

UN THERMOMETRE A RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

par

Roland Simard

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade
de Maître ès Sciences Physiques.

Département de Physique,
Faculté des Sciences Pures et Appliquées,
Université d'Ottawa,
Ottawa, Canada.

1965

VANIER LIBRARY
UNIVERSITY OF OTTAWA
OTTAWA, ONTARIO, CANADA

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ma plus vive reconnaissance à M. Gilles Lamarche pour avoir suggéré le projet et pour son aide financière, mais surtout pour son encouragement et ses conseils toujours appréciés.

Merci à M. Steve Washkurak pour son intérêt au projet et son aide dans la construction du spectromètre de Robinson. Mes remerciements aussi aux techniciens de l'atelier du département, qui ont participé à la construction de l'appareil: messieurs R. Hart, C. N. Goodchild et J. Roeslmair.

Je suis reconnaissant aux gens du département, professeurs et étudiants pour d'intéressantes discussions et d'utiles suggestions.

Les échantillons de fluorure de calcium ont été gracieusement fournis par le département de géologie, et le thermomètre à résistance de carbone, par M. John Ancsin; nous les en remercions chaleureusement.

RESUME

Dans ce travail, on a tenté de réaliser un thermomètre à résonance magnétique nucléaire pour la mesure des températures sous 1°K. L'utilisation d'un tel thermomètre, dans ce domaine de températures, comporte de réels avantages; ceux-ci ont d'ailleurs été employés avec succès par quelques chercheurs.

L'originalité de notre montage réside dans le fait qu'on a produit les champs magnétiques de résonance et de modulation au moyen de bobines supraconductrices conçues à cette fin.

Cette thèse est un exposé des méthodes techniques mises au point pour l'emploi d'un tel thermomètre. De plus, on a exploré les possibilités de quelques substances, comme l'aluminium, le caoutchouc et le fluorure de calcium, qui semblaient intéressantes à utiliser comme échantillons de résonance.

ABSTRACT

The construction of a nuclear magnetic resonance thermometer is described in this thesis. The advantages of such a thermometer for the measurement of temperatures below 1°K have been clearly demonstrated by the results of some workers.

The distinctive feature of our thermometer is the use of superconducting windings for the production of the nuclear resonance field and the modulation. The experimental techniques developed in order to measure those temperatures are described in detail. Some investigation was also done on the properties of different substances whose resonance signals looked promising for this kind of work, such as aluminum, rubber and Calcium Fluorite.

TABLES DES MATIERES

RESUME	iii
REMERCIEMENTS	iv
TABLES DES MATIERES	v
LISTE DES GRAPHIQUES	ix

CHAPITRE I: LA THERMOMETRIE SOUS 1°K.

Introduction	1
1 - Les principaux thermomètres utilisés sous 1°K.	
a) Sels paramagnétiques	2
b) Résistances	4
c) Thermomètres nucléaires	5
2 - Qualités désirables pour un thermomètre sous 1°K	7
3 - Les thermomètres à résonance paramagnétique nucléaire.	
a) Dans la littérature,	9
b) Tel que réalisé dans ce travail..	10

CHAPITRE II: PRINCIPE DE LA METHODE.

1 - Description sommaire du phénomène de résonance nucléaire.

a) Energies quantisées des noyaux dans un champ magnétique	11
b) Population des niveaux d'énergie	12
c) Mécanismes de relaxation	15

2 - Paramètres du signal de résonance nucléaire.

a) Fréquence de résonance	16
b) Forme de la courbe de résonance	17
c) Largeur de raie	18
d) Intensité de la raie	20

3 - Paramètres thermométriques.

a) Intensité absolue ou énergie totale d'absorption	22
b) Interactions quadrupolaires	23
c) Intensité relative	24

CHAPITRE III: Détails expérimentaux.

A - Dispositif expérimental.

1 - Schéma de montage du cryostat.

a) Vases de Dewar	26
b) Enceinte isolée	26
c) Sel paramagnétique et lien thermique	28

2 - Spectromètres à résonance paramagnétique nucléaire

32

3 - Production du champ magnétique de résonance, modulation.

a) Dessin des bobines superconductrices et calcul du champ	33
b) Calcul de l'uniformité du champ	33
c) Alimentation	36
d) Modulation	36

4 - Thermomètre à résistance

37

B - Méthode expérimentale.

1 - Températures de l'hélium liquide.

a) Mesure des températures	37
b) Etalonnage du thermomètre à résistance ...	38

2 - Températures sous 1°K

38

3 - Signaux de résonance.

a) Détection du signal	39
b) Influence de la modulation	40
c) Influence du courant de haute fréquence ...	42

CHAPITRE IV: Résultats expérimentaux.

A - Comportement de l'appareillage et étalonnage.

1 - Bobines supraconductrices 44

a) Valeur de champ magnétique.

b) Homogénéité.

2 a) - Etalonnage de la résistance de carbone 45

b) - Mesures des températures 48

B - Mesures d'intensité des raies de résonance.

1 - Raie d'aluminium entre 1.3°K et 4.2°K 49

2 - Intensité de la raie de fluor dans le fluorure de calcium entre 1.74°K et 4.2°K 49

3 - Intensité de la raie de fluor dans le fluorure de calcium sous 1°K 51

4 - Intensité de la raie du proton dans le caoutchouc .. 54

CONCLUSIONS.

1 - Possibilités d'un thermomètre à résonance nucléaire..55

2 - Raies de résonance propices à la thermométrie 56

BIBLIOGRAPHIE 57

LISTE DES GRAPHIQUES

Graphique 1:	Schéma de montage	27
Graphique 2:	Montage des échantillons	29
Graphique 3:	Bobines supraconductrices et échantillon de résonance	34
Graphique 4:	Profil du champ magnétique produit par les bobines supraconductrices	35
Graphique 5:	Influence de la modulation	41
Graphique 6:	Relation entre l'intensité du signal et le courant R.F.	43
Graphique 7:	Etalonnage du thermomètre à résistance de carbone (Speer, 220 ohms)	46
Graphique 8:	Etalonnage du thermomètre à résistance Speer (220 ohms)	47
Graphique 9:	Intensité relative du signal A_t vs $1/T$..	50
Graphique 10:	Variation du signal de F19 en fonction de $1/T$	52
Graphique 11:	Variation du signal de F19 en fonction de $1/T$	53

CHAPITRE I

LA THERMOMETRIE SOUS 1°K

Introduction.

Le présent travail a été entrepris, tout d'abord, pour examiner les possibilités d'employer, pour la mesure des températures sous 1°K, un spectromètre à résonance paramagnétique nucléaire, dont le paramètre thermométrique serait l'intensité de la raie d'absorption. L'appareillage utilisé diffère de ceux qui sont décrits dans la littérature par quelques aspects que nous préciserons plus loin.

Il s'agissait, en plus, d'étudier les raies de résonance de divers éléments, dont les caractéristiques se prêtaient particulièrement à une telle application.

Enfin, un troisième objectif aurait été l'étude de certaines propriétés des solides, tels que les temps de relaxation spin-réseau aux très basses températures, dans certaines substances cristallines. Toutefois, à cause d'un grand nombre de difficultés techniques, seuls les deux premiers objectifs ont été partiellement atteints. Cette thèse ne constitue donc qu'une contribution à la solution technique du problème; il est à espérer qu'elle permettra à d'autres de réaliser les objectifs envisagés au début. Pour cette raison, cette thèse contient plusieurs détails d'intérêt purement technique, de même que des résultats préliminaires, forcément incomplets.

Dans cette thèse, après une explication sommaire du principe de la méthode employée, nous donnerons une description détaillée de l'appareillage utilisé pour les mesures, et une élaboration de la méthode expérimentale employée, méthode adoptée après quelques tâtonnements. Ces détails pourront, à notre avis, se révéler d'une certaine utilité pour d'autres travaux sur ce problème. Finalement, les résultats obtenus seront présentés: quelques incomplets qu'ils soient, ils sont certainement significatifs.

1 - Les principaux thermomètres utilisés sous 1°K.

A - Sels paramagnétiques. Historiquement, les premiers thermomètres utilisés sous 1°K furent les sels paramagnétiques eux-mêmes. Dans les domaines de températures où ces sels obéissent à la loi de Curie, leurs susceptibilités paramagnétiques prennent des valeurs données par l'équation suivante:

$$X = \frac{C}{T - \Theta}$$

où: C: constante de Curie

T: température du sel

Θ : température caractéristique du sel.

La susceptibilité du sel, qui constitue le paramètre thermométrique, possède une sensibilité qui augmente à mesure que la température décroît. Par ailleurs, c'est une propriété qui se mesure facilement et permet une excellente précision. (Il n'est pas difficile de mesurer au millième de degré avec un appareillage relativement simple). Toutefois, il faut noter que les propriétés magnétiques de ces substances sont étroitement liées à leur composition chimique, et que celle-ci est facilement altérée à la température de la pièce par des facteurs aussi aléatoires que l'humidité ambiante, par exemple.

Au reste peu de sels obéissent à la loi de Curie sous 0.1°K ; les déviations du comportement des sels par rapport à cette loi ont fait l'objet de laborieuses recherches. En principe, la connaissance exacte de ces déviations permet d'étendre le domaine des température où ces thermomètres sont utilisables, mais la composition chimique exacte du sel devient de plus en plus critique à mesure que la température est abaissée, de sorte que la susceptibilité devient un paramètre beaucoup moins fiable aux très basses températures. En fait, on ne connaît qu'un sel qui offre d'excellentes caractéristiques à ce point de vue; il s'agit du double nitrate de cérium et de magnésium, qui suit la loi de Curie jusqu'à environ 0.006°K selon Daniels et Robinson (1953).

Un autre désavantage que comporte l'utilisation de ces sels comme thermomètres aux très basses températures réside dans leur pauvre conductibilité thermique. Celle-ci rend difficile la réalisation d'un bon contact thermique entre le sel et l'échantillon dont on veut mesurer la température, et augmente de plus en plus le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique à mesure que la température décroît, dans le cas d'un monocristal, et à plus forte raison, pour les poudres polycristallines.

B - Les thermomètres à résistance. Viennent ensuite les thermomètres basés sur les variations de la résistance électrique en fonction de la température. Seuls les éléments de carbone sont couramment utilisés sous 1°K: les autres (platine, cuivre, etc.) dont la résistance décroît avec la température sont beaucoup trop insensibles. Les résistances de carbone offrent une sensibilité largement suffisante qui augmente pour des températures décroissantes, et se révèlent d'une grande utilité en autant qu'il soit possible de les étalonner à chaque expérience, puisque leur réchauffement jusqu'à la température de la pièce s'accompagne de modifications de leurs caractéristiques, et ce, d'une façon imprévisible. De plus, toute extrapolation de leurs caractéristiques en dehors du domaine où elles ont été

étalonnées rend leur utilisation aléatoire. Finalement, il est difficile d'établir entre ces résistances et les échantillons sous 1°K un contact thermique suffisant, du moins sous 0.1°K . Même si le réchauffement ohmique est réduit à une valeur de 0.01 erg par seconde ou moins, cette énergie n'en doit pas moins être rapidement éliminée, si l'on veut un équilibre thermique aux très basses températures. Le travail de Black, Roach et Wheatley (1964) semble indiquer que même dans des conditions optima, ce contact thermique n'est pas suffisant sous 0.01°K .

C - Les thermomètres nucléaires. Finalement, les noyaux atomiques fournissent deux façons distinctes de mesurer les très basses températures: premièrement par l'étude de l'anisotropie des rayonnements émis par des noyaux radioactifs orientés; deuxièmement par l'étude des variations d'intensité de la raie de résonance paramagnétique nucléaire, méthode qui fait l'objet du présent travail.

Les thermomètres de la première catégorie, basée sur l'anisotropie des rayonnements émis par les noyaux orientés peuvent difficilement être considérés comme possédant une précision remarquable ou une grande simplicité; d'ailleurs ils n'ont été utilisés avec profit qu'entre 1.0°K et 0.01°K environ.

Les variations de susceptibilité paramagnétique nucléaire ont servi à Kurti et al. (1956) pour des mesures de températures sous 0.01°K , mais cette méthode n'offre qu'une pauvre précision entre 1°K et 10^{-4}°K , à cause de la faiblesse des signaux. La résonance nucléaire permet de mesurer indirectement cette propriété, mais avec une sensibilité de beaucoup meilleure.

Le phénomène de résonance nucléaire peut s'observer dans des conditions assez diverses. L'excellent travail de Walstedt, Hahn, Froidevaux et Feussler (1964) est basé sur la précession libre des noyaux soumis à un champ pulsé. Cette méthode offre de très grands avantages pour les températures très basses (au moins jusqu'à 10^{-5}°K). Toutefois nous ne discuterons pas cette méthode dans le présent travail, mais nous nous bornerons au thermomètre à résonance basé sur l'absorption par les noyaux d'une onde continue de haute fréquence.

