état  $i$  à l'état  $j$  en un pas).

Pour calculer le temps moyen de retournement  $\bar{t}$  de l'amas, nous considérons, comme pour le modèle de la marche aléatoire, l'état  $N$  absorbant ;  $\bar{t}$  est alors le temps moyen d'absorption. La fonction de répartition  $F(t)$  du temps de retournement, définie comme la probabilité que le temps de retournement soit  $\leq t$ , est alors égale à la probabilité que l'absorption ait lieu au pas  $t$ .

On a  $(p_1(t), p_2(t), \dots, p_N(t)) = (p_1(0), \dots, p_N(0))\pi^t$  ;  
et, puisque l'état 1 ( $p_1(0)=1$  ;  $p_i(0)=0$ ,  $i \neq 1$ ) est l'état initial,  
 $F(t) = p_N(t) = (\pi^t)_{1N}$ .



Comme  $N$  est un état absorbant, on a  $\pi_{NN} = 1$  et  $\pi_{Ni} = 0$  pour  $i \neq N$ . On peut montrer [6] que le temps moyen d'absorption  $\bar{t}$  est égal à  $1/u_N - 1$ , où  $u_N$  est la probabilité stationnaire pour un processus auxiliaire  $\pi^*$  d'être en  $N$  ( $\pi^*$  est défini à partir de  $\pi$  en remplaçant la dernière ligne de  $\pi$  par  $\pi_{N1}^* = 1$  et  $\pi_{Ni}^* = 0$  pour  $i \neq 1$ ). Les  $u_i$  sont les composantes du vecteur propre  $\vec{u}$  de  $\pi^*$  de valeur propre 1.

Ainsi, le temps moyen de retournement  $\bar{t}$  et sa fonction de répartition  $F(t)$  peuvent être calculés facilement lorsque la matrice de transition  $\pi$  est connue. Les éléments  $\pi_{ij}$  de cette dernière, probabilités de passage de l'état  $i$  à l'état  $j$  lors d'un pas Monte-Carlo, sont déterminés en considérant tous les états de l'amas.

La figure de la page suivante montre comment est déterminée la matrice  $\pi$  associée à un amas de 4 spins. Considérons l'état 1 de cet amas. On voit facilement que les états accessibles à partir de cet état lors d'un pas M.C. (retournement d'un spin de l'amas) sont : 2, 3, 5 et 9. Pour passer de l'état 1 à l'état 2, il faut fournir de l'énergie ; donc à  $T = 0$  K,  $\pi_{12} = 0$ . Pour passer de l'état 1 à l'état 3, il faut choisir, lors du pas M.C., le spin C ; donc  $\pi_{13} = 1/4$ . Et ainsi de suite pour les autres éléments  $\pi_{ij}$ .

Le calcul du vecteur propre  $\vec{u}$  de  $\pi^*$  donne  $u_N = 14/391$ , alors  $\bar{t} = 1/u_N - 1 = 26,9$  pas.



R E F E R E N C E S

- S E C O N D E   P A R T I E -

1. K. BINDER, in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Vol. 5b, Ed. C. Domb and M.S. Green., Academic Press, London, N.Y. (1976).
2. S.F. EDWARDS, P.W. ANDERSON ; J. Phys. F 6, 1927 (1976).
3. G. TOULOUSE, Comm. Phys. 2, 115 (1977).
4. K. BINDER, K. SCHRÖDER ; Sol. State Comm. 18, 1361 (1976).  
K. BINDER, K. SCHRÖDER ; Phys. Rev. B14, 2142 (1976).  
K. BINDER, D. STAUFFER ; Phys. Lett. 57A, 177 (1976).
5. A.J. BRAY, M.A. MOORE, P. REED ; J. Phys. C 11, 1187 (1978).
6. S. KARLIN, "Introduction aux processus aléatoires", Dunod, Paris (1969).



## C O N C L U S I O N

Dans la première partie, nous avons calculé la décroissance par diffusion spectrale des échos spontanés et stimulés dans les systèmes désordonnés.

Nous avons fait apparaître un nouveau régime : celui pour lequel le temps  $\tau$  entre les deux impulsions est à l'intérieur d'une distribution hyperbolique des temps de relaxation des spins non-résonants. Lorsque la distribution des splittings est constante, nous obtenons une décroissance selon  $\exp(-T\tau)$ , en très bon accord avec les observations d'échos dipolaires électriques dans les verres, pour lesquels la distribution hyperbolique des temps de relaxation provient de l'interaction spin(T.L.S.)-réseau et du modèle des systèmes à deux niveaux.

La comparaison de nos calculs avec les résultats expérimentaux, pour le cas des échos stimulés, montre que la diffusion spectrale est la cause principale de la décroissance de ces derniers.

Des échos R.M.N. spontanés sur un verre de spin présentent également un comportement exponentiel ; nos résultats pourraient permettre une meilleure compréhension de ces résultats.

Dans la seconde partie, nous avons analysé les raisons de l'échec de la simulation numérique Monte Carlo.

Nous avons estimé la durée de vie des états de basse énergie du modèle de la frustration des verres de spin ; c'est cette durée de vie, très longue, qui explique la difficulté de la méthode Monte Carlo à engendrer les états de basse énergie représentatifs de l'équilibre thermodynamique à basse température.

Ces états de basse énergie sont caractérisés par des amas de spins, de forme très irrégulière, qui doivent être retournés pour passer à un état d'énergie inférieure. Ces amas, qui sont peut-être l'origine microscopique des systèmes à deux niveaux, montrent la complexité du problème.