La brève discussion plus haut est suffisante, à notre avis, pour montrer que le problème de mesurer la température sous 1°K n'est pas résolu de façon définitive, et que tout thermomètre qui semble prometteur dans ce domaine mérite une étude approfondie. Ce travail se justifie par l'intérêt que suscitent les thermomètres à résonance nucléaire sous 1°K à cause de leur sensibilité croissante aux très basses températures. Ces thermomètres se révéleraient vraiment

utiles dans ce domaine jusqu'aux plus basses températures obtenues par désaimantation adiabatique des noyaux. Notons que ces thermomètres ne sont en compétition avec les autres que sur une bande étroite de températures, soit de 0.1°K à 0.006°K .

2 - Qualités désirables pour un thermomètre sous 1°K .

Quelles sont les caractéristiques d'un bon thermomètre sous 1°K ? Il est difficile de les énumérer toutes mais on peut énoncer les qualités suivantes:

1 - Ce thermomètre doit avoir un paramètre qui varie de façon simple et connue en fonction de la température.

2 - Il doit être sensible: de petits écarts de température doivent produire des variations dans le paramètre assez grandes pour être mesurables avec précision.

3 - Etre reproductible et stable malgré les cycles de refroidissement et de réchauffement.

4 - Il doit pouvoir assumer rapidement la température du milieu ambiant, donc posséder une bonne conductibilité thermique.

5 - Il ne doit perturber que d'un montant négligeable la température du système à l'étude, donc avoir une faible capacité calorifique.

6 - Donner des lectures précises et rapides.

Par ailleurs, les expériences à très basses températures s'effectuent dans des cryostats à volume réduit. Les échantillons sont donc confinés dans des espaces restreints, et ils sont nécessairement isolés du milieu ambiant, qui se trouve à une température plus élevée. De plus, à cause de leur faible capacité calorifique, la moindre injection d'énergie suffit à les réchauffer rapidement à la température du milieu ambiant. Ces conditions expérimentales imposent des exigences supplémentaires sur les thermomètres utilisés dans la gamme de températures en question. Ceux-ci devront:

- 7 - Occuper un espace restreint.
- 8 - Etre isolé du milieu environnant.
- 9 - Dissiper un minimum d'énergie.

Nous espérons démontrer, dans ce travail, que le thermomètre à résonance paramagnétique nucléaire satisfait assez bien ces exigences, sauf peut-être la sixième. En effet, le balayage du signal de résonance peut durer quelques minutes, ce qui constitue un désavantage. De plus il nécessite un appareillage d'une certaine complexité, et la production du champ magnétique de résonance peut occasionner certaines difficultés, dans le cas de la désaimantation adiabatique d'un sel, par exemple. Néanmoins, comme nous allons le voir, ces difficultés peuvent être résolues de diverses façons.

3 - Les thermomètres à résonance nucléaire.

a) Dans la littérature. Les thermomètres à résonance nucléaire ont déjà été utilisés avec succès par plusieurs, dont D. C. Freeman (1957), E. D. Adams et J. M. Goodkind (1953), Redfield (1956); Estle, Hart et Wheatley ont donné une analyse assez détaillée d'un tel thermomètre utilisant la raie de résonance du proton dans le nitrate de cerium et de magnésium, jusqu'à des températures de l'ordre de 0.005°K . Tous ces travaux ont été effectués en utilisant le même électroaimant pour produire les champs de désaimantation adiabatique et de résonance nucléaire. Cette méthode permet de résoudre de façon élégante le problème de la production du champ de résonance, mais elle oblige à choisir comme paramètre thermométrique la raie de l'un des éléments contenus dans le sel paramagnétique (méthode de Estle et al 1958), à moins d'insérer de façon quelconque l'échantillon r.p.n. et la bobine de résonance dans le sel (méthode de Freeman 1957). Exception faite du cas très spécial décrit par Estle et al, cette méthode limite sévèrement le refroidissement qu'il est possible d'obtenir dans une désaimantation avec un sel donné, puisque celle-ci ne peut être faite que du champ magnétique initial H_i à une valeur H_f égale à H_0 , le champ de résonance.

b) Tel que réalisé dans ce travail. Dans notre travail, nous avons obvié à ces difficultés en séparant physiquement les échantillons de sel paramagnétique et de résonance. Nous utilisons deux champs magnétiques produits indépendamment pour les deux échantillons, ce qui permet d'une part, d'obtenir le refroidissement maximum possible avec un sel paramagnétique donné en désaimantant jusqu'à un champ $H_F = 0$, et d'autre part, d'opter pour la raie de résonance donnant des résultats optimum au point de vue sensibilité et précision, et en plus de choisir le champ H_0 et, par suite la fréquence de résonance désirable. Nous avons produit le champ de résonance en utilisant un aimant formé de deux bobines superconductrices en position d'Helmholtz: de cette façon, nous obtenons, sans dégagement ohmique de puissance, un champ de quelques milliers de gauss, suffisamment homogène dans le volume occupé par l'échantillon. Cet aimant est assez éloigné du sel paramagnétique pour que les interactions entre le champ magnétique et les ions paramagnétiques du sel soient tout à fait négligeables.

Cette séparation du sel et du thermomètre, par ailleurs, nécessite un lien thermique d'une excellente conductibilité entre les deux.

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA METHODE

1 - Description sommaire du phénomène de résonance nucléaire.

a) Si on place, dans un champ magnétique, un ensemble de noyaux possédant un moment magnétique, les dipôles nucléaires tendent à s'orienter dans le champ le long de directions quantisées. Si un de ces noyaux possède un moment cinétique total I , les projections possibles de son moment dipolaire sur l'axe du champ magnétique sont données par m , où m peut prendre toutes les valeurs: $I, I - 1, I - 2, \dots -I$. L'énergie correspondant à une orientation dénotée par le nombre quantique m est:

$$E_m = - g m \mu_0 H_0 \dots (1)$$

où E_m : énergie assumée par le dipole nucléaire dans l'orientation: m

m : nombre quantique magnétique.

μ_0 : valeur du magnéton nucléaire.

H_0 : champ magnétique.

g : rapport gyromagnétique.

b) Pour une assemblée de tels dipôles soumis à une température T et plongés dans un champ magnétique H_0 , la population des spins se distribue dans les différents niveaux d'énergie définis par l'équation (1) suivant la loi statistique de Boltzmann, soit:

$$\frac{n_1}{N} = K e^{\frac{-g m_1 \mu_0 H_0}{k T}} \dots\dots (2)$$

où n_1 : nombre de dipôles occupant le niveau d'énergie caractérisé par m_1 .

N: nombre total de dipôles.

k: constante de Boltzmann.

K: constante dépendant du spin.

En d'autres termes, le nombre de dipôles magnétiques orientés dans la direction dénotée par le nombre quantique m_1 est déterminé par l'énergie magnétique associée à cette orientation, et aussi par la température absolue du système de spins.

Comme l'indique l'équation (2), la population de spins décroît d'un niveau à l'autre à mesure que l'énergie augmente, et ce, suivant une loi exponentielle impliquant la température. Il est possible de changer l'orientation d'un spin nucléaire, de le faire sauter à un niveau d'énergie supérieur en lui faisant absorber l'énergie nécessaire à la transition.

Ces transitions, accompagnées d'une absorption d'énergie, se font en transférant des spins vers les niveaux d'énergie plus élevés, donc moins peuplés. Le nombre de telles transitions qu'il est possible d'opérer est directement proportionnel à la différence de population entre les niveaux adjacents, puisque seules les transitions impliquant un changement: $\Delta m = 1$ sont permises.

Or les énergies de transitions, pour des noyaux placés dans des champs magnétiques de l'ordre de quelques kilo-oersteds sont contenues dans des photons de radio-fréquence. Donc les noyaux plongés dans un champ de photons de la fréquence résonante; donnée par la relation:

$$\frac{h\omega_0}{2\pi} = \underline{g \mu_0 H_0}$$

où h : constante de Planck,

ω_0 : pulsation de la fréquence de résonance absorberont un certain nombre (Δn) de photons, ce qui se traduira, au niveau des spins par la réorientation d'un nombre (Δn) d'entre eux, de m_i à m_j tels que: $m_j - m_i = 1$.

La différence de population entre les niveaux adjacents caractérisés respectivement par m_i et m_j est donnée par:

$$n_i - n_j = \left(e^{\frac{-h \omega_0 m_i}{2\pi k T}} - e^{\frac{-h \omega_0 m_j}{\pi 2k T}} \right) \cdot C$$

où C est une constante.

Or le facteur de l'exponentiel vaut, typiquement, à basse température (noyaux d'aluminium et de cuivre, par exemple):

$$\frac{h \omega_0}{kT} = \frac{10^{-4}}{T} \quad \text{Donc: à } 1^\circ\text{K: } 10^{-4}$$
$$\text{à } .1^\circ\text{K: } 10^{-3}$$

ce qui justifie, en première approximation, un développement en série de l'exponentiel, où on néglige les termes de la série dont la puissance est 2 ou plus. De cette façon, on obtient:

Δn est proportionnel à $1/T$, puisque le nombre de photons absorbés est proportionnel à $n_i - n_j$, ce nombre étant lui-même proportionnel à l'inverse de T . D'après ce raisonnement, l'intensité d'un signal de résonance devrait donc être inversement proportionnelle à la température absolue du système de spins. L'approximation qui conduit à ce résultat est en erreur par une quantité dont l'ordre de grandeur est donné par

le premier terme de la série négligé, soit:

$$\begin{aligned} 1/2 \left(\frac{h \omega_0}{k T} \right) & \text{ ou } 10^{-4} \% \text{ à } .1^\circ\text{K} \\ & 10^{-2} \% \text{ à } .01^\circ\text{K} \\ & 1 \% \text{ à } .001^\circ\text{K} \end{aligned}$$

c) Le phénomène de résonance nucléaire est conditionné par les différences de population entre les niveaux d'énergie, mais il tend à niveler ces populations en élevant les spins à des niveaux supérieurs. Cependant l'assemblée des spins tend continuellement à revenir à la distribution de Boltzmann en prenant, pour ^{ce} faire, un temps caractéristique que l'on est convenu d'appeler le temps de relaxation spin-réseau: T_1 . L'énergie libérée par les spins qui "retombent" à des niveaux inférieurs est transmise à la maille cristalline, d'où le nom de T_1 . Ce mécanisme de relaxation implique l'existence d'interactions entre le système des spins et le réseau cristallin. De plus, le fait que les spins se distribuent dans les différents niveaux d'énergie selon un équilibre thermique, de sorte que l'on puisse parler de la température des spins, suppose une certaine interaction entre les spins eux-mêmes. D'autre part, puisque les spins n'occupent, en moyenne, un niveau d'énergie que pendant une période de temps finie, l'énergie des niveaux, et, partant, les énergies de transition apparaissent, non comme une valeur unique, mais réparties sur une gamme de valeurs, dont l'extension est régie par la relation d'incertitude de Heisenberg.

L'ensemble de ces mécanismes affecte la condition de résonance des spins, de telle sorte que la courbe de résonance possède une structure, au lieu d'être infiniment étroite, et l'on peut décrire celle-ci par un certain nombre de paramètres que nous mentionnerons ici, tout en essayant de considérer la portée de chacun sur le problème qui nous occupe.

2 - Paramètre du signal de résonance nucléaire.

Le signal de résonance, s'il est symétrique, peut être décrit en spécifiant les paramètres suivants:

- a) La fréquence de résonance.
- b) La forme de la courbe de résonance.
- c) La largeur de raie.
- d) L'intensité du signal de résonance.

a) Fréquence de résonance. La fréquence de résonance est, par définition, celle correspondant au maximum de la courbe d'absorption. Elle a été trouvée pour la plupart des éléments, et ne subit qu'une variation très faible en fonction de la température. D'après W. D. Knight (1954), le décalage de fréquence résonante entre la température de la pièce et celle de l'hélium liquide ne dépasse pas 0.005% pour l'aluminium. Par exemple, pour $f_0 = 2$ mégahertz, l'abaissement Δf_0 n'est que de 100 hertz, approximativement.

b) Forme de la raie de résonance. La forme de la courbe d'absorption est déterminée par le genre de mécanisme responsable de sa structure. Elle est gaussienne si elle est causée par les interactions dipolaires entre les spins (T. J. Rowland, 1961). Si le temps de relaxation spin-réseau, T_1 , qui détermine la vie moyenne des spins, i.e. la durée moyenne de leur séjour dans un état d'alignement quelconque, est assez court pour causer un élargissement mesurable de la raie, en vertu de la relation d'incertitude de Heisenberg:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \quad \Delta \omega = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{T_1} ,$$

la forme de la raie est alors lorentzienne et la largeur dépend de la température, puisque $T_1 = \frac{K}{T}$ où $K =$ une constante, $T =$ température absolue (A. G. Redfield, 1956). Dans le cas des métaux, en général, la forme de la raie sera donc lorentzienne et la largeur de raie sera directement proportionnelle à la température, pour des températures assez élevées. A mesure que décroît la température, l'élargissement produit par T_1 diminue jusqu'à ce que $\frac{h}{T_1}$ devienne plus petit que la largeur de raie due aux interactions dipolaires, qui sont pratiquement indépendantes de la température pour les solides. A ce moment, la courbe assume une forme gaussienne et ne varie plus que de façon négligeable avec la température.

c) Largeur de raie.

A cause du système de détection, nous choisissons de nommer largeur de raie, le décalage de fréquence entre les maximum et minimum de la dérivée de la courbe d'absorption; cette quantité est reliée de façon simple aux autres définitions de largeur de raie et constitue un paramètre facile à mesurer et valide comme largeur de raie. (Rowland 1961). Les expériences de Gutowsky et McGarvey (1952) ont établi que cette largeur de raie est effectivement déterminée par T_1 à haute température, alors qu'aux plus basses températures, elle dépend de T_2 , un temps de relaxation caractéristique des interactions dipolaires. A partir de 4.2°K , l'influence de T_1 , (dont la valeur est de quelque .37 seconde pour l'aluminium), sur la raie d'absorption est complètement masquée par les autres processus et la température n'exerce plus d'effet mesurable sur la forme et la largeur de la raie.

Expérimentalement, D. C. Freeman (1960) n'a observé aucun changement de la forme de la raie d'aluminium entre 4.2°K et 0.2°K , tandis que N. J. Poulis (1950) n'a mesuré aucune variation de la largeur des raies d'aluminium et de lithium entre 4.2°K et 1.2°K . Il semble donc raisonnable de supposer que ces deux paramètres sont indépendants de la température dans la gamme de températures qui nous intéressent.

Par ailleurs, dans le cas des cristaux, tels le fluorure de calcium, les mécanismes responsables de la relaxation spin-réseau sont plus obscurs: en général, les valeurs de T_1 observées expérimentalement sont considérablement plus courtes que prévus théoriquement. Ceci est attribuable, selon Frolich, à la présence d'ions paramagnétiques qui accélèrent les processus de relaxation. Beal et Hatton (1965) ont montré que jusqu'à des températures de l'ordre de 0.5°K à 0.07°K , la valeur de T_1 minimum était d'une couple de secondes environ pour la raie de F^{19} dans le fluorure de calcium, ce qui ne cause certainement pas d'élargissement de la raie. Par ailleurs, Hatton et Rollin (1949) ont mesuré des temps de relaxation T_1 dans divers échantillons de fluorure de calcium à l'état naturel, et après irradiation aux rayons X. Leurs résultats montrent que le temps de relaxation le plus court est de 0.46 seconde, et que les valeurs de T_1 augmentent à mesure que la température décroît, de sorte que l'élargissement maximum résultant de T_1 ne dépasserait pas 10^{-3} gauss; alors que la largeur de raie du fluor dans ces fluorures est de l'ordre de 8 gauss. Voici quelques-uns de leurs résultats:

Fluorure incolore	T: 4.2°K	T ₁ : 67 secondes
	T: 1.2°K	T ₁ : 280 secondes
Fluorure irradié	T: 4.5°K	T ₁ : 40 secondes
	T: 1.2°K	T ₁ : 120 secondes
Fluorure coloré naturel	T: 4.2°K	T ₁ : 0.46 seconde
	T: 1.2°K	T ₁ : 1.0 seconde

On peut noter, en passant, que ces résultats semblent confirmer l'hypothèse que des ions paramagnétiques, dont la concentration serait probablement appréciable dans le fluorure coloré, sont responsables du raccourcissement des temps de relaxation.

d) Intensité de la raie. On définit (T. J. Rowland, op. cit.) l'intensité du signal de résonance comme l'aire de la surface comprise sous la courbe de résonance. Cette quantité est directement proportionnelle à l'énergie H.-F. absorbée par le système des spins. Sous l'excitation du champ de H.-F. chacun des spins est soumis à une certaine probabilité W d'effectuer une transition à un état différent. La probabilité d'une absorption accompagnée d'un saut du spin à un niveau d'énergie supérieur est égale à celle d'une émission de photon accompagnée d'une "chute" à un niveau inférieur, et cette

probabilité est énormément plus grande que la probabilité d'une émission spontanée (Purcell E. M., Phys. Rev. 69, 681, 1946).

Si les populations de spins dans les différents niveaux d'énergie étaient égales, il n'y aurait donc pas d'absorption nette d'énergie H.-F., mais grâce au fait que la population d'un niveau donné est supérieure à celle du niveau supérieur adjacent par une quantité proportionnelle au facteur de Boltzmann, il y aura donc un nombre de transitions "par en haut" supérieur au nombre qui se font "par en bas", et par conséquent une absorption nette d'énergie dans tout le système. D'après ce qui précède, l'intensité du signal est proportionnelle à:

$$I \propto W \times \frac{n}{N} \propto \frac{1}{T}$$

puisque $\frac{n}{N} \propto \frac{h\omega_0}{kT}$, W est indépendant de T , et la variation de ω_0 peut être considérée comme complètement négligeable pour les écarts de températures en question: variation de l'ordre de $7 \times 10^{-5} \%$.

3 - Paramètres thermométriques.

a) Intensité absolue. L'intensité du signal nous fournit donc un paramètre relié de façon simple à la température absolue, et dont la sensibilité augmente rapidement aux très basses températures. Théoriquement, les limites d'utilisation du thermomètre pourraient être déterminées par l'allongement progressif du temps de relaxation spin-réseau T_1 qui produirait éventuellement une saturation du système de spins, i.e. le champ de H.-F. finirait par niveler presque totalement les populations des divers niveaux et l'absorption d'énergie tomberait à une valeur négligeable.

Par ailleurs, cette saturation n'a pas été observée, même dans des expériences (Estle et al. 1958) effectuées à des températures aussi basses que 0.005°K , sur la résonance du proton, dont le temps de relaxation est considérablement plus long que celui des métaux, soit de l'ordre de 10^2 à 10^4 secondes aux températures de l'hélium liquide, et encore plus long aux très basses températures. Il est à noter, cependant, que dans ces * expériences, la présence des ions paramagnétiques de cérium et de magnésium raccourcit T_1 .

b) Interactions quadrupolaires. Les mesures d'intensité pourraient être faussées par des interactions entre le moment quadrupolaire électrique des noyaux possédant un spin supérieur à $\frac{1}{2}$ et les gradients de champ électrique qui sont susceptibles d'exister dans un cristal. Dans le cas où les énergies d'interaction quadrupolaire sont faibles par rapport à l'énergie des dipôles dans le champ magnétique, elles peuvent être considérées comme des perturbations sur les niveaux magnétiques. Les noyaux ainsi affectés absorbent des photons de fréquence différente de la fréquence f_0 par une quantité égale au montant par lequel les niveaux d'énergie ont été décalés. Comme le montre l'analyse de Cohen et Reif (Solid State Physics, vol. 5), cette différence dépend de l'angle entre la direction du gradient électrique et celle du champ magnétique. Dans un échantillon de poudre, cet angle assume toutes les valeurs possibles, et les fréquences de résonance des noyaux affectés se répartiront sur tout un spectre autour de la fréquence centrale. Par conséquent, l'intensité de la raie centrale non-perturbée se trouvera réduite. Mais dans les cristaux à symétrie cubique, ces gradients ne peuvent exister qu'au voisinage de dislocations ou d'impuretés qui causent une distortion de la structure cristalline. Les résultats de A. E. Mau (Thèse de M.Sc., 1961), montrent que pour les métaux purs dont le point de fusion est peu élevé (e.g. aluminium: $T_f \simeq 550^\circ\text{C}$), le recuisage qui se

fait même à la température de la pièce, fait disparaître les dislocations et restaure l'intensité du signal. De toutes façons, l'effet des perturbations quadrupolaires peut être éliminé en utilisant des métaux purs bien recuits (Bloembergen et Rowland 1953) ou des noyaux dont le spin est $1/2$, e.g. F^{19} .

c) Intensité relative. Tel que nous l'avons déjà mentionné, le spectromètre utilisé pour ce travail donne la dérivée de la courbe d'absorption par rapport à la fréquence. Pour retrouver l'énergie totale absorbée dans un balayage de la résonance, on devrait donc intégrer deux fois le signal obtenu par rapport à la fréquence. Mais dans le cas de mesures d'intensités relatives faites sur un même échantillon, si la forme de la courbe ne subit aucun changement, le produit $J' (\delta\nu)^2$ donne une mesure valide d'intensité relative, selon T. J. Rowland (N.M.R. in metals, Progress in Materials Science, Vol. 9, No. 1, 1961). Dans cette expression, J' est l'amplitude de l'excursion du détecteur, et $\delta\nu$ est la largeur de raie, telle que définie plus haut. Dans le cas des métaux étudiés dans notre travail, la largeur de raie demeure constante pour un échantillon donné dans le domaine des températures considéré, par suite J' peut être employé comme mesure d'intensité relative: il devient donc un paramètre thermométrique d'utilisation aisée et rapide. Les résultats obtenus montreront la précision des mesures de température qu'il permet d'obtenir.

Par ailleurs, dans le cas des cristaux non métalliques, la largeur de la raie de résonance varie avec la température, de telle sorte que la relation entre l'intensité relative de la dérivée (J') et la température absolue n'est pas aussi simple. Les résultats expérimentaux montreront, dans ce cas, s'il est encore possible d'utiliser ces raies de résonance comme paramètre thermométrique, et, dans l'affirmative, comment on peut réaliser l'étalonnage.

CHAPITRE III

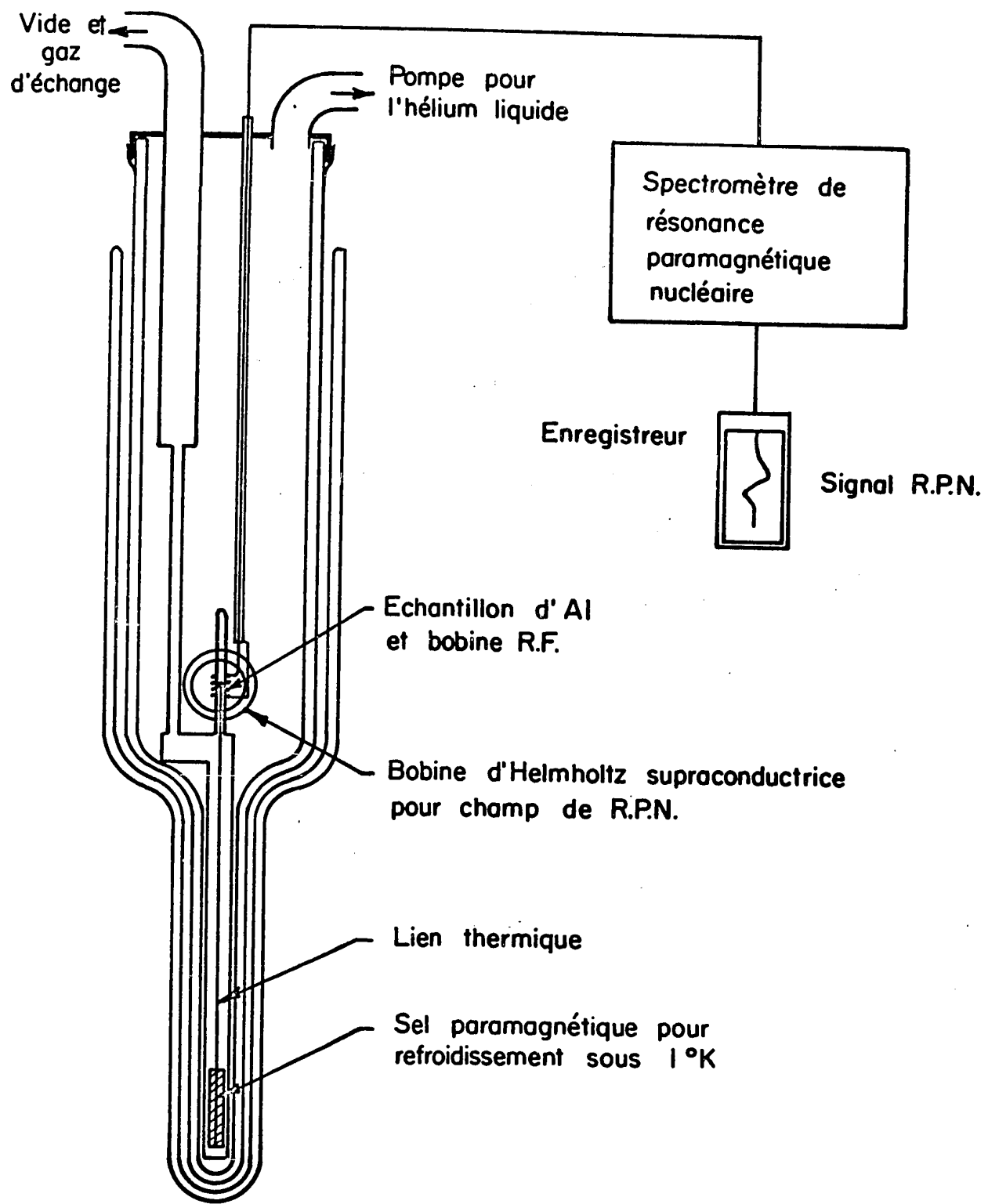
DETAILS EXPERIMENTAUX

A - Dispositif expérimental.

1 - Schéma de montage du cryostat.

a) Vases de Dewar. Le schéma de montage du cryostat (Fig. 1) montre la paire de vases de Dewar pour les réfrigérants liquides, hélium et azote. La température du bain d'hélium liquide est normalement de 4.2°K à la pression atmosphérique; elle est abaissée progressivement jusqu'à une valeur d'environ 1.3°K , en réduisant la tension de vapeur de l'hélium grâce à une pompe à haute vitesse. La température dans ce domaine de valeurs est obtenue en lisant la tension de vapeur sur un manomètre à mercure et à huile, et en se référant à l'échelle internationale de la tension de vapeur en fonction de la température pour l'hélium liquide, adoptée en 1958.

b) Enceinte isolée. Le refroidissement sous 1°K est réalisé dans une enceinte hermétique, isolée du bain d'hélium. On y introduit un gaz d'échange, en l'occurrence de l'hélium sous une pression de quelques microns de mercure, et on évacue ensuite l'enceinte, avant la désaimantation, jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-6} millimètres de mercure. Cette enceinte contient, outre le sel paramagnétique servant au refroidissement, l'échantillon de résonance, qui est lié thermiquement au sel.



GRAPHIQUE 1:

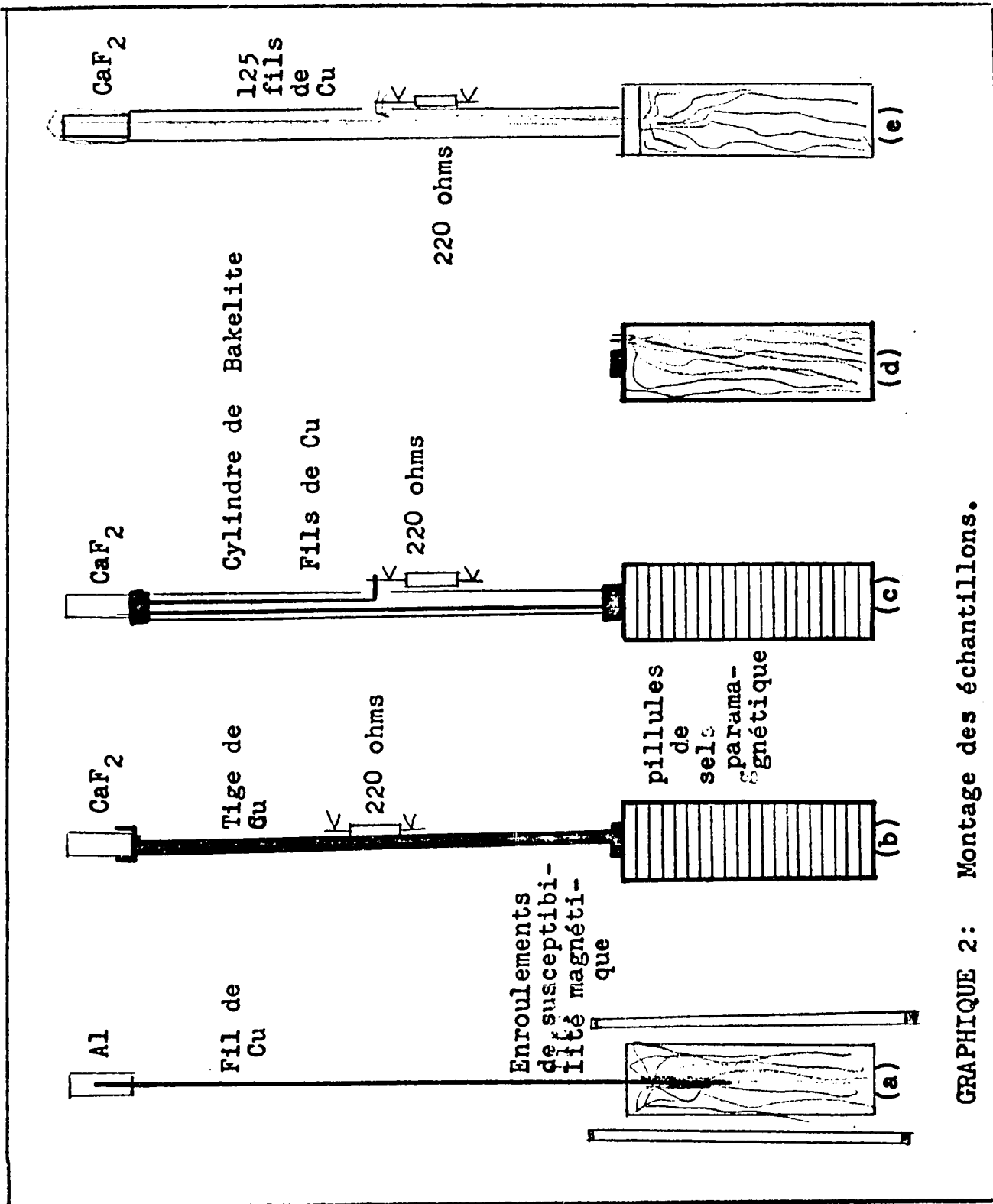
SCHEMA DE MONTAGE

c) Sel paramagnétique et lien thermique.

La figure 2 montre les divers arrangements qui ont été construits pour arriver à placer la quantité la plus grande possible de sel dans le cryostat, et de lier thermiquement ce sel le mieux possible à l'échantillon de résonance.

Dans le premier montage (a), où l'échantillon de résonance était de la poudre d'aluminium, nous avons une pillule de sel d'une quinzaine de grammes d'alun de chrome et de potassium, enveloppée de feuilles de mylar comme ^{isolant.} ~~insulation.~~ Une centaine de fils de cuivre numéro 36 se trouvaient répartis dans tout le volume du sel; ils étaient soudés à un autre fil de cuivre numéro 16 qui assurait le lien avec l'échantillon de résonance. Pour obtenir la température du sel, on en mesurait la susceptibilité paramagnétique, au moyen d'enroulements primaires et secondaires. Les variations du coefficient d'inductance mutuelle entre les enroulements produisaient ~~des~~ déflexions (dans) un galvanomètre ballistique. Le système est essentiellement celui décrit par Gaudet (1960). Des expériences de désaimantation adiabatique ont été réussies avec ce montage, jusqu'à environ 0.36°K .

Par la suite, pour augmenter le volume disponible dans le cryostat, on élimina les enroulements d'inductance mutuelle, de sorte qu'il devint possible de comprimer une cinquantaine de grammes de sel dans le même volume. Pour



GRAPHIQUE 2: Montage des échantillons.

faciliter l'équilibre thermique dans le sel même, il fut inséré dans un cylindre hermétique de cuivre et une série de lamelles circulaires de cuivre fut placée à intervalles de quelques millimètres le long de l'axe du cylindre. On assurait le contact thermique entre le sel et l'échantillon par une tige de cuivre vissée dans le cylindre, et dont l'autre extrémité se terminait par une sorte de coupe pouvant recevoir l'échantillon. Le thermomètre de référence dans ce montage était une résistance de carbone soudée à la tige de cuivre en son milieu.

Le thermomètre en question est décrit plus bas. Avec un contact de ce genre, d'après Daunt et al. (1960), l'équilibre thermique devrait s'établir en moins d'une minute.

En fait, on a observé que par suite de réchauffements de l'échantillon de résonance, dus probablement au champ de haute fréquence, le contact n'était pas suffisant pour assurer l'équilibre thermique entre le sel et l'échantillon; par conséquent cela nous a amenés à faire les modifications illustrées en (c), (d), et (e) dans le schéma. Le premier changement (c) a été de remplacer la tige de cuivre vissée par un fil unique numéro 18 qui pénétrait jusque dans la pillule de sel, et qui était relié au thermomètre de carbone. Ensuite, on a remplacé les lamelles de cuivre par une centaine de fils de cuivre numéro 36 soudés directement au fil numéro 18. Finalement, les fils de cuivre numéro 36 ont été prolongés jusqu'à pouvoir envelopper complètement l'échantillon de résonance, ainsi que la résistance de carbone.

Les dimensions des divers échantillons de résonance sont telles que ceux-ci occupent la région d'uniformité maximale du champ magnétique de résonance. Ils ont la forme d'un cylindre de .56 centimètre de diamètre et de .60 centimètre de longueur. Leur volume est donc de l'ordre de .15 centimètre cube, et leur masse est de l'ordre de .1 gramme. Les échantillons métalliques sont d'abord pulvérisés en grains très fins et ensuite mis en suspension dans la paraffine pour assurer la pénétration du champ magnétique de haute fréquence. Quant aux cristaux ils sont meulés, jusqu'à ce qu'ils prennent la forme d'un cylindre de mêmes dimensions.

L'échantillon de résonance est disposé au centre géométrique d'une bobine de résonance de haute fréquence formée de fils de cuivre enroulés sur un tube de verre cylindrique de 1.1 centimètre de diamètre. Pour les échantillons d'aluminium métallique, l'enroulement comprenait environ 90 tours de fil de cuivre numéro 36 sur une longueur d'environ 1 centimètre, de telle sorte que la fréquence résonante soit de l'ordre de 1 à 2 mégahertz. Par contre, pour les échantillons de fluorure de calcium et de caoutchouc, l'enroulement ne contenait que 25 tours de fil de cuivre numéro 32 répartis sur une longueur d'un demi-centimètre. Dans ce cas la fréquence de résonance s'établissait dans le voisinage de 5 mégahertz.

La bobine, dont le coefficient d'inductance est de quelques dizaines de micro-henrys, est couplée en dérivation à un condensateur variable (20 - 200 micro-micro-farads). L'ensemble forme un circuit résonant pouvant osciller continuellement entre des fréquences d'environ deux à une dizaine de mégahertz, et produit sur le volume de l'échantillon un champ magnétique de pulsation dont l'amplitude est de l'ordre de quelques dixièmes de gauss par microampère circulant dans le circuit.

2 - Spectromètres à résonance paramagnétique nucléaire.

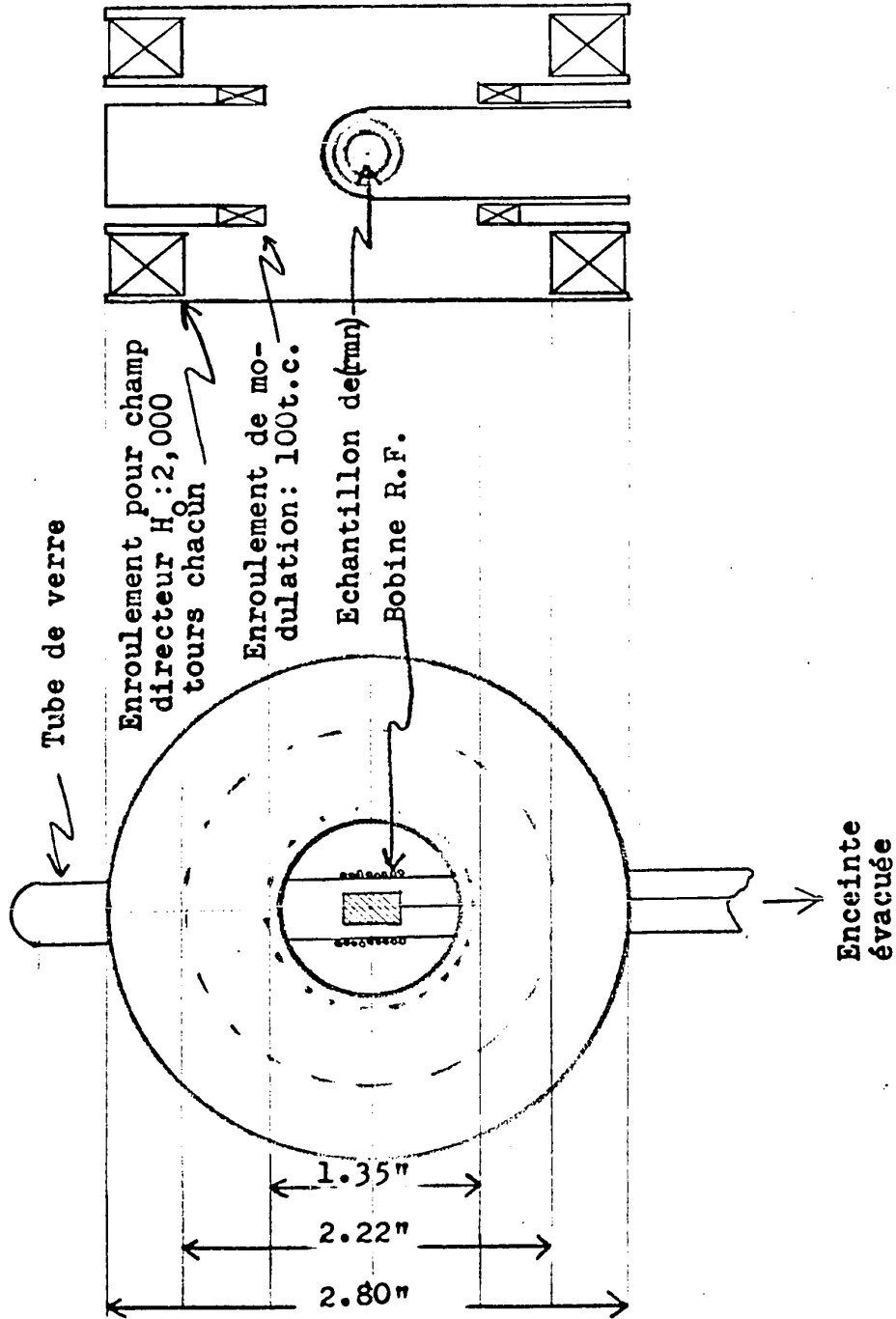
Nous avons utilisé un spectromètre de type Pound-Knight pour les mesures de Al^{27} , et un autre du type Robinson, dont la description peut être trouvée dans la littérature (Robinson, 1959). Les appareils auxiliaires de détection et de mesure de fréquence sont décrits ailleurs (Prakash 1960 et Mau 1961). Dans ce type d'appareil, l'onde de radio-fréquence du circuit oscillant est amplifiée à haute fréquence avant détection. Le champ magnétique H_0 dans lequel baignent les noyaux est modulé par un petit ($H' \ll H_0$) champ sinusoidal à basse fréquence (70 hertz). Au cours d'un balayage du signal de résonance, l'onde porteuse ainsi modulée, est dirigée, après amplification et détection, dans un amplificateur sélectif à bande passante étroite, centrée sur la fréquence de modulation. Finalement un détecteur de phase donne la dérivée de la courbe d'absorption qui est inscrite sur un milliampèremètre enregistreur.

3 - Production du champ magnétique de résonance et modulation.

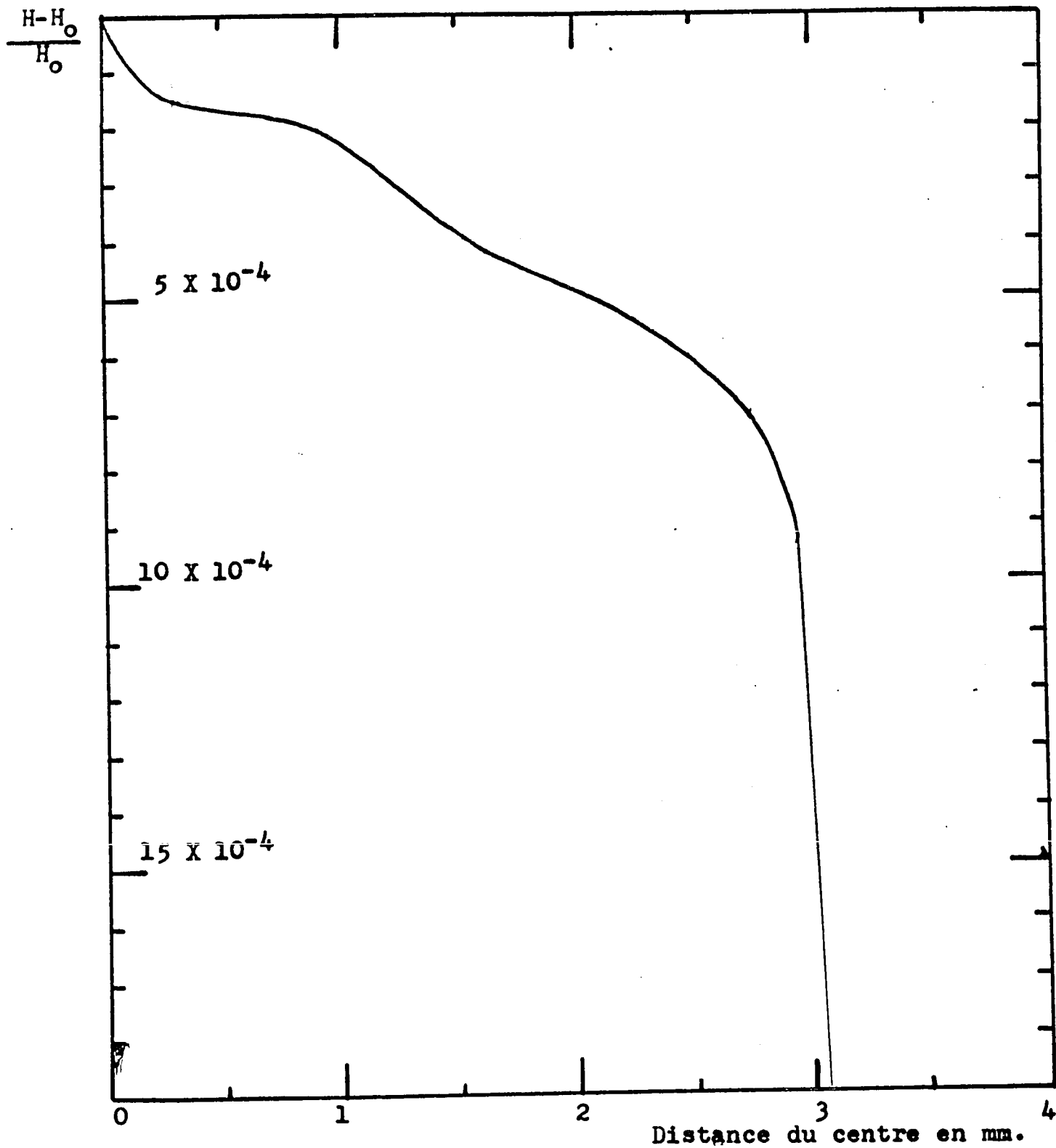
a) Le champ magnétique de résonance, H_0 est produit, dans le montage, par une paire de bobines superconductrices disposées en position d'Helmholtz. Les enroulements sont constitués de 2000 tours d'un fil de niobium de .005 pouce de diamètre. Une pièce de laiton fut machinée spécialement pour recevoir ces enroulements et les retenir en place dans un arrangement géométrique optimal au point de vue de la grandeur et de l'uniformité du champ magnétique. (Voir graphique 3.) Les expressions utilisées pour les calculs nécessaires sont dérivées par Lin et Kaufman (1953). Le graphique 4 donne une représentation de l'uniformité du champ magnétique produit en fonction de la distance des enroulements:

D'après les calculs, le champ au centre géométrique de l'arrangement devrait avoir une valeur de 592.5 gauss par ampère, alors qu'une expérience préliminaire a donné: 608.4 gauss par ampère, soit une différence de 2.46%. Un simple calcul montre que la contraction du métal de la température de la pièce à celle de l'hélium liquide, ferait croître le champ d'environ 1%. Le reste du décalage est sans doute le résultat de légères imprécisions dans la construction de l'aimant, d'erreurs statistiques dans les mesures.

b) D'après les calculs, la valeur centrale du champ magnétique des bobines ne subit pas de variations supérieures à une partie dans 10^3 , sur des distances de .55 centimètre à partir du centre géométrique de l'arrangement. Les échantillons étaient tous assez petits pour être contenus entièrement dans la région d'homogénéité maximale du champ. Le fait que nous



G R A P H I Q U E 3 : Bobines supraconductrices et échantillon de résonance.



GRAPHIQUE 4 ; Profil du champ magnétique produit par les bobines supraconductrices.

n'ayons pas observé d'élargissement indu des signaux de résonance démontre que les déviations du champ ne dépassent pas, de façon significative, la largeur des raies observées, soit une valeur de quelques gauss.

c) La paire de bobines est alimentée en courant par un groupe de quatre accumulateurs de 12 volts disposés en dérivation. Une série de rhéostats sert à contrôler le courant, et le circuit comprend, en outre une résistance standard de 0.01996 ohm. Un voltmètre enregistreur inscrit, sur un graphique, la chute de potentiel entre les bornes de cette résistance, ce qui permet d'obtenir une mesure précise du courant débité. Cette unité d'alimentation possède une stabilité remarquable et largement suffisante pour les mesures.

d) Nous avons trouvé qu'il était possible de superposer une modulation de basse fréquence au champ magnétique permanent, sans détruire l'état de superconductibilité des bobines. Ceci a été réalisé en juxtaposant aux bobines principales deux enroulements auxiliaires de 100 tours de fil de niobium en position d'Helmholtz. Un amplificateur débite dans ces enroulements un courant alternatif de quelques milliampères à une fréquence d'environ 70 hertz. Le champ variable résultant a une amplitude de .108 gauss par milliampère, et son homogénéité est comparable à celle du champ permanent, c'est-à-dire une partie dans 10^3 sur le même volume.

4 - Thermomètre à résistance.

a) Un thermomètre à résistance de carbone a été utilisé pour mesurer les températures. Il s'agit d'une résistance Speer de 220 ohms environ à la température de la pièce. Sa résistance électrique est mesurée avec un potentiomètre Tinsley et Cie de type 3184D, précis jusqu'à 10 microvolt. Le thermomètre se trouve en contact thermique avec le sel paramagnétique et l'échantillon de résonance, il est situé environ à mi-chemin entre les deux. Il devrait donc être en excellent contact avec toutes les parties du système dont la température descend sous 1°K. Le graphique 7 montre le graphique de sa courbe d'étalonnage.

B - Méthode expérimentale.

1 - Température de l'hélium liquide.

a) A la pression atmosphérique, la température du bain d'hélium liquide est approximativement de 4.2°K. Si on abaisse progressivement la tension de vapeur du liquide, grâce à une pompe rapide, la température est simultanément réduite jusqu'à 1.3°K environ, pour une tension de quelque 5 centimètres d'huile. On lit la valeur de la tension de vapeur sur un manomètre à mercure et à huile, puis on se réfère à l'échelle internationale des tensions de vapeur de l'hélium en fonction des températures (1958).

b) Pendant ce processus, l'échantillon de résonance est en contact thermique avec le bain d'hélium grâce à la présence d'un gaz d'échange, de l'hélium, sous une pression de quelques microns de mercure. On fait l'étalonnage du thermomètre à résistance dans ce domaine de températures et une extrapolation des valeurs obtenues nous permet de mesurer les températures plus basses, par la suite.

2 - Températures sous 1°K.

Pour atteindre ces températures, on soumet à un champ magnétique de quelque 5 kilo-oersteds la pillule de sel paramagnétique, qui se trouve en contact thermique avec le bain par l'intermédiaire du gaz d'échange. Ensuite, on évacue jusqu'à une pression de quelque 10^{-5} millimètre de mercure l'enceinte contenant le sel et l'échantillon, et on désaimante le sel. Cette désaimantation adiabatique est accompagnée d'un refroidissement qui porte la température du système sous 1°K. Au cours de nos expériences, les températures finales ainsi obtenues tombaient entre 0.3°K et 0.4°K.

Etant donné que l'isolement thermique du système sel-échantillon n'est évidemment que relatif, il se produit un réchauffement de ce système jusqu'à la température ambiante du bain d'hélium. La durée de ce réchauffement (environ une heure) permet de prendre une série de mesures de résonance nucléaire en fonction de la température. Le balayage d'un signal de résonance, qui dure environ une minute, permet de prendre plusieurs mesures de température.

3 - Signaux de résonance.

a) Détection du signal.

Il serait utile de donner quelques précisions sur la façon de trouver le signal de résonance. Quand les expériences de résonance sont effectuées avec un aimant permanent, le champ magnétique de résonance est connu avec grande précision, de sorte qu'il est facile de déterminer la fréquence de résonance. Mais quand le champ magnétique est produit au moyen d'un électroaimant, on ne connaît qu'approximativement la valeur du champ: par suite il faut balayer une certaine bande de fréquence afin de retracer la position de la raie. Si cette raie n'est pas très intense, on ne peut la voir que sur l'enregistreuse après la détection de phase; dans ce cas, le balayage est très lent soit quelques kilohertz à la minute, de sorte qu'un temps précieux est employé à trouver le signal.

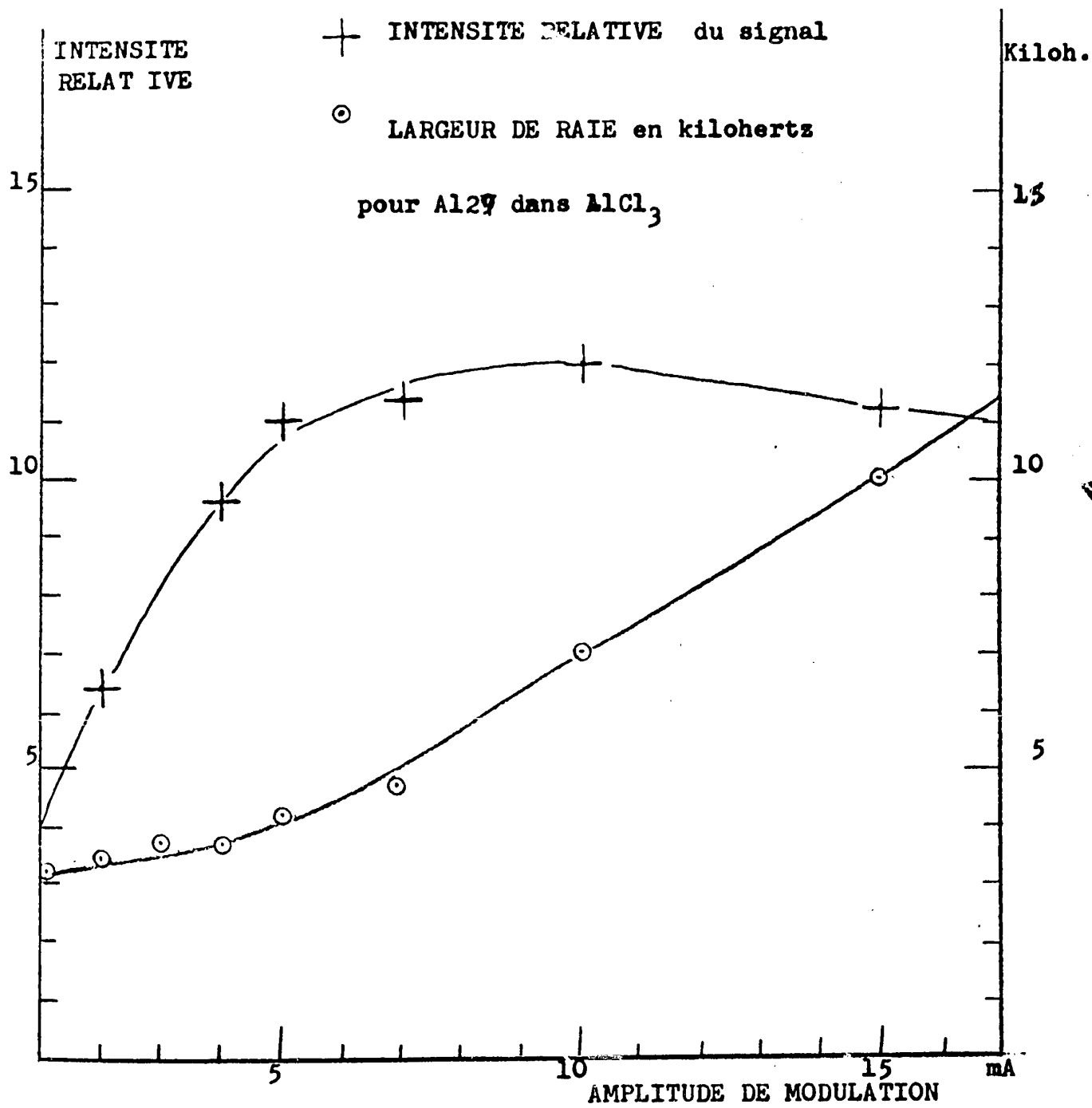
Par ailleurs, certaines raies de résonance sont assez intenses pour être observées directement sur un oscilloscope avant la détection de phase, pourvu que l'amplitude de modulation soit supérieure à la largeur de la raie d'absorption. Dans ce cas, il n'y a pas de limites à la rapidité de balayage de la fréquence, et on peut trouver la position du signal en quelques secondes. C'est pourquoi les dernières expériences ont été réalisées sur la raie de résonance du fluor dans le fluorure de calcium et celle du proton dans le caoutchouc, raies beaucoup plus intenses que celle de l'aluminium et la plupart des autres éléments.

Toutefois, pour avoir une précision suffisante sur les mesures d'intensité relative de la raie, il est nécessaire de faire ces mesures sur l'enregistreuse après la détection de phase.

b) Influence de l'amplitude de modulation sur la raie.

Afin d'obtenir des mesures valides d'intensité des raies de résonance, il était nécessaire de trouver quels facteurs dans l'appareillage peuvent modifier cette caractéristique.

Une expérience faite sur le spectromètre de type Pound-Knight indique que la profondeur du champ magnétique de modulation change de façon prononcée certaines caractéristiques de la raie, en l'occurrence l'intensité ou l'amplitude de l'excursion du détecteur, et aussi la largeur de la raie. Dans le graphique numéro 5, on a représenté l'intensité relative et la largeur de la raie d'aluminium en fonction du courant de modulation en milliampères. L'expérience a été faite sur un échantillon à la température de la pièce et à une fréquence de résonance de 7.509 mégahertz.

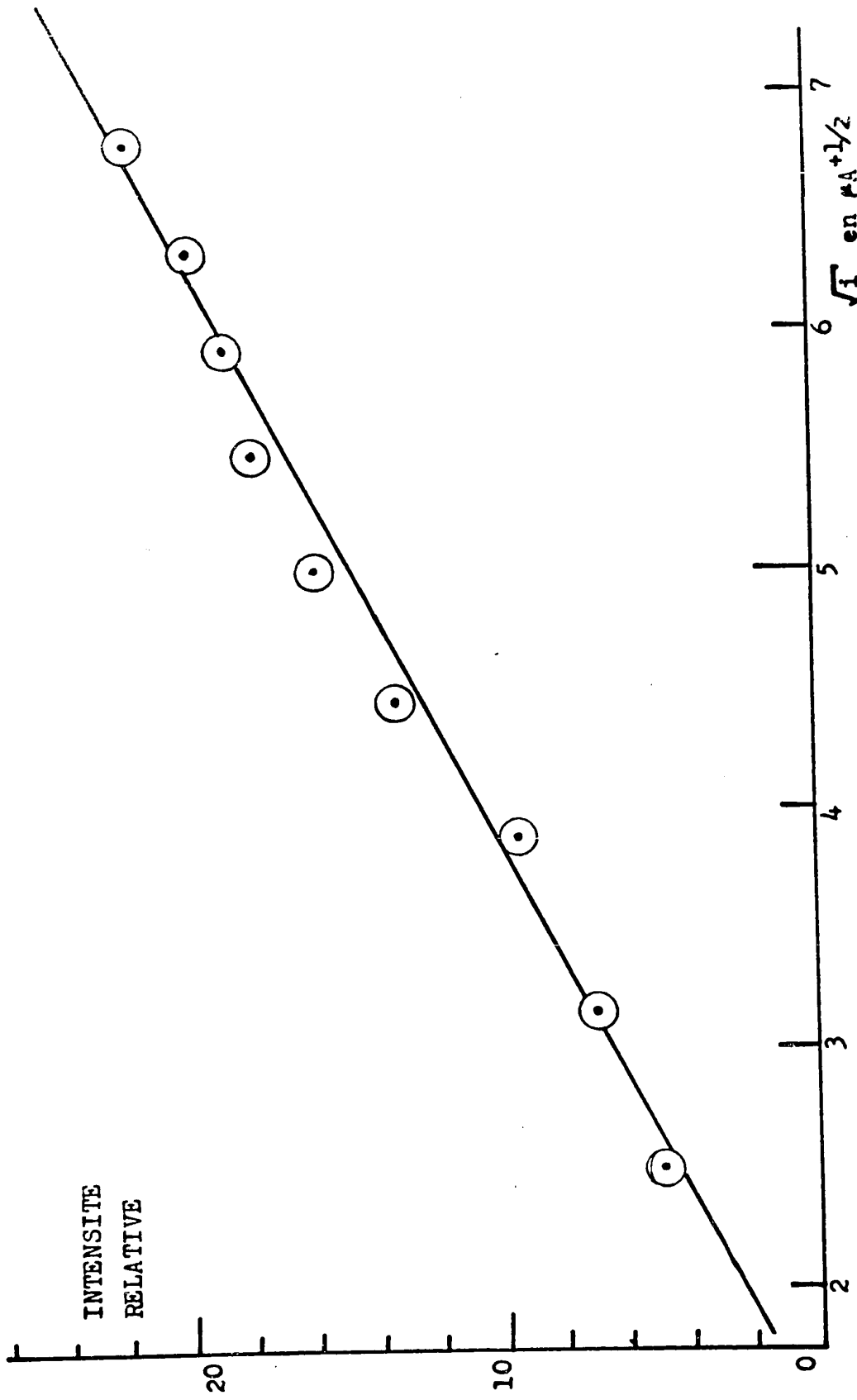


GRAPHIQUE 5. Influence de la modulation.

c) Influence du courant de haute fréquence.

Le graphique numéro 6 montre la variation de l'intensité relative de la raie du fluor dans le fluorure de calcium en fonction de l'intensité du courant de haute fréquence circulant dans la bobine de résonance. Les signaux ont été obtenus avec le spectromètre de type Robinson, à la température de la pièce et à une fréquence de résonance de quelque 5 mégahertz.

A la suite de ces observations, il est évident que pour avoir des mesures valides d'intensité relative en fonction de la température, il faut éliminer toute variation mesurable des deux facteurs mentionnés ci-haut. Au cours de chacune des séries de mesures d'intensité réalisées, on a gardé la fréquence de résonance, l'intensité du courant de haute fréquence et la profondeur de modulation constantes, autant que possible.



GRAPHIQUE 6: Relation entre l'intensité du signal et le courant R.F.

CHAPITRE IV

RESULTATS

A - Comportement de l'appareillage.

1 - Bobines supraconductrices.

Les bobines supraconductrices ont déjà été décrites plus haut; le champ magnétique qu'elles produisent a subi des variations dans les expériences au cours desquelles elles ont été utilisées. Des mesures préliminaires avaient donné une différence de 2.6% entre la valeur calculée du champ et sa valeur mesurée. Au cours des expériences effectuées en 1965, le décalage a augmenté de façon assez considérable: en effet le champ magnétique mesuré variait entre 632 et 641 gauss par ampère circulant dans les bobines. Ceci constitue une différence de l'ordre de 7% avec la valeur théorique. On peut soupçonner que la cause de ces changements de valeur est la déformation du morceau de laiton qui tient les enroulements en place. En effet, un examen du montage montre qu'une moitié des enroulements peut assez facilement se déplacer si les parties du laiton non rigidement tenues en place s'écartent ou se rapprochent l'une de l'autre. Il suffirait d'un rapprochement de l'ordre de un millimètre pour causer les variations observées. De plus, les forces magnétiques qui prennent naissance au moment où le courant circule dans les enroulements peuvent contribuer à ce déplacement. Quant à l'influence de ces déformations sur l'uniformité du champ

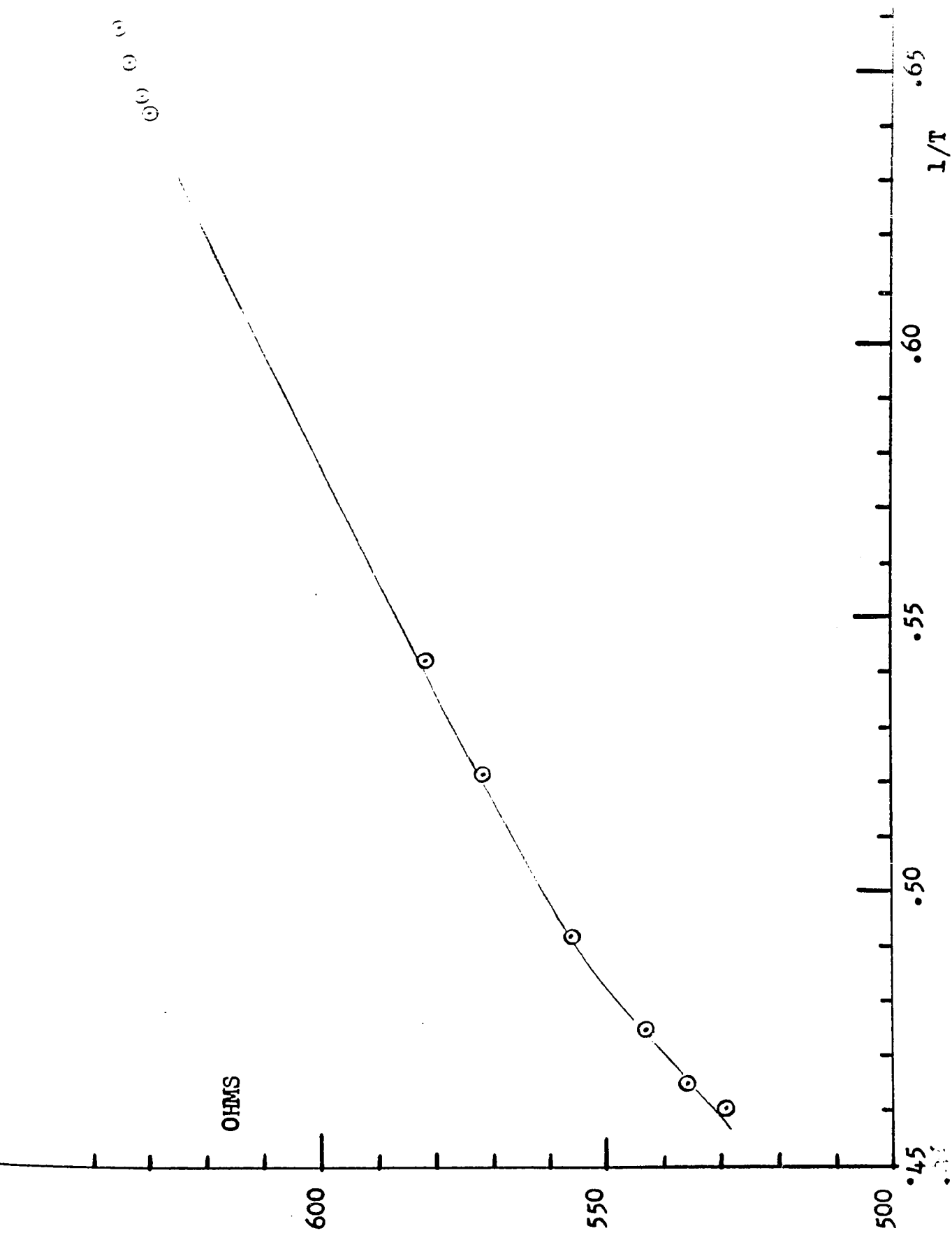
magnétique produit, il est difficile de l'évaluer: on peut supposer que les erreurs résultantes dans les mesures d'intensité sont plutôt minimales car les raies de résonance ne semblent subir aucun élargissement appréciable.

2. a) Les graphiques 7 et 8 montrent un tableau des valeurs d'un étalonnage typique de la résistance de carbone. Comme on peut le voir, ces valeurs ont été choisies pour une gamme de températures où il est possible de mesurer avec précision la tension de vapeurs de l'hélium, et où la résistance varie de façon appréciable, de sorte qu'il suffit de se servir de ces valeurs pour déterminer les paramètres caractéristiques de la résistance en question, et, par extrapolation, de tracer la courbe pour des valeurs de températures inférieures à 1.5°K . Cet étalonnage permet ensuite de mesurer la résistance, et de retrouver immédiatement, sur le graphique, la température correspondante. Par ailleurs, il est bien connu que les caractéristiques de ces résistances changent d'une expérience à l'autre, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer un étalonnage à chaque refroidissement. On remarquera que la résistance a été représentée en fonction de $1/T$ sur le graphique.

Graphique 7

Etalonnage du thermomètre à résistance
de Carbone (Speer, 220 ohms).

<u>R(ohms)</u>	<u>T(°K)</u>	<u>1/T(°K⁻¹)</u>
635	1.52	0.658
634	1.53	0.652
632	1.55	0.646
630	1.56	0.642
581	1.84	0.543
571	1.92	0.522
556	2.04	0.491
543	2.11	0.475
535	2.15	0.465
529	2.17	0.460



GRAPHIQUE 8: Etalonnage du thermomètre à résistance Speer (220 ohms).

2. b) Quand le sel paramagnétique et l'échantillon se trouvent isolés du bain, le fait de mettre la haute tension sur les plaques des lampes de l'oscillateur à haute fréquence apporte un réchauffement rapide de la température telle que mesurée sur la résistance de carbone. On peut penser que le rayonnement haute-fréquence réchauffe l'échantillon lui-même qui a une très faible capacité calorifique et cette chaleur se transmet le long du lien thermique jusqu'à la résistance de carbone qui se réchauffe aussi. Néanmoins, la pillule de sel paramagnétique, dont la capacité calorifique est très élevée, par comparaison à celles de l'échantillon de résonance et du lien thermique de cuivre, absorbe cette quantité d'énergie sans élévation de température appréciable, puisque, en coupant l'oscillateur H.-F. de son unité d'alimentation, on remarque que tout le système revient rapidement à la température initiale. Cet effet peut fausser les mesures de températures, en donnant des valeurs légèrement inférieures à la température réelle de l'échantillon.

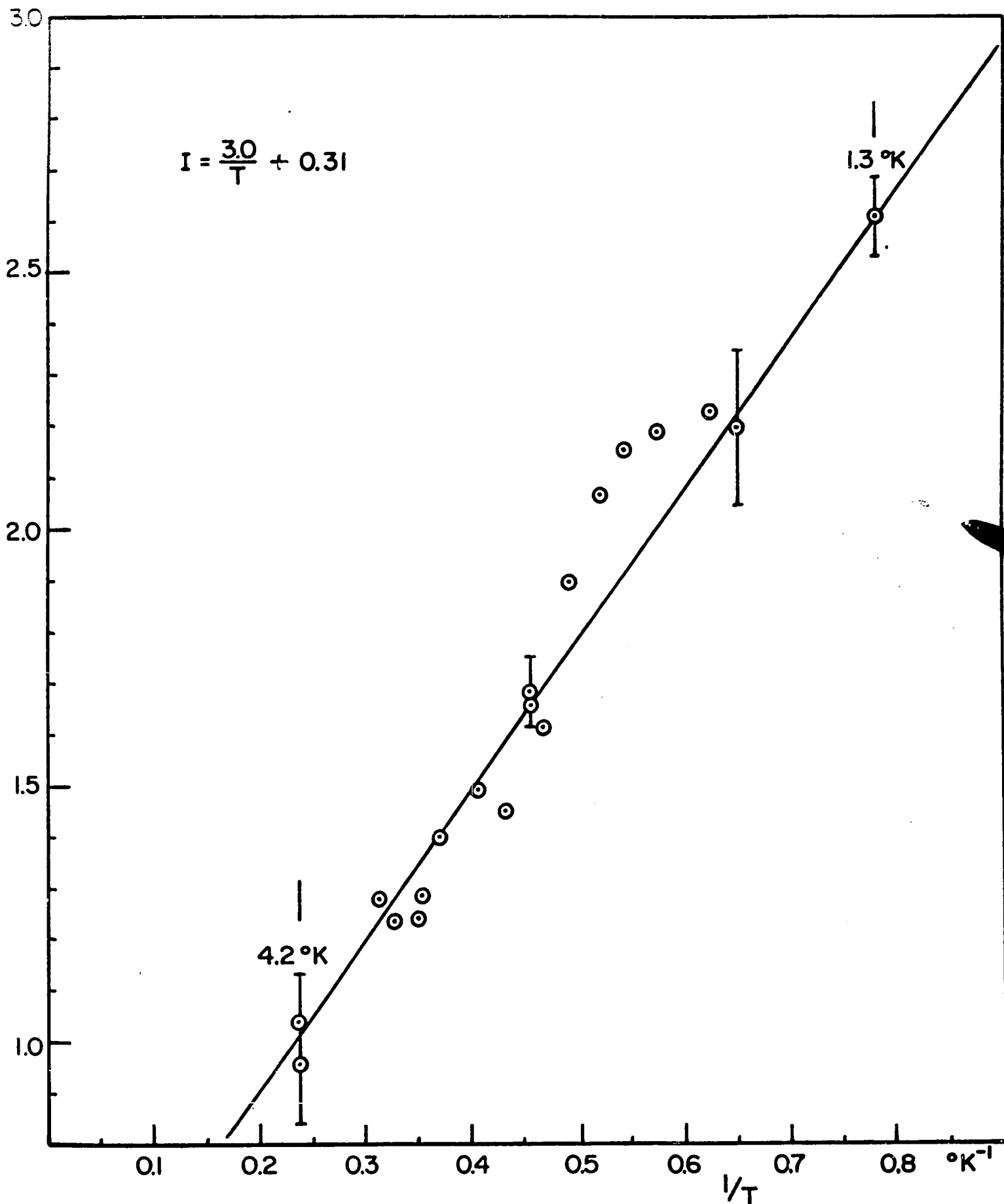
B - Mesures de l'intensité des raies de résonance.

1 - Raie d'aluminium entre 1.3°K et 4.2°K.

Ces résultats furent obtenus sur un échantillon de poudre d'aluminium commercial en suspension dans la paraffine, au moyen du spectromètre de type Pound-Knight. Le champ magnétique de résonance était produit par un électroaimant ordinaire alimenté par une génératrice de courant continu. On avait accolé aux pôles de l'aimant deux bobines de modulation branchées sur une alimentation débitant un courant sinusoïdal de 70 hertz. Les températures étaient calculées à partir de la tension de vapeur du bain d'hélium. On peut se rendre compte sur le graphique numéro 9, qu'en deça des erreurs statistiques, la relation entre l'intensité relative et la température absolue suit une équation du type: $I = AT^{-1} + B$, tel que prévu théoriquement. Dans cette équation I représente l'amplitude de l'excursion du détecteur.

2 - Raie du fluor dans le fluorure de calcium entre 1.74°K et 4.2°K.

L'échantillon qui a servi à obtenir les signaux de résonance du fluor était un morceau de fluorure de calcium naturel transparent de couleur rougeâtre; celui-ci fut meulé en un cylindre droit des dimensions désirées. Ces signaux ont été obtenus avec le spectromètre de type Robinson et les

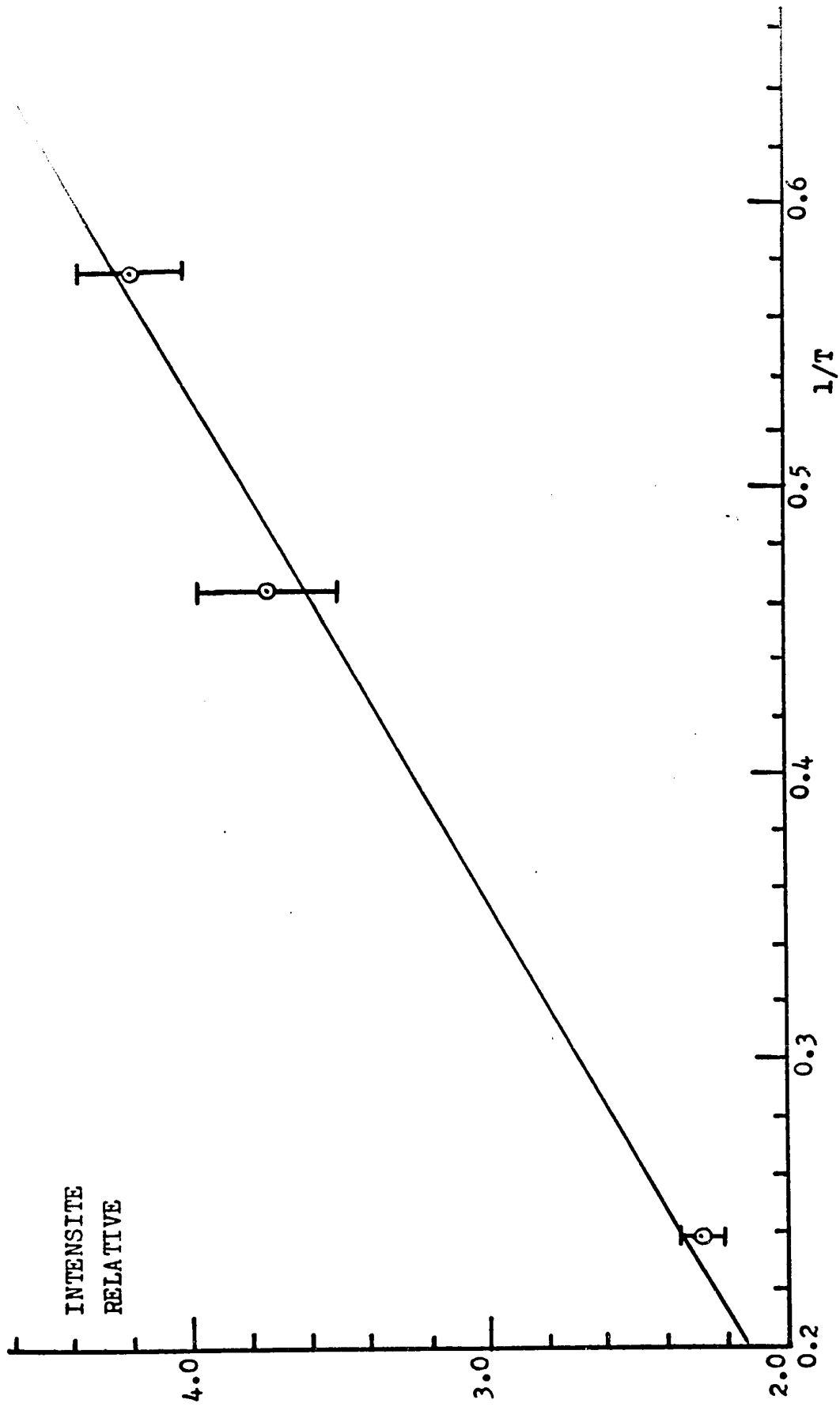


GRAPHIQUE 9: INTENSITÉ RELATIVE DU SIGNAL Al vs $1/T$

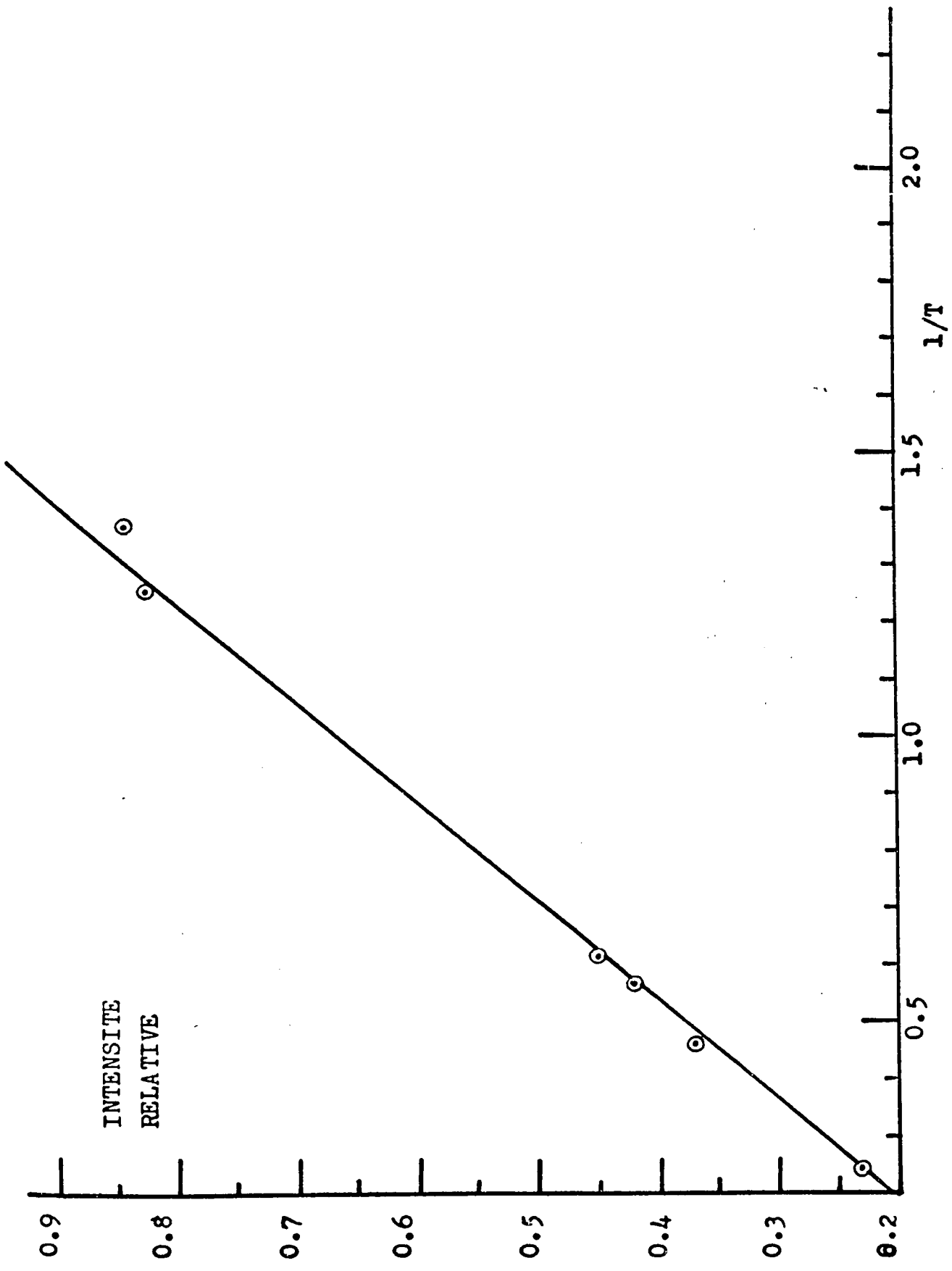
bobines supraconductrices. Le graphique numéro 10 représente les résultats: ceux-ci sont trop fragmentaires pour nous permettre de nous prononcer avec confiance sur la relation entre l'intensité relative et la température; qu'il suffise de dire qu'il existe sûrement une variation très appréciable de l'intensité en fonction de la température.

3 - Intensité de la raie de fluor sous 1°K.

Certaines difficultés techniques nous ont empêché de faire des mesures précises de l'intensité sous 1°K. Néanmoins, il a été possible d'observer les signaux de résonance sous 1°K sur l'oscilloscope avant la détection de phase. L'échantillon était le cristal de fluorure de calcium mentionné plus haut. Même si ces mesures ne sont pas très précises ni complètes, on les a représentées sur le graphique numéro 11. Malgré leur manque de précision, elles indiquent nettement que l'intensité relative est une fonction très sensible de la température. L'intensité dont il s'agit ici est la hauteur de la courbe d'absorption apparaissant sur l'oscilloscope. A chaque désaimantation, on pouvait observer un accroissement très considérable de l'amplitude du signal, suivi d'une diminution graduelle à mesure que la température du système, telle que mesurée par le thermomètre de carbone, s'élevait jusqu'à la température du bain. On pourrait mentionner ici



GRAPHIQUE 10: Variation du signal de F19 en fonction de $1/T$



G RAPHIQUE 11: Variation du signal de F19 en fonction de 1/T.

que dans le cas du fluorure de calcium naturel utilisé, on pouvait observer deux signaux, celui de fluor et celui du proton sur l'oscilloscope: évidemment ce dernier était considérablement plus faible, par au moins un ordre de grandeur. Ce signal du proton provient, semble-t-il, de la présence d'eau dans le fluorite naturel, fait reconnu par les géologues.

4 - Finalement, on a observé, de façon purement qualitative, le comportement du signal du proton dans le caoutchouc, provenant d'un bouchon employé couramment au laboratoire, au cours des refroidissements et réchauffements du cryostat. Ce signal apparaissait, comme les précédents, directement sur l'oscilloscope; de même que les autres, son amplitude était sensible à la température*.

* Il serait intéressant d'investiguer la possibilité d'utiliser un tel matériau pour la thermométrie sous 1 degré K. Il faudrait s'assurer de la bonne conductibilité de celui-ci sous 1 degré K.

CONCLUSIONS

1 - Possibilité d'un thermomètre à résonance nucléaire.

L'ensemble de ces résultats, quelque imprécis et fragmentaires qu'ils soient, semble indiquer, à notre avis, qu'un tel thermomètre pourrait être utilisé avec profit dans le domaine des basses et très basses températures. Ses avantages pourraient s'énumérer ainsi: sensibilité croissante à très basse température, dissipation faible d'énergie, simplicité de variation du paramètre thermométrique avec la température. Les résultats ne permettent pas de prouver ce dernier point, mais en suggèrent la possibilité. Les désavantages inhérents à cette méthode sont surtout: la complexité de l'appareillage requis, et la difficulté de reproduire fidèlement les résultats, à cause du nombre de facteurs qui influencent les mesures d'intensité. Cependant ces points ne nous semblent pas majeurs; tout d'abord, on produit commercialement des spectromètres à résonance nucléaire d'une grande stabilité et dont les caractéristiques sont contrôlées avec précision. De la sorte, la plupart des éléments aléatoires sont, sinon éliminés, du moins réduits à un minimum tolérable. La plupart des autres difficultés techniques sont communes à tous les appareils de basses températures: tels sont les problèmes de vide, d'isolement thermique ou encore de contacts thermiques.

2 - Raies de résonance propice à la thermométrie.

Pour les raisons mentionnées plus haut, il nous apparaît que les raies assez intenses pour être observées directement sur un oscilloscope sans passer par la détection de phase seraient les plus avantageuses dans un tel thermomètre. Seules les raies du fluor et du proton nous ont semblé prometteuses de ce point de vue, et il n'a pas été possible de les étudier de façon systématique.

Disons, pour terminer, que ce travail pourrait servir d'ébauche à une étude systématique des propriétés thermométriques des raies de résonance, qui pourrait éventuellement aboutir au perfectionnement de la thermométrie nucléaire dans un domaine où elle pourrait certainement rendre de précieux services.

BIBLIOGRAPHIE

- Adams E. D. et Goodking J. M., *Cryogenics*, 2, 83, (1953).
- Andrew E. R., *Nuclear magnetic resonance*, Cambridge University Press, 1955.
- Beal B. T., et Hatton J., *Phys. Lett.*, 15, 210, (1965).
- Black W. C., Roach W. R. et Wheatley J. C., *Rev. Sci. Inst.*, 35, 587, (1964).
- Bloembergen N. et Rowland T. J., *Acta Met.*, 1, 731, (1953).
- Cohen M. et Reif F., *Solid State Physics*, Vol. 5, ed. Seitz et Turnbull, Academic Press, New York, (1957).
- Daniels J. M. et Robinson F. N. H., *Phil. Mag.*, 44, 630, 1953.
- Daunt J. G., Edwards D. O., Kreitman M., Pandorf R. C., et Snider J. W., *VIIth International Conference on Low Temperature Physics*, University of Toronto Press, 360, (1960).
- Estle T. L., Hart H. R., jr., et Wheatley J. C., *Phys. Rev.*, 112, 1576, (1958).
- Freeman D. C., *VIIth International Conference on Low Temperature Physics*, University of Toronto Press, 358, (1960).
- Gaudet G., *Thèse de M.Sc.*, Université d'Ottawa, (1960).
- Gutowsky H. S. et McGarvey B. R., *Chem. Phys.*, 20, 1472, (1952).
- Hatton J. et Rollin B. V., *Proc. Roy. Soc. London*, A 199, 222, (1949).
- Knight W. D., *Phys. Rev.*, 96, 861, (1954).
- Kurti N., Robinson F. N. H., Simon F. E. et Spoler D. A., *Nature*, 178, 450 (1956).
- Lin S. T. et Kaufman A. R., *Rev. Mod. Phys.*, 25, 182, (1953).
- Mau A. E., *Thèse de M.Sc.*, Université d'Ottawa, (1961).
- Paulis N. J., *Physica*, 16, 373, (1950).
- Prakash V., *Thèse de M.Sc.*, Université d'Ottawa, (1960).
- Purcell E. M., *Phys. Rev.*, 69, 681, (1946).

Redfield A. G., Phys. Rev., 101, 67, (1956).

Rothwarf F. et Steinberg, Proceedings of the meeting of the commission of the international institute of refrigeration, Delft, 117, (1958).

Rowland T. J., Nuclear Magnetic Resonance in Metals, Progress in Materials Science, Vol. 9, No. 1, (1961).

Walstedt R. E., Hahn E. L., Froidevaux C. et Geissler E., Proc. Roy. Soc., A 284, 499, 1965.